



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ENTROPÍAS DE FORMACIÓN Y MIGRACIÓN
DE DOBLECES EN LA DISLOCACIÓN PARCIAL
DE 90° SP EN SILICIO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :

FÍSICO

P R E S E N T A :

JUAN CARLOS NOYOLA PINEDA



TUTOR: DR. ALEXANDER VALLADARES MC NELIS

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Por este medio hacemos de su conocimiento que hemos revisado el trabajo escrito titulado:
"Entropías de formación y migración de dobleces en la dislocación parcial de 90°
SP en silicio"

realizado por Noyola Pineda Juan Carlos

con número de cuenta 09757524-9 , quien cubrió los créditos de la licenciatura en Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Tutor (a)
Propietario Dr. Alexander Valladares Mc Nelis

Propietario Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente

Propietario Dra. María de los Angeles Ortiz Flores

Suplente Dr. Fernando Alvarez Ramírez

Suplente Fís. María Luisa Marquina Fábrega

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Ciudad Universitaria, D.F., a 24 de Mayo del 2006.
CONSEJO DEPARTAMENTAL DE FÍSICA

M. en C. Alicia Zarzosa Pérez



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

HOJA DE DATOS DEL JURADO

1. Datos del alumno

Noyola
Pineda
Juan Carlos
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
097575249

2. Datos del tutor

Dr.
Alexander
Valladares
Mc Nelis

3. Datos del sinodal 1

Dr.
Ariel Alberto
Valladares
Clemente

4. Datos del sinodal 2

Dra.
María de los Angeles
Ortiz
Flores

5. Datos del sinodal 3

Dr.
Fernando
Alvarez
Ramírez

5. Datos del sinodal 4

Fís.
Maria Luisa
Marquina
Fábrega

6. Datos del trabajo escrito

Entropías de formación y migración de dobleces en la dislocación parcial de 90° SP en silicio
71 p
2006

A mis padres.

Agradecimientos

El agradecimiento más sincero a mis padres por el apoyo incondicional durante todos estos años y por el amor que me han dado siempre. A mi hermano Ricardo, amigo de toda la vida.

Al Dr. Alexander Valladares Mc Nelis por sus paciencia y dedicación en la dirección de esta tesis.

Al Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente por su apoyo y por darme facilidades para la realización de este trabajo.

A la Dra. María de los Angeles Ortíz Flores, al Dr. Fernando Alvarez Ramírez y a la Maestra María Luisa Marquina Fábrega por brindarme su valioso tiempo y constructivas observaciones.

Y por último pero no menos importante a aquellas personas que compartieron un poco de su vida conmigo.

Indice

Resumen	v
1 Introducción	1
1.1 Dislocaciones	1
1.1.1 Dislocación orilla	3
1.1.2 Dislocación tornillo	4
1.1.3 Dislocación mixta	5
1.1.4 Circuito y vector de Burgers	5
1.1.5 Dislocaciones en movimiento	8
1.1.6 Resistencia al deslizamiento	10
1.1.7 Dobleces en dislocaciones	11
1.2 Estructura atómica del silicio	12
1.3 Dislocaciones en silicio	14
1.4 Estructura atómica de la dislocación parcial de 90°	21
1.5 Dobleces en la parcial de 90° SP	22
1.6 Velocidad de dislocaciones	23
1.7 Entropías de formación y migración	29
1.8 Estudios previos sobre entropías de formación y migración y cantidades relacionadas	30
2 Métodos	35
2.1 Superceldas	35
2.2 Modos normales de vibración	36
2.3 Cantidades termodinámicas	39
2.4 El potencial de Tersoff	40
3 Entropías de formación y migración de dobleces	43
3.1 Superceldas y métodos empleados	43

<i>INDICE</i>	iv
3.2 Entropías de formación y migración	47
3.3 Energías libres y energías internas de formación y migración .	49
3.4 Comparación con resultados experimentales y computacionales	53
4 Conclusiones	60
Apéndice A	61
Apéndice B	64
Apéndice C	67
Bibliografía	69

Resumen

Las dislocaciones son responsables de fenómenos físicos siendo quizá el más importante el de la deformación plástica de sólidos cristalinos. Una dislocación es una imperfección lineal del arreglo periódico del cristal y su movimiento causa dicha deformación.

En silicio las dislocaciones se mueven mediante la formación y expansión de pares de dobleces y su velocidad depende exponencialmente de las energías libres de formación y migración de estos defectos. Un doblez, como su nombre lo indica, es un doblez a lo largo de la línea de la dislocación, lo que la obliga a no ser totalmente recta. Queda claro que estos dobleces son de suma importancia y se hace necesario estudiar su estructura atómica y su movimiento en los diferentes tipos de dislocaciones presentes en silicio.

Una forma de abordar este problema es usar simulaciones computacionales. Como se sabe un sólido cristalino es la repetición de una unidad básica llamada celda unitaria. Si esta celda contiene el menor número de átomos posible se le conoce como celda primitiva. El uso de superceldas, como se les conoce a las celdas primitivas en estado sólido computacional, es muy común y frecuentemente contienen defectos que se quieren estudiar. En nuestro caso las superceldas contendrán dipolos de dislocaciones, es decir, dos dislocaciones de signos opuestos siendo rectas o bien con dobleces. De esta forma se evita trabajar con cúmulos lo cual introduce superficies ficticias indeseables.

Para describir la interacción entre los átomos de nuestra celda se utilizará el potencial de Tersoff, el cual es apto para describir sólidos covalentes como el silicio. Si hacemos una expansión a segundo orden en los desplazamientos atómicos de la energía potencial de cualquier sólido, lo que se conoce como la aproximación armónica, y si encontramos a partir de esta energía las ecuaciones de movimiento de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio, podremos, al resolver dichas ecuaciones, encontrar los modos normales de

vibración del sólido.

Sin embargo, gracias al uso de superceldas es posible reducir las ecuaciones de movimiento a un problema de eigenvalores, donde la matriz a diagonalizar es conocida como la matriz dinámica. Las frecuencias de vibración resultantes corresponderán a las frecuencias de un gas ideal de fonones asociado al sólido en cuestión. También es posible obtener expresiones para las diferentes cantidades termodinámicas de un gas ideal de fonones. De esta forma se puede encontrar, entre otras cosas, las entropías de las superceldas que contienen a las dislocaciones y en particular diferencias entre ellas. Esta será la manera de encontrar las entropías de formación y migración en las cuales se tiene interés.

En esta tesis se realizará un estudio computacional utilizando el método arriba descrito de la contribución de la entropía a las energías libres de formación y migración de dobleces y se hará una comparación con datos experimentales para tratar de esclarecer su importancia en el proceso de movimiento de un tipo de dislocación muy común en silicio, la dislocación parcial de 90° SP.

Capítulo 1

Introducción

Las dislocaciones son responsables de diversos fenómenos físicos siendo quizá el más importante el de la deformación plástica de sólidos cristalinos. Una dislocación es una imperfección lineal del arreglo periódico de un cristal y su movimiento causa dicha deformación. Las dislocaciones en semiconductores se mueven mediante la formación y expansión de pares de dobleces y su velocidad depende de las energías libres de formación y migración de estos defectos. En esta tesis se realiza un estudio computacional de la contribución de la entropía a estas energías libres y se hace una comparación con datos experimentales para tratar de esclarecer la importancia de los términos entrópicos en el proceso de movimiento de la dislocación parcial de 90° SP en silicio.

1.1 Dislocaciones

Muchas de las propiedades físicas interesantes que se manifiestan en los sólidos cristalinos se deben al hecho de que no son perfectos. Como su nombre lo indica una imperfección es una región que involucra un rompimiento o una irregularidad en la estructura del cristal. Las imperfecciones se pueden clasificar por su extensión como sigue: (a) Imperfecciones puntuales las cuales son pequeñas en sus tres dimensiones, como por ejemplo una vacancia, (2) imperfecciones lineales las cuales están acotadas en dos dimensiones, como las dislocaciones, y (3) imperfecciones superficiales las cuales son pequeñas en solo una dimensión, como por ejemplo fallas de estibamiento.

Comencemos pues con lo que es una dislocación. En esta sección seguire-

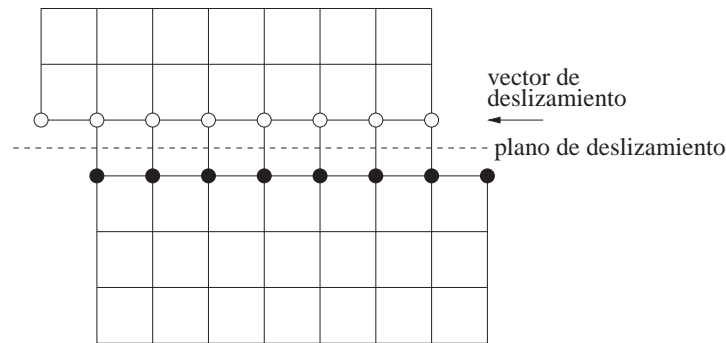


Figura 1.1: Un sólido deformado al desplazar la parte superior respecto de la inferior por el vector de deslizamiento. El plano de deslizamiento está indicado por la línea punteada y es normal a la hoja del papel. Los círculos abiertos representan átomos en el plano atómico justo arriba del plano de deslizamiento y los círculos sólidos representan átomos en el plano atómico justo debajo del plano de deslizamiento.

mos el tratamiento de Read [1]. Usaremos una estructura cúbica simple para propósitos ilustrativos. Un sólido cristalino puede verse como un conjunto de planos atómicos que forman la red del cristal. Al deformarse el sólido, podemos pensar que los planos de átomos se deslizan unos sobre otros. Si cada átomo arriba del llamado plano de deslizamiento ocupa el lugar que antes ocupaba su vecino más cercano en la dirección del desplazamiento, entonces decimos que ha ocurrido un deslizamiento unitario sobre este plano de deslizamiento, como se muestra en la Figura 1.1. El vector por el cual se ha desplazado la parte superior del cristal respecto a la inferior se conoce como vector de deslizamiento. Si el deslizamiento sólo ocurre en una parte del plano obtendremos una dislocación que corre perpendicular al plano de la figura. La dislocación es la frontera que separa el área deslizada de la no deslizada, como se muestra en la Figura 1.2.

En el área deslizada los planos atómicos inmediatamente arriba y abajo del plano de deslizamiento han sido desplazados uno respecto al otro un espaciado interatómico en la dirección de deslizamiento, en otras palabras, la unidad de desplazamiento es un vector de traslación del cristal. Hay que notar que los átomos a lo largo de la línea de la dislocación no están rodeados por átomos vecinos de la misma forma que lo están átomos en otras partes

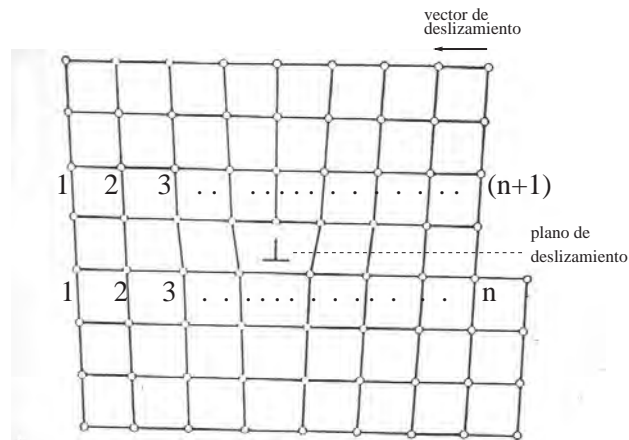


Figura 1.2: El deslizamiento ha ocurrido sólo en una parte del plano de deslizamiento dando lugar a una dislocación, denotada por \perp . Note que la dislocación es la orilla de un semiplano vertical extra de átomos, de aquí el nombre de dislocación orilla (Tomada de W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953).

del cristal, es decir, tenemos una imperfección y es lineal. Resumiendo, para producir una dislocación se debe hacer un corte en el cristal y desplazar ambos lados del corte por el vector de deslizamiento. Esto produce un campo de esfuerzos elásticos alrededor de la dislocación.

1.1.1 Dislocación orilla

De la Figura 1.2 y de la Figura 1.3 vemos que el vector de deslizamiento es perpendicular a la línea de la dislocación y es un vector de traslación $\langle 100 \rangle$ de la red. ABCD en la Figura 1.3 es el área deslizada y AD es la frontera dentro del cristal de esta área, es decir, la dislocación. De la Figura 1.2 observamos que hay $n + 1$ planos atómicos verticales sobre el plano de deslizamiento tratando de unirse con n planos atómicos por debajo, lo que significa que hay un semiplano vertical superior que termina en el plano de deslizamiento. La dislocación es la orilla de este semiplano extra, por esto a este tipo de dislocaciones se les conoce como dislocaciones orilla.

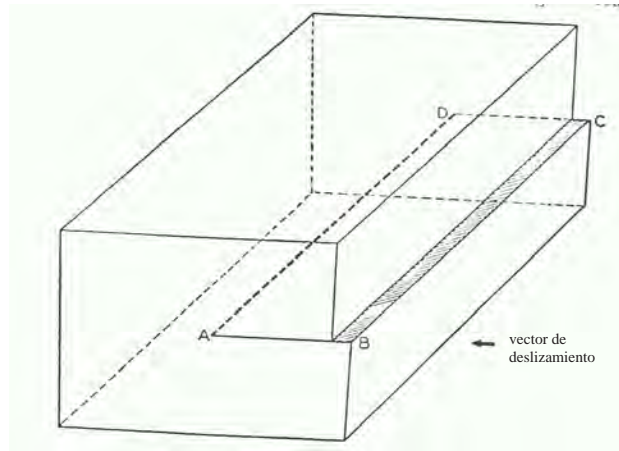


Figura 1.3: El deslizamiento del área ABCD por una cantidad igual al vector de deslizamiento que se muestra produce una dislocación orilla. La frontera del área desplazada, la línea AD, corresponde a la dislocación y es normal al vector de deslizamiento (Tomada de W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953).

1.1.2 Dislocación tornillo

Por definición una dislocación tornillo es paralela al vector de deslizamiento. En la Figura 1.4 se observa una dislocación de este tipo como resultado del deslizamiento del área ABCD. La dislocación es nuevamente la línea AD. En la Figura 1.5 se tiene otra vista de la misma dislocación. Al recorrer el circuito 2 partiendo del punto E al punto F alrededor de la dislocación nos movemos sobre un plano que tiene la forma de una rampa espiral, es decir, nos movemos en la forma en la que avanzaría un tornillo de mano derecha avanzando en la dirección DA indicada por la flecha vertical, y por esto el nombre de dislocación tornillo. Como el vector de deslizamiento es paralelo a la dislocación, el plano de deslizamiento, que contiene a ambos, no queda definido unívocamente como en el caso de las dislocaciones orilla, así que este tipo de dislocación puede ser producido por deslizamiento sobre cualquier plano que contenga a la línea AD.

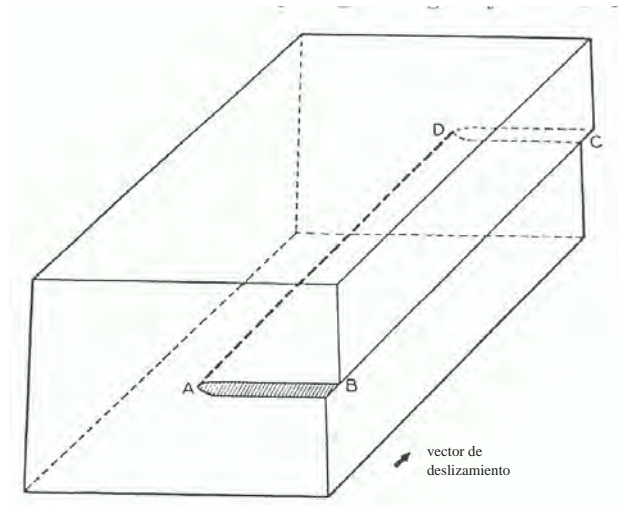


Figura 1.4: El deslizamiento ha ocurrido sobre el área ABCD. La línea AD es una dislocación tornillo ya que es paralela al vector de deslizamiento (Tomada de W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953).

1.1.3 Dislocación mixta

En el caso general, la línea de la dislocación y el vector de deslizamiento formarán un ángulo distinto de 90° o de 0° , de tal manera que la dislocación no es orilla ni tornillo completamente. A este tipo de dislocaciones se les conoce con el nombre de dislocaciones mixtas. Dada la línea de la dislocación, el vector de deslizamiento puede descomponerse en una componente orilla y una tornillo.

1.1.4 Circuito y vector de Burgers

En un cristal un *circuito de Burgers* se traza a lo largo de vectores que conectan átomo a átomo y cumple con los siguientes elementos:

1. El circuito debe estar enteramente contenido en material perfecto, excepto por pequeñas deformaciones elásticas, aunque puede encerrar material imperfecto.

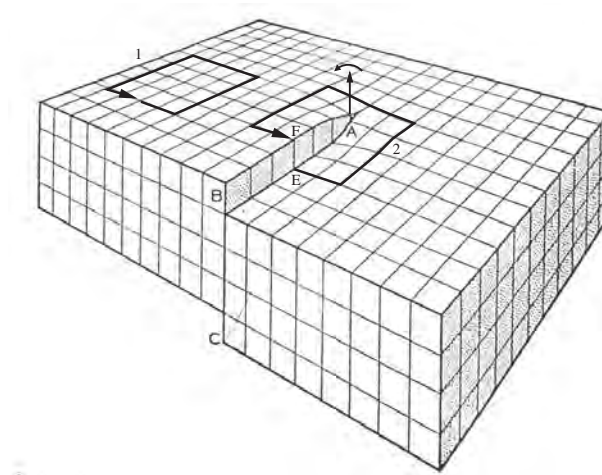


Figura 1.5: Otra vista de una dislocación tornillo. La dislocación AD es paralela a la línea BC que a su vez es paralela al vector de deslizamiento. Nótese que al movernos alrededor de la dislocación de E a F como lo indica el circuito 2 nos movemos en una hélice o espiral, de aquí el nombre de este tipo de dislocación (Tomada de W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953).

2. Al hacer este mismo circuito en un cristal perfecto se debe formar una trayectoria cerrada.

La Figura 1.6 (a) muestra un circuito de Burgers alrededor de una dislocación orilla. La misma secuencia de pasos se ha hecho en la Figura 1.6 (b) evitando la dislocación, el punto inicial y el punto final (mostrados como círculos sólidos) del circuito son iguales y denotan el mismo átomo. Sin embargo, los puntos inicial y final en el circuito que encierra la dislocación no son el mismo átomo. Así hay una falla en la cerradura del circuito mostrado en la Figura 1.6 (a).

*Si un circuito de Burgers alrededor de una imperfección lineal no cierra, la imperfección es llamada una **dislocación** y la falla en la cerradura de este circuito se denomina el vector de Burgers \mathbf{b} de la dislocación.* El signo del vector de Burgers depende de la dirección en la que se recorra el circuito de Burgers lo que a su vez depende de la dirección en que se recorre la dislocación. Una vez que se escoge cierta dirección para recorrer la dislocación, el procedimiento para encontrar el vector de Burgers es el siguiente: (1) Se

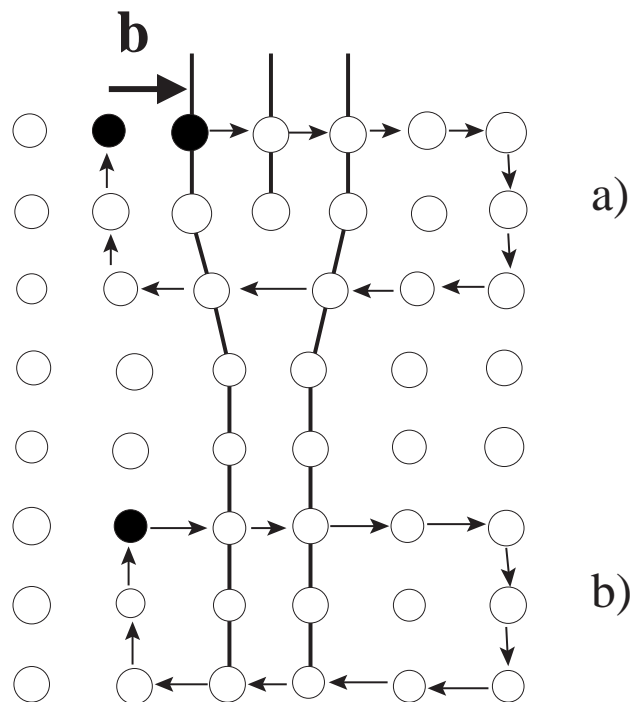


Figura 1.6: (a) Circuito de Burgers alrededor de una dislocación orilla. (b) El mismo circuito evitando la dislocación. La dirección positiva de la dislocación se toma hacia el plano de la figura (Tomada de J. Weertman y J. R. Weertman, *Elementary Dislocation Theory*, Oxford University Press, New York, 1992).

recorre el circuito de Burgers en la dirección de rotación de un tornillo de mano derecha avanzando en la dirección positiva de la dislocación. (2) El vector de Burgers va del final al inicio del circuito de Burgers. Esto define el signo del vector. En la Figura 1.6 (a) el vector que hace falta para cerrar el circuito es el vector de Burgers \mathbf{b} de la dislocación. Nótese que el vector es perpendicular a la línea de la dislocación, por lo tanto es una dislocación orilla. En la Figura 1.5 se han trazado dos circuitos de Burgers. El circuito 1 se ha hecho en material perfecto y es un circuito cerrado. La misma secuencia de pasos se ha hecho en el circuito 2 al movernos del punto E al punto F, pero ahora el circuito no cierra, el vector que falta para cerrarlo es el vector de Burgers \mathbf{b} de la dislocación. En este ejemplo el vector de Burgers y la

dislocación son paralelos por lo que se tiene una dislocación tornillo. Hay que notar que podemos formar diferentes circuitos de Burgers alrededor de una misma dislocación y todos darán el mismo vector de Burgers, es decir, los diferentes circuitos son equivalentes.

Todo circuito cerrado alrededor de una dislocación es un circuito de Burgers más el vector de Burgers \mathbf{b} , esto es, la forma de eliminar la dislocación es hacer un desplazamiento igual a $-\mathbf{b}$ en todo circuito cerrado alrededor de ella. La forma más sencilla de hacer esto es como sigue: Hacer un corte de la superficie del cristal hasta la dislocación, este corte intersecta a todo circuito cerrado alrededor de la dislocación. Ahora desplazar ambos lados del corte por $-\mathbf{b}$ uno respecto al otro, esto significa que se ha hecho un paso igual a $-\mathbf{b}$ en todo circuito cerrado alrededor de la dislocación. De este forma se elimina a la dislocación. Debe notarse que el desplazamiento puede involucrar el quitar o agregar átomos a los lados del corte. Como la elección del corte es arbitraria la dislocación está definida unívocamente por una línea y un vector, la línea de la dislocación y el vector de Burgers, respectivamente. Dado que el corte siempre se puede escoger paralelo a \mathbf{b} , el puro deslizamiento puede formar la dislocación, por esto el vector de deslizamiento y el vector de Burgers son iguales (para una discusión más amplia consultar [1]).

1.1.5 Dislocaciones en movimiento

Una dislocación o una sección de ella puede moverse tanto en el plano de deslizamiento como normal a él. Si el movimiento se restringe al plano de deslizamiento el movimiento es llamado simplemente deslizamiento. Si el movimiento es normal al plano se le llama escalamiento. En el presente trabajo sólo consideraremos deslizamiento de dislocaciones orilla.

Consideremos los desplazamientos atómicos cuando la dislocación de la Figura 1.7 se desliza. En esta figura la dislocación se ha movido un espacio interatómico en la dirección del vector de deslizamiento o vector de Burgers y vemos que el desplazamiento de los átomos en la región imperfecta es pequeño comparado con la distancia que se ha movido la dislocación. En otras palabras, vemos que el movimiento de la dislocación no significa necesariamente cambios grandes en las posiciones atómicas. Debe notarse que una vez que la dislocación ha avanzado un espacio interatómico en la dirección del vector de desplazamiento deja detrás de sí material perfecto. Esto es debido a que el vector de desplazamiento o vector de Burgers es en este caso un vector de traslación del cristal. Una dislocación de este tipo recibe el nombre de

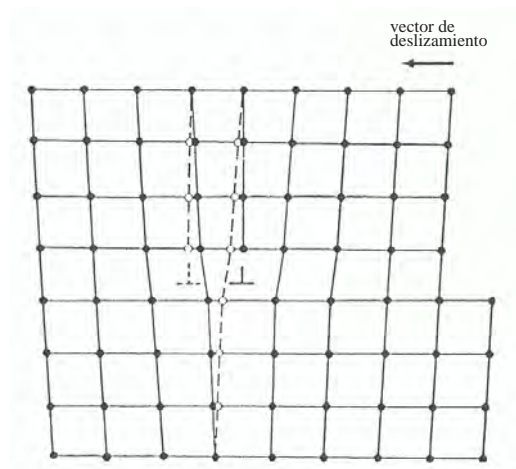


Figura 1.7: Los círculos sólidos representan posiciones de átomos antes del movimiento de la dislocación hacia la izquierda. Los círculos abiertos representan posiciones atómicas después del movimiento (Tomada de W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953).

dislocación total o perfecta.

Ahora veremos como se deforma el cristal cuando la dislocación se mueve en el plano de deslizamiento. Supongamos primero que la dislocación de la Figura 1.7 barre completamente el plano de deslizamiento empezando en el extremo derecho hasta llegar al extremo izquierdo. Cuando la dislocación ha cruzado el cristal un escalón se ha formado como se muestra en la Figura 1.8 (d). El resultado es el mismo que si deslizáramos todos los átomos arriba del plano de deslizamiento una distancia igual a un espacio interatómico, que en este caso es $b = |\mathbf{b}|$. Cuando la dislocación está dentro del cristal, el desplazamiento de la parte superior con relación a la inferior no es uniforme. El desplazamiento promedio de la superficie superior del cristal relativa a la inferior se denomina desplazamiento tangencial. En la Figura 1.8 (b) la dislocación ha recorrido una quinta parte del plano de deslizamiento, el desplazamiento tangencial es $(1/5)b$. En la Figura 1.8 (c) la dislocación ha avanzado cuatro quintos de su camino, el desplazamiento tangencial es $(4/5)b$. Esto significa que el desplazamiento tangencial es aproximadamente proporcional a la distancia que ha recorrido la dislocación. Conforme la dislocación va

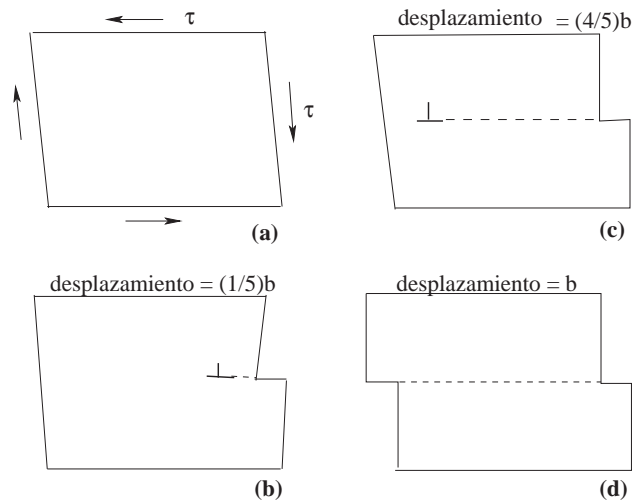


Figura 1.8: Cuando una dislocación se mueve en el plano de deslizamiento el cristal se deforma. En (a) un esfuerzo aplicado al cristal hace que la dislocación de la Figura 1.7 empiece a deslizarse. En (b) y (c) se tienen diferentes desplazamientos tangenciales conforme la dislocación se mueve en el plano de deslizamiento. En (d) la dislocación ha cruzado completamente el cristal y el desplazamiento tangencial es b (Tomada de W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953).

cruzando el plano de deslizamiento el desplazamiento tangencial aumenta cada vez más y así el cristal se va deformando en proporción a la distancia recorrida por la dislocación. De esta forma el movimiento de dislocaciones causa deformación plástica.

La misma discusión se aplica al deslizamiento de dislocaciones tornillo o mixtas. Cabe mencionar que como una dislocación tornillo pura puede deslizarse en cualquier plano su movimiento es siempre deslizamiento y no escalamiento, a diferencia de otras dislocaciones.

1.1.6 Resistencia al deslizamiento

Los átomos en la Figura 1.7 empujan de la misma forma antes y después de que se ha movido la dislocación. De hecho el empuje o falta de empuje atómico varía periódicamente conforme la dislocación se desliza y en el caso

de la Figura 1.7 el periodo es b . Debido a esto, la energía (E_d) de la dislocación también debe variar con periodo b . En las dos posiciones de la Figura 1.7 la energía de la dislocación es mínima, mientras que entre ambas hay otra posición de la dislocación en la cual E alcanza su valor máximo debido a que enlaces interatómicos se han roto, que es la causa de la resistencia al movimiento. Es decir, es necesario sobreponerse a estas barreras energéticas periódicas para que la dislocación pueda avanzar. Por esto se necesitan esfuerzos externos, energía térmica o bien ambos para que la dislocación pase sobre los máximos. A la variación de la energía con la posición de la dislocación se le denomina relieve de Peierls. A los mínimos de este relieve se les conoce como valles de Peierls y a los máximos como barreras de Peierls. En equilibrio a 0 K las dislocaciones tenderán a estar a lo largo de valles de Peierls.

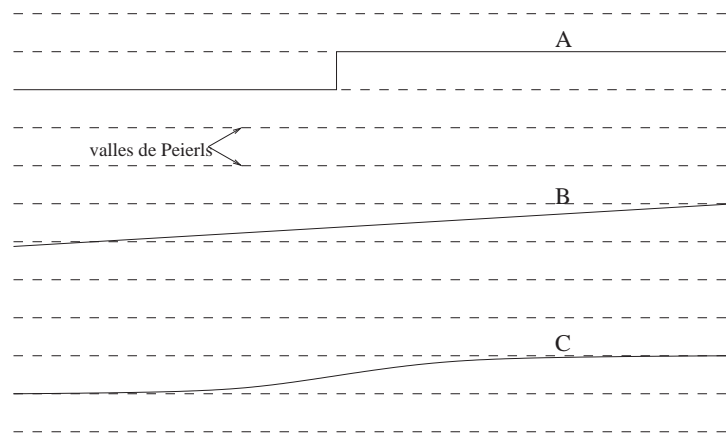


Figura 1.9: Posibles formas de una dislocación casi paralela a un valle de Peierls. El plano de deslizamiento coincide con el plano de la hoja. Las líneas punteadas indican posiciones de mínima energía. La forma real de la dislocación, curva C, será algo entre A y B (Tomada de W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953).

1.1.7 Dobleces en dislocaciones

En la Figura 1.9 se muestran tres formas posibles que puede adoptar una dislocación casi paralela a un valle de Peierls. Las líneas punteadas indican estos valles. La dislocación trata de reducir su energía estando en el valle de

Peierls como en A, sin embargo la energía elástica de esta configuración es alta. En B se da la situación contraria, gran parte de la dislocación se halla sobre la barrera de Peierls pero se tiene baja energía elástica. La forma real de la dislocación es un compromiso entre A y B dando lugar a la curva C. Aquella parte de la dislocación que se encuentra sobre la barrera de Peierls se llama **doblez**. Debe notarse que la dislocación necesita mucha energía para que pueda pasar de un valle de Peierls a otro permaneciendo recta. Es por esto que solo una parte de la dislocación pasa a la vez reduciendo así la energía necesaria en cualquier momento dado. Supongamos que el doblez de la Figura 1.9 se mueve a la izquierda, entonces la dislocación pasa de un valle a otro moviéndose normal a sí misma. En la Figura 1.9 la dislocación se movería hacia arriba. De hecho, este es el mecanismo mediante el cual las dislocaciones se deslizan.

1.2 Estructura atómica del silicio

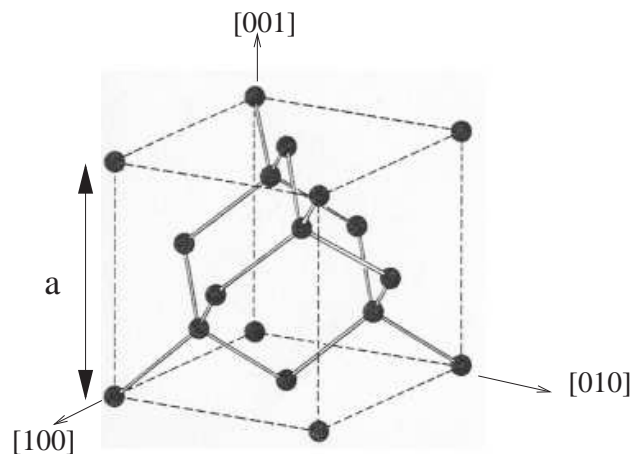


Figura 1.10: Estructura atómica del silicio.

A lo largo de este trabajo denotaremos por silicio al silicio cristalino. La estructura atómica del silicio puede verse como dos redes fcc (cúbica centrada en las caras, en donde hay un átomo en cada vértice del cubo y en el centro de cada una de las caras) interpenetrantes desplazadas una de otra $a(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

Una red fcc se genera al repetir un cubo de lado a periódicamente a lo largo de los tres ejes, asignando un punto de la red a cada vértice al igual que al centro de cada una de las caras que separan pares de cubos. Si colocamos un átomo en cada punto de estas dos redes interpenetrantes, se obtiene silicio cristalino. A esta estructura se le conoce como estructura cúbica de diamante y se muestra en la Figura 1.10, ver referencia [2]. Cada átomo de Si se encuentra rodeado por cuatro vecinos más cercanos, con los cuales está tetraedralmente enlazado pues hay hibridación sp^3 . Ahora cada átomo de silicio tiene cuatro electrones de valencia que comparte con cuatro átomos formando enlaces covalentes [3]. Los dos electrones en cada uno de los enlaces provienen uno del átomo central y otro del átomo vecino de manera que el par de electrones son compartidos por los dos átomos, enlazados así fuertemente. Ahora la capa de valencia de cada uno de los átomos de silicio está llena con ocho electrones. Dado que un sólido está formado por un número de átomos N muy grande los niveles de energía asociados a las funciones de onda electrónicas están tan cercanos que el espectro es casi un continuo generando bandas de energía. Específicamente se tienen bandas de energía separadas por brechas energéticas. Para un sólido, a la banda de energía ocupada más alta se le conoce como banda de valencia, a la siguiente banda superior se le denomina banda de conducción. A $T = 0$ K la banda de valencia estará completamente llena. Sin embargo, a $T \neq 0$ los electrones pueden ser excitados térmicamente pasando de la banda de valencia a la banda de conducción. Para un material, si la brecha energética E_g entre la banda de valencia y la de conducción es suficientemente pequeña como para tener un número apreciable de electrones excitados en la banda de conducción a temperatura ambiente, el material se denomina un semiconductor. El silicio es un semiconductor con $E_g = 1.2$ eV.

Dado que hay diferentes formas de escoger los vectores que generan la red uno puede definir la celda unitaria del cristal a su propia conveniencia. En la Figura 1.11 se muestran (a) la celda cúbica y (b) la celda primitiva, que igualmente describen la estructura del silicio. La celda cúbica contiene ocho átomos en la base mientras que la celda primitiva contiene dos.

La celda Wigner-Zeits en el espacio recíproco se conoce como la primera zona de Brillouin, y se caracteriza por contener a todos los estados propios electrónicos del sistema. La primera zona de Brillouin asociada a la celda cúbica también es una celda cúbica cuyos vectores están dados por $\mathbf{b}_{c1} = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$, $\mathbf{b}_{c2} = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0)$ y $\mathbf{b}_{c3} = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1)$, donde $a=5.43$ Å para el silicio. Los vectores recíprocos base asociados a la celda primitiva son $\mathbf{b}_{p1} = \frac{2\pi}{a}(-1, 1, 1)$, $\mathbf{b}_{p2} = \frac{2\pi}{a}(1, -1, 1)$ y $\mathbf{b}_{p3} = \frac{2\pi}{a}(1, 1, -1)$, dando lugar a un

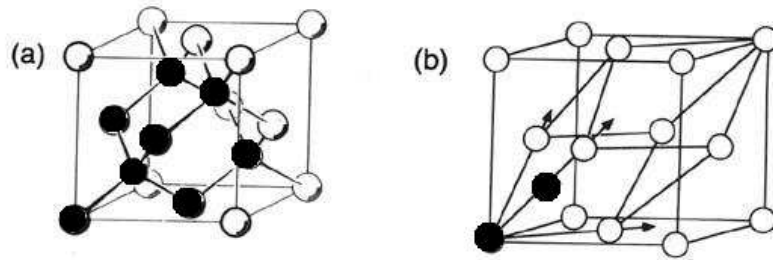


Figura 1.11: Celdas (a) cúbica y (b) primitiva del silicio. Los círculos sólidos denotan átomos en la base de la celda cúbica y primitiva, respectivamente.

octaedro truncado para la primera zona de Brillouin. La Figura 1.12 muestra esta zona. Algunas direcciones de alta simetría dentro de esta zona también se aprecian en la figura.

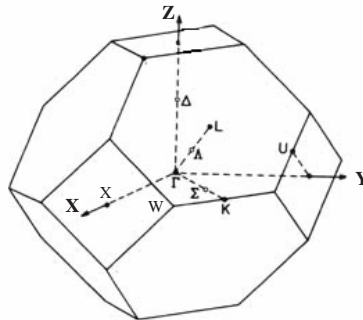


Figura 1.12: Primera zona de Brillouin primitiva para el caso del silicio.

1.3 Dislocaciones en silicio

En la sección anterior vimos que el silicio tiene una estructura fcc con dos átomos en la base. La secuencia de estibamiento de planos $\{111\}$ es

$$\dots AaBbCcAaBbCc\dots$$

ver Figura 1.13. En vista normal a estos planos los átomos de capas de la misma letra, ya sea minúscula o mayúscula, se proyectan en las mismas posiciones. Se define una falla de estibamiento como una desviación en este orden normal de estibamiento. Una discusión más extensa sobre fallas de estibamiento se encuentra en la referencia [1]. Para nuestros propósitos tenemos lo siguiente: Para que las fallas sean de baja energía deben involucrar el quitar o insertar pares de capas o planos con la misma letra, digamos Aa , por lo que en este caso se puede dejar la notación de índice doble y describir la estructura en la forma $\dots ABCABC\dots$ ¹.

Las fallas de estibamiento pueden clasificarse como intrínsecas o extrínsecas [4]. En el tipo intrínseco la secuencia normal de estibamiento se mantiene correcta en ambos lados de la falla, partiendo del plano de la falla. En el tipo extrínseco hay un plano en el centro de la falla que está incorrectamente estibado respecto a los planos en ambos lados de la falla. Supongamos que inicialmente tenemos un cristal de silicio perfecto con secuencia $\dots ABCABC\dots$. Si ahora quitamos un plano A (en esta notación A significa un par de planos Aa) se forma la falla de estibamiento intrínseca con secuencia $\dots ABCBCA\dots$. Hay que notar que esta misma falla se puede obtener si el mismo plano A se desliza sobre un plano C de tal manera que llega a ser un plano B . Por consecuencia todos los planos arriba de A se ven modificados como sigue, $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$, $C \rightarrow A$. Esta falla se ilustra en la Figura 1.14 (a). Una falla extrínseca se forma cuando se inserta un plano B (dos planos Bb) entre los planos C y A dando origen a la secuencia $\dots ABCBABC\dots$, ver Figura 1.14 (b).

En la discusión anterior una falla implicaba de forma implícita quitar o insertar planos enteros de la secuencia de estibamiento. Para el caso de una falla intrínseca, el deslizamiento también ocurriría entre planos completos de átomos. Sin embargo, puede suceder que la falla no ocurra sobre todo un plano. Para el caso de una falla intrínseca, por ejemplo, el deslizamiento no tiene que ocurrir sobre todo el plano. La falla intrínseca puede terminar

¹Otra notación que se utiliza para describir una falla está basada en los símbolos ∇ y Δ [1, 4]. ∇ significa una transición entre dos planos siguiendo la secuencia ABC , mientras que Δ significa siguiendo la secuencia CBA . Por ejemplo la estructura fcc es $\dots \nabla\nabla\nabla\nabla\dots$ ó $\dots \Delta\Delta\Delta\Delta\dots$. Con esta notación una falla puede implicar por ejemplo el cambiar un ∇ por un Δ .

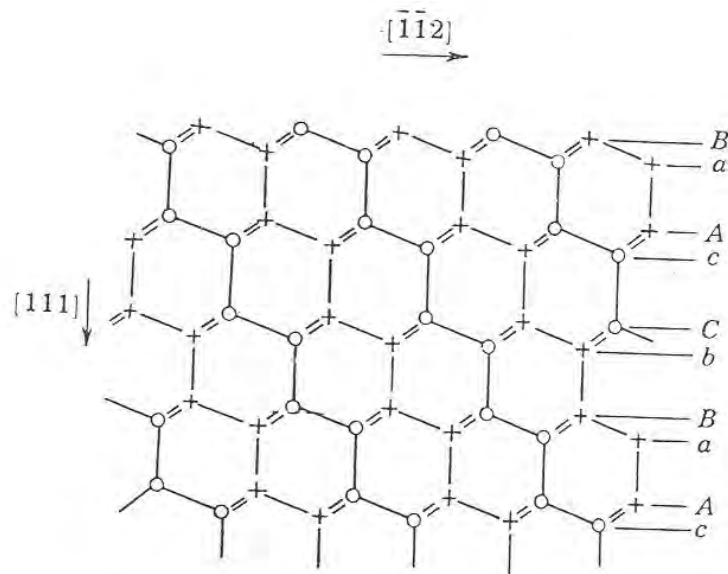


Figura 1.13: Estructura atómica del silicio en vista normal a $(1\bar{1}0)$. La secuencia de estibamiento es $\dots AaBbCcAaBbCc\dots$. Si la estructura se observara normal a (111) los átomos de las capas A y a se proyectarían en las mismas posiciones. De igual modo lo harían los átomos de las capas tipo B y b o tipo C y c. Los círculos denotan átomos en el plano de la figura. + denota tanto átomos por debajo del plano de la figura como átomos que se encuentran por arriba (Tomada de J. P. Hirth y J. Lothe, *Theory of Dislocations*, 2da. Ed., Krieger Publishing Company, Malabar, 1992).

dentro del cristal. Se define una **dislocación parcial** como la frontera de una falla dentro del cristal. Como la falla de estibamiento sucede en un plano, la dislocación parcial asociada también estará en este mismo plano. Como una dislocación parcial no está rodeada completamente por material perfecto, se tiene que modificar el procedimiento para encontrar el vector de Burgers. El circuito de Burgers debe empezar en la falla de tal forma que la misma secuencia de vectores que conectan átomo a átomo en un cristal perfecto sea un circuito cerrado. Sin embargo, en el cristal real el vector necesario para cerrar el circuito no es un vector de la red. Este vector es el vector de Burgers de la dislocación parcial. Una dislocación parcial cuyo vector de Burgers está

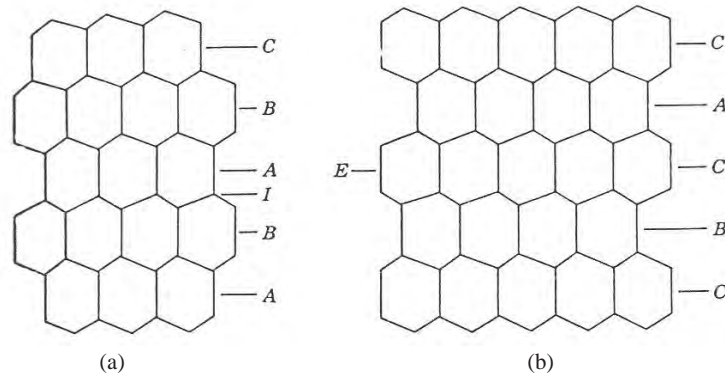


Figura 1.14: Fallas de estibamiento (a) intrínseca I y (b) extrínseca E, en proyección normal a $(1\bar{1}0)$. En (a) un plano C es removido de entre los planos A y B. En (b) un plano C es insertado entre los planos A y B (Tomada de J. P. Hirth y J. Lothe, *Theory of Dislocations*, 2da. Ed., Krieger Publishing Company, Malabar, 1992).

contenido en el plano de la falla se llama una *dislocación parcial de Shockley* [1]. Todo lo que se dijo acerca del movimiento de dislocaciones totales se aplica a las dislocaciones parciales, pero ahora el movimiento se restringe al plano de la falla, incluso en la orientación tornillo, el cual corresponde al plano de deslizamiento.

Las dislocaciones en silicio principalmente se dan en planos $\{111\}$ a lo largo de direcciones $\langle 110 \rangle$ y tienen vectores de Burgers $(1/2)\langle 110 \rangle$, por lo cual son dislocaciones totales [4]. Estas dislocaciones son de 60° o tipo tornillo. Los 60° se refieren al ángulo entre el vector de Burgers y la línea de la dislocación. Sin embargo, experimentalmente se encuentra que estas dislocaciones se disocian en dos parciales (por parcial debe entenderse dislocación parcial) con vectores de Burgers $(1/6)\langle 112 \rangle$ ya que energéticamente es favorable [4]. Esto significa que la energía de la configuración de una dislocación disociada es menor que la de la dislocación total. La dislocación de 60° se disocia en la forma $60^\circ \rightarrow 90^\circ + 30^\circ$ y la de tipo tornillo en la forma *tornillo* $\rightarrow 30^\circ + 30^\circ$ siendo todas parciales de Shockley, ver Figura 1.15. Los 90° y 30° se refieren de nuevo al ángulo entre los vectores de Burgers y las líneas de las dislocaciones. En ambos casos las parciales están separadas por una falla de estibamiento intrínseca formando lo que se conoce como una dislocación extendida. Como ejemplo de trabajos experimentales sobre dislocaciones de

60° disociadas consultar los artículos de Gottschalk *et al.* [6] y Kolar *et al.* [7].

Debido al arreglo atómico de capa doble del silicio, ver Figura 1.13, hay dos posibilidades para el plano de deslizamiento. Esto se debe a que hay dos átomos en la base. Aquellas dislocaciones que tienen la característica de que el plano de deslizamiento se encuentra entre capas o planos de letra diferente, por ejemplo entre a y B en la Figura 1.13, se les conoce como el conjunto *glide* de dislocaciones; mientras que aquellas dislocaciones cuyo plano de deslizamiento está entre capas o planos con la misma letra, digamos entre b y B en la Figura 1.13, se les denomina el conjunto *shuffle*. De esta forma pueden haber dislocaciones con los mismos vectores de Burgers pero que pertenecen a conjuntos diferentes. La evidencia experimental indica que las dislocaciones en silicio pertenecen al conjunto *glide* y están disociadas, esto para $T > 0.5T_m$, donde T_m es la temperatura de fusión. Consultar los artículos de Wessel y Alexander [8] y Ray y Cockayne [9]. De esta forma las parciales de 90° y 30° *glide* son muy importantes. En esta tesis solo consideraremos la parcial de 90°, la cual es orilla, a diferencia de la de 30°, la cual es mixta.

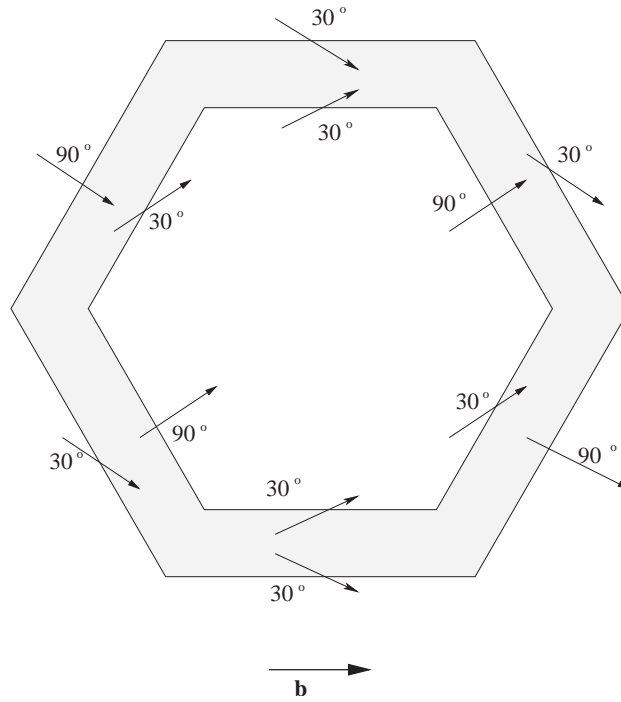


Figura 1.15: Disociación de una dislocación total hexagonal con vector de Burgers \mathbf{b} del tipo $(1/2)\langle 110 \rangle$, en vista normal al plano de deslizamiento que es del tipo $\{111\}$. Las dos parciales hexagonales están separadas por una falla de estibamiento intrínseca indicada por la zona sombreada. Debido a la estructura atómica del silicio los valles de Peierls están a lo largo de direcciones $\langle 110 \rangle$ por lo que dislocaciones cerradas adoptan esta geometría hexagonal. Antes de la disociación, los segmentos horizontales son tornillo y los cuatro segmentos restantes son segmentos de dislocación de 60° (mixta). Nótese como los segmentos tornillo se disocian en dos parciales de 30° , mientras que los de 60° se disocian en una parcial de 90° y otra de 30° .

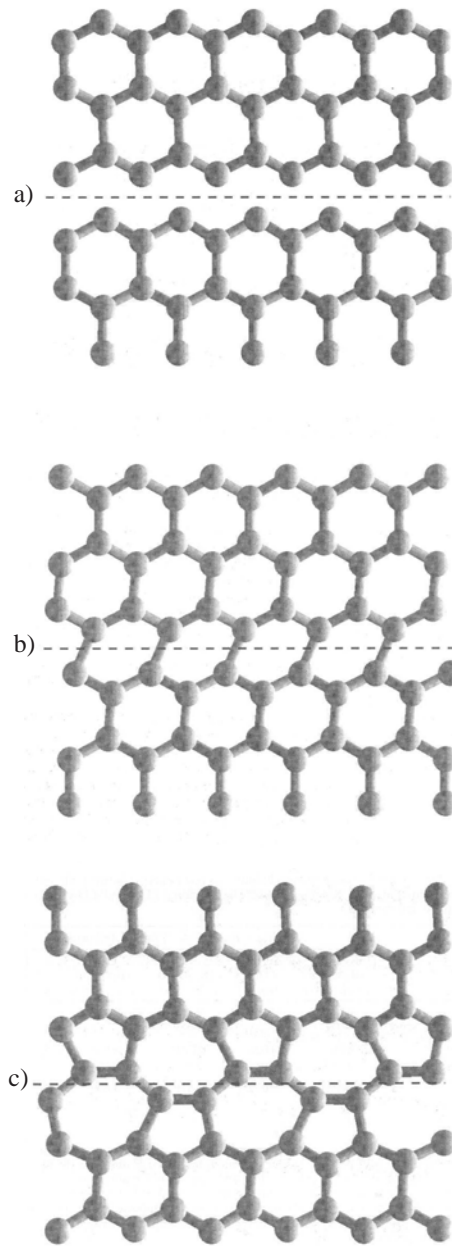


Figura 1.16: Estructura atómica de la dislocación parcial de 90° vista normal al plano de deslizamiento. (a) Sin reconstruir, (b) reconstrucción SP y (c) reconstrucción DP. La falla de estibamiento coincide con el plano de la hoja y se encuentra arriba de la dislocación (Tomada de A. Valladares, A. K. Petford-Long y A. P. Sutton, *Philos. Mag. Lett.*, **79**, 9 (1999)).

1.4 Estructura atómica de la dislocación parcial de 90°

En la Figura 1.16 (a) se muestra la estructura atómica de la parcial de 90° glide vista a lo largo de $\langle 111 \rangle$ producto de hacer un corte sobre un plano $\{111\}$, el plano de deslizamiento, en la posición glide y deslizar por $\mathbf{b} = (1/6)\langle 112 \rangle$ perpendicular a la línea de la dislocación, para así producirla junto con una falla de estibamiento intrínseca. En el centro de la dislocación hay enlaces sueltos; sin embargo, se espera que haya un rearrreglo de los átomos para eliminar los enlaces sueltos y resaturar, lo que se conoce como reconstrucción. La evidencia experimental indica que las parciales de 90° y de 30° se reconstruyen [10]. Para la parcial de 90° han sido propuestas dos reconstrucciones diferentes. En la primera, Figura 1.16 (b), existe un desplazamiento de los átomos a lo largo de la línea de la dislocación permitiendo a los átomos en el centro sin reconstruir estar más cercanos para poder enlazarse. De esta forma hay dos sentidos posibles de reconstrucción, uno para cada sentido de los desplazamientos atómicos. Todos los átomos terminan enlazados tetraedralmente. Esta reconstrucción mantiene la periodicidad de la red a lo largo de la dislocación y por esto se le conoce con el nombre de reconstrucción de periodo simple (SP) [11]. En la segunda reconstrucción, Figura 1.16 (c), los átomos están otra vez enlazados tetraedralmente pero la periodicidad a lo largo de la dislocación es el doble de la que se tiene en la reconstrucción SP, de aquí el nombre de reconstrucción de periodo doble (DP) [11]. De igual forma hay dos sentidos de la reconstrucción para este caso.

La reconstrucción DP resulta tener menor energía a 0 K que la reconstrucción SP [11, 12]. Sin embargo, Valladares *et al.* [12] encontraron que la diferencia de energías libres es muy chica a 800 K, temperatura a la cual las dislocaciones en Si empiezan a ser móviles, y que esta diferencia disminuye aún más conforme la temperatura aumenta. Esto indica que ambas reconstrucciones deben de existir a estas temperaturas, las cuales son las relevantes en lo que se refiere al movimiento de dislocaciones en silicio. En lo que resta de este trabajo, solo vamos a considerar la reconstrucción SP.

1.5 Dobleces en la parcial de 90° SP

Como el enlace covalente es fuerte en silicio las barreras de Peierls son altas, por lo que se espera que los dobleces sean angostos, más como A que C en la Figura 1.9. Experimentalmente se observa una alta concentración de dobleces en la parcial de 90° en silicio [7], pero no se ha podido determinar su estructura atómica. Se han propuesto varias estructuras para estos dobleces, los cuales se muestran en la Figura 1.17.

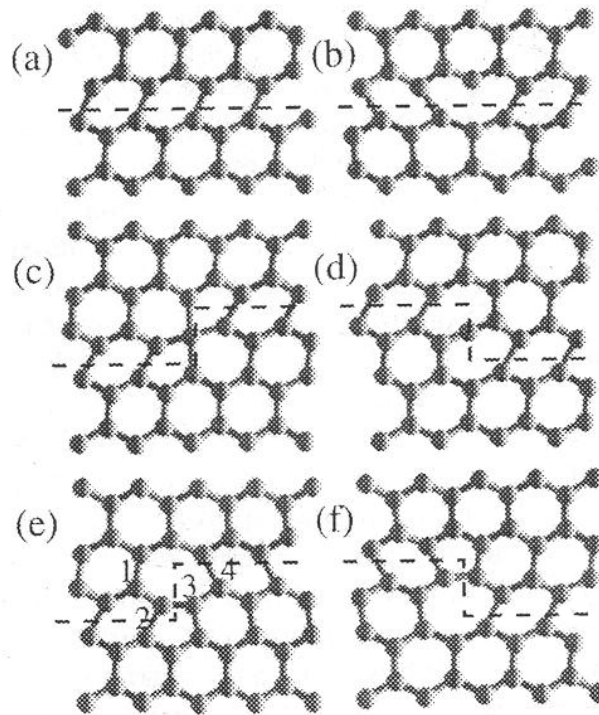


Figura 1.17: Parcial de 90° SP vista normal al plano de deslizamiento $\{111\}$. (a) Dislocación recta. (b) Defecto de antifase. (c) Dobleces quintuple. (d) Dobleces triple. (e) Complejo = dobleces quintuple + defecto de antifase. (f) Complejo = dobleces triple + defecto de antifase. La línea punteada indica el centro de la dislocación (Tomada de A. Valladares, J. A. White y A. P. Sutton, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4903 (1998)).

En la Figura 1.17 (a) se muestra el centro de una dislocación parcial de 90° recta con reconstrucción SP. En (b) se muestra un defecto de antifase, que es una región de la dislocación en la cual el sentido de reconstrucción cambia, dando lugar a un enlace suelto. En (c) se muestra un doblez que mantiene el sentido de reconstrucción y que contiene un átomo con cinco primeros vecinos. Por esto se le llama doblez quintuple. En (d) se tiene un doblez triple pues contiene un átomo con tres primeros vecinos. Este doblez también mantiene el sentido de reconstrucción. Las figuras 1.17 (e) y 1.17 (f) muestran dos dobleces que invierten el sentido de reconstrucción. Todos los átomos tienen cuatro primeros vecinos. Estos dobleces son la combinación de un defecto de antifase más un doblez ya sea quintuple o triple, respectivamente. A estos defectos se les conoce con el nombre de *complejos*, Bulatov *et al.* [13]. Valladares *et al.* [14], con cálculos de primeros principios, concluyeron que los únicos dobleces estables son los complejos, siendo los dobleces quintuple y triple totalmente inestables. Debido a esto sólo consideraremos a los complejos.

1.6 Velocidad de dislocaciones

En esta sección seguiremos la discusión de Hirth y Lothe [4]. En general a 0 K las dislocaciones estarán a lo largo de valles de Peierls y serán rectas; sin embargo, a temperaturas distintas de cero habrá una cierta cantidad de dobleces dobles distribuidos a lo largo de la línea de la dislocación. Un doblez doble consta de dos dobleces, uno “positivo” y otro “negativo”, como se muestra en la Figura 1.18.

Cuando existen dobleces a lo largo de la línea de la dislocación se tiene un aumento en la energía total del sólido y la energía libre de Helmholtz tiende a aumentar. Pero al mismo tiempo también aumenta la entropía configuracional ya que aumenta el número de modos en los cuales los dobleces pueden ordenarse a lo largo de la línea de la dislocación de tal forma que la energía libre tiende a disminuir. En equilibrio la energía libre del sólido es mínima. Minimizando esta energía libre respecto al número de dobleces se puede obtener la concentración de equilibrio c de dobleces dobles como sigue. Supongamos que cada doblez está localizado en una posición de mínima energía y no interactúan entre sí, separados por una distancia a a lo largo de la línea de la dislocación. Consideremos un segmento recto de dislocación de longitud L estando en un mínimo de energía tal que contiene $N_d^+ = c_d^+ L$ dobleces positivos, c_d^+ es la concentración de dobleces positivos. Este seg-

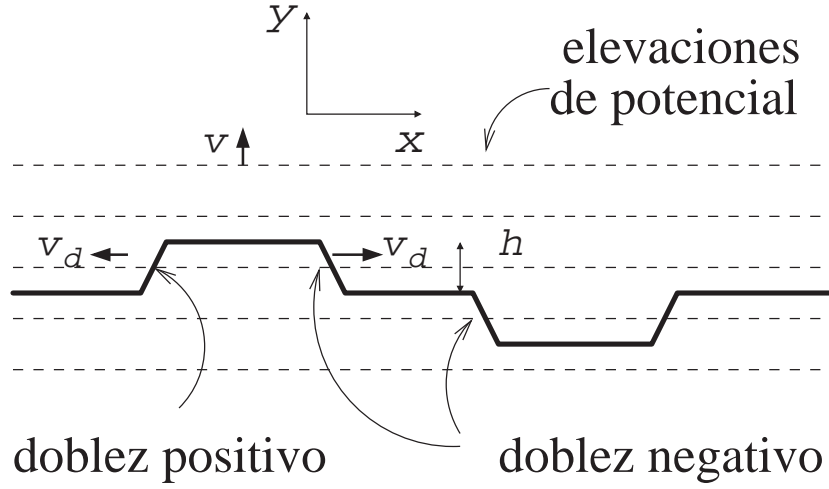


Figura 1.18: Dobleces dobles a lo largo de una dislocación. h es la altura de los dobleces. Las líneas punteadas indican posiciones de máxima energía (Tomada de J. P. Hirth y J. Lothe, *Theory of Dislocations*, 2da. Ed., Krieger Publishing Company, Malabar, 1992).

mento contiene $N = L/a$ sitios en los cuales pueden acomodarse los dobleces positivos, las distintas formas en las que pueden acomodarse dichos dobleces positivos está dado por las combinaciones de N elementos tomados de N_d^+ en N_d^+

$$P^+ = \frac{N!}{(N - N_d^+)! N_d^+!} \quad (1.1)$$

Utilizando la fórmula de Stirling, la ecuación (1.1) llega a ser

$$\ln P^+ = -Lc_d^+ (\ln c_d^+ a - 1) \quad c_d^+ a \ll 1, \quad (1.2)$$

la entropía configuracional es $S = k \ln P^+$, así la entropía por unidad de longitud tanto de dobleces positivos y negativos contribuye a la energía libre en la cantidad

$$-TS_c = kT [c_d^+ (\ln c_d^+ a - 1) + c_d^- (\ln c_d^- a - 1)], \quad (1.3)$$

en equilibrio la energía libre por unidad de longitud, F , debe ser un mínimo, derivando respecto a N_d^+ y si $c_d^+ = c_d^-$ llegamos a la expresión

$$c_d^+ c_d^- = \frac{1}{a^2} \exp\left(\frac{-2F_f}{kT}\right), \quad (1.4)$$

De esta forma hemos encontrado que la concentración de dobleces dobles es

$$c^2 = \frac{1}{a^2} \exp\left(\frac{-2F_f}{kT}\right). \quad (1.5)$$

donde a es el periodo atómico a lo largo de la línea de la dislocación y siendo $2F_f$ la **energía libre de formación** de un doblez doble [5], la cual consta de una parte de energía y otra de entropía. Esto es, $2F_f = 2E_f - 2TS_f$, siendo $2E_f$ la **energía de formación** de un doblez doble y $2S_f$ su **entropía de formación**. k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. $2S_f$ es la diferencia de entropías entre el estado en el cual hay un doblez en la línea de la dislocación y el estado en el que no existe dicho doblez. Esta diferencia se debe a los cambios en los modos normales de vibración del sólido que ocurren al crear un doblez. $2F_f$ es la diferencia de energía libre del sólido cuando existe un doblez doble en la línea de la dislocación y la energía libre del sólido cuando no se tiene dicho doblez. $2E_f$ es la energía necesaria para crear o nuclear un doblez doble en la línea de la dislocación. El término de la entropía habitualmente se desprecia en la literatura argumentando que no se tiene un significado preciso de lo que constituye ese término, que en la literatura se le conoce con el nombre de factor pre-exponencial. Recordando que un doblez doble se forma de un doblez positivo y otro negativo, la concentración de dobleces tanto positivos como negativos es $c_d = 2c$, es decir

$$c_d = \frac{2}{a} \exp\left(\frac{-F_f}{kT}\right), \quad (1.6)$$

siendo ahora F_f la energía libre de formación de un solo doblez, suponiendo que es la misma para dobleces positivos y negativos.

En semiconductores las dislocaciones se mueven debido a la nucleación y expansión de dobleces dobles descrita por la teoría de Hirth y Lothe [4, pág. 531], la cual se describe brevemente a continuación.

En condiciones de equilibrio, los dobleces sufren un movimiento aleatorio debido a fluctuaciones térmicas de tal forma que se desplazan a lo largo de la línea de la dislocación, es decir, se difunden, saltando de una posición de equilibrio a otra. El flujo J de dobleces está relacionado al gradiente de concentración c por la primera ley de Fick [3]

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.7)$$

donde D es el coeficiente de difusión. Si ω es la frecuencia de salto de un sitio a otro J puede escribirse como

$$J = -\frac{1}{2} \omega a^2 \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.8)$$

igualando las ecuaciones 1.7 y 1.8 obtenemos que el coeficiente de difusión es

$$D = \beta a^2 \omega \quad (1.9)$$

donde a es la longitud de los saltos y β es un factor numérico cercano a 1. Si inicialmente un doblez está en la posición $x = 0$ a $t = 0$, en un tiempo t posterior el doblez estará en el intervalo $-\bar{x} < x < \bar{x}$, donde \bar{x} está dado por

$$\bar{x} = \langle x^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{2Dt}. \quad (1.10)$$

Bajo la acción de una fuerza \mathcal{F} , saltos en una dirección serán ayudados por la fuerza mientras que saltos en la otra dirección serán inhibidos, de tal forma que se producirá un movimiento neto en la dirección de la fuerza y la velocidad del doblez estará dada por la relación de Einstein

$$v_{neta} = \frac{D}{kT} \mathcal{F}. \quad (1.11)$$

Para que un doblez pueda saltar de un sitio de equilibrio a otro vecino necesita energía, pues enlaces atómicos tendrán que romperse y nuevos tendrán que formarse, es decir, existe una barrera de energía que el doblez debe superar. A esta barrera se le conoce como la **energía de migración** E_m del doblez y es la energía de activación del movimiento de un doblez, es decir, es la energía mínima necesaria para que un doblez pase de una posición de equilibrio a otro. En realidad se tiene una **energía libre de migración** $F_m = E_m - TS_m$ [5], siendo S_m la **entropía de migración**, siendo ésta la diferencia de entropías entre el estado en el cual el doblez se encuentra en la posición intermedia entre dos sitios de mínima energía, y el estado en el cual el doblez está en una posición de mínima energía. Esto es, la diferencia de entropías cuando el doblez pasa de una posición de mínima energía a una máxima y se debe de nuevo a los cambios en los modos normales de vibración. Al igual que la entropía de formación, en general se desprecia S_m sin justificación. F_m es el

cambio en energía libre del sólido como consecuencia de que un doblez pase de una posición de mínima energía a una máxima. Ahora bien, el doblez debe tener una energía al menos igual a F_m para dejar su sitio y saltar a otro. A una frecuencia de salto ν , el doblez alcanza esa energía ν veces por segundo, la fracción de saltos exitosos estará dada por el factor de Boltzmann $\exp(-F_m/kT)$, así la frecuencia de salto es [3]

$$\omega \approx \nu \exp\left(-\frac{F_m}{kT}\right), \quad (1.12)$$

La frecuencia ν es del orden de la frecuencia de Debye, ν_D , típicamente del orden de 10^{13} s^{-1} . Sustituyendo la ecuación 1.12 en la ecuación 1.9 el coeficiente de difusión de un doblez es entonces

$$D_d \cong a^2 \nu_D \exp\left(-\frac{F_m}{kT}\right). \quad (1.13)$$

Si σ es el esfuerzo cortante externo actuando en la dirección de \mathbf{b} en la región donde se encuentra un doblez, entonces la fuerza sobre éste será

$$F = \sigma b h, \quad (1.14)$$

donde h es la altura del mismo (ver Figura 1.18). Combinando las ecuaciones (1.11) y (1.14) encontramos la velocidad de un doblez a lo largo de la dislocación

$$v_d = D_d \frac{\sigma b h}{kT}. \quad (1.15)$$

Así para un segmento de dislocación de longitud l conteniendo un doblez de altura h la velocidad del segmento normal a sí mismo cuando el doblez se mueve a lo largo de él será $v = (h/l)v_d$. Si los esfuerzos externos son pequeños la concentración de dobleces permanecerá casi igual que en condiciones de equilibrio. Entonces la velocidad v normal a sí misma de una dislocación con una concentración de dobleces c_d dada por la ecuación (1.6) con los dobleces positivos y negativos moviéndose en direcciones opuestas será $v = hc_d v_d$, es decir,

$$\begin{aligned}
v &= \frac{2\sigma bh^2}{akT} D_d \exp\left(-\frac{F_f}{kT}\right) = \\
&= \frac{2\sigma bh^2}{akT} a^2 \nu_D \exp\left(-\frac{F_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{F_f}{kT}\right) = \\
&= \frac{2\sigma abh^2 \nu_D}{kT} \exp\left(-\frac{F_f + F_m}{kT}\right), \tag{1.16}
\end{aligned}$$

expresión que indica que la velocidad depende exponencialmente de las energías libres de formación y de migración de los dobleces. El movimiento subsecuente de la dislocación dependerá de los nuevos dobleces que se formen en la línea de la dislocación.

A esfuerzos grandes se tiene lo siguiente. En el estado estacionario, para que una dislocación continúe moviéndose, el número de pares de dobleces de signos opuestos provenientes de dobleces dobles distintos que se encuentran y se aniquilan debe ser igual al número de nuevos dobleces dobles que se generan. Sólo aquellos dobleces dobles con cierta longitud crítica x_c son los que contribuyen al movimiento neto de la dislocación, de tal manera que la razón temporal de nucleación de nuevos dobleces dobles es igual al número de dobleces dobles con longitud mayor que x_c que aparecen por unidad de longitud y por unidad de tiempo. Estos dobleces dobles se expanden bajo los esfuerzos aplicados hasta encontrarse con otros dobleces y aniquilarse. El cálculo de la razón de nucleación neta por unidad de longitud, J , se aborda como un problema de difusión, donde las “partículas” difundiendo son dobleces dobles en el espacio de longitud de doblez doble x , en donde cada doblez componente puede difundirse independientemente. El coeficiente de difusión de un doblez doble es $D_{dd} = 2D_d$. Así J está dado por [4]

$$J = \frac{\sigma bh}{a^2 kT} D_d \exp\left(-\frac{2F_f}{kT}\right). \tag{1.17}$$

Si τ es la vida media de un doblez doble, entonces la distancia promedio recorrida por los dobleces que lo constituyen es

$$X = 2v_d \tau, \tag{1.18}$$

que es la longitud que alcanza el doblez doble antes de aniquilarse con otros. Por la condición de estado estacionario, este tiempo es igual al tiempo re-

querido para que haya un evento de nucleación exitoso en el segmento $X/2$ de dislocación, esto es,

$$\tau = \frac{1}{J(\frac{X}{2})}. \quad (1.19)$$

Combinando las ecuaciones (1.18) y (1.19) llegamos a

$$X = 2 \left(\frac{v_d}{J} \right)^{1/2} = 2a \exp \left(\frac{F_f}{kT} \right). \quad (1.20)$$

La velocidad de la dislocación normal a sí misma es

$$v = hXJ, \quad (1.21)$$

cuando insertamos la ecuación (1.20) en la ecuación anterior obtenemos la expresión para la velocidad de la dislocación a grandes esfuerzos

$$v = 2h (Jv_d)^{1/2} = \frac{2\sigma abh^2\nu_D}{kT} \exp \left(-\frac{F_f + F_m}{kT} \right). \quad (1.22)$$

Este resultado es el mismo que la ecuación (1.16), es decir, esta expresión para la velocidad es válida para todo el rango de esfuerzos.

Experimentalmente las velocidades de dislocaciones en silicio obedecen una ecuación de la forma

$$v \propto \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \exp \left(-\frac{Q}{kT} \right). \quad (1.23)$$

siendo σ el esfuerzo aplicado, σ_0 y m constantes con $1 < m < 2$ y Q la llamada energía de activación [16]. Según la teoría de Hirth y Lothe la energía de activación es $Q = E_f + E_m$.

1.7 Entropías de formación y migración

En la sección previa vimos que la velocidad de las dislocaciones depende en forma exponencial de la suma de la energía libre de formación F_f y de la energía libre de migración F_m de los dobleces, ecuación (1.16). Generalmente los términos entrópicos son ignorados en la literatura, sin embargo no sabemos que tan válido sea esto por lo que se hace necesario conocer los valores de

estas entropías que, junto con otras cantidades, determinan la velocidad de las dislocaciones

$$v = \frac{2\sigma abh^2\nu_D}{kT} \exp\left(\frac{S_f + S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_f + E_m}{kT}\right). \quad (1.24)$$

Por lo anterior, nuestro objetivo es el *calcular las entropías de formación y migración de dobleces en la dislocación parcial de 90° SP en silicio y compararlas con resultados experimentales para así tratar de determinar su importancia en lo que se refiere a la energías de formación y migración, las cuales determinan junto con otros parámetros, el movimiento de esta dislocación*. El problema se abordará desde un punto de vista computacional.

1.8 Estudios previos sobre entropías de formación y migración y cantidades relacionadas

Comencemos por el trabajo experimental.

- Hirsch *et al.* [17] estudiaron la relajación de dislocaciones de 60° disociadas, en cristales de silicio, a su ancho de equilibrio mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Durante el proceso de relajación midieron las velocidades de diferentes segmentos de dislocación de 90° y estimaron el número de dobleces presentes en la línea de la dislocación. Con esta información encontraron una energía libre de migración $F_m \lesssim 1.2$ eV a 693 K.
- Farber *et al.* [18] estudiaron dislocaciones de 60° en cristales de silicio bajo la acción de pulsos de esfuerzo cuadrados o técnica de carga intermitente. La duración de los pulsos es comparable al tiempo que le toma a una dislocación desplazarse de un valle de Peierls a otro. Entre pulsos los esfuerzos son cero y hay un cierto tiempo de separación entre ellos. Si este tiempo es cero se tiene carga estática. En sus experimentos mantienen fijas la amplitud de los pulsos así como la temperatura en 7 MPa y 873 K, respectivamente. La idea es alcanzar una resolución en el tiempo suficiente para investigar por separado los procesos de formación y migración de dobleces a lo largo de las dislocaciones. De un

análisis detallado obtienen una energía libre de migración igual a 1.58 eV y una energía de activación de 2.2 eV a 873 K.

- Farber *et al.* [19] utilizando la técnica descrita arriba reinterpretan sus resultados para el caso de dislocaciones de 60° disociadas. Para un esfuerzo intermitente aplicado de 7 MPa y una temperatura de 873 K el valor de la energía libre de migración que reportan es 1.2 ± 0.1 eV. Estudiando la movilidad de dislocaciones orilla con la hipótesis de que la energía de activación de éstas es igual a la energía de migración de un doblez en dislocaciones de 60° , encuentran que en el rango de temperatura de 593 a 693 K esta última cantidad es igual a 1.5 ± 0.5 eV.
- Gadaud *et al.* [20] realizaron estudios de la movilidad de dislocaciones mediante mediciones isotérmicas de fricción interna. El material de estudio es silicio dopado con boro y/o fósforo, deformado por compresión. La fricción interna es medida utilizando un péndulo de torsión. Estudiando la fricción como función de la frecuencia de excitación y en función de T a una temperatura de deformación fija obtienen la energía de activación del mecanismo asociado al deslizamiento de dislocaciones orilla. El valor más pequeño de dicha energía lo asocian a la energía de migración de dobleces en dislocaciones de 60° obteniendo 1.5 eV con T entre 1169 y 1257 K. Encuentran que la energía de activación de dislocaciones de 60° es 1.95 eV, de donde se deduce que la energía de formación de dobleces en esta dislocación es 0.45 eV, con T entre 1135 y 1229 K.
- Gottschalk *et al.* [6] midieron utilizando TEM la energía de dobleces en dislocaciones de 60° en silicio. Enfriando rápidamente un cristal bajo altos esfuerzos externos pudieron congelar el ancho de disociación de estas dislocaciones. Midieron primero el ancho inicial de disociación. Al elevar la temperatura este ancho de disociación se relajó hacia su valor de equilibrio, proceso en el que fue posible medir desplazamientos individuales de cada una de las parciales como función del tiempo. De un trabajo previo, dan por hecho que la concentración de dobleces en las parciales cumplen $c(90^\circ) = 2c(30^\circ)$. Además como encuentran que las velocidades de las dislocaciones cumplen $v(90^\circ) = 2v(30^\circ)$ hacen la hipótesis adicional $F_m(90^\circ) = F_m(30^\circ)$. Así llegan al resultado $F_m(90^\circ) \lesssim 1.2$ eV a $T = 393$ K. Manteniendo un ancho de disociación inicial constante midieron el cambio en este ancho como función del

tiempo. Con esto pudieron determinar la energía de migración de dobleces obteniendo el valor 1.0 ± 0.2 eV.

- En otro artículo Gottschalk *et al.* [21] estudiaron el movimiento de segmentos de dislocación sujetos en ambos extremos por defectos puntuales, los cuales se usaron como marcadores de las posiciones iniciales de dichos segmentos. Mediante TEM midieron las distancias recorridas por estos segmentos durante ciertos intervalos de tiempo en el rango de temperaturas 543-643 K para un esfuerzo aplicado de 200 MPa. Al graficar velocidad contra $1/T$ la energía de activación de segmentos de dislocaciones orilla que reportan es 1.8 ± 0.2 eV. Esta energía de activación la asocian a la energía de migración de dobleces en dislocaciones de 60° . Para estas últimas dislocaciones la energía de activación es 2.2 ± 0.4 eV en el rango de 643 a 723 K. Con estos resultados estiman una energía de formación 0.4 eV.
- Kolar *et al.* [7] mediante TEM de alta resolución obtuvieron imágenes de video de dislocaciones de 60° disociadas en parciales de 30° y 90° . A sus muestras de Si se les aplicaron esfuerzos externos para cambiar el ancho de disociación entre las parciales. Al bajar rápidamente la temperatura congelaron este ancho de disociación. Al elevar nuevamente la temperatura las parciales se movieron de sus posiciones iniciales a sus posiciones de equilibrio. De esta forma midieron los desplazamientos de cada una de las parciales en el tiempo así como la densidad de dobleces de lo cual pudieron estimar la energía libre de migración de dobleces en la parcial de 90° obteniendo 1.24 ± 0.07 eV, a la temperatura de 403 K y un esfuerzo aplicado de 275 MPa. Al obtener la distribución de dobleces dobles con diferentes longitudes estimaron para la energía libre de formación 0.73 ± 0.15 eV, para la misma parcial, a $T = 693$ K y para un esfuerzo aplicado de 250 MPa.

Y ahora los trabajos computacionales.

- Öberg *et al.* [22] realizaron cálculos de primeros principios utilizando cúmulos de 158 átomos cada uno conteniendo siempre una sola dislocación parcial de 90° SP. La composición de los cúmulos fue $\text{Si}_{84}\text{H}_{74}$. Los átomos de hidrógeno fueron usados para saturar los enlaces sueltos en las superficies. El primer cúmulo contenía un segmento recto de dislocación, el segundo una dislocación con un complejo doble y un

tercero una dislocación con un complejo doble en la configuración de punto silla asociada con su nucleación argumentando que el mecanismo de nucleación es similar al movimiento de un solo complejo. Calcularon la energía total de estos tres cúmulos y a partir de estos valores encontraron 0.1 eV para la energía de formación E_f y 1.8 eV para la energía de migración E_m . Sin embargo, estas simulaciones presentan problemas. Al relajar los cúmulos también se relajan los campos elásticos lo cual afecta a la energía; además la separación entre los complejos utilizada, la mínima posible, afecta el valor de E_f pues los complejos están interactuando elásticamente, mientras que ver nucleación y no movimiento afecta el valor de E_m .

- Hansen *et al.* [23] mediante métodos Tight-Binding realizaron cálculos atómicos para la parcial de 90° SP. Utilizaron celdas de 232 átomos con condiciones de frontera periódicas. Para calcular la energía de migración hicieron que dos átomos de la dislocación se movieran antiparalelos y normal a ella para así nuclear un complejo doble con la mínima longitud posible, encontrando un valor de 1.45 eV para este proceso. Este valor se lo asignan a la energía de migración. Para la energía de formación de un complejo doble a la mínima separación posible encontraron 0.3 eV. Estas simulaciones también presentan problemas como el uso de métodos aproximados para las interacciones atómicas, la cercanía de los complejos y el observar nucleación y no movimiento.
- Nunes *et al.* [24] utilizaron métodos Tight-Binding y celdas con condiciones de frontera periódicas para estudiar la estructura atómica de las parciales de 30° y 90° SP así como las energías de formación y migración de dobleces. En lo que se refiere a la parcial de 90° SP tenemos lo siguiente. De las energías totales de las celdas obtienen para la energía de formación E_f de un complejo 0.12 eV mientras que para la energía de migración E_m obtienen 1.62 eV. Encuentran que los dobleces doble y quintuple son marginalmente estables, de tal manera que se transforman en un complejo más un defecto de antifase; esto indica que estos dobleces pueden disociarse fácilmente a temperaturas moderadas. El uso de métodos aproximados y el no tomar en cuenta los cambios en las energías elásticas de las celdas al introducir dobleces son algunos de los problemas que presenta este trabajo.
- Valladares *et al.* [14, 15] llevaron a cabo simulaciones de primeros

principios usando superceldas de 512 átomos con condiciones de frontera periódicas de la estructura y energías de formación y migración de dobleces en la parcial de 90° con reconstrucción SP. Las celdas contenían dos parciales de 90° con vectores de Burgers opuestos separadas por una falla de estibamiento intrínseca. A diferencia de Nunes *et al.* [24] llegaron a la conclusión de que los complejos son los únicos dobleces estables. La energía de un complejo doble resulta ser un medio de la diferencia de energía de las celdas con y sin complejos. Entonces la energía de formación de un complejo doble es 0.32 ± 0.05 eV lo que se traduce en 0.16 ± 0.03 eV para un solo complejo. Para calcular la energía de migración consideraron los cambios de energía asociados con el mecanismo de movimiento de estos defectos al avanzar un periodo atómico a lo largo de la dislocación obteniendo un valor de 1.09 ± 0.03 eV.

El uso de superceldas en lugar de cúmulos, de un método de primeros principios en lugar de métodos tight binding, la suficiente separación entre los dobleces para evitar interacciones entre ellos, el estudio del mecanismo de movimiento en lugar de nucleación, así como un estudio detallado de las energías de interacción entre los diferentes segmentos de dislocación, hacen de este trabajo el más confiable de los computacionales, ya que evita o corrige problemas presentes en los otros trabajos. Por todo esto, consideramos que estos valores son los más confiables hasta ahora; además, son los que mejor concuerdan con los resultados experimentales.

- Hasta donde sabemos, el único trabajo computacional acerca de entropías de formación y migración fue el realizado por Marklund [25]. Estas entropías las encuentra calculando los cambios en los modos normales de vibración al introducir los dobleces, para lo cual utiliza el potencial empírico de Keating y cúmulos de 150 átomos. En un cúmulo, encierra una parcial recta de 90° SP. En otro, encierra una dislocación con un complejo doble. En ambos cúmulos mantiene las superficies fijas. Los modos normales son calculados para la dislocación con y sin dobleces de lo cual obtiene la entropía de formación S_f . Para la entropía de migración Marklund analiza el proceso de movimiento. Hablaremos de estas simulaciones en más detalle en el capítulo 3.

Capítulo 2

Métodos

2.1 Superceldas

En general, hay dos formas de simular la estructura atómica de dislocaciones:

1. Una es emplear un cúmulo con una sola dislocación. Un cúmulo es un grupo de átomos que rodea al objeto de interés, en este caso una dislocación. Para eliminar los enlaces sueltos en la superficie del cúmulo se utilizan átomos de hidrógeno que forman enlaces covalentes con los átomos más externos.
2. Otra forma es usar superceldas. Una supercelda es una celda primitiva con cierto número de átomos en la base, la cual puede contener dislocaciones, por ejemplo, y al repetirla en el espacio se genera un sólido infinito artificial pero con la ventaja de que ya no se tiene superficie libre alguna. Ahora no se tiene una sola dislocación sino una infinidad de dislocaciones interactuando entre sí.

Se eligió el uso de superceldas por las siguientes razones. No existen superficies libres ni otro tipo de átomos como hidrógeno lo cual sería indeseable dado que se quiere simular dobleces en dislocaciones dentro de silicio en bulto. Si se relaja la superficie del cúmulo habrá una mala descripción de los campos y energías elásticas asociadas a la dislocación. Además los modos normales de vibración de un cúmulo finito conteniendo un segmento de dislocación no son iguales a los de una dislocación en un sólido infinito, ya sea que los átomos en la superficie del cúmulo sean libres de moverse o estén fijos. El

uso de superceldas nos dará una mejor descripción de los modos normales de vibración de dislocaciones dentro de silicio en bulto.

Las superceldas utilizadas contienen dos parciales de 90° SP con vectores de Burgers opuestos, es decir, un dipolo, separadas por una falla de estibamiento intrínseca. La forma de las celdas es tal que al repetirlas periódicamente se genera un arreglo cuadrupolar de dislocaciones, Figura 2.1. Esta forma es necesaria para evitar la introducción de deformaciones elásticas ficticias que surgen al utilizar celdas dipolares ortogonales [26].

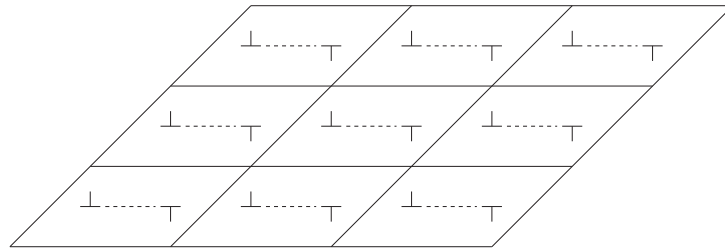


Figura 2.1: Al repetir la supercelda en el espacio se genera un arreglo cuadrupolar de dislocaciones parciales. Si trazamos líneas imaginarias verticales que conecten a las dislocaciones, entonces una dislocación positiva empata con una negativa y esta a su vez con otra positiva, y así sucesivamente.

2.2 Modos normales de vibración

Consideremos un cristal cualquiera compuesto por solo un tipo de átomos. La aproximación armónica supone que la amplitud con la que los átomos o iones oscilan alrededor de sus posiciones de equilibrio \mathbf{R} es pequeña. Si la posición instantánea de un átomo se denota por $\mathbf{r}(\mathbf{R})$ se tiene

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$$

donde $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ es la desviación del átomo respecto a su posición de equilibrio.

En el caso más general la celda unitaria tendrá una base de \mathcal{N} átomos, habiendo N celdas que constituyen el sólido. La energía potencial U del cristal es función de las coordenadas de todos los átomos. En la aproximación armónica la energía potencial del sólido puede desarrollarse como

una serie de Taylor alrededor de las posiciones de equilibrio, despreciando los términos de orden mayor que el cuadrático, dado que las amplitudes de vibración son pequeñas, y en donde el término lineal es cero debido a que las fuerzas actuando sobre los átomos en sus posiciones de equilibrio son cero. La expresión para U [2] es

$$U = U^{eq} + U^{arm} = U^{eq} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\mu\nu} u_{\mu} D_{\mu\nu} u'_{\nu}, \quad (2.1)$$

donde $D_{\mu\nu} = D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, $\mu, \nu = x, y, z$, son los elementos de una matriz de 3×3 , cada elemento correspondiendo a la derivada de la componente μ de la fuerza actuando sobre el átomo en \mathbf{R} respecto al desplazamiento del átomo en \mathbf{R}' a lo largo de la dirección ν . Si ahora hacemos las siguientes identificaciones, $\boldsymbol{\rho}_n$ es la posición de cada celda, \mathbf{R}_p es la posición del átomo p dentro de cualquier celda, $\mathbf{u}(\boldsymbol{\rho}_n + \mathbf{R}_p)$ es el desplazamiento respecto a la posición de equilibrio del p -ésimo átomo en la celda $\boldsymbol{\rho}_n$, y M es la masa de los átomos, podemos escribir (2.1) como

$$U^{arm} = \frac{1}{2} \sum_{n'p'} \sum_{np} \sum_{\mu\nu} u_{\mu}(\boldsymbol{\rho}_n + \mathbf{R}_p) D_{\mu\nu}(\boldsymbol{\rho}_n - \boldsymbol{\rho}'_n + \mathbf{R}_p - \mathbf{R}'_p) u_{\nu}(\boldsymbol{\rho}'_n + \mathbf{R}'_p), \quad (2.2)$$

con

$$D_{\mu\nu}(\boldsymbol{\rho}_n - \boldsymbol{\rho}'_n + \mathbf{R}_p - \mathbf{R}'_p) = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial u_{\mu}(\boldsymbol{\rho}_n + \mathbf{R}_p) \partial u_{\nu}(\boldsymbol{\rho}'_n + \mathbf{R}'_p)} \right|_{u=0}. \quad (2.3)$$

Las ecuaciones de movimiento para el átomo np son

$$M \ddot{u}_{\mu} = - \frac{\partial U}{\partial u_{\mu}} = - \sum_{n'p'} \sum_{\nu} D_{\mu\nu}(\boldsymbol{\rho}_n - \boldsymbol{\rho}'_n + \mathbf{R}_p - \mathbf{R}'_p) u_{\nu}(\boldsymbol{\rho}'_n + \mathbf{R}'_p), \quad (2.4)$$

con $\mu = x, y, z$, dando un total de $3\mathcal{N}N$ ecuaciones a resolver, dado que hay un total de $\mathcal{N}N$ átomos.

Podemos proponer soluciones en forma de ondas planas

$$\mathbf{u}(\boldsymbol{\rho}_n + \mathbf{R}_p, t) = \boldsymbol{\epsilon}^p \exp [i(\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\rho}_n + \mathbf{R}_p) - \omega t)] \quad (2.5)$$

siendo $\boldsymbol{\epsilon}^p$ el vector de polarización, \mathbf{k} el vector de onda y ω la frecuencia. Sustituyendo en (2.4) se obtiene después de algo de álgebra, el siguiente

problema de valores propios para cada \mathbf{k} , tomando en cuenta que la amplitud de vibración de los átomos en una celda es igual a la de los átomos en cualquier otra

$$D(\mathbf{k})\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}) = M\omega_s^2(\mathbf{k})\boldsymbol{\epsilon}_s(\mathbf{k}), \quad (2.6)$$

donde $D(\mathbf{k})$ es conocida como la matriz dinámica. Esta matriz de $3\mathcal{N} \times 3\mathcal{N}$ está compuesta por submatrices $D^{pp'}$ de 3×3 con $p, p' = 1, \dots, \mathcal{N}$, dadas por

$$D^{pp'} = \sum_{n'} D(\boldsymbol{\rho}_n - \boldsymbol{\rho}'_{n'} + \mathbf{R}_p - \mathbf{R}'_{p'}) \exp[-i\mathbf{k} \cdot (\boldsymbol{\rho}_n - \boldsymbol{\rho}'_{n'} + \mathbf{R}_p - \mathbf{R}'_{p'})]. \quad (2.7)$$

El vector $\boldsymbol{\epsilon}_s$ está compuesto por los vectores $\boldsymbol{\epsilon}^p$ con $p = 1, \dots, \mathcal{N}$, y s etiqueta a los diferentes modos normales de vibración. $D(\boldsymbol{\rho}_n - \boldsymbol{\rho}'_{n'} + \mathbf{R}_p - \mathbf{R}'_{p'})$ es la matriz de 3×3 cuyos elementos son $D_{\mu\nu}(\boldsymbol{\rho}_n - \boldsymbol{\rho}'_{n'} + \mathbf{R}_p - \mathbf{R}'_{p'})$. Al resolver el problema de valores propios obtenemos las frecuencias y vectores de polarización correspondientes a cada uno de los $3\mathcal{N}$ modos normales asociados al valor de \mathbf{k} en cuestión [2], siendo los valores propios los cuadrados de las frecuencias multiplicados por la masa y los vectores propios las amplitudes. Para un sólido infinito \mathbf{k} puede tomar cualquier valor. La relación $\omega_s(\mathbf{k})$ que existe entre el vector de onda \mathbf{k} y la frecuencia ω_s se conoce como relación de dispersión, y en general no es una función lineal de \mathbf{k} . Para un sólido finito; sin embargo, se deben especificar las condiciones de frontera que cumplen los átomos del cristal. Una opción es imponer las condiciones de frontera periódicas de Born-von Karman [2] con el resultado que \mathbf{k} sólo puede tomar ciertos valores. Resulta que hay N puntos \mathbf{k} permitidos dentro de la primera zona de Brillouin, que corresponde al número de celdas del cristal. La primera zona de Brillouin contendrá a todos los modos normales de vibración del sólido, sin necesidad de considerar puntos \mathbf{k} fuera de ella [2]. Para cada punto \mathbf{k} dentro de la primera zona de Brillouin se tienen $3\mathcal{N}$ modos normales dando un total de $3\mathcal{N}N$ modos para el sólido. Esto es igual al número total de grados de libertad vibracionales, dado que hay N celdas con \mathcal{N} átomos cada una, los cuales pueden moverse a lo largo de tres direcciones independientes.

2.3 Cantidades termodinámicas

Consideremos el i -ésimo modo normal de un cristal en el que todos los átomos vibran a la frecuencia ω_i de acuerdo a la ecuación (2.5). Cuando se cuantiza este modo se obtienen partículas llamadas fonones cada una con energía $\hbar\omega_i$ [27]. Lo mismo sucede para los demás modos. Los fonones obedecen la distribución de Bose-Einstein y tienen un potencial químico μ igual a cero [28]. En la aproximación armónica la energía total del sólido es [27]

$$E = U^{eq} + \sum_i (n_i + \frac{1}{2}) \hbar\omega_i. \quad (2.8)$$

siendo U^{eq} la energía potencial de equilibrio, n_i es el número de fonones ocupando el i -ésimo modo y $\frac{1}{2}\hbar\omega_i$ es la energía del punto cero asociada a dicho modo; la suma es sobre todos los modos del cristal. En otras palabras, la energía total la podemos ver como la energía potencial de equilibrio más la energía de un gas ideal de fonones, dado que estas partículas no interactúan entre sí en la aproximación armónica.

La función de partición gran canónica, Ξ , para un gas ideal de fonones es [29]

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum'_{n_1, n_2, \dots} e^{-\frac{E}{kT}} = \sum_{N=0}^{\infty} Q_N, \quad (2.9)$$

donde Q_N es la función de partición canónica obtenida al sumar $e^{-\frac{E}{kT}}$ sobre todos los estados posibles con la restricción de que $\sum_i n_i = N$, que se indica con la suma primada. Entonces Ξ se puede expresar como

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{n_1, n_2, \dots} e^{-[U^{eq} + (n_1 + \frac{1}{2})\hbar\omega_1 + (n_2 + \frac{1}{2})\hbar\omega_2 + \dots]/kT} = \\ &= e^{-U^{eq}/kT} \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-(n_1 + \frac{1}{2})\hbar\omega_1/kT} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-(n_2 + \frac{1}{2})\hbar\omega_2/kT} \dots = \\ &= e^{-U^{eq}/kT} \prod_i e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}} \sum_{n_i=0}^{\infty} (e^{-\hbar\omega_i/kT})^{n_i}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

La ecuación anterior queda

$$\Xi = e^{-U^{eq}/kT} \prod_i \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}}. \quad (2.11)$$

El gran potencial está dado por $\Omega = -kT \ln \Xi$ [29]. Sin embargo, como $\mu = 0$, entonces $\Omega = F$ y la energía libre de Helmholtz del sólido está dada por

$$F = U^{eq} + \sum_i \frac{1}{2} \hbar \omega_i + kT \sum_i \ln \{1 - \exp(-\hbar \omega_i / kT)\}. \quad (2.12)$$

Como la entropía del sólido está dada por $S = -(\partial F / \partial T)$ [29], tenemos que

$$S = -k \sum_i \left[\ln(1 - e^{-\frac{\hbar \omega_i}{kT}}) - \frac{\hbar \omega_i}{kT} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}} - 1} \right]. \quad (2.13)$$

y la energía interna (cinética más potencial), E , del cristal estará dada por la relación termodinámica $E = F + TS$.

De las ecuaciones arriba presentadas vemos que las cantidades termodinámicas son en general funciones de la energía potencial de equilibrio y de las frecuencias de los modos normales de vibración. Esto quiere decir que si se relaja el sólido para obtener la energía potencial de equilibrio y si calculamos, diagonalizando la matriz dinámica, las frecuencias fonónicas, podremos encontrar la energía libre, la energía interna y la entropía del sólido como funciones de la temperatura, entre otras cosas, y al dividir por el número de celdas encontraremos los valores de estas cantidades por celda.

2.4 El potencial de Tersoff

Dado que el cálculo de frecuencias vibracionales requiere conocer la energía total del sistema como función de las coordenadas de los átomos, es necesario elegir una forma de modelar la interacciones atómicas. En este trabajo se utilizó el potencial de Tersoff [30] pues es apto para describir materiales covalentes, en particular el silicio.

La forma de la energía potencial U [31], en términos del potencial de Tersoff V_{ij} , como función de las coordenadas atómicas es la siguiente

$$U = \sum_i U_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}, \quad (2.14a)$$

$$V_{ij} = f_C(r_{ij})[a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})], \quad (2.14b)$$

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r), \quad (2.14c)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r), \quad (2.14d)$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left[\frac{\pi}{2}(r - R)/D \right], & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases} \quad (2.14e)$$

donde

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij}^n)^{-1/2n}, \quad (2.15a)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3], \quad (2.15b)$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - c^2/[d^2 + (h - \cos \theta)^2], \quad (2.15c)$$

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-1/2n}, \quad (2.15d)$$

$$\eta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3]. \quad (2.15e)$$

Los índices i, j y k corren sobre los átomos del sistema y r_{ij} es la distancia entre el átomo i y el átomo j . En la ecuación (2.14b) aparecen dos funciones que involucran solo a los átomos i y j , una repulsiva f_R que representa la ortogonalización de las funciones de onda y otra atractiva f_A asociada con la formación de un enlace. Sin embargo los coeficientes a_{ij} y b_{ij} dependen de átomos diferentes a i y j , lo cual da como resultado un potencial de muchos cuerpos. La forma exponencial de f_R y f_A se escoge en forma similar al potencial de Morse. La función de corte f_C es una función suave, es decir, con valor y derivada continua para toda r y se introduce para limitar el alcance del potencial; θ_{ijk} es el ángulo entre los enlaces ij e ik .

Los parámetros del potencial empleados en este trabajo [32] se muestran en la Tabla 2.1. El valor de R y D son tales que se toman en cuenta sólo interacciones entre primeros vecinos. Cabe mencionar que dichos parámetros

se han ajustado entre otras cosas a las frecuencias de vibración experimentales del silicio en puntos de la zona de Brillouin de alta simetría, así como al parámetro de red del silicio y a las energías de estructuras de silicio con coordinación diferente de cuatro. Esto lo hace una buena opción para este trabajo.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$A(\text{eV})$	1.8308×10^3	c	1.0039×10^5
$B(\text{eV})$	4.7118×10^2	d	1.6217×10^1
$\lambda_1(\text{\AA}^{-1})$	2.4799	h	-5.9825×10^{-1}
$\lambda_2(\text{\AA}^{-1})$	1.7322	$\lambda_3(\text{\AA}^{-1})$	0.0
α	0.0	$R(\text{\AA})$	2.85
β	1.1000×10^{-6}	$D(\text{\AA})$	0.15
n	7.8734×10^{-1}		

Tabla 2.1: Parámetros del potencial de Tersoff usados para silicio [32].

Capítulo 3

Entropías de formación y migración de dobleces

3.1 Superceldas y métodos empleados

Se utilizaron celdas de 512 átomos cada una para el cálculo de las entropías de formación y migración de los dobleces. La primera celda que se usó contiene dos parciales de 90° SP rectas, los vectores de Burgers de estas dislocaciones siendo $(1/6)[11\bar{2}]$ y $-(1/6)[11\bar{2}]$. Las líneas de las dislocaciones están a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$ y el sentido de reconstrucción es opuesto para las dos parciales. Entre éstas existe una falla de estibamiento intrínseca. El plano de deslizamiento, plano (111), de esta celda se muestra en la Figura 3.1.

En el plano de deslizamiento la longitud de todas las celdas a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$ es ocho veces el periodo del cristal en esta dirección, es decir, $(8/2)[1\bar{1}0]$; a lo largo de la dirección $[11\bar{2}]$ la longitud de todas las celdas es cuatro veces el periodo cristalino en esta dirección, es decir, $(4/2)[11\bar{2}]$. La forma no ortogonal de las celdas genera, al repetirlas, una configuración cuadrupolar de dislocaciones, como ya se mencionó.

La segunda celda es idéntica a la primera excepto que cada parcial contiene ahora un complejo doble. La distancia entre los complejos a lo largo de las dislocaciones es la magnitud del vector $(4/2)[1\bar{1}0]$. Valladares *et al.* [14] encontraron que esta distancia entre complejos es la mínima para que la interacción entre ellos sea despreciable. Cabe notar que el área de la falla de estibamiento no cambia después de introducir los complejos. La

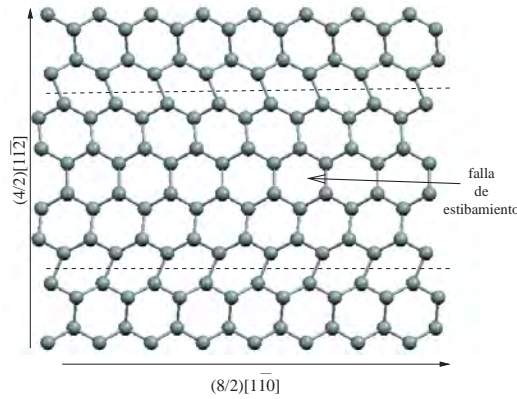


Figura 3.1: Plano de deslizamiento (111) de la primera supercelda utilizada la cual contiene dos parciales de 90° SP rectas indicadas por las líneas punteadas, los vectores de Burgers siendo opuestos. La reconstrucción de las parciales es opuesta. Todos los átomos están enlazados tetraedralmente.

estructura atómica de la celda con complejos se muestra en la Figura 3.2. Específicamente, se muestra el plano de deslizamiento. La tercer celda es idéntica a la segunda excepto que los cuatro complejos se encuentran en una configuración de máxima energía. Cuando un complejo se mueve a lo largo de la dislocación enlaces se rompen y nuevos enlaces tienen que formarse. Si, por ejemplo, un complejo avanza hacia la izquierda un periodo a lo largo de la dislocación, entonces el enlace formado por los átomos 1 y 2 en la Figura 3.2 debe rotar en dirección contraria a las manecillas del reloj hasta tener la misma orientación que el enlace formado por los átomos 3 y 4. La configuración de punto silla es aquella para la cual la energía del complejo alcanza un máximo al moverse un periodo a lo largo de la línea de la dislocación, en este caso hacia la izquierda. El área de la falla de estibamiento no cambia dado que los cuatro complejos se están moviendo simultáneamente en la misma dirección en esta tercer celda. El plano de deslizamiento de esta celda se muestra en la Figura 3.3.

Estas tres celdas fueron utilizadas por Valladares *et al.* [14] en estudios previos. Con estas tres celdas podemos deducir valores de las entropías de formación y migración de complejos de la siguiente forma, recordando que los únicos dobles estables en la reconstrucción SP son los complejos [14].

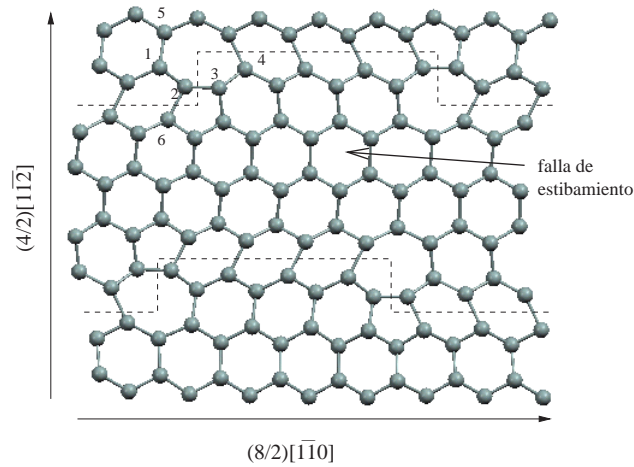


Figura 3.2: Estructura atómica de la segunda celda con dos complejos dobles (vista perpendicularmente al plano de deslizamiento (111)). Las líneas punteadas corresponden a las dislocaciones de 90° SP cada una con dos complejos. Otra vez todos los átomos están tetraedralmente enlazados. Algunos átomos han sido numerados del 1 al 6.

Entropía de formación: Se calculan las entropías de la primera y la segunda celda construyendo y diagonalizando la matrices dinámicas correspondientes para obtener las respectivas frecuencias de los modos normales de vibración, y a partir de éstas se utiliza la expresión para la entropía por celda de un gas ideal de fonones. La diferencia de entropías de estas dos celdas será cuatro veces la entropía de formación de un complejo, es decir, $S_f = (1/4)(S_2 - S_1)$, siendo S_2 la entropía de la celda con complejos y S_1 la entropía de la celda sin complejos. Cabe mencionar que como los complejos de las figuras 1.17 (e) y 1.17 (f) no están relacionados por simetría no esperamos que las entropías de formación de estos dos defectos sean iguales. Por consecuencia S_f es un valor promedio. Las celdas tienen diferentes entropías debido a los cambios en los modos normales de vibración que ocurren al introducir los complejos.

Entropía de migración: De manera análoga, la entropía de migración promedio de un complejo será $S_m = (1/4)(S_3 - S_2)$, siendo S_3 la entropía de la celda en el punto silla y S_2 la entropía de la celda con complejos estables. Esta diferencia de entropías se debe a los cambios en los modos normales de

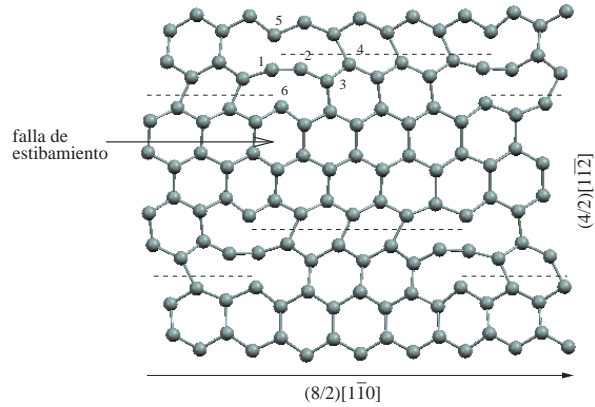


Figura 3.3: Plano de deslizamiento (111) de la tercera celda con cuatro complejos en la configuración de punto silla conforme se mueven simultáneamente hacia la izquierda. El enlace formado por los átomos 1 y 2 se encuentra en la posición intermedia entre sus orientaciones inicial y final (ver texto). Los enlaces entre los átomos 1 y 5, y 2 y 6, están rotos y nuevos enlaces entre los átomos 1 y 6, y 2 y 5, comienzan a formarse. Algo análogo ocurre para los otros tres complejos. Las líneas punteadas indican las líneas de las dislocaciones durante este proceso.

vibración que ocurren cuando los complejos se encuentran en la configuración de punto silla en lugar de estar en sus posiciones de equilibrio.

Energía libre y energía interna de formación y migración: Para estas cantidades ocurre algo similar. La energía libre de formación será un cuarto de la diferencia de la energía libre de la celda con complejos menos la energía libre de la celda sin complejos, es decir, $F_f = (1/4)(F_2 - F_1)$. Las energías libres de las celdas se obtienen utilizando la expresión para la energía libre de un gas ideal de fonones. De igual forma la energía libre de migración estará dada por $F_m = (1/4)(F_3 - F_2)$. Las energías internas de formación y migración estarán dadas por $E_f = F_f + TS_f$ y $E_m = F_m + TS_m$, respectivamente. Estas cuatro cantidades también son de importancia como se verá posteriormente.

Los siguientes puntos son importantes. Otra vez, como los complejos de las figuras 1.17 (e) y 1.17 (f) no están relacionados por simetría, no esperamos que los valores de energías libres e internas de formación y migración

sean degenerados, por lo que F_f , F_m , E_f , y E_m son promedios. También, dado que el área de la falla de estibamiento es la misma en las tres celdas, no hay contribución a S_f , S_m , F_f , F_m , E_f , y E_m debido a cambios en esta área, lo cual es una ventaja. Finalmente, dadas las ecuaciones de la sección 2.3, queda claro que podemos encontrar todas estas cantidades termodinámicas de formación y migración asociadas a los complejos como función de la temperatura.

3.2 Entropías de formación y migración

Como cada una de las tres celdas contiene 512 átomos las matrices dinámicas para los diferentes puntos \mathbf{k} serán de 1536×1536 . Pero dado que el número de puntos \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin es infinito para un sólido periódico también infinito, generado al repetir las superceldas, es imposible realizar una infinidad de diagonalizaciones para obtener todos los modos normales de vibración de las tres celdas. En su lugar lo que hacemos es escoger un conjunto representativo de q^3 puntos \mathbf{k} uniformemente distribuidos en la primera zona de Brillouin para $q = 1, 2, 3 \dots$. Esto se conoce como el esquema de Monkhorst y Pack [33] y se describe brevemente a continuación. Los vectores primitivos de la red recíproca están dados por $\mathbf{b}_1 = (2\pi/v)\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$, $\mathbf{b}_2 = (2\pi/v)\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1$ y $\mathbf{b}_3 = (2\pi/v)\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$, donde v es el volumen de la celda unitaria y los vectores \mathbf{a}_i expanden la red. Si se define la secuencia de números $u_r = (2r - q - 1)/2q$; $r = 1, 2, \dots, q$ donde q es un entero que determina el número de puntos especiales en el conjunto. Definiendo $\mathbf{k}_{prs} = u_p\mathbf{b}_1 + u_r\mathbf{b}_2 + u_s\mathbf{b}_3$ se obtiene un conjunto de q^3 puntos \mathbf{k} en la primera zona de Brillouin. Monkhorst y Pack demuestran que tales puntos generan una expansión de cualquier función periódica en el espacio recíproco con las simetrías propias de la red. En nuestro caso, la función periódica es $\omega(\mathbf{k})$. Entre más grande sea el número de puntos \mathbf{k} mejor será la aproximación.

De esta forma se calcularon las entropías de formación y migración promedio de un complejo para $q = 1, 2$ y 3 , como función de la temperatura. Esto equivale a 1, 8 y 27 puntos \mathbf{k} respectivamente, ó a 1, 4 y 14 puntos k diferentes recordando que $\omega(\mathbf{k}) = \omega(-\mathbf{k})$. En las figuras 3.4 y 3.5 se muestra las entropías de formación y migración como función de la temperatura, respectivamente, en función de q . Las curvas para $q = 3$ son las mismas que para $q = 2$, esto significa que los valores de entropías de formación y migración promedio convergen para $q = 2$. En las figuras 3.6 y 3.7 se muestra las curvas

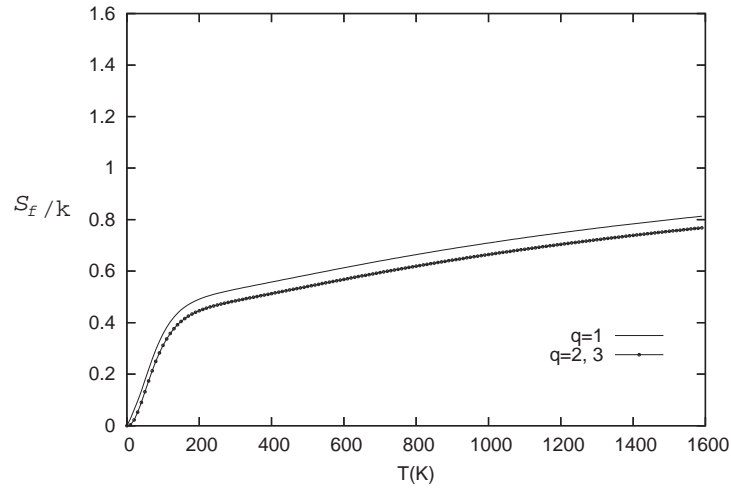


Figura 3.4: Entropía de formación promedio en Boltzmanns (unidades de la constante de Boltzman k), S_f/k , de un complejo como función de la temperatura. Las curvas corresponden a $q = 1, 2$ y 3 (ver texto). Los valores convergen para $q = 2$.

sólo para $q = 2$.

De la Figura 3.6 observamos que la entropía de formación es positiva y crece monótonamente conforme la temperatura se aproxima a la temperatura de fusión. De la Figura 3.7 se observa que la entropía de migración también es positiva, pero primero crece hasta alcanzar un máximo alrededor de 350 K y después disminuye monótonamente.

Cabe mencionar que se tuvo que escribir el programa que calcula las entropías de formación y migración como función de la temperatura a partir de las frecuencias de los modos normales de vibración, así como los programas que calculan las energías libres y energías internas de formación y migración, también como funciones de T (ver abajo). Estos programas se encuentran en los apéndices A, B y C, respectivamente.

A temperaturas mayores que aproximadamente 800 K, temperaturas a las cuales las dislocaciones en silicio son móviles, tanto la entropía de formación como la de migración son positivas. De la Figura 3.6, se observa que a 800 K la entropía de formación de un complejo es aproximadamente 0.62 Boltzmanns, mientras que a 1600 K es 0.77 Boltzmanns. La entropía de migración a 800 K aproximadamente es 1.10 Boltzmanns mientras que a

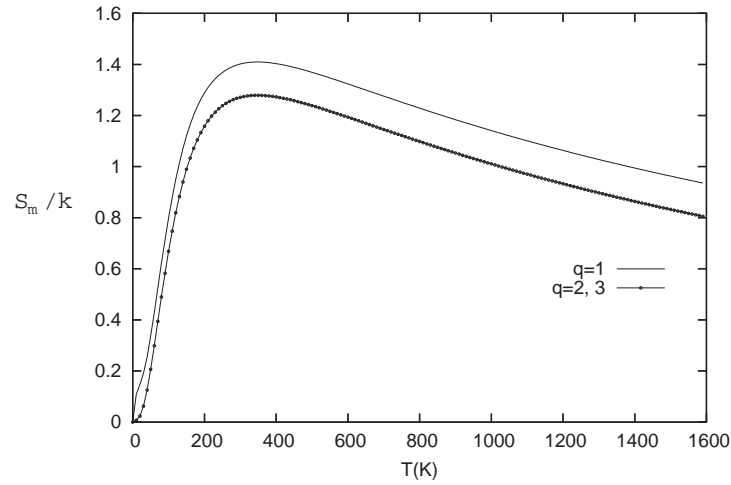


Figura 3.5: Entropía de migración promedio en Boltzmanns (unidades de la constantes de Boltzmann k), S_m/k , de un complejo S_m/k como función de la temperatura. Cada curva corresponde a un valor de q (ver texto). Los valores convergen para $q = 2$.

1600 K es 0.80 Boltzmanns, Figura 3.7.

3.3 Energías libres y energías internas de formación y migración

Como se vió en la sección 3.1 las energías libres promedio de formación y migración están dadas por $F_f = (1/4)(F_2 - F_1)$ y $F_m = (1/4)(F_3 - F_2)$, respectivamente. La energía libre de un sólido está dada por la ecuación 2.12, donde el primer término es la energía potencial de equilibrio, el segundo es la energía del punto cero y el tercero tiene que ver con fonones ocupando los diferentes modos normales de vibración. De la misma forma, la energía libre de formación de un complejo tiene un primer término que es la energía de formación a 0 K, un segundo término asociado con la energía del punto cero y un tercer término asociado con fonones ocupando los modos normales de vibración. Lo mismo ocurre en el caso de la energía libre de migración.

Valladares *et al.* [14, 15] encontraron con base en cálculos de primeros principios que el valor de la energía de formación a 0 K de un complejo es

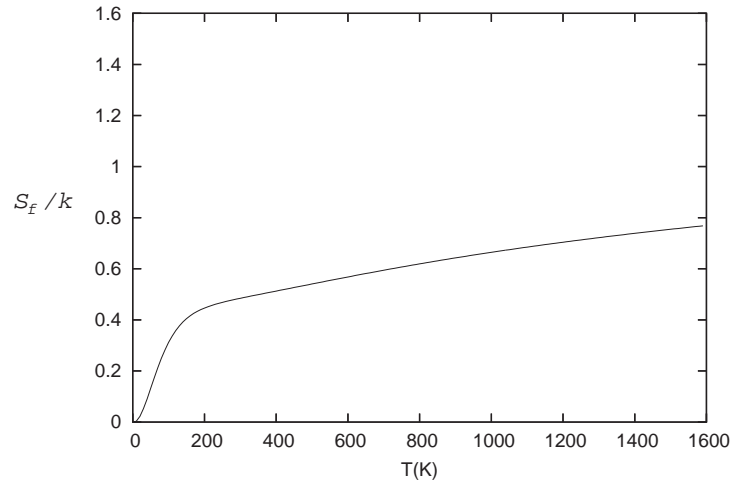


Figura 3.6: Entropía de formación promedio S_f/k de un complejo como función de la temperatura.

0.16 ± 0.03 eV. Consideramos este valor como el más confiable de los existentes, como ya se mencionó. Los otros dos términos se calcularon utilizando las frecuencias encontradas utilizando el potencial de Tersoff. En la Figura 3.8 se muestra la convergencia de valores de energía libre de formación como función de q . Como en el caso de las entropías hay convergencia para $q = 2$, que es el caso que se muestra en la Figura 3.9.

Para el caso de la energía libre de migración, los cálculos de primeros principios de Valladares *et al.* [14] dan un valor de 1.09 ± 0.03 eV para un complejo a 0 K, valor que consideramos el más confiable para la energía de migración. Como antes los otros dos términos fueron calculados con las frecuencias encontradas con Tersoff. La Figura 3.10 muestra la energía libre de migración como función de q . Los valores convergen para $q = 2$ que es el caso que se muestra en la Figura 3.11.

Nótese que la curva en la Figura 3.9 es decreciente, esto es, la pendiente es negativa. Como $S_f = -(\frac{\partial F_f}{\partial T})$, la entropía de formación debe ser positiva, lo cual se aprecia en la Figura 3.6. Por otro lado debe observarse que la curva en la Figura 3.9 no comienza en 0.16 eV para $T = 0$ K, sino en 0.171 eV. Esto se debe a los cambios en la energía del punto cero al introducir los complejos en la celda.

En el caso de la energía libre de migración, se debe notar que la curva en la

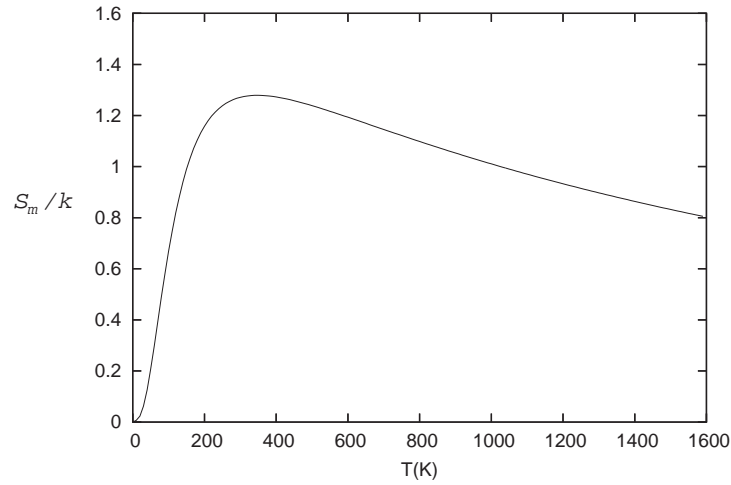


Figura 3.7: Entropía de migración promedio S_m/k de un complejo como función de la temperatura.

Figura 3.11 es decreciente y a $T = 350$ K, aproximadamente, existe un punto de inflexión donde la curva pasa de ser cóncava hacia abajo a ser cóncava hacia arriba. De forma análoga al caso anterior se tiene que $S_m = -(\frac{\partial F_m}{\partial T})$. Como F_m es decreciente S_m es positiva, como se aprecia en la Figura 3.7. El comportamiento primero creciente y luego decreciente de la entropía de migración es consistente con la concavidad de la energía libre de migración. El punto de inflexión en la Figura 3.11 se traduce en un máximo en la Figura 3.7. Debido a los cambios en la energía del punto cero al estar los complejos en la configuración de punto silla la curva no comienza en 1.09 eV a $T = 0$ K sino en 1.043 eV.

A 800 K la energía libre de formación tiene un valor aproximado de 0.139 eV y decrece monótonamente hasta un valor de 0.091 eV a 1600 K, cerca del punto de fusión (Figura 3.9). La energía libre de migración tiene un valor aproximado de 0.970 eV a 800 K y de 0.906 eV a 1600 K, Figura 3.11.

Para completar nuestro conjunto de cantidades termodinámicas debemos conocer la forma en que varía la energía de formación E_f y la energía de migración E_m de un complejo con respecto a T . En la Figura 3.12 se muestra la energía interna de formación E_f como función de la temperatura T y de q . A diferencia de las cantidades previas, los valores convergen para $q = 1$.

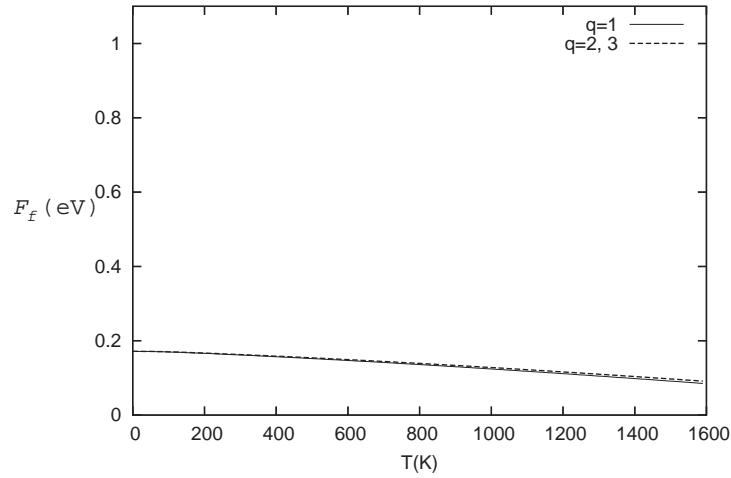


Figura 3.8: Energía libre de formación promedio F_f de un complejo como función de la temperatura y en función de q (ver texto). Los valores han convergido para $q = 2$.

La curva crece conforme T aumenta. Otra vez notamos que la energía de formación a 0 K no empieza en 0.16 eV sino en 0.171 eV por los cambios en la energía del punto cero. La energía de formación cambia en 0.025 eV desde 0 K hasta 1600 K.

Como último cálculo se obtuvo la energía interna de migración E_m de un complejo como función de la temperatura para $q = 1, 2$ y 3 , ver Figura 3.13. De nuevo los valores convergen para $q = 1$. Es interesante ver como diferencias de energía interna convergen más rápido con el número de puntos \mathbf{k} que diferencias de entropía y diferencias de energía libre, aún cuando todas las cantidades dependen de las frecuencias de los modos normales de vibración. La curva en la Figura 3.13 no comienza en 1.09 eV a 0 K sino en 1.043 eV aproximadamente debido a como cambia la energía del punto cero cuando los complejos están en la configuración de punto silla en comparación a cuando están estables. La energía de migración primero crece hasta alcanzar un máximo en 350 K y después decrece conforme T aumenta. Sin embargo, la variación sobre el rango de temperatura 0-1600 K es de aproximadamente 0.04 eV, lo cual es despreciable.

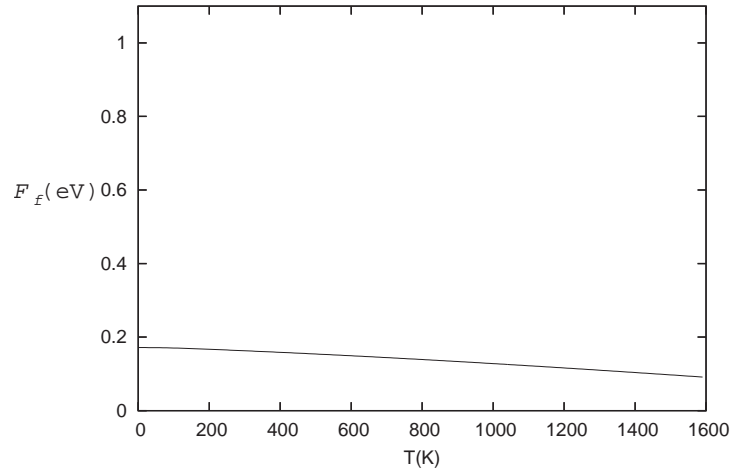


Figura 3.9: Energía libre de formación promedio F_f de un complejo como función de la temperatura. Valores ya convergidos

3.4 Comparación con resultados experimentales y computacionales

Empecemos por los trabajos computacionales. En la Tabla 3.1 se muestran las entropías de formación y migración obtenidas por Marklund [25], el único trabajo computacional sobre entropías. Este autor obtiene valores para estas cantidades solo para un conjunto discreto de temperaturas. Nuestros valores para estas temperaturas también se muestran por comparación.

Respecto a la entropía de formación para este conjunto de temperaturas nuestros valores son cercanos a los encontrados por Marklund.

En lo que se refiere a la entropía de migración sin embargo nuestros valores difieren considerablemente de los de Marklund. También, mientras que nuestra entropía de migración disminuye con la temperatura (para este conjunto discreto de temperaturas), Marklund encuentra que aumenta conforme T lo hace.

Nuestras simulaciones difieren de las de Marklund en dos cuestiones principalmente. Al usar superceldas periódicas en lugar de cúmulos evitamos tener que lidiar con superficies artificiales que se mantienen rígidas. Esta rigidez definitivamente afecta a los modos normales de vibración y por consecuencia a las entropías. También, el potencial de Keating [34] utilizado por

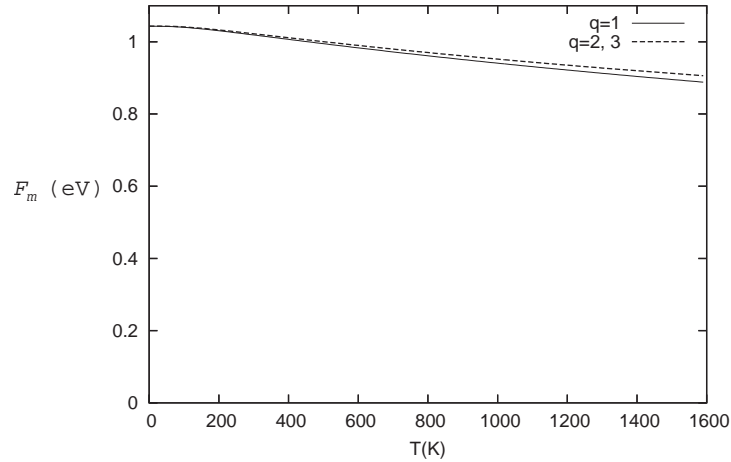


Figura 3.10: Energía libre de migración promedio F_m de un complejo como función de la temperatura y en función de q . Otra vez los valores convergen para $q = 2$.

Marklund está diseñado solo para estructuras con coordinación cuatro. Como sabemos, para un complejo en la configuración de punto silla hay átomos con coordinación diferente, de tal forma que no se puede utilizar el potencial de Keating en este caso y por lo tanto las entropías de migración de Marklund no son confiables. El potencial de Tersoff [30] por otro lado describe bien a materiales covalentes con coordinación diferente de cuatro, por lo que nuestras entropías de migración si son confiables. Por estas razones pensamos que nuestros resultados son más confiables que los de Marklund.

Desgraciadamente, no existen resultados computacionales de energías libres y energías internas de formación y migración como función de la temperatura para poder comparar.

Respecto a resultados experimentales se tiene lo siguiente. Primero, haciendo referencia a la sección 1.8 hay que mencionar que aparte del trabajo de Kolar [7], en donde se obtienen valores para las energías libres de formación y migración, en todos los demás trabajos experimentales se desprecian las entropías de formación y migración con la consecuencia de que no hay diferencia entre energías libres y energías internas. De hecho, estos trabajos sólo hablan acerca de energías internas de formación y migración. Sin embargo, en todos estos trabajos se utiliza la teoría de Hirth y Lothe para interpretar sus

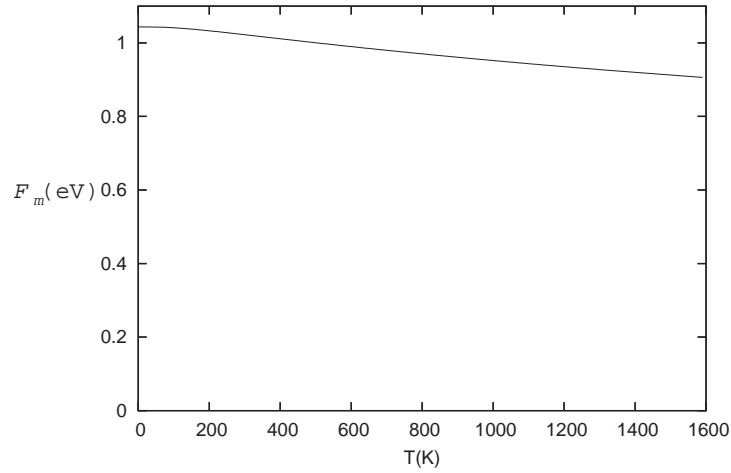


Figura 3.11: Energía libre de migración promedio F_m de un complejo como función de la temperatura. Valores ya convergidos.

resultados, de manera que es inaceptable el que se desprecien las entropías. Cada vez que se miden velocidades de dobleces obtendremos no energías de migración sino energías libres de migración. De igual forma, al medir concentraciones de dobleces obtendremos energías libres de formación, no energías internas de formación. En la sección 1.8 hemos tomado esto en cuenta para discernir cuando se obtienen valores de energías libres y cuando valores de energías internas. Con esto, empecemos con la comparación

Encontramos sólo un trabajo sobre energía libre de formación, a saber, el artículo de Kolar *et al.* [7], en donde reportan un valor de 0.73 ± 0.15 eV a $T = 693$ K. A esta temperatura nuestro valor es 0.14 eV, así que la discrepancia es considerable.

En la Tabla 3.2 se encuentran los valores experimentales para la energía libre de migración junto con nuestros valores a las temperaturas correspondientes. Vemos que con excepción del primer valor experimental los demás valores experimentales concuerdan entre sí y vemos que hay buen acuerdo entre nuestros valores y los experimentales.

En las tablas 3.3 y 3.4 se muestran los valores experimentales para las energías internas de formación y migración, respectivamente, junto con los resultados de este trabajo. Para las energías internas de formación vemos que nuestros valores son aproximadamente la mitad de los valores experimentales,

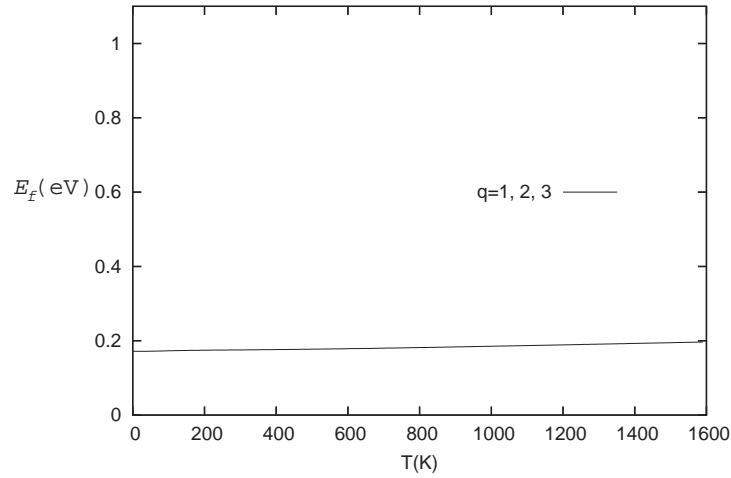


Figura 3.12: Energía de formación promedio E_f de un complejo como función de la temperatura. Nótese que los valores convergen para $q = 1$.

los cuales concuerdan entre sí, así que la discrepancia es importante. Para las energías de migración hay discrepancias entre los valores experimentales de tal forma que una comparación con nuestros resultados es difícil.

No hay valores experimentales de entropías de formación y migración con los cuales comparar.

Queda claro que existen ciertas discrepancias entre los diferentes valores experimentales, sobre todo en lo que se refiere a las energías de migración, de tal forma que se necesitan más experimentos más precisos para eliminar dichas discrepancias.

Nuestros valores de energías libres de migración concuerdan bien con el experimento, pero no es así en lo que se refiere a nuestra energía libre y energía interna de formación. Posibles causas son el no tomar en cuenta efectos anarmónicos en nuestros cálculos o el hecho de que en la realidad de dislocaciones parciales de 90° en silicio tendrán probablemente como estructura atómica tanto la SP como la DP, de manera que faltan hacer cálculos de todas estas cantidades termodinámicas para los diferentes tipos dobles que puedan aparecer en la reconstrucción DP. Los valores experimentales probablemente son un promedio de valores SP y DP.

Se calcularon, utilizando el potencial de Tersoff y la aproximación armónica,

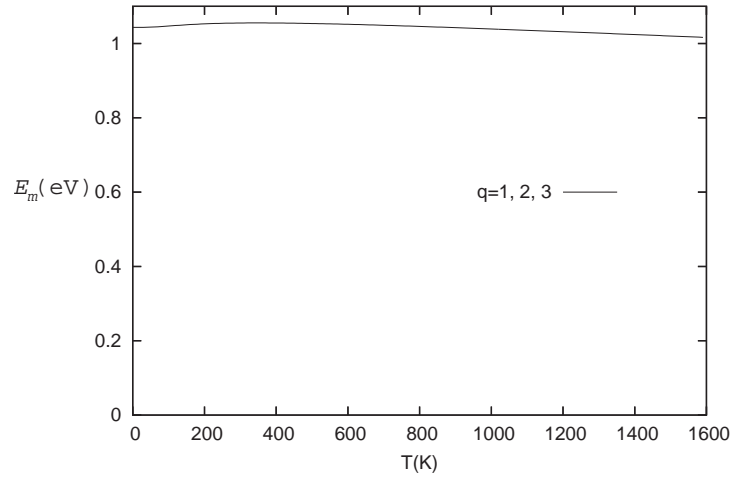


Figura 3.13: Energía de migración promedio E_m de un complejo como función de la temperatura. Nuevamente los valores convergen para $q = 1$.

las entropías de formación y migración de complejos en la parcial de 90° SP en silicio, así como las energías libres y energías internas de formación y migración de estos defectos, todas estas como función de la temperatura. La entropía de formación es positiva y crece conforme T aumenta. La entropía de migración también es positiva y crece hasta alcanzar un máximo después del cual decrece conforme T aumenta. Encontramos que tanto la energía libre de formación como la de migración decrecen con la temperatura. Para la energía interna de formación encontramos que crece ligeramente conforme T aumenta y para la energía interna de migración encontramos que permanece prácticamente constante.

Nuestros valores de entropías son más confiables que los de Marklund [25] ya que no tenemos superficies artificiales rígidas y ya que el potencial de Tersoff puede describir estructuras con coordinación diferente de cuatro, lo cual no se puede hacer con el potencial de Keating.

Temperatura T (K)	Entropía de formación S_f/k		Entropía de migración S_m/k	
	Marklund	Este trabajo	Marklund	Este trabajo
400	0.50	0.51	4.8	1.27
500	0.51	0.54	4.9	1.24
600	0.52	0.57	5.0	1.19
700	0.53	0.59	5.0	1.14
800	0.53	0.62	5.0	1.10
900	0.53	0.64	5.0	1.05
1000	0.53	0.66	5.0	1.01

Tabla 3.1: Entropías de formación S_f/k y migración S_m/k en Boltzmanns para un complejo en la dislocación parcial de 90° SP en silicio.

Autor	Temperatura T (K)	Energía libre de migración F_m (eV)	
		Referencia	Este trabajo
Farber <i>et al.</i> [18]	873	1.58	0.96
Farber <i>et al.</i> [19]	873	1.2 ± 0.1	0.96
Gottschalk <i>et al.</i> [6]	393	$F_m \lesssim 1.2$	1.01
Hirsch <i>et al.</i> [17]	693	$F_m \lesssim 1.2$	0.98
Kolar <i>et al.</i> [7]	403	1.24 ± 0.07	1.01

Tabla 3.2: Energía libre de migración F_m de un complejo reportada en trabajos experimentales junto con los valores encontrados en este trabajo.

Autor	Temperatura T (K)	Energía de formación E_f (eV)	
		Referencia	Este trabajo
Gadaud <i>et al.</i> [20]	1135-1229	0.45	0.18
Gottschalk <i>et al.</i> [21]	643-723	0.4	0.18

Tabla 3.3: Valores experimentales de la energía de formación de un complejo junto con los valores de este trabajo.

Autor	Temperatura T (K)	Energía de migración E_m (eV)	
		Referencia	Este trabajo
Gadaud <i>et al.</i> [20]	1169-1257	1.5	1.03
Gottschalk <i>et al.</i> [6]	373-413	1.0 ± 0.2	1.05
Gottschalk <i>et al.</i> [21]	543-643	1.8 ± 0.2	1.05
Farber <i>et al.</i> [19]	593-693	1.5 ± 0.2	1.05

Tabla 3.4: Valores experimentales de la energía de migración de un complejo junto con los valores de este trabajo.

Capítulo 4

Conclusiones

Los valores experimentales de energía de migración no concuerdan entre sí, lo cual hace difícil una comparación con nuestros valores computacionales. Nuestros valores computacionales de energías libres de migración concuerdan bien con el experimento. Sin embargo, este no es el caso para nuestras energías libres y energías internas de formación. Más valores experimentales de estas dos cantidades son necesarias para tener confianza en ellos. Suponiendo que no hay problema con dichos valores experimentales, las discrepancias con nuestros valores pueden deberse a lo siguiente. En nuestros cálculos utilizamos la aproximación armónica. Sin embargo, puede ser que las contribuciones anarmónicas sean de importancia y al incluirlas puede ser que dichas discrepancias desaparezcan. Otra posible causa es que sólo calculamos las diversas cantidades termodinámicas para dobleces en la reconstrucción SP. La estructura real de dislocaciones parciales de 90° en silicio probablemente es una combinación de SP y DP, así que faltan cálculos de entropías, energías libres y energías internas de formación y migración en la estructura DP. Los valores experimentales probablemente son de algún tipo de promedio de SP y DP.

Apéndice A

```
PROGRAM ENTROPIA
*           DE FORMACION Y/O MIGRACION
*****
*           CON ESTE PROGRAMA SE LEEN LAS FRECUENCIAS   *
*           DE VIBRACION DE LA CELDA EN CUESTION Y SE   *
*           UTILIZA PARA HALLAR EL VALOR DE LA         *
*           ENTROPIA DE LA CELDA [S/k]                *
*****
* NA= NUMERO DE ATOMOS, KK=CTE DE BOLZTMAN  J/K  *
* K(3)=VECTOR K,      T= TEMPERATURA  K  *
* NK=PUNTOS k        HBAR= H BARRA J*s  *
* W(3*NA)=FRECUENCIAS, NT=TEMPERATURAS  *
*           TF=T DE FUNDICION DEL SI*
* HBAR= HBAR'*10**15  *
*****

IMPLICIT REAL*8 (A-H,K,O-Z)
REAL*8 K(3)
REAL*8 KK, T
PARAMETER(NA=512,NT=160, Q=3,TF=1600)
PARAMETER(HBAR=1.0546E-19, KK=1.3807E-23)
PARAMETER(NFRE=3*NA*Q*Q*Q, EV=6.242E18)
INTEGER NK, M, I, J, L
REAL*8 W(NFRE), S(NFRE), SUM, TF, CONST
CHARACTER*20 nf1,nf2
PRINT*, 'este programa calcula la entropia de la celda'
PRINT*, 'para q=', Q
PRINT*, 'De el archivo de entrada (*_fre):'
```

```

READ*,nf1
PRINT*,' '
PRINT*,'De el nombre del archivo de salida S/T (*_s):'
READ*,nf2
OPEN (30,file=nf1,status='old')
OPEN (31,file='q2_entro.dat')
OPEN (32,FILE=nf2, STATUS='NEW')
*****EN ESTA PARTE SE LEEN LAS FRECUENCIAS*****
J=0
IF(MOD(Q,2).EQ.1) THEN
  NK=IDINT(Q**3/2.DO)+1
  DO 1 M = 1, NK
    READ (30,*) K(1),K(2),K(3)
    J=J+1
    DO 2 I=1, 3*NA
      READ (30,*) W((J-1)*3*NA+I)
      IF((K(1).NE.0).OR.(K(2).NE.0).OR.(K(3).NE.0)) THEN
        W(3*NA*NK+(J-1)*3*NA+I)=W((J-1)*3*NA+I)
      ENDIF
2      CONTINUE
1      CONTINUE
  ELSE
    NK=IDINT(Q**3/2.DO)
    DO 3 M = 1, NK
      READ (30,*) K(1),K(2),K(3)
      J=J+1
      DO 4 I=1, 3*NA
        READ (30,*) W((J-1)*3*NA+I)
        W(3*NA*NK+(J-1)*3*NA+I)=W((J-1)*3*NA+I)
4      CONTINUE
3      CONTINUE
  ENDIF
*****AQUI SE CALCULA LA ENTROPIA DE LA CELDA*****
DT=TF/DREAL(NT)
CONST=HBAR/KK
T=0.DO
DO 5 J=0, NT
  T=DT*DREAL(J)

```



```
        IF (T.EQ.0) THEN
          DO 6 I= 1, NFRE
            S(I)=0.DO
6          CONTINUE
            SUM=0.DO
            DO 7 I=1, NFRE
              SUM=SUM+S(I)
7          CONTINUE
        ELSE
          DO 8 I= 1, NFRE
            IF(W(I).EQ.0) THEN
              S(I)=0.DO
            ELSE
              S(I)=- (LOG(1.DO-EXP(-(CONST/T)*W(I)))
* -((CONST/T)*W(I))*(1.DO/(EXP((CONST/T)*W(I))-1.DO)))/Q**3
            ENDIF
8          CONTINUE
            SUM=0.DO
            DO 9 I=1, NFRE
              SUM=SUM+S(I)
9          CONTINUE
            ENDIF
            WRITE(32,*) T, SUM
5          CONTINUE
            DO 10 I=1, NFRE
              WRITE(31,*) S(I)
10         CONTINUE
          END
```

Apéndice B

```
PROGRAM ENERGIA
*          LIBRE
*****
*          CON ESTE PROGRAMA SE LEEN LAS FRECUENCIAS      *
*          DE VIBRACION DE LA CELDA EN CUESTION Y SE     *
*          UTILIZA PARA HALLAR EL VALOR DE LA            *
*          ENERGIA LIBRE DE LA CELDA                     *
*****
*  NA=  NUMERO DE ATOMOS, KK=CTE DE BOLZTMAN   J/K  *
*  K(3)=VECTOR K,          T= TEMPERATURA   K      *
*  NK=PUNTOS k            HBAR= H BARRA J*s      *
*  W(3*NA)=FRECUENCIAS, NT=TEMPERATURAS        *
*  UEQUI=ENERGIA POTENCIAL DE EQUILIBRIO eV      *
*  TF=TEMPERATURA DE FUSION DEL SI              *
*****

IMPLICIT REAL*8 (A-H,K,O-Z)
REAL*8 K(3)
REAL*8 KK, TF, T, ENERGY
PARAMETER(NA=512,NT=160,Q=1,TF=1600)
PARAMETER(HBAR=1.0546E-19, KK=1.3807E-23)
PARAMETER(NFRE=3*NA*Q*Q*Q, EV=6.242E18)
*  PARAMETER(UEQUI=-2330.74939)
INTEGER NK, M, I, J, L
REAL*8 W(NFRE), F(NFRE), SUMA, CONST
CHARACTER*20 nf1,nf2
PRINT*, 'este programa calcula la energia libre'
PRINT*, 'para q=',Q
```

```

PRINT*, 'De el nombre del archivo de frecuencias (*_fre):'
READ*, nf1
PRINT*, ' '
PRINT*, 'De el nombre del archivo de salida F/T (*_f):'
READ*, nf2
OPEN (40, file=nf1, status='old')
OPEN (41, file='q1_salida.dat')
OPEN (42, FILE=nf2, STATUS='NEW')
*****EN ESTA PARTE SE LEEN LAS FRECUENCIAS*****
J=0
IF(MOD(Q,2).EQ.1) THEN
  NK=IDINT(Q**3/2.DO)+1
  DO 1 M = 1, NK
    READ (40,*) K(1),K(2),K(3)
    J=J+1
    DO 2 I=1, 3*NA
      READ (40,*) W((J-1)*3*NA+I)
      IF((K(1).NE.0).OR.(K(2).NE.0).OR.(K(3).NE.0)) THEN
        W(3*NA*NK+(J-1)*3*NA+I)=W((J-1)*3*NA+I)
      ENDIF
2      CONTINUE
1      CONTINUE
    ELSE
      NK=IDINT(Q**3/2.DO)
      DO 3 M = 1, NK
        READ (40,*) K(1),K(2),K(3)
        J=J+1
        DO 4 I=1, 3*NA
          READ (40,*) W((J-1)*3*NA+I)
          W(3*NA*NK+(J-1)*3*NA+I)=W((J-1)*3*NA+I)
4          CONTINUE
3          CONTINUE
        ENDIF
*****
*****AQUI SE CALCULA LA ENERGIA LIBRE DE LA CELDA*****
DT=TF/DREAL(NT)
CONST=HBAR/KK
T=0.DO

```

```

DO 5 J=0, NT
  T=DT*DREAL(J)
  IF (T.EQ.0) THEN
    DO 6 I= 1, NFRE
      F(I)=(EV*(1.DO/2.DO)*HBAR*W(I))/Q**3
6     CONTINUE
      SUMA=0.DO
      DO 7 I=1, NFRE
        SUMA=SUMA+F(I)
7     CONTINUE
*     SUMA=SUMA+UEQUI
      ELSE
        DO 8 I= 1, NFRE
          IF(W(I).EQ.0) THEN
            F(I)=0.DO
          ELSE
            F(I)=(EV*((1.DO/2.DO)*HBAR*W(I)
*            +KK*T*LOG(1.DO-EXP(-(CONST/T)*W(I)))))/Q**3
          ENDIF
8     CONTINUE
          SUMA=0.DO
          DO 9 I=1, NFRE
            SUMA=SUMA+F(I)
9     CONTINUE
*     SUMA=SUMA+UEQUI
          ENDIF
          WRITE(42,*) T, SUMA
5     CONTINUE
          DO 10 I=1, NFRE
            WRITE(41,*) F(I)
10    CONTINUE
          END

```

Apéndice C

```
Program DIFE
* este programa calcula la diferencia en energias libres
* (energia libre de formacion de un dobles) como funcion
* de la temperatura
*
*****
Implicit Real*8(A-H,O-Z)
Real*8 FFor1(2), FFor2(2)
PARAMETER(NA=512,Q=3)
PARAMETER(NFRE=3*NA*Q*Q*Q)
PARAMETER(NT=160)
      PARAMETER(UFOR=0.16D0)
Real*8 DF(NT)
Character*20 file1, file2, file3
Integer I, J, K
Print*, ' '
Print*, 'este programa calcula la energia libre de un'
Print*, 'dobles como funcion de la temperatura'
Print*, 'de el archivo de F/T con dobles (*_f)'
Read*, file1
Print*, 'de el archivo de F/T sin dobles (*_f)'
Read*, file2
Print*, 'de el archivo de salida para DF(*df_for)'
Read*, file3
Open(31, file=file1, status='old')
Open(32, file=file2, status='old')
Open(33, file=file3, status='new')
Do 1 I=1, NT
```

```
Read(31,*) FFor1(1), FFor1(2)
Read(32,*) FFor2(1), FFor2(2)
DF(I)=UFOR+(FFor1(2)-FFor2(2))/4.D0
Write(33,*) FFor1(1), DF(I)
*          print*, FFor1(1), FFor1(2), FFor2(2),DF(I)
1 Continue
End
```

Bibliografía

- [1] W. T. Read, *Dislocations in Crystals*, McGraw-Hill, New York, 1953.
- [2] N. W. Ashcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [3] M. A. Omar, *Elementary Solid State: Principles and Applications*, 1a. Ed., Addison-Wesley, USA, 1975.
- [4] J. P. Hirth y J. Lothe, *Theory of Dislocations*, 2da. Ed., Krieger Publishing Company, Malabar, 1992.
- [5] P. G. Shewmon, *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, New York, 1963.
- [6] H. Gottschalk, H. Alexander y V. Dietz, *Microscopy of Semiconducting Materials*, Proceedings of the Inst. of Phys. Conf. Ser., IOP, No. 87, 1987, pp. 339-47, Bristol, U. K.
- [7] H. R. Kolar, J. C. H. Spence y H. Alexander, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 4031 (1996).
- [8] K. Wessel y H. Alexander, *Philos. Mag. A*, **35**, 1523 (1977).
- [9] I. L. F. Ray y D. J. H. Cockayne, *Proc. R. Soc. London A*, **325**, 534 (1971).
- [10] P. B. Hirsch, *Mat. Sci. Technol.*, **1**, 666 (1985).
- [11] J. Bennetto, R. W. Nunes y D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 245 (1997).
- [12] A. Valladares, A. K. Petford-Long y A. P. Sutton, *Philos. Mag. Lett.*, **79**, 9 (1999).

- [13] V. V. Bulatov, S. Yip, y A. S. Argon, *Philos. Mag. A*, **72**, 453 (1995).
- [14] A. Valladares, J. A. White y A. P. Sutton, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4903 (1998).
- [15] A. Valladares y y A. P. Sutton, enviado a *Progress in Mat. Sci.*, (2005).
- [16] H. Alexander, C. Kisielowski-Kemmerich, y A. T. Swalski, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **104**, 183 (1987).
- [17] P. B. Hirsch, A. Ourmazd y P. Pirouz, *Microscopy of Semiconducting Materials*, Proceedings of the Inst. of Phys. Conf. Ser., IOP, No. 60, 1981, pp. 29-34, Bristol, U. K.
- [18] B. Ya. Farber, Yu. Iunin y V. I. Nikitenko, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **97**, 469 (1986).
- [19] B. Ya. Farber, Yu. Iunin, V. I. Nikitenko, V. I Orlov, H. Alexander, H. Gottschalk y P. Specht, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **138**, 557 (1993).
- [20] P. Gadaud y J. Woirgard, *Revue Phys. Appl.*, **23**, 919 (1988).
- [21] H. Gottschalk, N. Hiller, S. Sauerland, P. Specht y H. Alexander, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **138**, 547 (1993).
- [22] S. Öberg, P. K. Sitch, R. Jones y M. I. Heggie, *Phys. Rev. B*, **51**, 13138 (1995).
- [23] L. B. Hansen, K. Stokbro, B. I. Lundqvist y K. W. Jacobsen, *Materials Science and Engineering B*, **37**, 185 (1996).
- [24] R. W. Nunes, J. Bennetto y D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **57**, 10388 (1998).
- [25] S. Marklund, *Solid State Communications*, **54**, 555 (1985).
- [26] J. R. K Bigger, D. A. McInnes, A. P. Sutton, M. C. Payne, I. Stich, R. D. King-Smith, D. M. Bird y L. J. Clarke, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2224 (1992).
- [27] A. J. Dekker, *Solid State Physics*, Ed. Prentice Hall, USA, 1957.

- [28] J. P. McKelvey, *Física del estado sólido y de semiconductores*, Ed. Limusa, Méx. D.F., 1996.
- [29] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Ed. Harper & Row, New York, 1976.
- [30] J. Tersoff, Phys. Rev. B, **37**, 6991 (1988).
- [31] J. Tersoff, Phys. Rev. B, **38**, 9902 (1988).
- [32] J. Tersoff, Phys. Rev. B, **39**, 5566 (1989).
- [33] H. J. Monkhorst y J. D. Pack, Phys. Rev. B, **13**, 5188 (1976).
- [34] P. N. Keating, Phys. Rev., **145**, 637 (1966).