

# Estudio comparativo de las propiedades estructurales y electrónicas de las superficies Si(100) (2×1)-Sb y Si(100) (2×1)-As

M.E. González-Méndez<sup>1,2</sup>, L. Morales de la Garza<sup>3</sup> y Noboru Takeuchi<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada,  
Apartado postal 2681, 22800 Ensenada, Baja California, Mexico

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidad de Sonora,  
Hermosillo, Sonora, Mexico.

<sup>3</sup>Centro de Ciencias de la Materia Condensada, UNAM,  
Apartado postal 2681, 22800 Ensenada, Baja California, Mexico.

Recibido el 26 de noviembre de 1997; aceptado el 21 de abril de 1998

Se estudian las propiedades estructurales y electrónicas de la superficie (100) de Si recubierta con una monocapa de Sb o de As usando cálculos de primeros principios. A pesar de la similitud en los dos casos, experimentalmente se han reportado ciertas diferencias. Dependiendo de las condiciones en que se realice el depósito, una monocapa de Sb sobre la superficie limpia de Si (100) induce dos fases diferentes: una de periodicidad (2×1) formada por dímeros de Sb y otra desordenada. En el caso de As, sólo se obtiene la fase ordenada (2×1). Además, imágenes de microscopía por tunelaje de electrones muestran que en la superficie de Si(100) (2×1)-Sb las filas de dímeros son interrumpidas frecuentemente por cambios de fase en los dominios. En la superficie de Si(100) (2×1)-As raramente se presenta esta clase de defectos. El propósito de este trabajo es buscar una explicación a las diferencias observadas en ambos casos. Se realizó un estudio de la estructura atómica y electrónica de las superficies Si(100) (2×1)-Sb y Si(100) (2×1)-As utilizando el método del funcional de densidad local. En ambos casos se obtuvo una estructura de dímeros simétricos. Las distancias de enlace en el dímero Sb-Sb  $\sim 2.95$  Å y As-As  $\sim 2.52$  Å concuerdan excelentemente con datos experimentales. Un análisis cuidadoso de la densidad de carga electrónica muestra que el enlace de Sb-Sb es mucho más débil que el de As-As, lo que permite explicar las diferencias experimentales reportadas entre las superficies de Si(100) recubiertas con Sb o As.

*Descriptores:* Propiedades estructurales; propiedades electrónicas

We have studied the structural and electronic properties of the Si(100) surface covered by a monolayer of Sb (As) using first principles calculations. In spite of the similarities between both cases, some experimental differences have been reported. Depending on the conditions of the deposit, two different phases are induced by a monolayer of Sb on the clean Si(100) surface: a (2×1) structure consisting of Sb dimers and a disordered phase. In the case of As, only the ordered (2×1) surface is obtained. Also, scanning tunneling microscopy images show that in the Si(100) (2×1)-Sb surface the dimer rows are frequently broken by antiphase domain boundaries. In the Si(100) (2×1)-As surface this kind of defects is rarely observed. The purpose of this work is to find an explanation for the observed differences between the two cases. We have determined the atomic and electronic structures of the Si(100)(2×1)-Sb and Si(100)(2×1)-As surfaces using local density functional theory. Symmetric dimer structures have been obtained for both surfaces. The calculated Sb-Sb and As-As bond lengths of 2.95 and 2.52 Å are in excellent agreement with experimental results. A detailed study of the electronic charge density shows that the Sb-Sb bond is weaker than the As-As bond, which explains the experimental differences that have been reported for the Si(100) covered with Sb or As.

*Keywords:* Structural properties; electronic properties

PACS: numbers: 68.35.Bs; 73.20.At

## 1. Introducción

Los avances tecnológicos y científicos de las últimas décadas han hecho posible el desarrollo de nuevos materiales, con arreglos atómicos diferentes y con propiedades novedosas y útiles. Gracias a técnicas como el MBE (del inglés *molecular beam epitaxy*) o el PLD (*pulsed laser deposition*), hoy se puede controlar la fabricación de estos compuestos átomo por átomo [1]. Una familia de materiales que ha recibido mucha atención recientemente es la de las heteroestructuras de Si-Ge, en las cuales el grosor de la región de Si (Ge) es controlado. Dichas heteroestructuras son muy importantes en la industria de los semiconductores: por ejemplo, en la fabri-

cación de dispositivos optoelectrónicos y de alta velocidad, circuitos integrados, memorias volátiles, etc.

Sin embargo, cuando se trata de crecer heteroestructuras de Si-Ge se tienen algunos inconvenientes. En primer lugar, el Si no puede crecer capa por capa sobre el Ge, puesto que su energía superficial es mayor que la de éste. El proceso opuesto, o sea el crecimiento de Ge sobre Si, también presenta problemas: el Ge comienza a crecer epitaxialmente sobre el Si, pero después de algunas capas se inicia la formación de islas, debido principalmente al esfuerzo producido por la diferencia entre los parámetros de red [2, 3].

El crecimiento de Ge sobre Si y viceversa puede ser mejorado con la ayuda de surfactantes [4, 5]. En particular, se

ha encontrado que una monocapa de Sb o As depositada sobre la superficie (100) de Si permite el crecimiento epitaxial de películas gruesas (con pocos defectos) de Ge sobre Si. Los átomos de Sb (o As) pasivan completamente los enlaces sueltos de la superficie de Si, reduciendo su reactividad química. Durante el proceso de crecimiento, el Sb (o As) se segrega hacia la superficie, sin incorporarse en la película que se crece, lo que lo hace un buen surfactante [4].

Para entender en detalle el mecanismo mediante el cual el As y el Sb ayudan en el crecimiento epitaxial de Ge sobre Si, es indispensable saber su comportamiento sobre la superficie limpia de Si(100). En especial, es necesario conocer en forma detallada la estructura atómica de la superficie después de que el surfactante es adsorbido.

Experimentalmente [7] se ha reportado que el Sb induce dos fases diferentes cuando es depositado sobre la superficie Si(100) ( $2 \times 1$ ). Dependiendo del modo de preparación, puede formarse una fase ( $2 \times 1$ ) de dímeros o una fase desordenada. A diferencia del Sb, en el caso de As sobre Si(100) no se presenta la estructura desordenada [8]. Esto no sería de extrañar si el enlace Sb-Sb es más débil que el enlace As-As. Esta idea es apoyada por experimentos de STM [9] que muestran que en la superficie Si(100) ( $2 \times 1$ )-Sb el orden a largo alcance en las filas de dímeros es interrumpido por defectos de antifase, lo que indica que aun en la estructura ( $2 \times 1$ ) los dímeros de Sb tienen tendencia a romperse y formar filas desordenadas.

Los cálculos teóricos son en este caso un complemento ideal a los trabajos experimentales: nos permiten conocer la estructura atómica de la superficie con mucha precisión y analizar la estabilidad de posibles fases diferentes. Además, como los métodos de primeros principios incluyen también a los electrones, se puede estudiar en detalle los enlaces entre átomos y decidir si son fuertes o débiles.

Hemos realizado un estudio de las superficies Si(100) ( $2 \times 1$ )-As y Si(100) ( $2 \times 1$ )-Sb usando el método del funcional de densidad local. Buscamos entender por qué el Sb, y no el As sobre Si(100), presenta una fase desordenada y, en general, por qué la superficie de Si(100) con una monocapa de Sb tiene una tendencia hacia el desorden. En particular, queremos probar que el enlace Sb-Sb en los dímeros es débil comparado con el enlace As-As.

En ambos casos se obtuvo una estructura de dímeros simétricos. Las distancias de enlace de los dímeros,  $d_{\text{Sb-Sb}} \sim 2.95 \text{ \AA}$  y  $d_{\text{As-As}} \sim 2.52 \text{ \AA}$ , están en excelente acuerdo con valores teóricos [11] y experimentales [8, 10] previamente reportados. El análisis de la densidad de carga de los electrones de valencia, muestra que en verdad el enlace Sb-Sb es mucho más débil que el enlace As-As, explicando porqué la superficie Si(100) ( $2 \times 1$ )-Sb tiende a desordenarse.

## 2. Método

Los cálculos se realizaron dentro de la aproximación local de la teoría de funcional de densidad. Se usó una geometría de rebanada (*slab*) repetida, consistente de cinco capas de átomos de Si, más una monocapa de átomos de Sb (As). Ca-

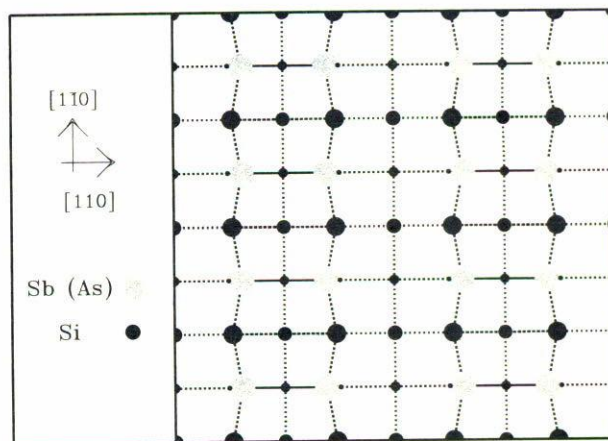


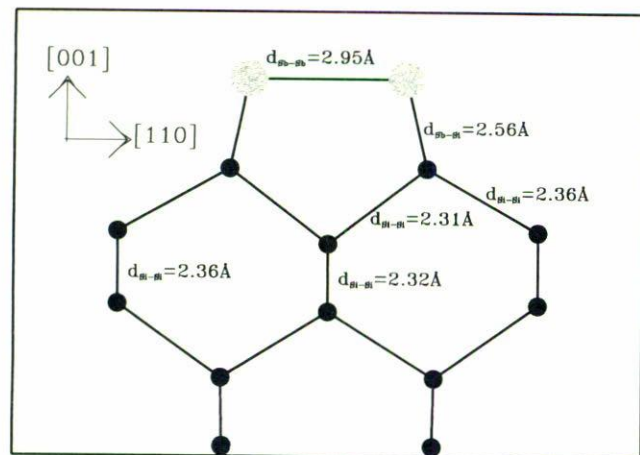
FIGURA 1. Vista superior de la supercelda  $p(4 \times 4)$  usada en los cálculos. Los círculos sombreados representan los átomos de Sb o As y los negros los de Si. El tamaño de los círculos es proporcional a la cercanía de los átomos a la superficie. Las líneas continuas denotan los enlaces entre los dímeros y las punteadas otros enlaces en la estructura.

da capa contiene 16 átomos, con una periodicidad  $p(4 \times 4)$ . La superficie inferior fue saturada por átomos de hidrógeno en forma de estructura dihidratada. La separación entre rebanadas consecutivas se hizo mediante un espacio vacío de  $9.0 \text{ \AA}$  de ancho. Se permitió libre movimiento a las cuatro capas superiores de Si y los átomos de Sb (As) en la rebanada. La quinta capa de Si y los átomos de H se mantuvieron fijos en sus posiciones ideales para simular una terminación de volumen.

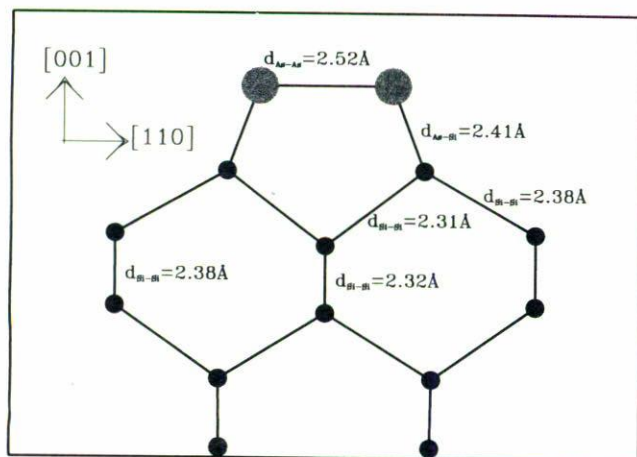
En la Fig. 1 se muestra la vista superior de la supercelda utilizada, donde pueden observarse las posiciones de los ocho dímeros de Sb (As) contenidos en ella (círculos sombreados), sobre la estructura de Si (círculos negros). El diámetro de los círculos es inversamente proporcional a la profundidad. La capa de Si más profunda no se observa, ya que tiene las mismas posiciones que la capa de Si más externa, a la cual se enlazan los dímeros de Sb (As); por simplicidad se omite la capa de hidrógenos. Se indican los enlaces Sb-Sb (As-As) con líneas continuas, para cada dímero. Las líneas punteadas corresponden a los otros enlaces en la estructura.

Para Si, Sb y As usamos pseudopotenciales no locales que conservan la norma e incluyen términos no locales  $s$  y  $p$ . Los pseudopotenciales fueron tratados dentro del esquema de Kleinman-Bylander [12]. Éstos han sido extensamente probados en cálculos de Sb sobre las superficies (111) de Si [13] y Ge [14], y Sb sobre Ge(100) [15], dando excelentes resultados. La expansión se hizo mediante ondas planas con energía de corte de 8 Ry. Debido al gran tamaño de la celda unitaria, solamente se usó el punto  $\Gamma$  en la zona de Brillouin superficial.

La configuración inicial para la simulación fue con los átomos de Sb o As ligeramente movidos hacia la estructura de dímeros reportada. Esto se hizo así para evitar caer en una fase metaestable desordenada (más probable para el caso de



(a)



(b)

FIGURA 2. Vista lateral de la superficie en el plano  $(1\bar{1}0)$  que pasa por uno de los dímeros. Los círculos sombreados representan los átomos de Sb o As y los círculos negros los de Si. Las posiciones atómicas corresponden a la estructura óptima. Los enlaces entre los átomos son representados por líneas continuas. En la figura se muestran algunas de las distancias de enlace. (a) Superficie Si(100)  $(2 \times 1)$ -Sb. (b) Superficie Si(100)  $(2 \times 1)$ -As.

Sb), de haberse partido de las posiciones de volumen ideal del Si. Se optimizó las estructuras por minimización de la energía total.

### 3. Resultados

La estructura óptima a temperatura  $T = 0$  K para la superficie Si(100)  $(2 \times 1)$ -Sb se muestra en la Fig. 2a, donde se presenta una vista lateral de la superficie, que pasa por los dímeros de Sb. En la Fig. 2b se muestra el caso correspondiente a la superficie Si(100)  $(2 \times 1)$ -As. Se indican en las figuras algunas de las distancias interatómicas. En la Tabla I se recopilan las distancias de enlace Sb-Sb, Si-Sb, As-As y Si-As, comparándose con algunos valores experimentales y con otros cálculos teóricos. Como se puede observar, la teoría concuerda con el experimento en forma excelente.

TABLA I. Algunas longitudes de enlace calculadas, comparadas con valores experimentales y cálculos teóricos previos (en Å).

	Teórico Presente	Teórico Ref. 11	Experimental Ref. 10	Experimental Ref. 8
Sb-Sb	2.95	2.87	2.88	
Sb-Si	2.56	2.53	2.63	
As-As	2.52			2.55
As-Si	2.41			2.44

En la Fig. 2 se ve que en ambos casos se forma una estructura de dímeros simétricos. Los dos átomos del dímero están a la misma altura, y su centro de masa está centrado con respecto al substrato de Si. Esta estructura es estable, puesto que cada átomo de Sb (As) se enlaza con dos átomos de Si y con el otro átomo del dímero; como el Sb y el As tienen cinco electrones de valencia, los dos electrones restantes permanecen formando un par solitario.

Los átomos de Si conservan casi su terminación ideal de volumen, a pesar de haberseles considerado móviles durante los cálculos. Esto no es sorprendente, puesto que todos los átomos de Si están en un ambiente similar al del sólido. En el caso particular de los átomos de la primera capa, todos tienen sus cuatro electrones de valencia ocupados en un enlace: dos con átomos de Si de la segunda capa y los otros dos con los átomos de Sb(As).

En las Figs. 3a y 3b se muestra la densidad de carga electrónica en un plano perpendicular a la superficie y que pasa por los dímeros. La Fig. 3a corresponde a la superficie Si(100)  $(2 \times 1)$ -Sb y la Fig. 3b a la superficie Si(100)  $(2 \times 1)$ -As. Los círculos negros muestran posiciones atómicas.

En dichas figuras se observa que realmente la estructura  $(2 \times 1)$  es de dímeros simétricos. Se puede apreciar que en el caso de As el enlace es más fuerte que en el caso de Sb. Para ver con más detalle esta diferencia, se grafica en la Fig. 4 el perfil de la densidad de los electrones de valencia a lo largo de cada uno de los dímeros. Claramente se ve que la densidad electrónica en el dímero de Sb-Sb es menor que en el dímero As-As, indicando que realmente el enlace As-As es más fuerte que el enlace Sb-Sb. Esta diferencia podría justificar la dificultad de ruptura de las cadenas de dímeros de As al incrementarse la temperatura, en contraste con una relativa facilidad de rompimiento de los dímeros de Sb, con la correspondiente formación de una estructura desordenada para el Sb. Dicha estructura también estaría formada localmente por dímeros de Sb, pero sin la periodicidad  $(2 \times 1)$  a largo alcance. Actualmente estamos llevando a cabo cálculos de las barreras de energía y de efectos de temperatura en la estabilidad de dichas estructuras.

Adicionalmente, en las Figs. 3a y 3b se observan los enlaces Si-Si entre átomos de la tercera y cuarta capa. Estos enlaces son más fuertes que los enlaces entre dímeros. Claramente se ve que no hay diferencias entre las dos superficies en estas capas internas.

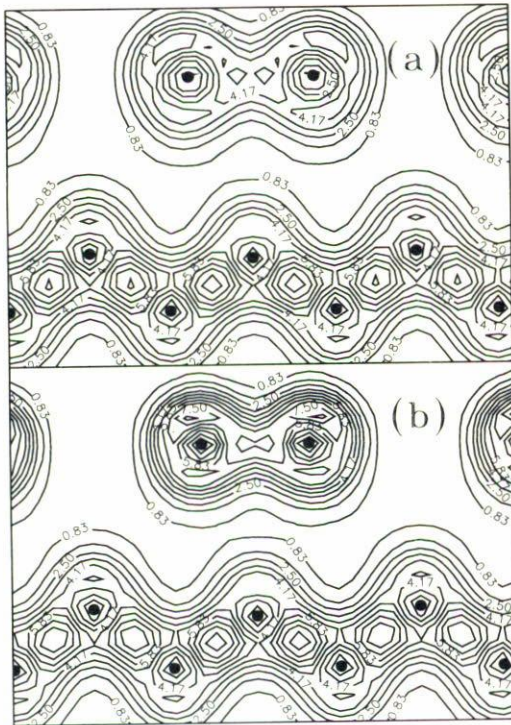


FIGURA 3. Densidad de carga de los electrones de valencia en un plano perpendicular a las superficies y que pasa por los dímeros. Las unidades de los contornos es arbitraria. Los círculos negros representan las posiciones atómicas. (a) Superficie Si(100) (2×1)-Sb. (b) Superficie Si(100) (2×1)-As.

#### 4. Conclusiones

Se hizo un estudio con cálculos de primeros principios de la estructura atómica y electrónica de las superficies Si(100) (2×1)-Sb y Si(100) (2×1)-As, usando el método del funcional de densidad local.

En ambos casos, la estructura óptima que se obtuvo fue de dímeros simétricos. La distancia de enlace Sb-Sb fue de 2.95 Å y la de As-As fue de 2.52 Å. Estos resultados concuerdan muy bien con valores experimentales y cálculos teóricos previos.

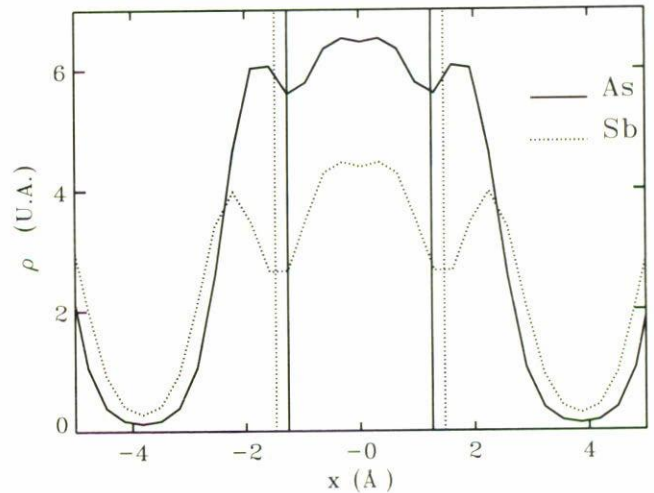


FIGURA 4. Perfil de la densidad de carga a lo largo de una recta que pasa por los dímeros. El cero del eje horizontal corresponde al punto medio de los dímeros. Las unidades del eje vertical son arbitrarias. La línea continua corresponde al As y la punteada al Sb. Obsérvese una mayor densidad electrónica en el caso de As.

Del análisis de la densidad electrónica para As y para Sb sobre Si(100), se concluye que el enlace de Sb-Sb es más débil que el de As-As. Este resultado sugiere que el dímero de Sb es más fácil de romper que el dímero de As, lo que concuerda con resultados experimentales que encuentran una fase desordenada para el Sb sobre Si(100), y con otros que muestran que la superficie Si(100) (2×1)-Sb contiene una gran densidad de defectos.

#### Agradecimientos

Se agradece el apoyo del Centro de Supercómputo DGSCA-UNAM donde fueron realizados los cálculos. Se recibió apoyo económico de DGAPA Proyecto No. IN100695 y CONACyT proyecto L0004-E9608. M.E.G. agradece el apoyo económico parcial de la Universidad de Sonora y de CONACyT.

1. J.M. Gaines *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **6** (1988) 1378.
2. K. Sakamoto *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) 666.
3. M. Sasaki *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **82-83** (1994) 387.
4. M. Copel, M.C. Reuter, E. Kaxiras, and R.M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 632.
5. R. Cao, X. Yang, J. Terry, and P. Pianneta, *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 237.
6. Véase por ejemplo P. Kruger, and J. Pollman, *Appl. Phys. A* **59** (1994) 487.
7. A. Cricenti *et al.*, *Sol. State Comm.* **86** (1993) 667.
8. R.I.G. Uhrberg, R.D. Bringans, R.Z. Bachrach, and J.E. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 520.
9. J. Nogami, A.A. Baski, and C.F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 475.
10. M. Richter *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 3417.
11. S.J. Jenkins and G.P. Srivastava, *Surf. Sci.* **352-354** (1996) 411.
12. L. Kleinman and D.M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 1425.
13. N. Takeuchi, *J. Vac. Sci. Technol. B.*, aceptado
14. N. Takeuchi, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 7996.
15. N. Takeuchi, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 2416.