

Estructura (4×3) inducida por la adsorción de los metales del grupo III sobre la superficie (001) del silicio

J. Cotzomi-Paleta y G.H. Coccoletzi
*Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla,
apartado postal J-48, Puebla 72570, México.*

N. Takeuchi
*Centro de Ciencias de la Materia Condensada, Universidad Nacional Autónoma de México,
apartado postal 2681, Ensenada, Baja California, 22800, México.*

Recibido el 26 de julio de 2002; aceptado el 23 de mayo de 2003

Se hace un estudio comparativo de la estructura (4×3) inducida por la adsorción de los metales del grupo III (In, Al y Ga) sobre la superficie Si(001) mediante cálculos de primeros principios de la energía total. El estudio corresponde al depósito de los metales a altas temperaturas. Se han empleado diferentes modelos para investigar las reconstrucciones, encontrándose que el propuesto por Bunk *et al.* produce las configuraciones más estables para cada uno de los casos. Las estructuras muestran sub-unidades del metal cuya forma es piramidal, con un trímero en la parte más alta. El trímero se compone de un átomo de Si que ocupa la posición vertical más alta y enlazado a dos átomos del metal con posiciones verticales más bajas. En el caso de In, las ligaduras obtenidas de acuerdo con el modelo de Bunk son muy similares a la suma de radios covalentes, indicando que los átomos se encuentran en un ambiente muy favorable. Esto no sucede en los casos de Al y Ga, lo que puede explicar el resultado experimental de que para recubrimiento total la estructura estable de In sobre Si(001) sigue siendo la (4×3), mientras que para Ga y Al cambian a (8×5) y $c(4 \times 2n)$, respectivamente.

Descriptor: Superficie semiconductor; primeros principios; Si; Ga; In; Al.

A comparative study of the (4×3) structure induced by the adsorption of group III metals (In, Al and Ga) on Si(001)-(4×3) is performed using first principles total energy calculations. The study corresponds to the deposition of metals at high temperature. Different models have been used to investigate the surface reconstructions and it has been found that the one proposed by Bunk *et al.* yielded the most stable configuration for all three cases. The structure showed the formation of pyramid-like metal-subunits with a trimer on top of it. This is composed of a Si atom occupying the highest vertical position and bound to two metal atoms with lower vertical positions. For the case of In, calculated bond lengths according to Bunk's model are similar to the sum of covalent radii. This is not the case of Al and Ga, explaining the experimental results showing that the (4×3) structure remains as the stable structure at full In coverage, while for Ga and Al become (8×5) and $c(4 \times 2n)$, respectively.

Keywords: Semiconductor surface; first principles; Si; Ga; In; Al.

PACS: 71.15.-m, 71.15.Pd

1. Introducción

La adsorción de los metales del grupo III de la tabla periódica sobre Si(001) se ha investigado exhaustivamente debido a la importancia de la metalización de la superficie del Si en las aplicaciones tecnológicas. Las investigaciones recientes se han enfocado principalmente en las reconstrucciones de la superficie cuando se adsorben sub-mono-capas del metal. La adsorción de sub-mono-capas produce una gran variedad de configuraciones [1-14], las cuales modifican los dímeros y dependen de la estructura original de éstos, de la temperatura del sustrato y de la concentración del recubrimiento.

Estudios experimentales y teóricos han demostrado que a recubrimientos pequeños del metal, depositados a bajas temperaturas del sustrato, la reconstrucción se realiza mediante la formación de líneas de dímeros del metal cuya dirección es perpendicular a la fila de los dímeros del Si [3-5]. Se obtiene una periodicidad (2×2) cuando la concentración del recubrimiento aumenta a media mono-capa [5]. En contraste, cuando el metal se deposita a temperaturas altas del sustrato o el sustrato se calienta, y las concentraciones del recubrimiento son pequeñas, se obtienen sub-unidades de Si-In [6-8]

y Si-Al [10]. La periodicidad de estas reconstrucciones es (4×3) y $c(4 \times 2n)$, respectivamente. Además, el depósito de Ga sobre Si(001) puede producir una reconstrucción con periodicidad ($8 \times 2n$) [11]. Aparentemente existen diferentes reconstrucciones debidas a la adsorción de estos metales sobre la superficie (001) del Si. Por otro lado, imágenes del microscopio de barrido por tunelamiento de electrones (STM) para la adsorción del Al sobre Si(001) muestran [9] una estructura (4×3) cuando se depositan pequeñas cantidades de Al a temperaturas altas. Dichas imágenes muestran un comportamiento igual a las imágenes de STM obtenidas para In sobre Si(001). Recientemente, Falkenberg *et al.* [13] han mostrado que estructuras similares con celdas (4×3), (4×4) y (4×7) se obtienen cuando se deposita In sobre Ge(001). En dicho trabajo se concluye que las unidades (4×4) y (4×7) son estructuralmente similares a la (3×4).

En este trabajo realizamos un estudio teórico comparativo de la estructura (3×4) formada por In, Al y Ga sobre Si(001). En particular se busca entender porqué esta estructura es tan estable en el caso de In sobre Si(001) y solamente aparece en ciertas condiciones en los otros dos casos.

En la búsqueda de la interpretación satisfactoria de los resultados experimentales, se han propuesto varios modelos para explicar la adsorción de In, Al y Ga sobre Si(001) cuando el depósito se realiza a temperaturas altas. A continuación hacemos una breve descripción de algunos modelos, poniendo especial atención sobre los que usamos para los estudios. Primero comentaremos la propuesta de Zotov *et al.* [7]. Este modelo propone una periodicidad (4×3) que se forma de tres bloques de periodicidad (4×1) sin una doble fila del sustrato. Recientemente, Saranin *et al.* [13] propusieron una modificación a esta geometría. En este nuevo modelo se agrega un átomo del metal en el centro de la celda unitaria; entonces se tienen siete átomos del metal. Esta geometría tiene un número impar de átomos del metal, indicando que la superficie es metálica, lo cual no es compatible con otros experimentos. En su lugar, Bunk *et al.* [6] propusieron una configuración con periodicidad (4×3) para explicar la reconstrucción inducida por la adsorción de In sobre Si(001). El modelo de Bunk se construye poniendo una capa compuesta por una mezcla de átomos de Si y el metal sobre la primera capa del Si sin reconstruir. Para formar las sub-unidades de metal-Si, se agrega un átomo de Si en el centro de la celda unitaria.

Los estudios experimentales de la adsorción del Al sobre Si(001) realizados por Zhu *et al.* [9] los motivaron a proponer un modelo para explicar las imágenes de STM que ellos obtuvieron. El modelo es en términos de las sub-unidades de Al en una periodicidad de (4×3). Éste se forma colocando sobre la superficie (001) del Si sin reconstruir, cinco dímeros de Si y dos átomos de Al. Se agrega un átomo de Si en el centro de la celda unitaria para formar la sub-unidad de Al.

Para precisar, en este artículo realizamos un estudio comparativo de las reconstrucciones inducidas por la adsorción de In, Al y Ga sobre Si(001)-(4×3) cuando el depósito de los metales sucede a temperaturas altas o el sustrato se ha calentado. Los cálculos de la energía total se llevan a cabo mediante el formalismo de Car y Parrinello [14] usando la aproximación LDA, de acuerdo a los modelos de Zotov, Zhu y Bunk. Como la geometría de Bunk da las estructuras más estables, en este modelo se calculan los parámetros estructurales.

2. Método

El estudio comparativo de la adsorción de In, Al y Ga sobre Si(001) se realiza mediante cálculos de la energía total usando la teoría de Car y Parrinello [14] de primeros principios, dentro de la aproximación de densidad local (LDA). Se han considerado las configuraciones de Zotov [7], Zhu [9] y Bunk [6] para optimizar la estructura atómica de la superficie Si(001)-(4×3). La optimización de las estructuras se hace combinando las dinámicas electrónica e iónica mediante el método de descenso más rápido. Para estudiar la superficie empleamos el método de la supercelda, la cual se forma de cinco capas atómicas, cada capa contiene 12 átomos de Si. La construcción de cada modelo se hace colocando sobre la primera capa de la celda unitaria, una capa compuesta de áto-

mos de Si y del metal, y la capa inferior se satura con átomos de H. Las primeras cuatro capas atómicas y la capa compuesta se dejan libres para moverse, mientras que la última capa y los átomos de H se inmovilizan para simular un ambiente de volumen. Para evitar la interacción entre dos superceldas vecinas, éstas se separan por un espacio vacío de 9 Å. Las interacciones electrón-ión se tratan empleando pseudo-potenciales no locales que incluyen términos s y p que conservan la norma. Éstos se tratan de acuerdo con el esquema de Kleinman-Bylander [15] y se han probado anteriormente [5,8]. Las eigenfunciones se expanden en ondas planas con una energía de corte de 8 Ry.

3. Estructura atómica

3.1. Modelo de Zotov *et al.*

Consideramos primero el modelo de Zotov *et al.* [7]. Éste se construye tomando la superficie Si(001)-(4×1) sin reconstruir como punto de partida. Sobre la primera capa atómica se colocan seis átomos de Si y seis del metal, con los Si formando dímeros. Después de la relajación, la estructura obtenida ya no tiene la misma periodicidad sino una de (4×3). Los dímeros de Si se rompen favoreciendo que los átomos del metal se dimericen con los átomos de Si formando ligaduras de menor tamaño comparadas con las correspondientes ligaduras de los dímeros del Si para la superficie limpia. En los dímeros de Si-metal, los átomos de Si ocupan las posiciones más altas, mientras que los átomos del metal se van a posiciones bajas. En el proceso de redistribución de carga se obtienen seis ligaduras sueltas del Si, como consecuencia, ésta no puede ser la estructura más estable. La estructura relajada se muestra en la Fig. 1, el recuadro a) muestra una vista superior, mientras que el recuadro b) una vista lateral.

3.2. Modelo de Zhu *et al.*

Esta sección está dedicada a describir el modelo de sub-unidades de metal-Si propuesto por Zhu *et al.* [9] para explicar las imágenes de STM medidas para la adsorción de Al sobre Si(001). El modelo se construye colocando diez átomos de Si y dos de Al sobre la primera capa de la estructura del Si(001)-(4×1) sin reconstruir. Se agrega sobre esta nueva superficie un átomo de Si para formar las sub-unidades de metal-Si y se deja relajar la estructura. La geometría obtenida en este modelo se muestra en la Fig. 2 para la adsorción del Al. El recuadro a) muestra una vista superior, mientras que la vista lateral está en el recuadro b). La estructura piramidal obtenida es un poco compleja, el átomo de Si que ocupa la posición vertical más alta se enlaza con los dos átomos de Al que ocupan posiciones inferiores para formar un trímero en una dirección perpendicular a los dímeros de Si. En este modelo los dímeros de Si que ocupan las cuatro esquinas tienen un átomo que se enlaza con tres átomos que ocupan posiciones de la capa inferior y, por consiguiente, producen un total de cuatro enlaces sueltos por celda unitaria. Como consecuencia, ésta estructura atómica no es la más estable.

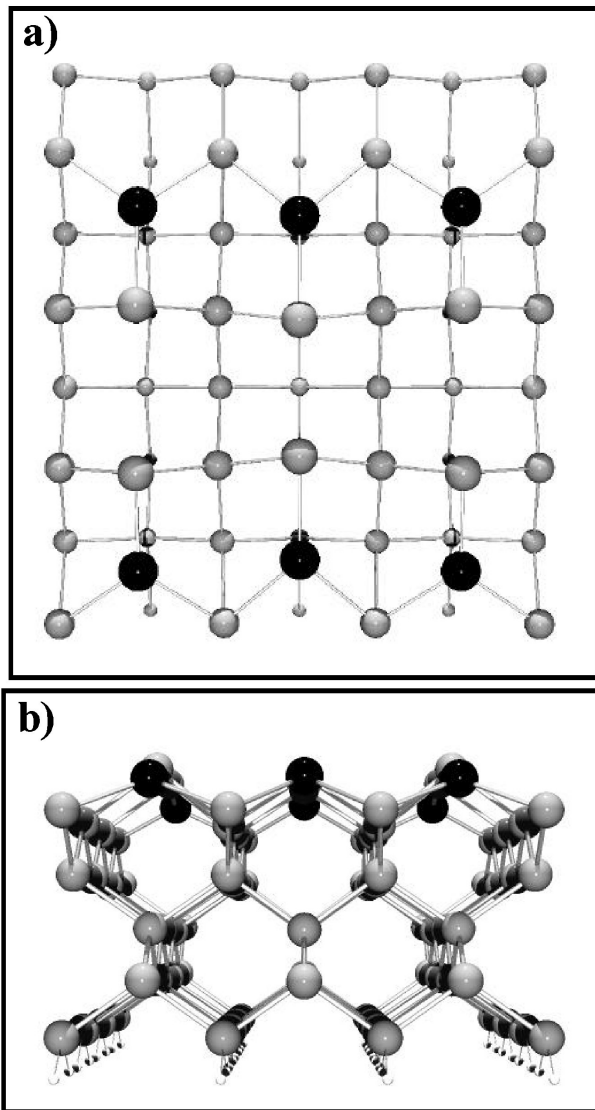


FIGURA 1. Esta figura muestra los resultados del modelo de Zotov *et al.* para la superficie (001) cubierta con un elemento del grupo III con periodicidad de (4×3) . A) Muestra una vista superior y B) una vista lateral. Los círculos negros representan los átomos metálicos y los grises el Si.

3.3. Modelo de Bunk *et al.*

Finalmente presentamos resultados obtenidos de acuerdo con el modelo de Bunk *et al.* [6]. La estructura optimizada se muestra en la Fig. 3, el recuadro a) es para la vista superior y el recuadro b) es para una vista lateral. La estructura de Bunk *et al.* [6] se obtiene colocando seis átomos de Si y seis del metal sobre la primera capa del Si(001) sin reconstruir y con periodicidad (3×4) . Para formar la sub-unidad de Si-metal, se agrega un átomo de Si en el centro de la celda unitaria. De manera similar como sucede con la configuración de Zhu *et al.* [9], se obtiene una estructura piramidal compleja con un trímero en la parte superior. El trímero está formado por un átomo de Si en la parte más alta y dos átomos del metal con

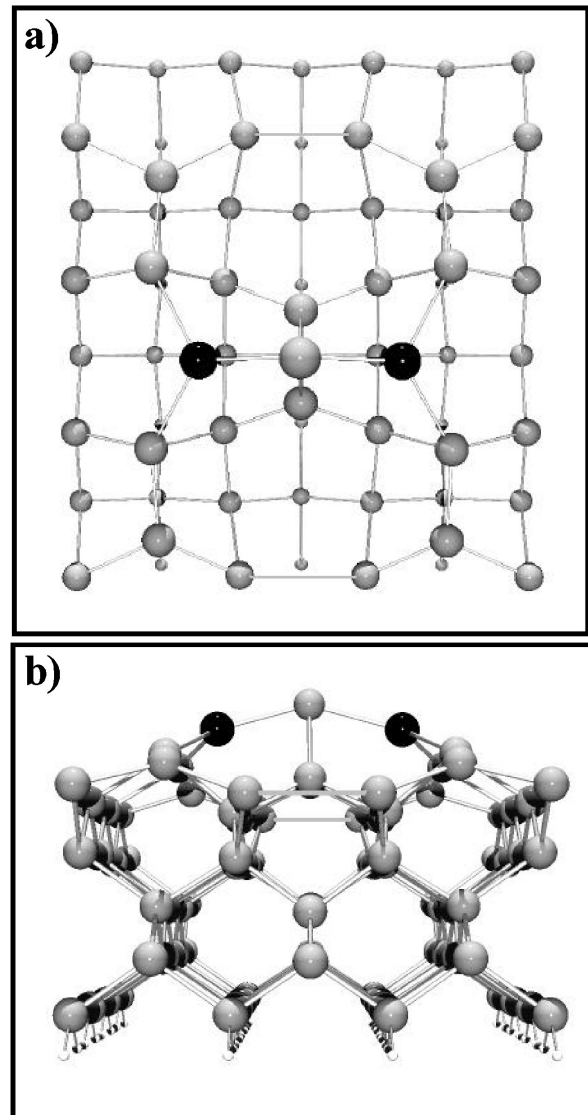


FIGURA 2. Lo mismo que la Fig. 1 para el modelo de Zhu *et al.*

posiciones verticales inferiores. En esta geometría, el átomo central de silicio Si1 siente una atracción hacia abajo debido a los átomos del metal y por los átomos de Si de la capa inferior inmediata (Si3). Al mismo tiempo, cada átomo M1 del metal se encuentra lejos del punto de equilibrio y enlazado a dos átomos Si2 de la superficie. Estos átomos Si2 se enlazan también a los otros átomos M2 del metal de la celda unitaria. En este arreglo atómico, los átomos del metal absorbidos tienen coordinación tres y los de silicio en la superficie tienen coordinación cuatro, por consiguiente todos los electrones de valencia están ocupados y no hay enlaces sueltos. Es posible obtener la estructura de Zhu a partir de la de Bunk, reemplazando cuatro de los átomos del metal por átomos de Si. Sin embargo, este cambio deja cuatro enlaces sueltos y por lo tanto no es sorprendente que el modelo de Bunk sea la geometría más estable.

Para realizar la comparación de las reconstrucciones inducidas por la adsorción de los metales, consideramos los re-

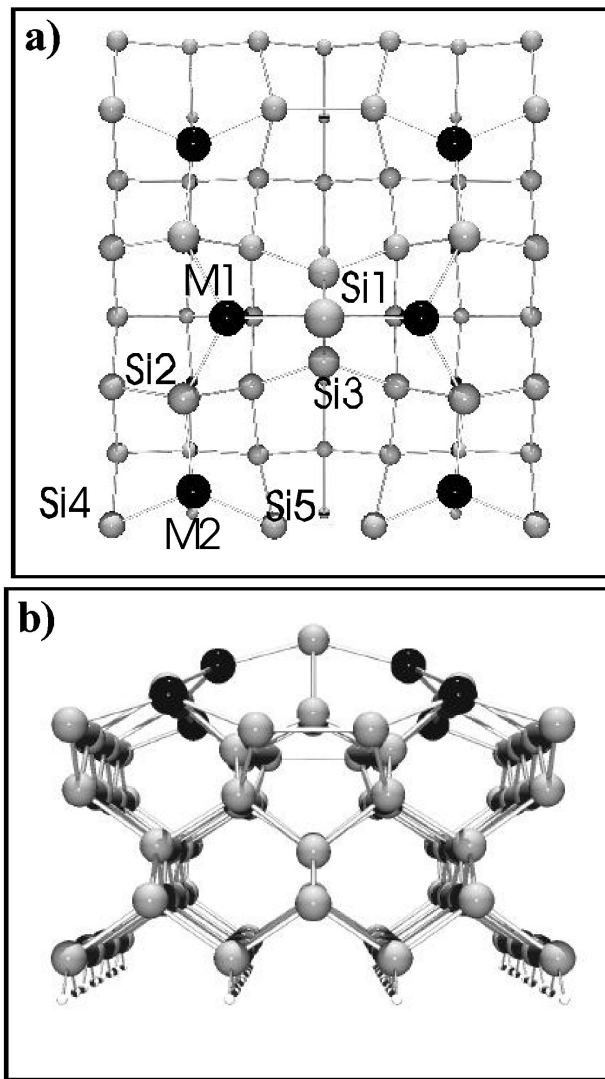


FIGURA 3. Resultados obtenidos con el modelo de Bunk *et al.*. La vista superior se presenta en A) y la vista lateral en B). Las sub-unidades del metal (círculos negros) forman la estructura piramidal con un átomo de Si (círculos grises) en la parte más alta. Este modelo da las estructuras más estables de las superficies.

sultados obtenidos para estructura más estable, la geometría de Bunk *et al.*. Fijemos la atención en la Tabla I y evaluemos la diferencia entre las longitudes de las ligaduras y la suma de los radios covalentes para la superficie Si(001)-(4×3). El promedio de la longitud de la ligadura para Ga-Si es 2.58 Å, para Al-Si es 2.57 Å y para In-Si es 2.62 Å. Por otro lado, la suma de los radios covalentes es; 2.43 Å para Ga-Si y Al-Si, y 2.62 Å para In-Si. Esto da una diferencia de 0.15, 0.14 y 0 Å entre las longitudes de las ligaduras y las sumas de los radios covalentes para Ga-Si, Al-Si e In-Si, respectivamente. Estos resultados indican que para el caso de In, los átomos en la estructura de Bunk están en condiciones muy favorables, lo que no ocurre en los casos de Ga y Al. Esto explica porque a recubrimiento total de Ga y Al las reconstrucciones tienen periodicidad (8×5) y c(4×2n). Sin embargo, los experimentos de STM de la adsorción del Al sobre Si(001) han demos-

TABLA I. Parámetros estructurales de la reconstrucción de la superficie Si(001)-(3×4)-metal para Ga, Al, e In.

Átomos	Longitud de ligadura (Å)	Suma del radio covalente (Å)
Si1-Ga1	2.69	2.43
Si1-Si3	2.31	2.35
Ga1-Si2	2.61	2.43
Ga2-Si2	2.52	2.43
Ga2-Si4	2.58	2.43
Ga2-Si5	2.52	2.43
Si1-Al1	2.62	2.43
Si1-Si3	2.38	2.35
Al1-Si2	2.58	2.43
Al2-Si2	2.54	2.43
Al2-Si4	2.59	2.43
Al2-Si5	2.54	2.43
Si1-In1	2.66	2.62
Si1-Si3	2.34	2.35
In1-Si2	2.61	2.62
In2-Si2	2.57	2.62
In2-Si4	2.66	2.62
In2-Si5	2.58	2.62

trado que a bajos recubrimientos del metal, se pueden formar sub-unidades (4×3) de Al. Es posible que sub-unidades similares se produzcan cuando el Ga se deposite sobre Si(001) a bajos recubrimientos.

4. Energéticos

Las estructuras de los modelos estudiados tienen diferentes números de átomos, esto evita la comparación directa de las energías. Por esta razón compararemos las energías de formación de la superficie. Esta energía se calcula considerando que la capa de la celda unitaria que está en equilibrio térmico con el cristal del Si y del metal juega el papel de depósito del Si y de los átomos del metal, entonces la energía de formación de la superficie se define como

$$\Omega = E_{\text{capa}}(N_{\text{Si}}, N_{\text{A}}) - N_{\text{Si}}\mu_{\text{Si}(\text{vol})} - N_{\text{A}}\mu_{\text{A}(\text{vol})}, \quad (1)$$

donde $E_{\text{capa}}(N_{\text{Si}}, N_{\text{A}})$ es la energía del sistema Si-metal, N_{Si} y N_{A} son los números de átomos de Si y metal, $\mu_{\text{Si}(\text{vol})}$ y $\mu_{\text{A}(\text{vol})}$ son las energías en el volumen por átomo de Si y del metal A, respectivamente. Para In sobre Si(001), se encuentra que el modelo de Saranin es más estable que la estructura de Zotov por ~ 0.9 eV/[(3×4) celda], y la estruc-

tura de Bunk realmente tiene la energía de formación de la superficie más baja. Esta energía es ~ 3.8 eV/[(4 \times 3) celda] más baja que el Zotov. No hemos considerado la estructura de Zhu para el caso de In sobre Si(001), debido a que experimentalmente se ha mostrado que para In sobre Si el recubrimiento es de aproximadamente media monocapa de In (el modelo de Zhu corresponde a un recubrimiento mucho menor). La estructura de Bunk también es la estructura más estable para el Al sobre Si(001), es más estable que los modelos de Zhu y Zotov por ~ 4.4 y ~ 3.7 eV/[(4 \times 3) celda], respectivamente [16]. Como se predijo, la reconstrucción inducida por Ga sobre Si(001) tiene similares energías de formación de la superficie. Al igual que para In y Al, el modelo de Bunk es más estable que los de Zhu y Zotov por ~ 4.9 y ~ 2.5 eV/[(4 \times 3) celda], respectivamente.

5. Conclusiones

Hemos presentado un estudio de la estructura (4 \times 3) formada en la adsorción del In, Al y Ga sobre Si(001). Los cálculos de la energía total se llevaron a cabo en el esquema de Car y Parrinello de primeros principios. Se emplearon dife-

rentes modelos para optimizar la superficie Si(001)-(4 \times 3) y se encontró que la geometría más estable corresponde a la propuesta por Bunk. Esta reconstrucción muestra claramente la formación de las sub-unidades de Si-metal en una estructura piramidal, donde la parte superior está ocupada por un trímero con un Si en la posición vertical más alta y enlazado a dos átomos del metal con posiciones verticales inferiores. Las imágenes de STM calculadas con esta geometría reproducen de excelente manera los resultados experimentales de Zhu *et al.* para la adsorción de Al. Sin embargo, los tamaños de las ligaduras obtenidas con el modelo de Bunk indican que solamente en el caso de In los átomos están en configuraciones favorables estructuralmente.

Agradecimientos

Los cálculos se realizaron en centro de computo del IFUAP. Agradecemos el financiamiento del proyecto CONACYT-BUAP II10G01, CONACyT, Proyecto # 33587-E, DGAPA-UNAM Proyecto # IN111600 y Proyecto SEP-CONACYT # 2003-01-21-001-051. N.T. agradece a Carlos González y Juan Peralta por soporte técnico.

-
1. J.P. LaFemina, Surf. Sci. Rep. **16** (1992) 133.
 2. M. Shimomura, T. Nakamura, K.S. Kim, T. Abukawa, J. Tani and S. Kono, Surf. Rev. and Lett. **6** (1999) 1097.
 3. A.A. Baski, J. Nogami and C.F. Quate, Phys. Rev. B **43** (1991) 9316.
 4. J. Nogami, A.A. Baski and C.F. Quate, Phys. Rev. B **44** (1991) 1415.
 5. N. Takeuchi, Phys. Rev. B **63** (2001) 353111.
 6. O. Bunk, G. Falkenberg, L. Seehofer, J.H. Zeysing, R.L. Johnson, M. Nielsen and E. Landermark, Appl. Surf. Sci. **123/124** (1998) 104; O. Bunk, G. Falkenberg, J.H. Zeysing, R.L. Johnson, M. Nielsen and R. Feidenhans'I, Phys. Rev. **60** (1999) 13905.
 7. A.V. Zotov, A.A. Saranin, V.G. Lifshits, J.T. Ryu, O. Kubo, H. Tani, M. Katayama and K. Oura, Phys. Rev. B **57** (1998) 12492; A. V. Zotov, A. A. Saranin, K. V. Ignatovich, V. G. Lifshits, M. Katayama and K. Oura, Surf. Sci. **391** (1997) L1188.
 8. N. Takeuchi, Phys. Rev. B **63** (2001) 245325.
 9. C. Zhu, A. Kawazu, S. Misawa and S. Tsukahara, Phys. Rev. B **59** (1999) 9760.
 10. H. Itoh, J. Itoh, A. Schmid and T. Ihinokawa, Surf. Sci. **302** (1994) 295.
 11. Y. Nakada, I. Aksenov, and H. Okumura, J. Vac. Sci. Technol. B **17** (1999) 1.
 12. A.A. Saranin, A.V. Zotov, V. G. Lifshits, J.-Tryu, O. Kubo, H. Tani, T. Harada, M. Katayama, and K. Oura, Phys. Rev. B **60** (1999) 14372.
 13. G. Falkenberg, R.L. Johnson, J.A. Rodríguez and N. Takeuchi. Phys. Rev. B **66** (2002) 035305.
 14. R. Car and M. Parrinello, Phys Rev. Lett. **55** (1985) 2471.
 15. L. Kleinman and D.M. Bylander, Phys. Rev Lett. **48** (1982) 1425.
 16. G.H. Cocolletzi, and N. Takeuchi, Surf. Sci. **504** (2002) 101.