

MODELADO DE LA EVOLUCIÓN DE DEFECTOS PUNTUALES EN Si

MODELING OF POINT DEFECTS EVOLUTION IN Si

N. Smetniansky-De Grande^{1,2}, M. Alurralde^{1,2} y J. R. Fernández^{2,3}

¹Energía Solar, Dpto. de Física, CAC, CNEA

²Instituto Sabato, Univ. Nac. de San Martín/CNEA

³Dpto. de Materiales, CAC, CNEA - CONICET
Av. Gral. Paz 1499 (16??) – Buenos Aires - Argentina
e-mail: julrfern@cnea.gov

En este trabajo se estudia la movilidad y aglomeración de vacancias, utilizando la técnica de Monte Carlo cinético, en la red cristalina del Si a temperaturas relativamente bajas. En una primera etapa se utiliza el algoritmo de Metrópolis para simular el proceso de nucleación y crecimiento de aglomerados. En una segunda etapa se reemplaza éste por el algoritmo de Bortz, Kalos y Lebowitz que permite acelerar los tiempos de simulación cuando el algoritmo anterior se hace ineficiente. Los resultados obtenidos con la aplicación de ambos algoritmos se comparan con los correspondientes a un trabajo previo basado en un modelo de evolución en el continuo.

Palabras Claves: vacancias, aglomeración, silicio, Monte Carlo

In this work, the mobility and clustering of vacancies in Si is studied using kinetic Monte Carlo technique at relatively low temperatures. In a first stage the Metropolis algorithm is used to simulate the clusters nucleation and growth. In a second stage the latter is replaced by the algorithm of Bortz, Kalos and Lebowitz that allows to accelerate the simulation time when the former algorithm becomes inefficient. Results obtained from the application of both algorithms are compared with those corresponding to a previous work based on an evolution model in the continuum.

Key Word: vacancies, clustering, silicon, Monte Carlo

I. INTRODUCCIÓN

Los componentes electrónicos, en base Si, de los satélites artificiales están sometidos en el espacio a una temperatura aproximada de 100°C y a una irradiación permanente de protones y electrones. Esta radiación produce defectos puntuales, vacancias y auto-intersticiales, que pueden recombinarse o moverse libremente en el cristal. Las vacancias libres migran y forman aglomerados. En cambio, a estas temperaturas, la difusividad de intersticiales es órdenes de magnitud menor que la de las vacancias y se supone que permanecen casi inmóviles en el sitio en el que fueron generados⁽¹⁾. Por esta razón, en este trabajo sólo se estudia la dinámica de nucleación y crecimiento de aglomerados de vacancias, que representa uno de los motivos de deterioro de los componentes electrónicos en servicio.

Para entender los fenómenos involucrados en la cinética de evolución de aglomerados de vacancias es necesario estudiarlos a nivel microestructural. Con este objetivo se llevan a cabo simulaciones a nivel atómico utilizando la técnica de Monte Carlo (MC) cinético. En la etapa inicial, se implementa esta técnica usando el algoritmo de Metropolis⁽²⁾. Este resulta eficiente en los primeros estadios de la simulación, en los que la mayoría de las vacancias son libres y no se encuentran asociadas entre sí. Sin embargo, no pueden realizarse simulaciones a tiempos largos dado que, a medida que

los defectos se aglomeran, la dinámica del sistema se torna muy lenta. En cambio el algoritmo ideado por Bortz, Kalos y Lebowitz (BKL)⁽³⁾ permite simular tiempos más prolongados.

En la sección II se presenta el modelo de interacción entre vacancias, con el que se calculan las configuraciones de aglomerados de este tipo de defectos. En la sección III se detalla la técnica de MC cinético y el algoritmo de Metropolis, y se muestran los resultados obtenidos. En la sección IV se describe el algoritmo BKL. Finalmente, en la sección V se comparan los resultados de las simulaciones atómicas con los correspondientes a un trabajo previo⁽⁴⁾ basado en un modelo de evolución en el continuo.

II. MODELO DE INTERACCION ENTRE VACANCIAS

En este trabajo se adopta un modelo de ligadura rígida entre vacancias, similar al considerado por La Magna y Coffa⁽²⁾. En este modelo, presentado en un trabajo anterior⁽⁴⁾, la energía de formación E_n^f de un aglomerado V_n con n vacancias se calcula como una suma de pares, extendida a todas las vacancias del aglomerado

$$E_n^f = -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n E_p^\alpha(i, j) \quad (1)$$

donde las energías de interacción de pares $E_p^\alpha(i, j)$ dependen no sólo de la distancia p entre las vacancias i y j que interactúan, sino también de la ocupación de los sitios atómicos intermedios, representada en esta ecuación por el valor de α . La figura 1 muestra esquemáticamente las interacciones consideradas.

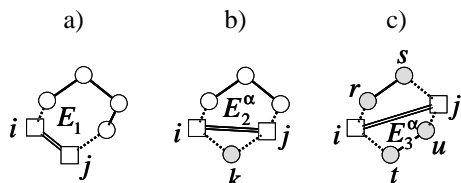


Figura 1: Modelo de interacción entre vacancias. Energías a distancia de a) primeros ($p=1$), b) segundos ($p=2$) y c) terceros ($p=3$) vecinos. Los cuadrados (círculos) indican vacancias (átomos). En b) y c) los valores de las energías de interacción E_p^α dependen de la ocupación de los sitios k y r,s,t,u , respectivamente.

Si se tienen en cuenta todas las ocupaciones posibles de los sitios intermedios (círculos en gris de la figura 1) se obtienen ocho parámetros E_p^α : uno correspondiente a la interacción a primeros vecinos E_1 , dos a segundos vecinos E_2^α , con $\alpha = 0$ ó 1 según el sitio k esté desocupado u ocupado por una vacancia, y cinco a terceros vecinos E_3^α , con $\alpha = 0, \dots, 4$ según la ocupación de los sitios r,s,t,u . Los valores de los parámetros se obtuvieron minimizando la función cuadrática

$$Q = \frac{1}{2} \sum_n [E_n^{b0} - E_n^b]^2 \quad (2)$$

donde E_n^{b0} indica la energía de ligadura de referencia del aglomerado V_n , y E_n^b es la misma energía pero calculada utilizando la ec. (1) junto a la definición

$$E_n^b = E_{n-1}^f + E_1^f - E_n^f \quad (3)$$

Los valores de referencia E_n^{b0} se han extraído del trabajo de Bongiorno y col.⁽⁵⁾. En dicho trabajo, los autores utilizan un modelo de tight-binding para hallar que los pequeños aglomerados V_n ($n \leq 24$) constituidos por vacancias ubicadas de manera que completen anillos hexagonales, característicos de la estructura cristalina del Si, poseen mayor estabilidad que aquellos de geometría esférica. En el marco del presente modelo de interacción, la expresión de E_n^f [ec. (1)] no involucra a

$E_p^\alpha = E_3^0, E_3^1$ para ninguna de estas dos morfologías y, por lo tanto, no es posible determinar los valores óptimos de dichos parámetros a partir de los resultados de Bongiorno y col. En cambio, estos valores se estimaron a partir de otro trabajo de los mismos autores⁽⁶⁾, donde analizan la interacción de una vacancia con un aglomerado V_n en distintas configuraciones utilizando un potencial interatómico. En la Tabla 1 se enumeran las energías E_p^α y los correspondientes valores ajustados.

Tabla 1: Valores ajustados de las energías de interacción entre vacancias E_p^α (en eV) para el modelo adoptado en este trabajo.

	config. α : distancia p - sitios k,r,s,t,u	E_p^α (eV)
E_1	1as. vecinas	-1.6387
E_2^0	2as. vec., no hay vac. en sitio k	-0.6656
E_2^1	2as. vec., sitio k ocupado por vac.	0.1933
E_3^0	3as. vec., no hay vac. en sitios r,s,t,u	-0.1138
E_3^1	3as. vec., 1 vac. en sitios r,s,t,u	0.5310
E_3^2	3as. vec., 2 vac. en sitios r,s,t,u	-0.0915
E_3^3	3as. vec., 3 vac. en sitios r,s,t,u	0.0557
E_3^4	3as. vec., sitios r,s,t,u ocupados	-0.0838

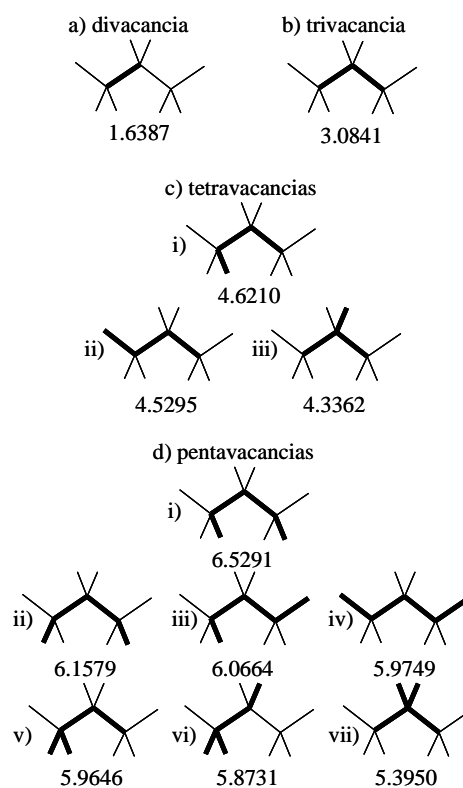


Figura 2: Representación esquemática de todas las configuraciones de aglomerados de vacancias V_n ($n \leq 5$) y sus correspondientes energías de formación (en eV), calculadas mediante la ec.(1) y los valores de la Tabla 1. La línea más gruesa indica una ligadura entre vacancias a primeros vecinos.

En la figura 2 se reportan los valores de E_n^f para todas las configuraciones posibles de aglomerados V_n con $n \leq 5$. Debe notarse que los aglomerados de menor energía corresponden a configuraciones de vacancias contiguas en un anillo hexagonal, en acuerdo con lo que predicen modelos de primeros principios⁽⁵⁾. Este acuerdo puede lograrse gracias a la interacción entre vacancias hasta terceros vecinos. Un modelo a segundos vecinos, como el propuesto por La Magna y Coffa⁽²⁾, no

distinguiría, por ejemplo, entre las configuraciones i) y ii) de tetravacancias (Fig. 2c).

III. SIMULACIÓN POR EL MÉTODO DE MC

Para aplicar esta técnica se construye inicialmente un cristal de forma cúbica con $n \times n \times n$ celdas unitarias de Si. Se genera un número N de vacancias, distribuidas al azar en el bloque de simulación, que permanece constante durante toda la simulación. Se permite que las vacancias salten aleatoriamente a uno de sus 4 sitios primeros vecinos, imponiendo condiciones periódicas de contorno. La probabilidad P de que una dada vacancia realice una transición (salto) de un sitio inicial i a un sitio final f está dada por:

$$P = \begin{cases} 0 & \text{si } f \text{ esta ocupado} \\ 1 & \text{si } f \text{ esta vacío y } \Delta E \leq 0 \\ \exp(-\Delta E / kT) & \text{si } f \text{ esta vacío y } \Delta E > 0 \end{cases} \quad (4)$$

siendo $\Delta E = E_f - E_i$ la diferencia entre las energías totales del sistema en las configuraciones inicial y final, k la constante de Boltzmann y T la temperatura.

En general, la concentración de vacancias C_V^{MC} empleada en las simulaciones es mucho mayor que la concentración de equilibrio C_V^{eq} . Esto acelera la evolución del sistema en un factor C_V^{MC} / C_V^{eq} , que debe tenerse en cuenta cuando se comparan los resultados de las simulaciones con los resultados de sistemas reales. Un inconveniente de este incremento en la concentración es que, en el proceso de generación de vacancias al azar, la probabilidad de crear aglomerados pequeños es alta. Concretamente, la concentración inicial de divacancias y trivacancias en la red del Si es $C_{2V}^{MC} = 2(C_V^{MC})^2$ y $C_{3V}^{MC} = 6(C_V^{MC})^3$, respectivamente.

En la simulación el tiempo se mide en pasos de MC (MCS). Cada MCS corresponde al tiempo promedio que toma a una vacancia saltar una distancia elemental, i.e., $1 \text{ MCS} = d^2 / 6D_V$, donde $d = \sqrt{3}a / 4$ es la distancia de primeros vecinos en la red de diamante, a el parámetro de red del Si y D_V el coeficiente de difusión de la vacancia.

El primer estudio realizado trata la difusividad de un aglomerado V_n . Prasad y Sinno⁽⁷⁾ encuentran que dichos aglomerados pueden moverse mediante saltos individuales de las vacancias que lo componen y que la movilidad disminuye con el tamaño n del aglomerado. Con este propósito se ha estudiado la difusión de la divacancia a $T \geq 900\text{K}$ y, por extrapolación, a la temperatura de interés ($T=400\text{K}$), se encuentra que $D_{2V} / D_V \sim 10^{-17}$. Este resultado indica que puede despreciarse la movilidad de aglomerados con $n > 2$ a temperaturas relativamente bajas.

La figura 3 muestra la evolución de la concentración de vacancias y sus aglomerados y la figura 4 la energía por vacancia. La simulación se realizó en un bloque cúbico de $20 \times 20 \times 20$ celdas, con 640 vacancias a una temperatura de 400 K. Se ve que, cuando las vacancias comienzan a aglomerarse, la energía del sistema disminuye, hasta que la concentración de vacancias libres satura. En este punto la energía se torna casi

constante y la dinámica es muy lenta. Esta disminución de la velocidad con la que evoluciona el sistema se evidencia claramente en la figura 5, donde se muestra la evolución de la tasa de aceptación de los saltos de las vacancias (número de transiciones aceptadas/número de intentos de salto).

Con el fin de acelerar la evolución del sistema resulta necesario cambiar el algoritmo de Metropolis por el algoritmo BKL que se detalla a continuación.

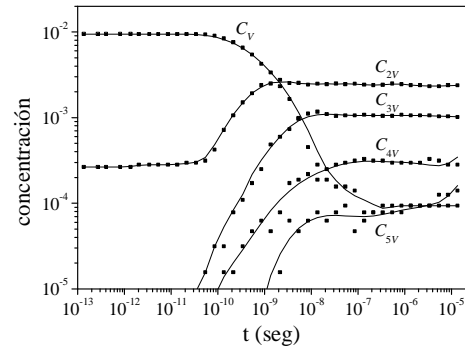


Figura 3: Concentración de vacancias y sus aglomerados en función del tiempo.

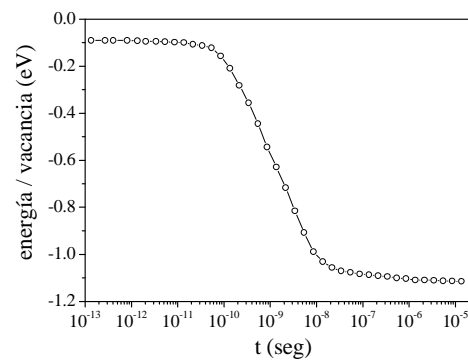


Figura 4: Energía por vacancia (en eV) en función del tiempo.

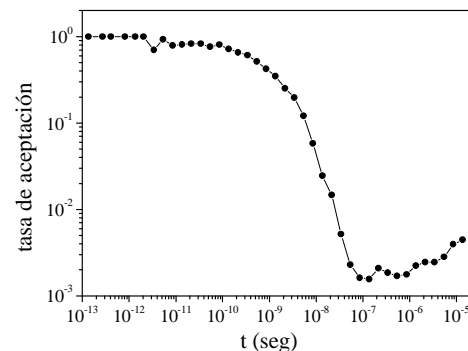


Figura 5. Evolución de la tasa de aceptación de transiciones

IV. ALGORITMO BKL

El algoritmo BKL se basa en el hecho de que las distintas transiciones, que las vacancias pueden efectuar,

se pueden agrupar en clases. Cada clase tiene asociada una energía de transición $\Delta E = E_f - E_i$ y una probabilidad $P = \exp(-\Delta E/kT)$. Por ejemplo, si en la red de Si sólo se considerara interacción de vacancias a primeros vecinos, E , las configuraciones inicial y final de salto tendrían como valores de energía posibles $0, E, 2E$ y $3E$. Si se calculara ΔE sólo se encontrarían 7 valores diferentes, que representarían las 7 clases posibles.

En el siguiente cálculo de BKL se considera interacción a segundos vecinos y se obtienen 907 clases posibles. En cada paso del código se calcula el ΔE de todas las transiciones posibles que pueden efectuar todas las vacancias del sistema y se las clasifica dentro de las 907 clases. Se elige al azar una clase y una transición, dentro de esta clase, y se realiza dicha transición. En la implementación, cada clase tiene asociado un factor $Q_i = \sum_{j=1}^i n_j P_j$, con $i=1,2,\dots,907$, siendo n_j el número de transiciones de la clase j . El paso de tiempo no es proporcional al número de intentos, sino a $1/Q_{907}$. En la etapa de crecimiento de aglomerados $Q_{907} < 1$, entonces los pasos de tiempo resultan mayores que 1.

En las simulaciones realizadas en este trabajo se comprueba que se obtienen distribuciones de tamaños similares con ambos algoritmos de simulación. Sin embargo, a igualdad de número de intentos, el algoritmo BKL es entre 2 y 3 órdenes de magnitud más eficiente que el de Metropolis. En lo referente al alcance de la interacción (segundos o terceros vecinos) para tetravacancias se observa una diferencia en la morfología de los aglomerados. Con interacción a segundos vecinos, se obtienen configuraciones más extendidas (figura 2c-ii) que con interacciones a terceros vecinos. En cambio, las morfologías de los aglomerados más grandes son similares con ambos modelos de interacción.

V. COMPARACIÓN CON RESULTADOS EN LA APROXIMACIÓN DEL CONTINUO

En la Fig. 6 se muestra el resultado de la simulación de la evolución de aglomerados en la aproximación del continuo⁽⁴⁾ utilizando los mismos parámetros que en el cálculo de MC. Se ve que la tendencia de aglomeración es similar a la calculada con MC (Fig. 3).

En ambos modelos los aglomerados de vacancias evolucionan, aumentando o disminuyendo su tamaño, por captura o emisión de una vacancia por vez, de la forma:



La probabilidad de emisión de vacancias por aglomerados es proporcional a $\exp(-E^b/kT)$. A 400K esta probabilidad es muy baja y en consecuencia la absorción de vacancias es el fenómeno dominante. Por esta razón las concentraciones de aglomerados

permanecen constantes después que la concentración de vacancias libres cae abruptamente.

CONCLUSIONES

El algoritmo de Metropolis es adecuado para simular las primeras etapas de la nucleación de vacancias. Cuando la tasa de aceptación de transiciones disminuye abruptamente, la dinámica se torna muy lenta y resulta más eficiente cambiar al algoritmo BKL.

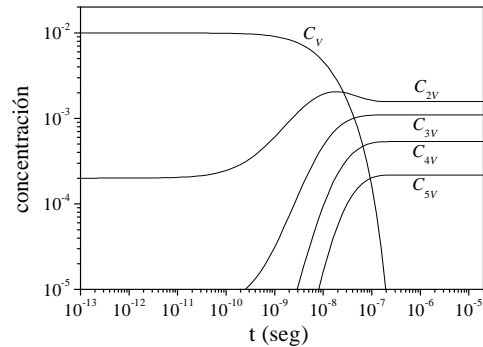


Figura 6. Evolución de la concentración de vacancias y sus aglomerados en función del tiempo, en la aproximación del continuo.

Las configuraciones de aglomerados resultantes de las simulaciones no necesariamente corresponden a las configuraciones de menor energía.

Se comprueba que utilizando la simulación en el continuo se obtiene una dinámica de aglomeración de vacancias con una tendencia similar a la obtenida con MC.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo recibido de la CNEA y la Univ. Nac. de San Martín.

REFERENCIAS

1. Meijie Tang, L. Colombo, Jing Zhu y T. Diaz de la Rubia, Phys. Rev. B **55**, 14279-14289 (1997).
2. A. La Magna y S. Coffa, Comp. Mat. Science **17**, 21-33 (2000).
3. A.B Bortz, M.H. Kalos y J.L. Lebowitz, J. Comp. Phys. **17**, 10-18 (1975).
4. N. Smetniansky-De Grande, M. Alurralde y J. Fernández, Anales AFA **19**, 141-145 (2007).
5. A. Bongiorno, L. Colombo y T. Diaz de la Rubia, Europhys. Lett. **43**, 695-700 (1998).
6. A. Bongiorno y L. Colombo, Phys. Rev. B **57**, 8767-8769 (1998).
7. M. Prasad y T. Sinno, Phys. Rev. B **68**, 045206 (2003).