

# Trabajo Final

---

“Simulación de ataque químico en sólidos cristalinos mediante modelos atomísticos discretos”

Juan Pablo Torres

01/12/2009

Director: Celso Aldao

Co-director: Daniel Mirabella

## **Resumen**

*Este trabajo tiene como objetivo tratar un número de aspectos de la problemática de la evolución de la rugosidad en la superficie del silicio, tanto en los procesos de deposición como de ataque químico húmedo (etching), mediante modelos atomísticos discretos. Se hace énfasis especial en el estudio de las propiedades de Scaling de los modelos y en la obtención de los exponentes de Scaling. Para la simulación de los modelos se ha empleado la técnica de Monte Carlo. Finalmente, se analizaron las morfologías obtenidas en las simulaciones.*

## Tabla de contenido

Resumen .....	2
1 Superficies, interfaces y tecnología.....	5
1.1 Introducción .....	5
1.1.1 Superficies en la naturaleza .....	5
1.1.2 Superficies e interfaces en la tecnología electrónica (microchips).....	5
1.1.3 Superficies e interfaces en la tecnología MST ( <i>micro-systems technology</i> ) .....	6
1.1.4 El silicio (Si).....	7
1.1.5 Procesos básicos.....	9
2 Métodos de análisis y el concepto de <i>Scaling</i> .....	10
2.1 Métodos de la ciencia de superficies moderna .....	10
2.1.1 Métodos teóricos y experimentales.....	10
2.1.2 Simulación por Monte Carlo .....	10
2.2 <i>Scaling</i> (escaleo).....	11
2.2.1 Conceptos de <i>scaling</i> [5] .....	11
2.2.2 <i>Scaling</i> Dinámico .....	11
2.2.3 Saturación y Correlaciones.....	13
2.2.4 Definiciones.....	13
2.2.5 Métodos para determinar los exponentes de <i>scaling</i> <sup>[5]</sup> .....	14
3 Estrategia computacional.....	16
3.1.1 Programa y Entorno .....	16
3.1.2 Números aleatorios.....	16
3.1.3 Condiciones de Contorno .....	17
3.1.4 Estadística.....	17
3.1.5 Procesamiento de Datos .....	17
3.1.6 Determinación de los coeficientes de <i>scaling</i> – Metodo I .....	17
3.1.7 Determinación de los coeficientes de <i>scaling</i> – Metodo II .....	22
4 Estudio de los modelos existentes: La evolución de la Rugosidad en los procesos de Deposición.....	23
4.1 Procesos de Deposición.....	23
4.1.1 MBE ( <i>Molecular Beam Epitaxy</i> ).....	23
4.2 Modelos de Deposición.....	24
4.2.1 Modelo “Random Deposition” .....	24
4.2.2 Modelo de Family-Vicsek .....	25

4.2.3	Modelo de Wolf-Villain .....	26
4.3	Simulación, resultados y discusión.....	27
5	Evolución de las interfaces durante el ataque químico húmedo ( <i>etching</i> ) .....	31
5.1	Procesos de <i>etching</i> .....	31
5.2	Modelo de <i>step-etching</i> <sup>[7]</sup> .....	33
5.3	Morfología - Simulación, resultados y discusión.....	34
5.3.1	Análisis de la variación de la morfología con $k_0$ .....	34
5.3.2	Análisis de la evolución de la rugosidad en función de $k_0$ .....	34
5.3.3	Análisis de la variación de la morfología con $k_2$ .....	35
5.3.4	Relación de los parámetros del modelo con variables experimentales.....	36
5.4	<i>Scaling</i> - Simulación, resultados y discusión .....	38
5.4.1	Análisis del <i>scaling</i> para $k_0 = 0,1$ .....	38
5.4.2	Análisis del <i>scaling</i> para $k_0 = 1$ .....	40
5.4.3	Análisis del <i>scaling</i> para $k_0 = 0,01$ .....	42
6	Conclusiones .....	44
7	Referencias.....	46

# 1 Superficies, interfaces y tecnología

## 1.1 Introducción

### 1.1.1 Superficies en la naturaleza

Gran parte de nuestra vida cotidiana se lleva a cabo en la superficie de algo. Por ejemplo, estar sentado en una silla implica contacto con su superficie. Todos caminamos sobre la superficie de la tierra sin preocuparnos que su centro esté en estado fundido. En una célula biológica, la membrana superficial no solamente actúa como barrera selectiva, sino que muchos procesos importantes ocurren directamente sobre la superficie misma de la membrana.

Un hecho destacable es que las formas de las superficies pueden ser muy diferentes dependiendo en la escala con que las observemos. De este modo, un astronauta ve el planeta Tierra como una esfera lisa, mientras que para una persona escalando una montaña, la tierra está muy lejos de ser una superficie suave. Una conclusión general importante es que, para las superficies, *la morfología depende de la escala con la que observemos*.

Es crucial no sólo estudiar la morfología de las superficies ya formadas, sino también los mecanismos que llevan a una superficie a adoptar una morfología particular. Los mecanismos que tienen lugar en una superficie controlan su evolución. Su estudio es clave a fin de determinar la dinámica superficial y los cambios morfológicos que experimenta una superficie. Saber cómo evoluciona una superficie es clave en microelectrónica, por ejemplo, en un proceso de deposición (durante el crecimiento de un cristal), o en un proceso de ataque químico (durante el micro-mecanizado de una superficie).

### 1.1.2 Superficies e interfaces en la tecnología electrónica (microchips).

Los conceptos de “superficies” e “interfaces” son ambiguos. Se interpreta como superficie a los átomos que conforman la terminación de un *bulk*. Por otro lado, se llama interface a la región de contacto entre dos medios. Por ejemplo, una superficie limpia de silicio es la interface entre el silicio y el vacío. Las interfaces guardan un parecido notable con las superficies libres (interfaces con el vacío). Después de todo, los átomos sólo pueden realizar un número limitado de acciones cuando su entorno es perturbado, ya sea por el vacío o por otras especies <sup>[1]</sup>.

El silicio hizo posible la revolución informática al proveer el material de base para la fabricación de microchips. Estos, constituyen la unidad fundamental en el funcionamiento de los dispositivos electrónicos que revolucionaron nuestro estilo de vida (computadoras, teléfonos celulares, robots, satélites, televisores, automóviles, entre otros tantos). Los microchips están formados por un gran número de pequeños elementos circuitales conocidos como transistores (pueden contener desde cientos hasta millones de ellos). Más aun, el funcionamiento básico de estos transistores tiene su origen en procesos que tienen lugar en las interfaces del silicio con sus óxidos. Es decir, son las propiedades electrónicas singulares que se obtienen al formar una interface (por ejemplo, la interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) las que han permitido el desarrollo de esta tecnología que mantiene la producción en escala masiva de microprocesadores y memorias cada vez más veloces. La continua miniaturización de los dispositivos microelectrónicos y su *performance* dependen cada vez más de la calidad microscópica de las interfaces y superficies del silicio.

### 1.1.3 Superficies e interfaces en la tecnología MST (*micro-systems technology*)

Los microchips pueden ser combinados con dispositivos mecánicos de tamaño microscópico también hechos de silicio. Esta tecnología en desarrollo lleva el nombre de *Micro-Systems Technology* (MST).

La MST es muy prometedora, principalmente debido a que su procesamiento está basado y derivado de la fabricación en serie de circuitos integrados. Se anticipa que la MST experimentará una evolución similar a la de la tecnología de circuitos integrados, generando nuevos productos que revolucionarán en parte nuestro estilo de vida. La MST tiene un potencial que abarca desde dispositivos (llamados MEMS<sup>1</sup>) que se encuentran a diario en todos los automóviles, como sensores de presión y acelerómetros, hasta sensores de flujo, temperatura, fuerza, posición, campos magnéticos, sustancias químicas, luz, radiación infrarroja, etc. Todos ellos de bajo costo o de una precisión superior no alcanzada hasta el momento. Se espera también que la nueva generación de dispositivos cuente con microbombas, micromezcladoras, microrreactores, microtamices, etc. para ser empleados en sistemas de análisis medicinal, biológico, químico y bioquímico cuya aplicación puede ser de monitoreo ambiental, control de proceso, análisis químico o medicina en general <sup>[2]</sup>. Con vistas a un futuro más lejano, se puede esperar que se lleguen a fabricar microrobots que construyan, reparen o mantengan otros microsistemas y seguramente la MST tendrá más aplicaciones que son hoy tan impredecibles como lo eran los video-juegos para computadora hace 40 años.

Actualmente, en el desarrollo de la MST se deben resolver un gran número de problemas. Uno de ellos es el control de la tecnología de fabricación; se debe aprender como diseñar estos microsistemas y desarrollar herramientas para su diseño, modelado y simulación. El micromundo es muy diferente del macromundo. El micromundo está gobernado por fuerzas superficiales como la fricción y la tensión superficial. La inercia y el peso sólo tienen relevancia en microsistemas en casos excepcionales (acelerómetros o sensores resonantes). Las fuerzas electrostáticas y de corte son de gran magnitud y producen grandes deformaciones en las estructuras. El flujo de los fluidos se da a muy bajos números de Reynolds, de modo que estos se comportan con una viscosidad muy alta. En los sistemas de tamaño microscópico la temperatura de los alrededores se manifiesta con violentos movimientos brownianos. Podemos dar un ejemplo ilustrativo, las hormigas no podrían lavarse la cara: no son lo suficientemente fuertes como para vencer a la tensión superficial de una gota de agua, una vez dentro de una gota no pueden abandonarla. Tampoco podrían leer libros: la tensión superficial de las "micropáginas" no les permitiría abrir el libro ni pasar las hojas.

El control químico de la morfología superficial en la escala atómica, es uno de los grandes desafíos en MST. Por ejemplo, el KOH (hidróxido de potasio) es ampliamente usado en la producción de MEMS como los acelerómetros, que disparan los *airbags* de los automóviles. En estos sistemas la rugosidad superficial a escala microscópica es frecuentemente considerada perjudicial. Sin embargo, existen casos donde la producción controlada de superficies rugosas puede ser beneficiosa. Por ejemplo, puesto que las asperezas en una superficie rugosa

---

<sup>1</sup> MEMS son las siglas de *microelectromechanical systems*.

disminuyen el área de contacto efectiva, las superficies rugosas pueden ser menos susceptibles a la fricción estática, un problema de gran importancia en otros dispositivos<sup>[3]</sup>.

#### 1.1.4 El silicio (Si)

El silicio es el material de elección en la industria de los semiconductores. También, es el segundo elemento más abundante sobre la Tierra (superado solamente por el oxígeno). El Si en su forma cristalina es un semiconductor del grupo IV y cristaliza en la estructura del diamante (Figura 1-1). Cada átomo de Si tiene cuatro vecinos y sus enlaces se encuentran a lo largo de las direcciones cristalográficas  $\{1,1,1\}$ .

La superficie Si(100) es el sustrato principal utilizado en la fabricación de circuitos integrados, es la superficie tecnológicamente más relevante del silicio y es a la vez la más simple. El bloque fundamental que determina las propiedades del Si(100) es el dímero superficial (Figura 1-3), que se forma cuando los átomos del *bulk* truncado se reordenan enlazándose de a pares para reducir el número de enlaces no-saturados (*dangling bonds*). La dimerización es un factor clave en la dinámica y la reactividad química del Si(100). Por ejemplo, los átomos y las moléculas que difunden en la superficie usan las filas de dímeros superficiales como “autopistas” preferenciales para difundir. Por otra parte, la superficie (111) es la favorita de los experimentalistas ya que presenta un clivaje sin dificultades. Esto se debe a que los enlaces están dirigidos a lo largo de la dirección  $\langle 111 \rangle$ , por lo tanto, un plano  $\{111\}$  corta la menor cantidad de enlaces posibles. Cada átomo en la superficie ideal (111) está enlazado (*backbonded*) a otros 3 átomos<sup>[1]</sup>.

Sin embargo, las superficies perfectamente orientadas no se pueden obtener, el mínimo error de orientación lleva a la formación de escalones (*steps*) de tamaño atómico (Figura 1-2). Una superficie nominalmente “plana” está en realidad llena de colinas y valles. Ya que los escalones

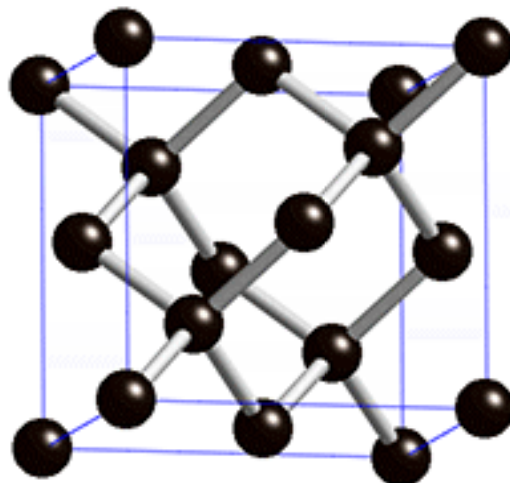


Figura 1-1. Estructura del diamante

incrementan la entropía superficial, la tendencia a formar valles y colinas se ve incrementada a mayores temperaturas. De la misma manera, los escalones monoatómicos nunca son perfectamente lisos sino que son rugosos. La morfología y la dinámica de estas superficies, y de los escalones en particular, constituyen el objeto de estudio de este trabajo.

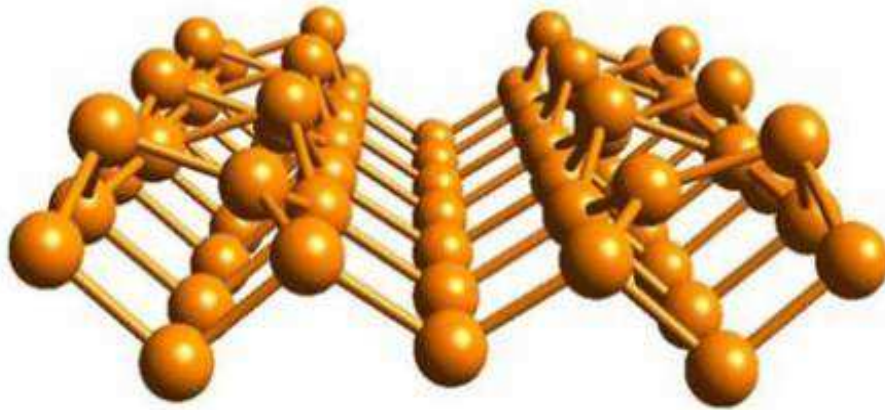


Figura 1-3. Dímeros en la superficie (100).

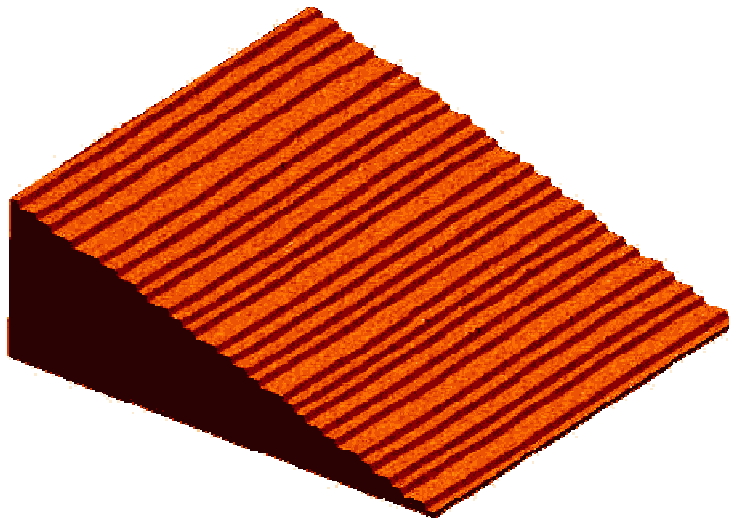


Figura 1-2. Superficie que forma un pequeño ángulo con la orientación normal. Los escalones de tamaño atómico son los que dan lugar a la inclinación del plano superficial.



### 1.1.5 Procesos básicos

Existe un gran número de procesos necesarios para construir sistemas lo suficientemente complejos como los descritos en las secciones anteriores (1.1.2 y 1.1.3). De estos procesos, tres de los más importantes son: i) deposición de láminas delgadas (ver sección 4.1), ii) fotolitografía<sup>2</sup> y iii) ataque químico o *etching* (ver sección 5.1). En el desarrollo de este trabajo se estudiaron y emplearon métodos que estudian y modelan un número de aspectos de los procesos de deposición y *etching*. Desde un punto de vista tecnológico, es claro que la habilidad de controlar la morfología de la superficie (en la escala nanométrica) durante estos procesos permitirá avances en muchas áreas, desde la microelectrónica avanzada hasta los NEMS.

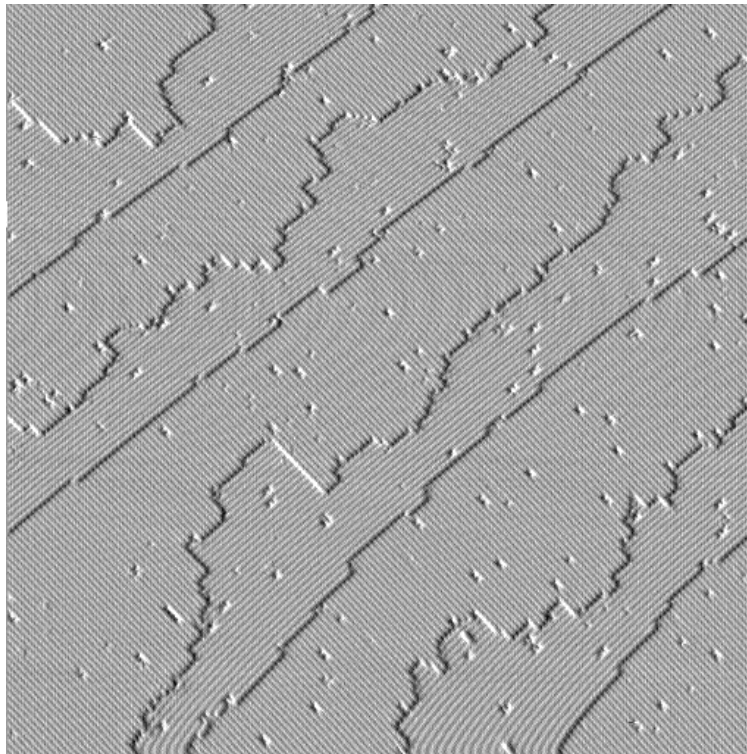


Figura 1-4. Imagen de de aproximadamente 100nm x100 nm de una superficie de silicio cercana a (100).

---

<sup>2</sup> La fotolitografía es el proceso en el cual un patrón de la estructura del microchip es creada cuando una lamina de material fotoresistente es expuesta a la luz ultravioleta.

## 2 Métodos de análisis y el concepto de *Scaling*

### 2.1 Métodos de la ciencia de superficies moderna

#### 2.1.1 Métodos teóricos y experimentales

El interés de la ingeniería y ciencia de superficies e interfaces se focaliza en el estudio de sus propiedades geométricas, químicas, electrónicas y dinámicas. Este objetivo se persigue tanto desde un enfoque experimental como de un enfoque teórico. El grado de acoplamiento entre ambos depende del problema y de la técnica aplicada. El diseño de nuevos procesos tecnológicos es frecuentemente apoyado por simulaciones de computadora que interpolan o extrapolan datos experimentales en la base de modelos con diferentes grados de complejidad.

Entre las técnicas experimentales se puede mencionar: microscopía y espectroscopía de efecto túnel (STM; STS), microscopía y espectroscopía de electrones de baja energía (LEED; LEEM), difracción de electrones reflejados de alta energía (RHEED), espectroscopía de electrones Auger (AES), espectroscopía de fotoemisión, entre otros.

Los métodos teóricos incluyen las técnicas *ab initio* (construidas a partir de los principios de la mecánica cuántica) y las técnicas atomísticas (menos precisas y costosas) apropiadas para sistemas que son demasiado grandes para el tratamiento *ab initio*. Dentro de estas técnicas atomísticas podemos mencionar los métodos clásicos y el método de Monte Carlo. Por último, se encuentran los modelos continuos: aquellos que ignoran la naturaleza discreta de la estructura atómica<sup>[1]</sup>.

En el desarrollo de este trabajo, a fin de simular la evolución de la superficie, se utilizó la técnica de Monte Carlo. Esta técnica describe la dinámica atómica en términos de probabilidades de salto de los átomos. El estudio de las simulaciones nos permite separar los ingredientes esenciales que determinan la morfología de los detalles innecesarios y representa así una ayuda invaluable en la comprensión de los experimentos.

#### 2.1.2 Simulación por Monte Carlo

Los métodos de Monte Carlo consisten en una serie de algoritmos computacionales cuya característica principal es el muestreo repetitivo de números aleatorios para computar los resultados<sup>[4]</sup>. Estos métodos son utilizados ampliamente en los campos de física del estado sólido, física de superficies y física aplicada. También son utilizados en el campo de la química física (soluciones, reacciones químicas, estadística de polímeros), estadística financiera, telecomunicaciones, inteligencia artificial y animaciones por computadora entre otras cosas.

En las simulaciones realizadas, se representan los escalones de la superficie de un sólido cristalino con una matriz unidimensional en la que cada elemento se corresponde con la altura de la superficie en el sitio correspondiente. De esta manera, la configuración del sustrato queda completamente determinada por un arreglo de enteros iguales a la altura de cada columna, relativa una superficie plana de referencia. En la ejecución del algoritmo, los sitios son visitados al azar y para cada sitio visitado se inspeccionan los sitios vecinos. Cada modelo establece un conjunto de reglas que determinan qué sucede con la altura del sitio y/o la de sus vecinos.

## 2.2 *Scaling* (escaleo)

### 2.2.1 Conceptos de *scaling*<sup>[5]</sup>

La formación de interfaces y superficies está influenciada por un gran número de factores y es casi imposible distinguir entre todos ellos. Sin embargo, es deseable encontrar un reducido conjunto de leyes básicas que determinen la morfología y la dinámica del crecimiento. El efecto de estas leyes puede ser descrito con detalle microscópico a través de modelos discretos, que imitan la física fundamental del crecimiento pero pasan por alto los detalles menos esenciales.

El *scaling* es uno de los conceptos modernos utilizados para estudiar los procesos de evolución de la rugosidad en superficies. Tiene un gran poder de predicción, permitiendo que simples manipulaciones conecten ciertas cantidades y exponentes que en un principio parecían independientes. Existen muchas variables observables que obedecen simples *relaciones de scaling*. Por ejemplo, se sabe que para un gran número de sistemas, la rugosidad  $w(t)$ , crece con una dependencia potencial con el tiempo, esto es:  $w(t) \sim t^\beta$ . Por otro lado, la rugosidad satura y alcanza el estado estacionario con un valor que depende del tamaño del sistema ( $L$ ) según  $w(L) \sim L^\alpha$ . Más aún, el tiempo al cual se alcanza esta saturación ( $t_x$ ) depende de  $L$  según  $t_x \sim L^z$ .

El estudio de las relaciones de *scaling* permite definir *clases de universalidad*. Éste es un concepto desarrollado por la mecánica estadística y codifica el hecho de que solamente son necesarios unos pocos factores esenciales para determinar los exponentes que caracterizan el comportamiento de *scaling* de un sistema dado. Por lo tanto, pueden existir sistemas de naturaleza diferente y que a primera vista parecerían no tener conexión alguna, pero que se comportan de una manera muy similar y que, entonces, pertenecen a una misma clase de universalidad.

Los valores de los exponentes  $\alpha$  y  $\beta$  son independientes de muchos “detalles” del sistema. Por ejemplo, si quisiéramos describir la morfología del frente de avance de un fluido sobre un papel que se encuentra sumergido, encontraríamos que  $\alpha$  y  $\beta$  no dependen de si sumergimos el papel en tinta o café, o de si usamos papel de cocina o un pañuelo. Más aún, los exponentes de *scaling* obtenidos para el avance del fluido coinciden con los exponentes obtenidos para el avance de una llama de fuego ardiendo en un papel (más allá de que los mecanismos que dan lugar a la interface resultante sean tan diferentes). Diremos entonces que los valores de los exponentes de *scaling* ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $z$ ) identifican las diferentes clases de universalidad a las cuales podría pertenecer un sistema dado.

El descubrimiento de que las leyes de *scaling* son aplicables al proceso de MBE (ver sección 4.1 - Procesos de Deposición) ha generado un gran interés. Un estudio más profundo de los procesos de deposición revela el rol decisivo de la difusión de las partículas depositadas y señala un aspecto omitido del crecimiento por MBE: la evolución de la rugosidad (*roughening*) de una superficie en crecimiento.

### 2.2.2 *Scaling* Dinámico

En la Figura 2-1 se presentan los resultados de la simulación de un proceso de deposición. La información obtenida se representa en un juego de curvas de rugosidad vs. tiempo para

diferentes tamaños del sistema. De acuerdo con lo explicado anteriormente, las pendientes iniciales de las curvas corresponden a los valores de  $\beta$ . Además, el valor de  $t$  para el cual el comportamiento de las curvas cambia de creciente a constante es el valor de  $t_x$ . Por lo tanto, conociendo también el valor de  $L$ , con  $t_x$  puede determinarse el valor de  $z$ .

Los exponentes de *scaling*  $\alpha, \beta$  y  $z$  no son independientes y es posible componer la información de la Figura 2-1 en una única curva. Si se grafica  $w(L, t)/w_{sat}(L)$  en función del tiempo, se obtendrán curvas que se saturan en el mismo valor, independientemente del tamaño de sistema. Si a continuación se grafica  $w(L, t)/w_{sat}(L)$  en función de  $t/t_x$ , las curvas presentarán saturación al mismo valor de  $t/t_x$  y por lo tanto todas las curvas se superpondrán dando lugar a una única curva (Figura 3-9 - sección 3.1.6).

Estas observaciones conducen a proponer que  $w(L, t)/w_{sat}(L)$  es solo función de  $t/t_x$ , es decir:

$$w(L, t) \sim L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right)$$

(2-1)

Este es un resultado importante y puede ser utilizado como instrumento para evaluar si un sistema dado se comporta de acuerdo con la hipótesis de *scaling* (esto es, si presenta *scaling*). ¿Por qué luego de un tiempo la superficie satura y su rugosidad permanece constante? El hecho de que  $t_x$  y  $w_{sat}$  aumenten con  $L$  sugiere que la saturación es un efecto propio de la finitud del sistema.

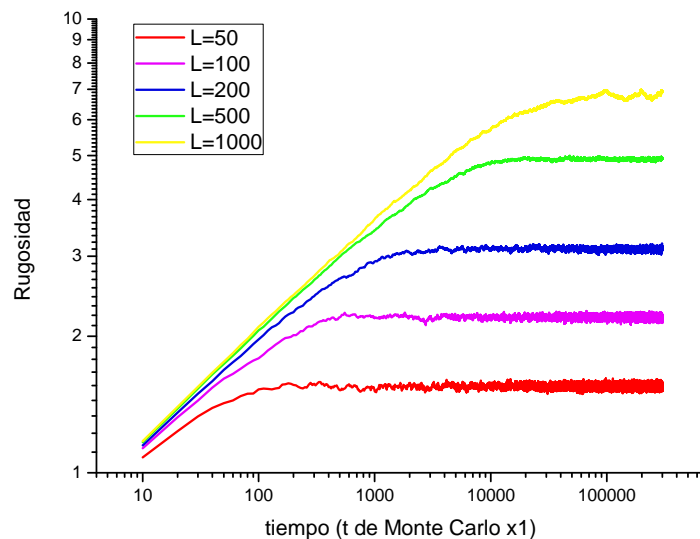


Figura 2-1. Rugosidad vs. tiempo, obtenidos de la simulación de un proceso de deposición, para diferentes tamaños de sistema L.

### 2.2.3 Saturación y Correlaciones

Los modelos en los que las reglas de deposición dependen del entorno de vecinos de un sitio determinado implican que los sitios no son completamente independientes, sino que dependen de las alturas de los sitios vecinos. Aunque el proceso de crecimiento es local, la información acerca de las alturas de los sitios vecinos “viaja” lateralmente y los sitios se correlacionan. En el comienzo del crecimiento, los sitios no están correlacionados pero, a medida que el proceso evoluciona, la distancia de correlación se incrementa. Cuando esta distancia alcanza el tamaño del sistema  $L$ , toda la superficie se encuentra correlacionada y la rugosidad superficial satura.

### 2.2.4 Definiciones

- *Superficie*: Se define a la superficie como al conjunto de partículas en el agregado que se encuentran en la cima de cada columna. La altura de la columna  $i$ -ésima en el tiempo  $t$  se denota por  $h(i, t)$ .
- *Tamaño del sistema ( $L$ )*: El tamaño del sistema viene dado por la cantidad de columnas utilizadas para modelar la superficie.
- *Tiempo de Monte Carlo*: Es la unidad de tiempo que corresponde al tiempo de intentos de deposición o remoción de  $L$  partículas.
- *Altura media ( $\bar{h}$ )*: La altura media de la superficie se define como:

$$\bar{h}(t) \equiv \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i, t)$$

(2-2)

- *Rugosidad ( $w$ )*: La rugosidad o ancho interfacial está definido como la raíz de la media cuadrática de la fluctuación de alturas, es decir:

$$w(L, t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i, t) - \bar{h}(t)]^2}$$

(2-3)

- *Rugosidad de saturación ( $w_{sat}$ )*: Es el valor de  $w$  que se alcanza cuando se satura el sistema y la rugosidad se hace constante.
- *Exponentes de scaling ( $\alpha, \beta$  y  $\gamma$ )*:

$$w(L, t) \sim t^\beta [t \ll t_x]$$

(2-4)

$$w_{sat}(L) \sim L^\alpha [t \gg t_x]$$

(2-5)

$$t_x \sim L^z$$

(2-6)

$$z = \frac{\alpha}{\beta}$$

(2-7)

### 2.2.5 Métodos para determinar los exponentes de *scaling* [5]

Para estudiar las propiedades de *scaling* de los modelos simulados por computadora, se debe recurrir a ciertos métodos numéricos. A continuación se detallan los métodos que fueron utilizados en el desarrollo de este trabajo.

#### i. Método I

Si se ha calculado  $w_{sat}(L)$  para sistemas de diferentes tamaños (observando el punto donde la curva de  $w(L, t)$  vs.  $t$  cambia su comportamiento de creciente a estacionario). Entonces es posible determinar el valor de  $\alpha$ , utilizando (5) y, al graficar  $\log w_{sat}(L)$  vs.  $L$ , el valor de la pendiente representa el valor de  $\alpha$ .

Para utilizar este método debe ser posible obtener  $w_{sat}(L)$  para varios valores de  $L$ . En la mayoría de las situaciones experimentales esto no es posible y además pueden existir fuertes efectos de borde que afecten los resultados  $w_{sat}(L)$ . Por lo tanto el método I es muy útil para las simulaciones numéricas, en las que es posible simular sistemas de tamaños arbitrarios y se pueden establecer condiciones de borde de periodicidad.

#### ii. Método II

En muchas situaciones, no se tiene información sobre la dinámica del crecimiento (la evolución de  $w(L, t)$  con el tiempo), ni tampoco se tiene la posibilidad de producir interfaces con diferentes tamaño de sistema. En este caso, si la única información disponible es el valor de la altura en diferentes puntos (es decir, una imagen de la superficie), se puede entonces determinar la rugosidad local  $w_L(l, t)$  que se define como:

$$w_L^2(l, t) \equiv \langle [h(\mathbf{x}, t) - h_l(\mathbf{x}, t)]^2 \rangle_x$$

Donde el subíndice  $l$  implica que se debe seleccionar una porción ("ventana") del sistema de longitud  $l$  y se mide su rugosidad  $w_L(l, t)$  y altura media  $h_l(\mathbf{x}, t)$ . Los corchetes  $\langle \dots \rangle_x$  denotan promedio sobre los valores de  $x$  pertenecientes a la ventana elegida. Por lo tanto, se eligen diferentes tamaños de ventana y se registran los valores de  $w_L(l, t)$ . Se tiene que:

$$w_L^2(l, t) \sim l^\alpha$$

Donde  $\alpha$  es el mismo exponente de *scaling* que se definió en (2-5) y en consecuencia es posible determinar su valor a partir de la pendiente de un gráfico  $\log w_L^2(l, t)$  vs.  $\log l$ .

iii. Método III

Algunos experimentos miden el espectro de potencia de la interface y no su altura  $h(x, t)$ . Se define el factor de estructura como:

$$S(\mathbf{k}, t) \equiv \langle h(\mathbf{k}, t)h(-\mathbf{k}, t) \rangle$$

Donde:

$$h(\mathbf{k}, t) \equiv \frac{1}{L^{d/2}} \sum_x [h(x, t) - \bar{h}] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}$$

La hipótesis de *scaling* dinámico puede ser trasladada al factor de estructura en el espacio de Fourier como:

$$S(\mathbf{k}, t) = k^{-d-2\alpha} g(t/k^{-z})$$

Con estas definiciones se tiene entonces la siguiente relación entre el factor de estructura y la rugosidad de la interface:

$$w_L^2(L, t) = 1/L^d \sum_{\mathbf{k}} S(\mathbf{k}, t)$$

Este método tiene sobre los métodos en el espacio real, la ventaja de que sólo los modos de mayor longitud de onda contribuyen al *scaling*.

### 3 Estrategia computacional

#### 3.1.1 Programa y Entorno

Para realizar las simulaciones se utilizó el entorno “*Digital Visual Fortran 6.0*”, que contiene el compilador de FORTRAN 95 y un número de librerías de procedimientos.

#### 3.1.2 Números aleatorios

Como se menciona anteriormente, el eje principal del método de Monte Carlo es la generación de números aleatorios. En consecuencia fue necesario, en primer lugar, validar nuestro algoritmo de generación de números aleatorios.

A fin de generar números aleatorios, se utilizó la subrutina RANDOM<sup>3</sup>, que genera números reales pseudoaleatorios mayores o iguales a cero y menores que uno. Además, se desarrolló una función RandGen(*n*) basada en RANDOM, que devuelve números enteros en el intervalo [1,*n*]. Si bien estos generadores son bien conocidos, los sometimos a prueba de la siguiente manera: se realizaron muestreos de 1.000.000 números generados al azar y para cada uno de ellos se realizó un histograma que representa la frecuencia relativa de cada número generado. La función RandGen(*n*) fue evaluada para distintos valores de *n* (*n* = 50, 100, 500, 1000) que es precisamente el rango de valores en el cual será empleada en el desarrollo de este trabajo.

En la Figura 3-1, se muestra como ejemplo el histograma obtenido de la generación de 10<sup>6</sup> números enteros aleatorios entre 1 y 1000. De ellos se puede advertir que la distribución es uniforme, esto es, no hay tendencia hacia la generación de cierto número o intervalo de números en particular. Con esto, consideramos validado el funcionamiento de nuestros generadores de números aleatorios.

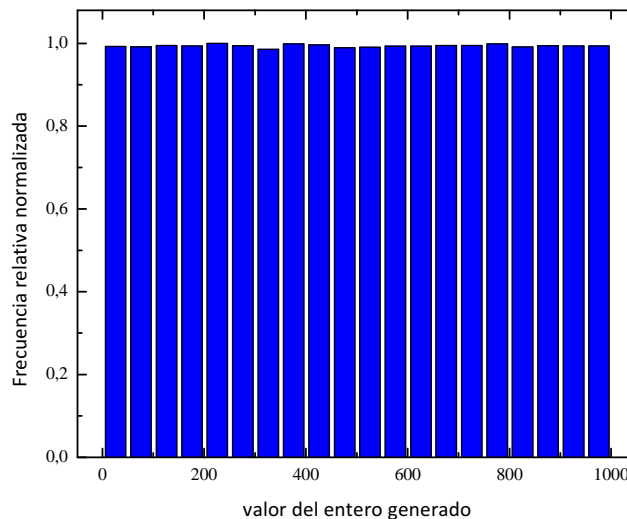


Figura 3-1. Histograma para la generación de 10<sup>6</sup> números aleatorios entre 1 y 1000.

<sup>3</sup> Esta subrutina pertenece al módulo DFLIB de *Digital Visual Fortran 6.0*



### 3.1.3 Condiciones de Contorno

En todas las simulaciones se emplearon condiciones de contorno periódicas con el fin de evitar los efectos de borde. Esto implica que, para un arreglo de tamaño  $[1,L]$ , el sitio 1 tiene como vecinos a  $L$  y  $2$ ; mientras que el sitio  $L$  tiene como vecinos a  $L-1$  y  $1$ .

### 3.1.4 Estadística

Debido a las fluctuaciones de naturaleza aleatoria (Figura 3-2), en el estudio de la evolución de la rugosidad (curvas  $w$  vs.  $t$ ), es necesario promediar los resultados de una cantidad de corridas de simulación independientes. Por supuesto, los resultados que se promedian deben pertenecer a sistemas que hayan evolucionado bajo condiciones idénticas. El número de curvas necesarias fue determinado por prueba y error; comenzamos con muestreos pequeños (10 corridas) y aumentamos el tamaño (hasta 10.000 corridas) en la medida que fuese necesario.

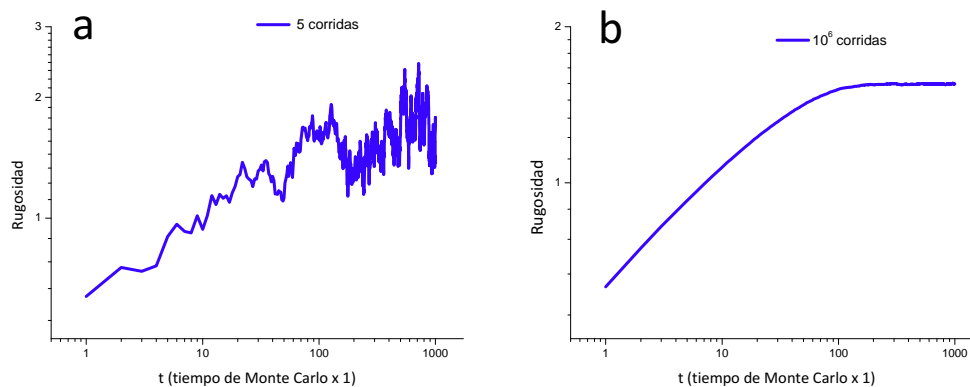


Figura 3-2 .Comparación entre dos simulaciones con iguales condiciones, empleando: a) estadística pobre. b) estadística fina.

### 3.1.5 Procesamiento de Datos

En las corridas de simulación se generan archivos que contienen los arreglos de rugosidad y morfología de las superficies generadas. Estos archivos fueron importados y procesados en *OriginPro 8*. Con este programa se realizó la importación de datos y matrices, el ajuste de curvas, el análisis estadístico, y la creación y diseño de gráficos.

### 3.1.6 Determinación de los coeficientes de *scaling* – Metodo I

Para la determinación de los coeficientes de *scaling* por el método I, se implementaron programas que modelan la evolución de cada superficie en función de las reglas impuestas por cada modelo. Estos programas generan dos arreglos que contienen: i) La evolución de la rugosidad con el tiempo (vector Rugosidad -  $w$ ) y ii) La morfología superficial, luego de la deposición o intento de remoción de  $n$  partículas (vector substrato). Las variables de entrada de estos programas son: a) Tamaño de sistema, b) Número de intentos de deposición o remoción de partículas, c) Número de muestras.

En el estudio de cada modelo se procedió de la siguiente manera<sup>[5]</sup>:

1. Se generaron vectores Rugosidad para diferentes tamaños del sistema ( $L$ ).
2. Cada vector fue importado y luego:
  - 2.1. Se graficaron los valores de Rugosidad vs. tiempo ( $w$  vs.  $t$ ) en escala logarítmica (Figura 2-1)
  - 2.2. En la región de comportamiento lineal<sup>4</sup>, se ajusta la curva con una función  $y(x) = a \cdot x^b$  - Figura 3-3.a.
  - 2.3. Esta función representa una recta en escala logarítmica. Se grafica esta recta y se prolonga más allá del dominio de ajuste (Figura 3-3.b).
  - 2.4. Se determina la región de régimen estacionario visualmente, advirtiendo su comienzo en el punto donde la curva deja de tener carácter creciente (Figura 3-4.a).
  - 2.5. Se realiza un análisis estadístico de la región de régimen estacionario, donde se obtiene el valor medio de la rugosidad  $\langle w_{sat} \rangle$ .
  - 2.6. Se traza la recta horizontal  $y = \langle w_{sat} \rangle$  (Figura 3-4.b).
  - 2.7. Las dos rectas graficadas se interceptan en un punto  $t$ , que se denota como  $t_x$ , el tiempo de saturación del sistema (Figura 3-5).
3. A partir del análisis realizado en 2. se obtiene, para cada tamaño de sistema, los pares de datos  $(t_x, w_{sat})$ , luego:
  - 3.1. Se crea una tabla con los valores  $(L, t_x, w_{sat})$ .
  - 3.2. Se grafican en escala logarítmica los valores de  $w_{sat}$  vs.  $L$ .
    - 3.2.1. Se ajusta la curva con una función  $y(x) = a \cdot x^b$  - (Figura 3-6)
    - 3.2.2. El valor de  $b$  obtenido en el ajuste, representa el exponente de rugosidad  $c$ .
  - 3.3. Se grafican en escala logarítmica los valores de  $t_x$  vs.  $L$ .
    - 3.3.1. Se ajusta la curva con una función  $(y(x) = a \cdot x^b$  - Figura 3-7).
    - 3.3.2. El valor de  $b$  obtenido en el ajuste, representa el exponente dinámico  $z$ .

---

<sup>4</sup> El comportamiento es lineal en escala logarítmica. En rigor, en esta región, la rugosidad es una función potencial del tiempo

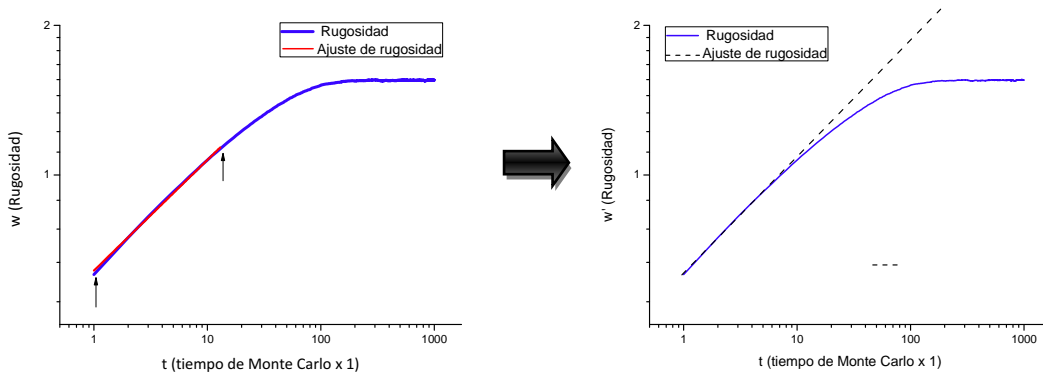


Figura 3-3. Procedimiento para la determinación del punto  $t_x$ .

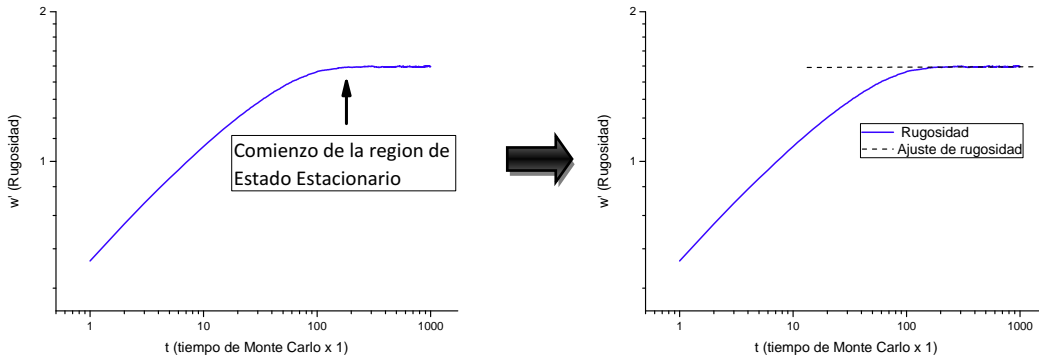


Figura 3-4. Procedimiento para la determinación del punto  $t_x$ .

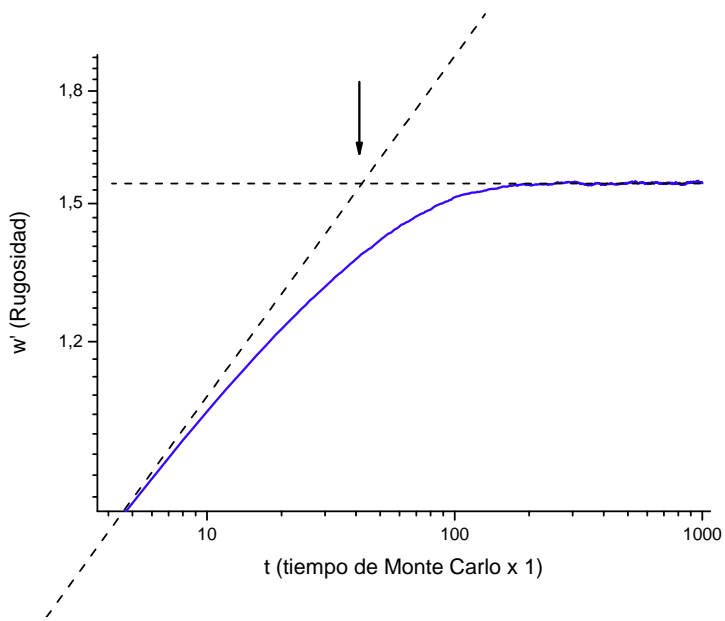


Figura 3-5. Procedimiento para la determinación del punto  $t_x$ . Paso final.

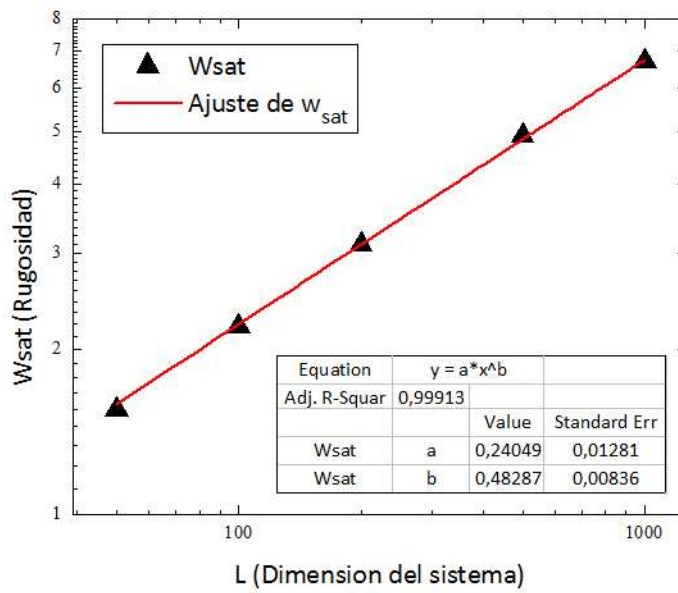


Figura 3-6. Ajuste para la determinación del exponente de rugosidad  $\alpha$ , en este caso para el modelo FV (sección 4.2.2).

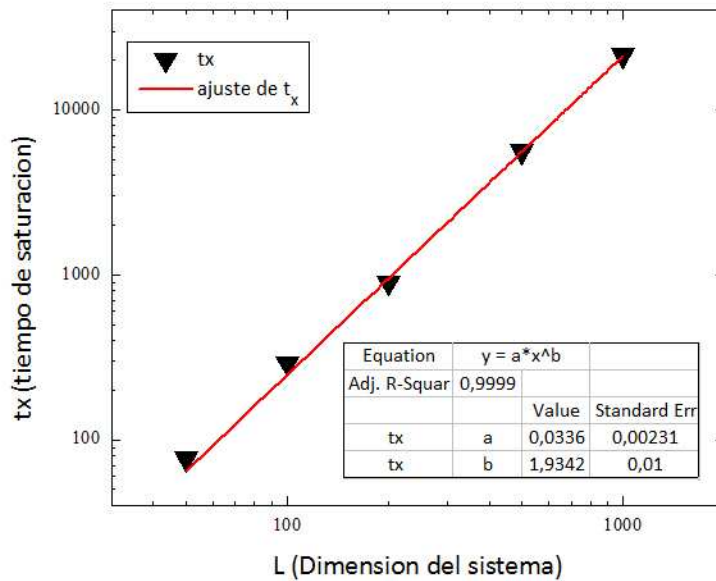


Figura 3-7. Ajuste para la determinación del exponente dinámico  $z$ , en este caso para el modelo FV (sección 4.2.2).

4. Con los resultados obtenidos en 2. y 3. , esto es, los valores de los exponentes  $\alpha$  y  $z$ , se determinó el valor del exponente de crecimiento  $\beta$ :

4.1. En forma directa ya que  $\beta = \frac{\alpha}{z}$  , al valor de obtenido de esta manera lo llamaremos

$$\beta_1$$

- 4.2. También, se contrastó el valor de  $\beta$  obtenido en 4.1. por medio de los valores de  $b$  (la pendiente de la curva en la región lineal) obtenidos en 2.2. ya que, como se ha visto:  $w(L, t) \sim t^\beta$ . Luego, se promediaron los valores de  $b$  correspondientes a los distintos tamaños de sistema. El resultado de este promedio constituye un cálculo alternativo del valor de  $\beta$ . al valor de obtenido de esta manera lo llamaremos  $\beta_2$ .
5. Si se cumple la hipótesis de *scaling*, entonces las curvas generadas en 1. deberían colapsar en una única curva (ver sección 2.2.2 – *Scaling* Dinámico). Este procedimiento constituye una herramienta en la validación de la hipótesis de *scaling*. Para reescalar la rugosidad se siguieron los siguientes pasos:
- 5.1. Para cada tamaño de sistema, se dividieron los valores de rugosidad por  $L^\alpha$ . Esto corresponde a un desplazamiento vertical de las curvas en la escala logarítmica (Figura 3-8). De acuerdo con la ecuación (2-5) en la página 14, estas curvas deberían saturar al mismo valor de la ordenada  $w/L^\alpha$ , sin embargo los tiempos de saturación son diferentes.
- 5.2. Para cada tamaño de sistema, se rescalea la variable tiempo dividiendo los valores de  $t$  por  $L^z$ . Con esto, se obtiene un desplazamiento horizontal de las curvas.
- 5.3. Finalmente se graficó la rugosidad reescalada ( $w/L^\alpha$ ) vs. el tiempo reescalado ( $t/L^z$ ) a fin de determinar si las curvas se componían en una única función.

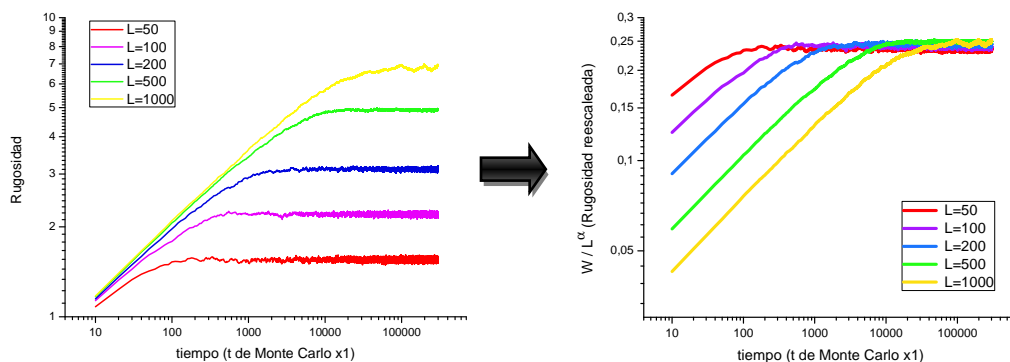


Figura 3-8. Al dividir la rugosidad por  $L^\alpha$ , se obtiene un desplazamiento horizontal y ahora las curvas saturan al mismo valor de ordenada.

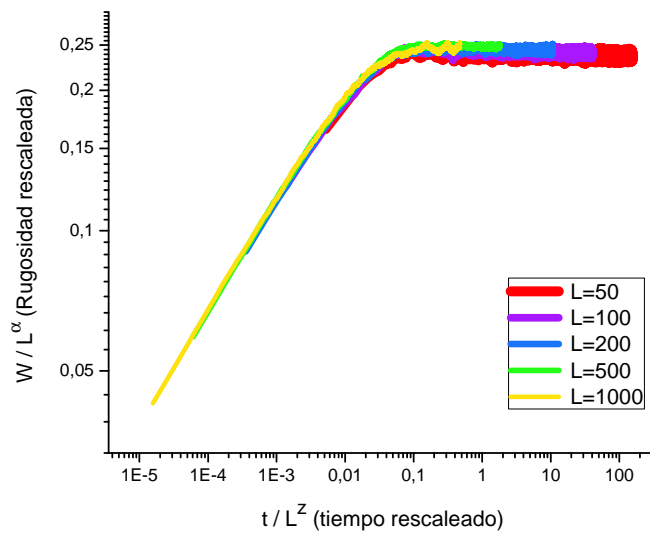


Figura 3-9. Solapamiento de las curvas como método para verificar el *scaling* de una función.

### 3.1.7 Determinación de los coeficientes de *scaling* – Metodo II

En la determinación de los coeficientes de *scaling* por el método II, se implementó (para cada modelo estudiado) un programa que genera en forma automática un número deseado de superficies en función de los parámetros ingresados: tamaño de sistema y cantidad de intentos de deposición o remoción de partículas. Se desarrolló un programa con las siguientes variables de entrada: 1) Tamaño de sistema a analizar ( $L$ ), 2) Cantidad de tamaños de ventana a utilizar ( $cantv$ ) y 3) Cantidad de superficies a promediar ( $cantsup$ ). El funcionamiento del programa es el siguiente:

- i. El programa calcula las rugosidades locales de  $cantv$  ventanas de diferentes tamaños de una misma superficie y las almacena en un vector. Además, para cada tamaño de ventana dado, se seleccionan al azar  $cantrep$  ventanas distintas y se promedian sus rugosidades. La cantidad de ventanas que se promedian para cada tamaño de ventana, el valor de  $cantrep$ , depende del tamaño de la ventana según:  $cantrep = (L / \text{tamañodeventana}) \cdot 10$
- ii. El paso 1. se repite  $cantsup$  veces (el número de superficies diferentes que se utilizarán) y se calcula el promedio de las rugosidades locales, para cada tamaño de ventana, entre todas las superficies.

El resultado de los pasos 1. y 2. es una tabla de valores con los tamaños de ventana ( $lsize$ ) y la rugosidad local de cada ventana ( $w_{loc}$ ). Estos pares de valores se graficaron en escala logarítmica y de acuerdo con lo visto en la sección 2.2.5, se determina el valor del coeficiente de rugosidad  $\alpha$ .

## 4 Estudio de los modelos existentes: La evolución de la Rugosidad en los procesos de Deposición

### 4.1 Procesos de Deposición

#### 4.1.1 MBE (*Molecular Beam Epitaxy*)

Un proceso de gran importancia tecnológica es el crecimiento de cristales en forma de láminas delgadas por MBE (*molecular beam epitaxy*). Esta tecnología es empleada para la fabricación de chips para computadoras y otros dispositivos semiconductores que ya son indispensables en el mundo tecnológico actual.

Durante el crecimiento de cristales por MBE, diversos fenómenos microscópicos tienen lugar en la superficie. La morfología superficial estará determinada por el juego entre la *deposición*, *desorción* y la *difusión superficial*.

##### 4.1.1.1 Deposición

Un átomo proveniente del vapor llega a una posición al azar, en la superficie de un cristal, y se adhiere. Este proceso se denomina deposición. En MBE, los cristales crecen por deposición atómica: los átomos son térmicamente evaporados de una fuente, formando un haz que se dirige hacia el sustrato que se pretende hacer crecer. En los experimentos de MBE se emplean condiciones de ultra alto vacío (presiones menores que  $10^{-10}$  torr) para poder minimizar la deposición de impurezas como H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO o H<sub>2</sub>O.

##### 4.1.1.2 Desorción

Un proceso que compite con la deposición es la desorción. Durante este proceso algunos de los átomos depositados, abandonan la superficie. La probabilidad de desorción depende de cuán fuertemente esté ligado el átomo al cristal. Al ser depositado, un átomo forma enlaces que deben romperse antes de que pueda ocurrir la desorción. La fuerza de los enlaces depende del tipo de átomo y de la geometría local de la superficie donde éste se adhiere. Sin embargo, la desorción es despreciable en la mayoría de los materiales bajo condiciones típicas de MBE.

##### 4.1.1.3 Difusión Superficial

En MBE, los átomos depositados pueden difundir sobre la superficie del cristal buscando la posición energéticamente más favorable. Específicamente, lo que ocurre es que los átomos depositados encuentran sitios superficiales que los ligan en mayor o menor medida; los átomos más débilmente ligados se pueden liberar más fácilmente y continuar difundiendo.

Un átomo puede difundir mientras se encuentra en la superficie del cristal. Sin embargo, su difusividad puede disminuir bruscamente si se encuentra con otro átomo, el borde de una isla o un escalón. Las islas se forman cuando existe un flujo de deposición atómica muy grande. En este caso, habrá un gran número de átomos “deambulando” por la superficie que se pueden encontrar y formar islas. Por otra parte, si un átomo llega a un escalón o borde, puede formar enlaces con átomos del escalón. Una vez incorporado al escalón, la probabilidad de que el átomo se libere es mucho menor ya que para que esto suceda es necesario romper enlaces. La probabilidad de “escape” del átomo depende exponencialmente con la temperatura; a bajas temperaturas la adhesión es casi irreversible, mientras que el incremento de la temperatura

del sustrato permite que los enlaces se rompan más fácilmente. En condiciones de alta temperatura es más probable el régimen de *step-flow*, esto es, el crecimiento de la superficie ocurre capa por capa: los átomos depositados difunden rápidamente hasta encontrar un escalón, donde se adhieren y permanecen enlazados con una alta probabilidad. De esta manera el crecimiento de la superficie tiene lugar mediante el crecimiento lateral de los escalones.

#### 4.1.1.4 Evolución de la morfología superficial en MBE

La deposición puede dar lugar a que se forman pequeñas islas en la cima de las ya formadas. De esta manera, la superficie se puede hacer bastante rugosa. Sin embargo, en muchas ocasiones es deseable obtener una lámina con una superficie suave, ya que la rugosidad puede ir en detrimento de alguna propiedad deseable. Es entonces necesario entender los mecanismos básicos que llevan a la evolución de la rugosidad y la morfología en general, si se desean controlar estas características de la superficie.

Hemos visto que los principales factores que determinan la morfología de una interface en crecimiento son: *deposición*, *desorción* y *difusión superficial*. Su importancia relativa depende de las propiedades microscópicas de la interface, por ejemplo la magnitud de las energías de enlace y las barreras de difusión. Estos parámetros no pueden ser modificados experimentalmente, excepto cambiando el sustrato (el material). Por otra parte, los parámetros controlables experimentalmente son la velocidad de deposición y la temperatura. Ajustando estos parámetros es posible alcanzar una rica variedad de morfologías.

## 4.2 Modelos de Deposición

En las últimas dos décadas, la cinética de crecimiento de interfaces fuera del equilibrio ha despertado gran interés. Desde un punto de vista teórico, los procesos de crecimiento han sido descritos usando modelos discretos y modelos continuos. Se ha propuesto <sup>[10]</sup> que la rugosidad interfacial sigue una función de *scaling* de la forma

$$w(L, t) \sim L^\alpha f(t/L^z)$$

Donde  $\alpha$  y  $z$  son los exponentes característicos de *scaling*. Se ha mencionado además que los valores de estos exponentes pueden ser empleados para identificar diferentes clases de universalidad del proceso de crecimiento.

La formación de superficies por MBE ha sido muy estudiada debido a su relevancia tecnológica. En MBE, el crecimiento es conservativo, sin desorción ni crecimiento dendrítico, lo que se conoce como condición SOS (*solid on solid*). Además, se considera que el entorno químico, i.e. los enlaces vecinos, son los que determinan las reglas de deposición. Esto significa que las nuevas partículas tienden a depositarse en sitios de mínima energía definidos por la interacción entre partículas.

### 4.2.1 Modelo “Random Deposition”

El modelo de crecimiento más simple es el *Random Deposition* (RD). En este modelo, una partícula en una posición elegida al azar caerá verticalmente hasta alcanzar la cima de la columna, sobre la cual se encuentra, y allí se depositará.



El algoritmo para simular este modelo es directo. Se elige una columna  $i$  al azar y se incrementa su altura  $h(i, t)$  en una unidad.

La particularidad de este modelo es que cada columna crece independientemente de las otras. En RD la superficie no está correlacionada ya que no existe mecanismo que pueda generar correlaciones a lo largo de la superficie. Como consecuencia de esto, la rugosidad del sistema crece indefinidamente con el tiempo (i.e.  $\alpha = \infty$ ). El valor de  $\beta$  para RD es 0.5 .

#### 4.2.2 Modelo de Family-Vicsek

En el modelo de *Family-Vicsek* (FV) las partículas se depositan sobre una columna elegida al azar. Sin embargo, en lugar de quedar fijas en el sitio donde cayeron (como ocurre en RD) pueden difundir una distancia finita hasta llegar al punto de menor altura (i.e. buscan minimizar su energía gravitacional). Como resultado de este proceso de relajación de la superficie, la interface final será más suave (en comparación a los modelos que no incluyan relajación).

En el algoritmo que simula el modelo FV, la partícula depositada compara las alturas de sus primeros vecinos (en una dimensión, sus dos columnas adyacentes) y la columna donde fue depositada inicialmente. La regla de deposición determina que la partícula se debe fijar en el sitio de menor altura (Figura 4-1). Este proceso genera correlaciones entre las columnas vecinas que llevan a que, finalmente, la superficie entera se encuentre correlacionada.

El modelo de FV define una nueva clase de universalidad, diferente a la de RD. En la literatura<sup>[5]</sup> se encuentra que el modelo FV presenta *scaling*, y que los exponentes de *scaling* son:

$$\beta = 0.24 \pm 0.01, \quad \alpha = 0.48 \pm 0.02$$

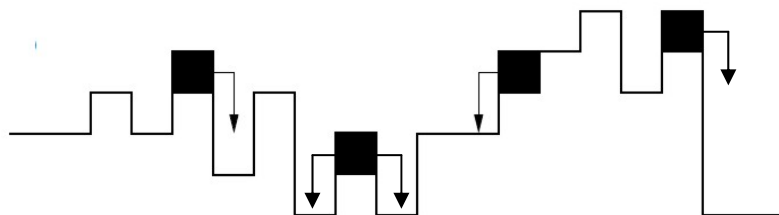


Figura 4-1. Reglas de deposición para el modelo FV. La partícula ocupa la posición de menor altura.

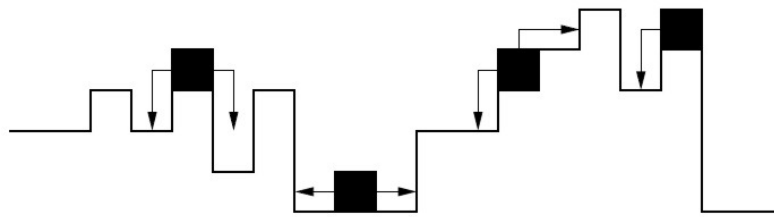


Figura 4-2. Reglas de deposición para el modelo WV. La partícula ocupa la posición donde se maximice el número de enlaces.

### 4.2.3 Modelo de Wolf-Villain

El modelo de *Wolf-Villain* (WV) enfatiza el rol del enlace químico en la relajación de la superficie. Durante el proceso de MBE, la fuerza gravitatoria es despreciable en comparación a las fuerzas del enlace químico covalente que actúan en la superficie. Por lo tanto es razonable asumir que las partículas tienden a incorporarse en sitios con una alta energía de enlace (i.e. con un alto número de vecinos).

En WV, las partículas se depositan sobre columnas elegidas al azar. Posteriormente las partículas recién depositadas pueden permanecer en el sitio donde cayeron o difundir un sitio a la derecha o izquierda. La regla de deposición determina que la partícula se fija en el sitio con mayor número de enlaces disponibles para satisfacer (Figura 4-2).

Para el modelo WV, se han reportado<sup>[5]</sup> los siguientes valores de los exponentes de *scaling*:

$$\beta = 0.365 \pm 0.015, \quad \alpha = 1.4 \pm 0.1$$

Sin embargo, mediante el factor de estructura  $S$ , se ha demostrado que este modelo estrictamente no presenta *scaling*.<sup>[9]</sup>

### 4.3 Simulación, resultados y discusión

Los resultados del estudio de *scaling* para el modelo RD se presentan en la Figura 4-3. Se observa que la rugosidad crece indefinidamente, lo que corresponde a  $\alpha = z = \infty$ . Por lo tanto, no tiene sentido realizar el estudio de *Scaling* por método I y II. Los resultados del análisis de *scaling* para el modelo de FV se presentan en la Figura 2-1, Figura 3-6, Figura 3-7 y Figura 3-9. Los resultados del análisis de *scaling* para el modelo de WV se presentan en la Figura 4-4, Figura 4-5, Figura 4-7, Figura 4-6 y Figura 4-10. Tanto para el modelo FV como para el modelo WV, se reprodujeron los valores de los exponentes hallados en la literatura (Tabla 4.1).

El modelo RD define el modelo más simple de crecimiento y conforma una clase particular de clase de universalidad en los fenómenos de crecimiento. Su característica principal yace en la naturaleza no correlacionada de su superficie. Por otro lado el modelo FV representa una versión del modelo RD, pero incluyendo un proceso de relajación superficial. El fenómeno de relajación introduce correlaciones en la superficie. Estas correlaciones entre sitios vecinos eventualmente se extienden a lo largo de toda la superficie y como resultado la rugosidad satura. Se alcanza entonces el estado estacionario y la rugosidad permanece constante. El modelo WV también da lugar a la existencia de correlaciones, sin embargo, en comparación al modelo FV determina una superficie mas rugosa ya que se pueden llegar a configuraciones con grandes diferencias de altura entre columnas (esto no viola las reglas de deposición impuestas por el modelo). En cambio, en el modelo FV como se busca la posición de menor altura, una columna no puede crecer en altura más allá de una partícula de diferencia en relación a sus vecinos (ya que una segunda partícula depositada sobre esta columna preferirá ir al sitio vecino que se encuentra a menor altura). Por último, con los métodos empleados, la hipótesis de *scaling* se verifica en los modelos RD<sup>5</sup>, FV y WV.

	Random Deposition	Family-Viscek	Wolf-Villain
$\alpha_1$	$\infty$	$0,482 \pm 0,008$	$1,500 \pm 0,014$
$\alpha_2$	-	$0,48 \pm 0,02$	$1,49 \pm 0,02$
$\beta_1$	-	$0,249 \pm 0,021$	$0,363 \pm 0,03$
$\beta_2$	$0,49488 \pm 0,00005$	$0,241 \pm 0,003$	$0,356 \pm 0,008$
$z$	$\infty$	$1,93 \pm 0,01$	$3,456 \pm 0,074$

Tabla 4.1. Valores de los exponentes de *scaling* calculados para los tres modelos de deposición estudiados. La definición de  $\beta_1$  y  $\beta_2$  se encuentra en la sección Determinación de los coeficientes de *scaling* – Metodo I (punto 4)

<sup>5</sup> Estrictamente hablando, en el modelo de RD, solo se puede determinar el parámetro  $\beta$ . Sin embargo, se considera que el modelo RD representa por si mismo una clase de universalidad.

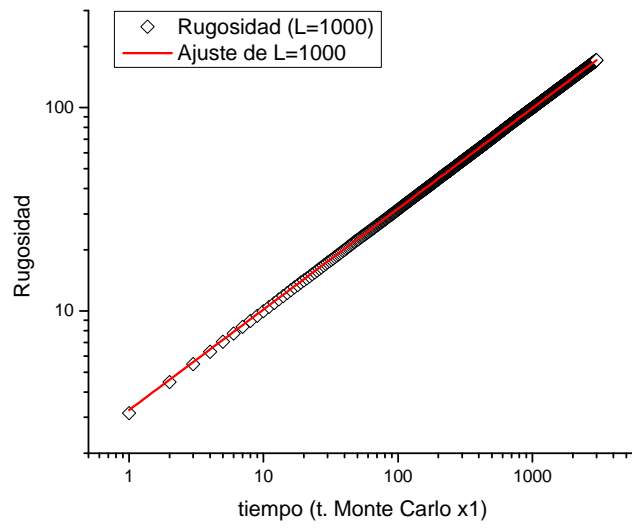


Figura 4-3. Simulación por Monte Carlo del modelo RD.

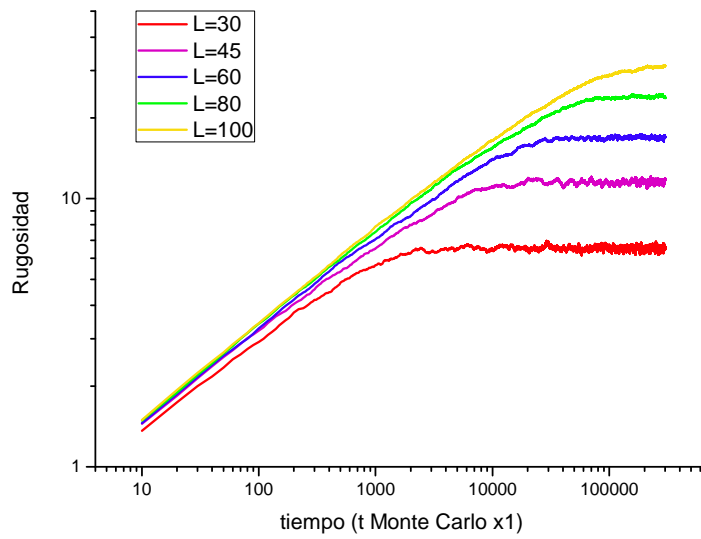


Figura 4-4. Rugosidad vs. tiempo, para el modelo de WV.

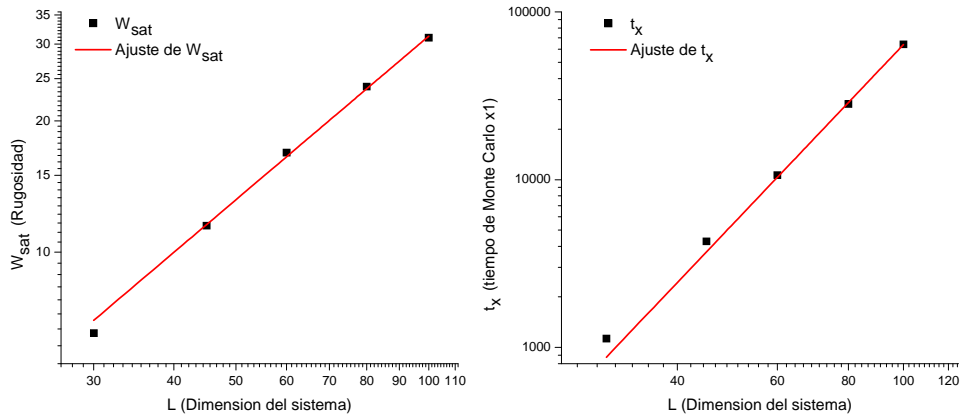


Figura 4-5. Ajuste para la determinación de los exponentes de *Scaling*, utilizando el método I - Modelo WV.

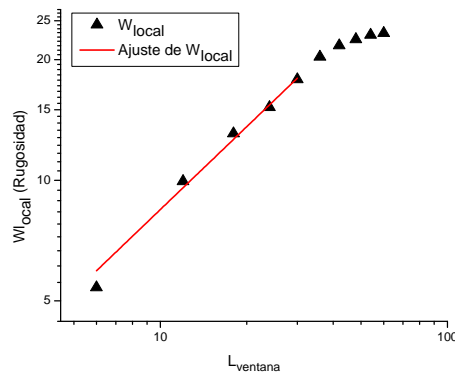


Figura 4-7. Determinación del exponente de rugosidad, para el modelo WV, utilizando el método II.

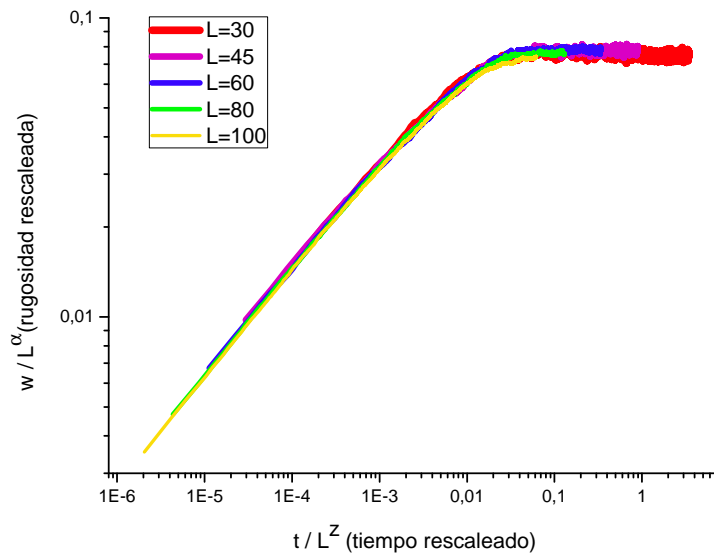


Figura 4-6. Composición de las curvas rescaleadas, para una simulación del modelo de WV, como método para verificar la hipótesis de *scaling*.

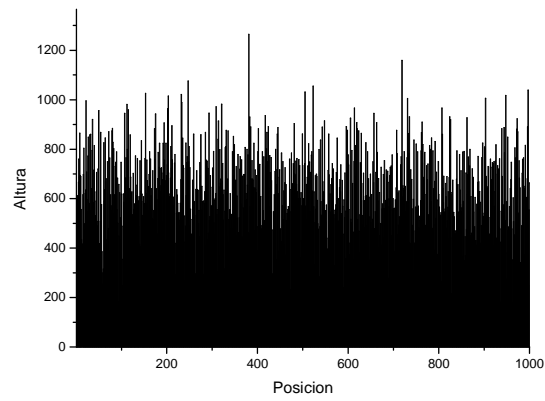


Figura 4-8. Morfología superficial de una superficie simulada utilizando el modelo RD.

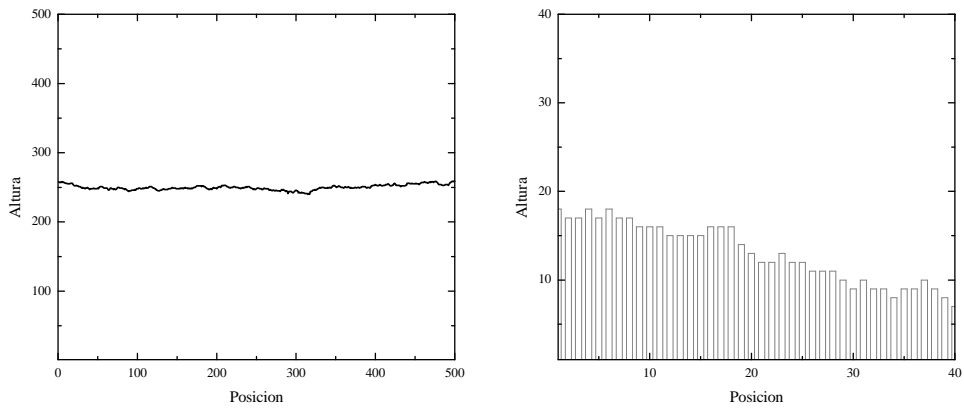


Figura 4-9. Morfología superficial de una superficie simulada utilizando el modelo de FV.

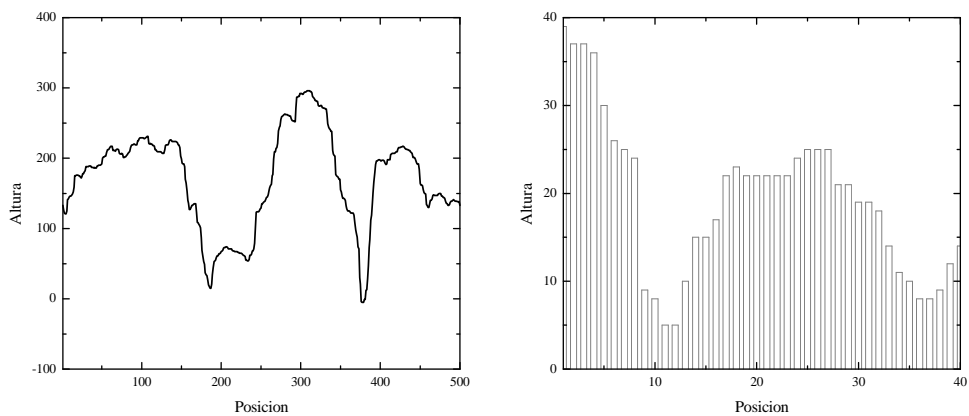


Figura 4-10. Morfología superficial de una superficie simulada utilizando el modelo de WV.

## 5 Evolución de las interfaces durante el ataque químico húmedo (*etching*)

### 5.1 Procesos de *etching*

Como ya se ha mencionado anteriormente, el *etching* del Si en soluciones acuosas (como por ejemplo, KOH o NH<sub>4</sub>OH), es ampliamente usado para producir una variedad de dispositivos que requieren de precisión nanométrica.

Un fenómeno notable, que tiene lugar en el *etching* del Si, es la formación de micro-pirámides (3D) sobre la superficie Si(100) (Figura 5-2) y de colinas (2D) en los escalones de la Si(111) - (Figura 5-1). El mecanismo exacto que describe este fenómeno se encuentra aún bajo debate, sin embargo, existen un número de condiciones que se sabe que llevan a la formación de las pirámides y colinas en los escalones. Por ejemplo, la direccionalidad de los enlaces covalentes en la estructura cristalina implica la presencia de velocidades de ataque altamente anisotrópicas: los planos (100) y (110) se atacan mucho más rápidamente que los planos (111). Esto se debe a que para remover un átomo en el plano (111) se deben romper tres enlaces, mientras que para remover un átomo en el plano (100) o (110) se deben romper solamente dos enlaces. En consecuencia, es de esperar que durante el ataque se formen pirámides cuyas caras sean precisamente los planos (111) (es decir, aquellos que se atacan más lento). A pesar de la anisotropía en el *etching*, las formas salientes (como las pirámides) se atacan con velocidad apreciable y uno esperaría que fueran propensas a desaparecer. Por lo tanto, la formación de pirámides no solamente implica que las superficies (111) son más resistentes, sino que también sus ápices se deben atacar más lentamente que lo anticipado. Se han propuesto diversos mecanismos para explicar este fenómeno. No obstante, el resultado concreto es que los ápices (ya sea de pirámides o de colinas) responden al ataque como si estuvieran protegidos por una máscara que actúa selectivamente sobre ellos y disminuye su velocidad de disolución. Existe entonces un parámetro  $M$  (factor de máscara), que describe la reducción de la probabilidad de ataque a los ápices en un factor,  $0 \leq M \leq 1$ .

Si la velocidad de *etching* en una superficie (111) es mucho mayor en los escalones que en las terrazas, entonces los escalones se atacan independientemente y predomina el régimen de *step-flow*. Esto quiere decir que el cristal se disuelve por capas, debido al continuo retraimiento de escalones. En este caso, la morfología de la superficie está dominada por la rugosidad de los escalones, ya que las terrazas<sup>6</sup> raramente son atacadas. Por lo tanto, para estudiar la morfología de la superficie, solo es necesario modelar y describir un sustrato unidimensional que represente un escalón. Además, las conclusiones obtenidas del estudio de la formación de colinas en los escalones se pueden extender a la formación de pirámides superficiales. En el régimen de *step-flow*, la morfología superficial estará dada entonces por las velocidades relativas de disolución de las diferentes clases de sitios que se encuentran en un escalón, a saber: 1) sitio *step*, 2) sitio *kink* y 3) ápice (Figura 5-3).<sup>[8]</sup>

---

<sup>6</sup> Se llama terrazas a las regiones atómicamente planas que existen entre escalón y escalón.

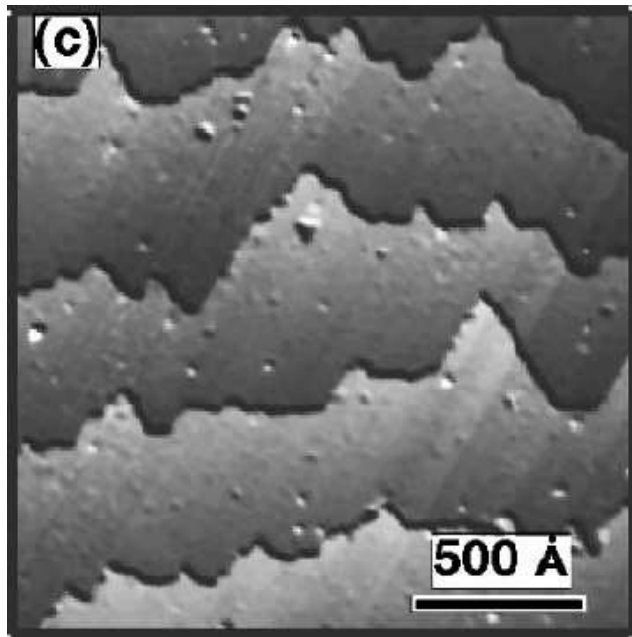


Figura 5-1. Escalones (*steps*) en una superficie Si(111) presentando un patrón de colinas. Imagen STM <sup>[6]</sup>

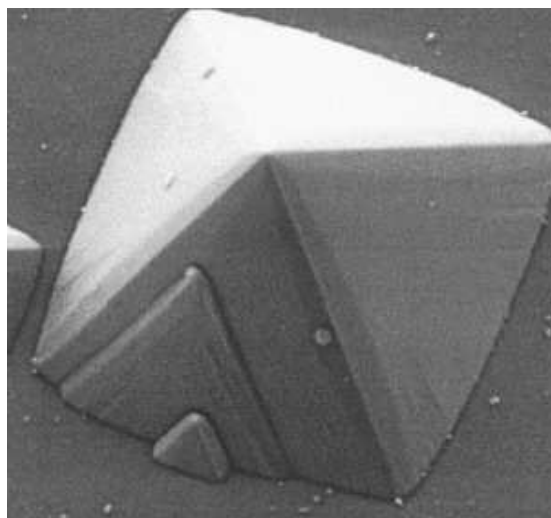


Figura 5-2. Una pirámide sobre la superficie Si(100). Las caras de la pirámide son superficies (111) donde se formaron escalones con colinas.

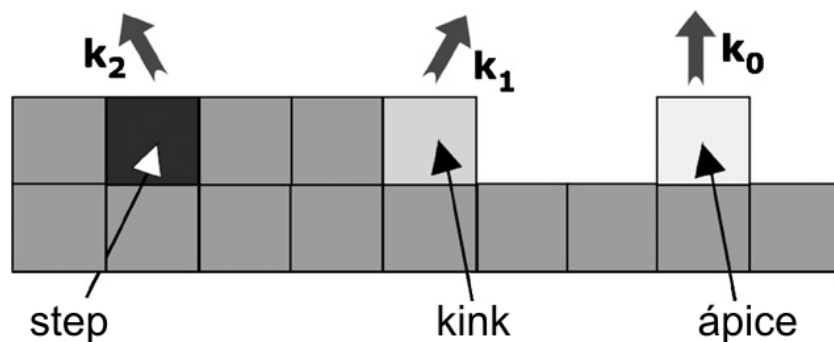


Figura 5-3. Los distintos tipos de sitio en nuestro cristal unidimensional.  $k_0$ ,  $k_1$  y  $k_2$  son las velocidades relativas con las que son extraídas las partículas (sección 5.2).



## 5.2 Modelo de *step-etching* [7]

El proceso de *etching* a los escalones superficiales (ver sección 1.1.4) fue modelado utilizando un cristal de red cuadrada. Este modelo describe el *etching* con un mínimo de supuestos. Además, produce las características superficiales observadas en el experimento, de modo tal que las tendencias generales que predice este modelo pueden revelar los mecanismos básicos responsables de las morfologías obtenidas en las superficies reales.

En la simulación de este modelo, se visitan sitios de la red al azar y sus primeros vecinos son inspeccionados para calcular la probabilidad  $P_n$  que tiene la partícula de ser removida según:  $P_n = e^{(-nE/kT)}$ . Donde  $n$  es el número de enlaces que se deben romper para liberar la partícula y  $E$  su energía de enlace. En el caso de los ápices esta probabilidad  $P_n$  esta disminuida debido al efecto del enmascaramiento  $M$ . El proceso de difusión en la superficie no está permitido. El valor de  $P_n$  representa entonces una medida de la velocidad de ataque específica para cada tipo de sitio.

Como los patrones que se observan en la superficie (valles y colinas) dependen de los cocientes entre las velocidades de ataque correspondientes a los diferentes tipos de sitio, se modeló la reactividad de cada sitio en función de su velocidad relativa de *etching*  $k_n$ , tomando la velocidad de ataque para los *kinks* ( $P_1$ ) como referencia. Esto implica que:

$$k_1 = \frac{P_1}{P_1} = 1$$

(5-1)

$$k_2 = \frac{P_2}{P_1} = \frac{e^{(-2E/kT)}}{e^{(-E/kT)}} = e^{(-E/kT)}$$

(5-2)

$$k_0 = \frac{P_0}{P_1} = \frac{Me^{(-0E/kT)}}{e^{(-E/kT)}} = Me^{(E/kT)}$$

(5-3)

En el estudio del modelo de *step-etching*, los valores de  $k_0$  y  $k_2$  se hicieron variables con el fin de evaluar el efecto de las velocidades relativas de *etching* en la morfología. Por último, se impuso la condición *Restricted Solid-on-Solid (RSoS)*, que implica que las partículas que tengan uno o más vecinos con mayor altura, no pueden ser removidas. La condición *RSoS* modela el hecho de que en un cristal real, la configuración equivalente a tener dos partículas vecinas separadas por una altura mayor a uno tiene una probabilidad muy baja de ocurrir.

Tenemos entonces un modelo en el cual la aparición o desaparición de cualquier característica superficial está controlada por las velocidades relativas de *etching* (especificas para cada clase de sitio: *step*, *kink* o *apex*). Y está específicamente controlado por solamente dos parámetros:  $E/kT$  y el factor de mascara  $k_0$ , que reduce el *etching* de las puntas.

## 5.3 Morfología - Simulación, resultados y discusión

### 5.3.1 Análisis de la variación de la morfología con $k_0$

Para estudiar la dependencia de la morfología superficial con la máscara que protege las puntas, se realizaron simulaciones para diferentes valores de  $k_0$  (0,01; 0,04; 0,075; 0,1 y 0,5). En la Figura 5-4 se presentan las morfologías simuladas. Para altos valores de  $k_0$  ( $k_0 = 0,5$ ), la superficie es relativamente plana. A medida que  $k_0$  disminuye ( $k_0 = 0,1$ ) comienzan a aparecer colinas y se hacen cada vez más grandes hasta aproximadamente  $k_0 = 0,05$ . En este rango de valores intermedio ( $0,1 \leq k_0 \leq 0,05$  aprox.) predomina un patrón de colinas y valles<sup>7</sup>. A partir de aquí, valores más bajos de  $k_0$  incrementan el número de pirámides y los valles desaparecen por completo, ya que la velocidad relativa de disolución de los valles es mayor a la de los ápices<sup>[8]</sup>.

### 5.3.2 Análisis de la evolución de la rugosidad en función de $k_0$

En la Figura 5-5 se ilustra la dependencia de la rugosidad y el número de colinas o ápices con  $k_0$ . Estos resultados se pueden contrastar con las morfologías observadas en la sección 0. Se observa que para  $0,1 < k_0 < 1k$  la rugosidad se mantiene baja sin variar demasiado, aun cuando existe una cantidad creciente de ápices. Lo que ocurre es que, en el estado estacionario, los ápices son creados y aniquilados rápidamente, esto lleva a que la altura media de las colinas se mantenga relativamente baja, sin poder crecer demasiado. Si se continúa disminuyendo  $k_0$  por debajo de 0,1 se encuentra que las colinas son más estables y la rugosidad se incrementa. Sin embargo, alcanza un máximo en aproximadamente  $k_0 = 0,08$ , que es el punto donde dejan de existir los valles y entonces la rugosidad está determinada por número pequeño de grandes colinas. Finalmente si se sigue disminuyendo  $k_0$ , la rugosidad vuelve a disminuir. Esto es consistente con el hecho de que se tienen cada vez más colinas y entonces la máxima altura que pueden alcanzar es cada vez menor. Recordemos que la pendiente de todas las colinas es la misma (debido a la condición *RSoS*), luego, la máxima rugosidad (i.e. desviación *standard* de la media) se obtendría con una sola pirámide ya que esto implicaría la mayor altura y desviación posible.

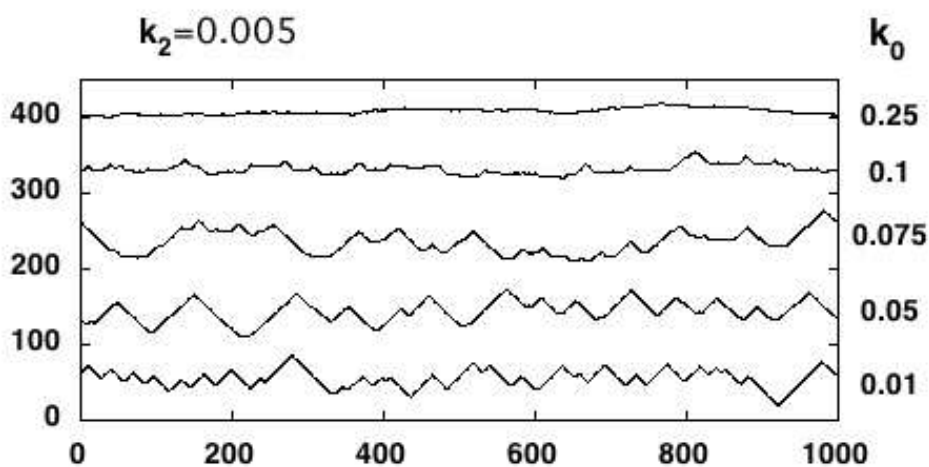


Figura 5-4. Variación de la morfología superficial con la velocidad de ataque a los ápices  $k_0$ .

<sup>7</sup> El término valle se refiere a la región plana entre dos colinas.

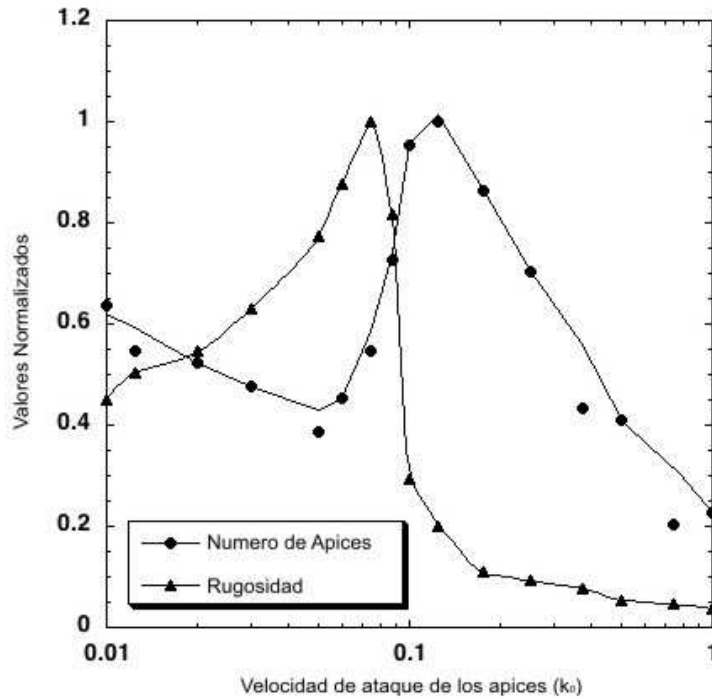


Figura 5-5. Rugosidad y número de ápices en función de  $k_0$

### 5.3.3 Análisis de la variación de la morfología con $k_2$

Para estudiar la dependencia de la morfología superficial con la resistencia del sustrato (energía de enlace de los átomos), se realizaron simulaciones para diferentes valores de  $k_2$ . En la Figura 5-6 se presentan las morfologías simuladas. Se observa que la rugosidad de la superficie disminuye a medida que disminuye  $k_2$ . Esta observación es consistente con el hecho que valores bajos de  $k_2$  implican un sustrato más duro (altos valores de  $E$ ) y entonces las colinas (en forma relativa a los *step*) son más inestables, lo que lleva a una superficie más plana.

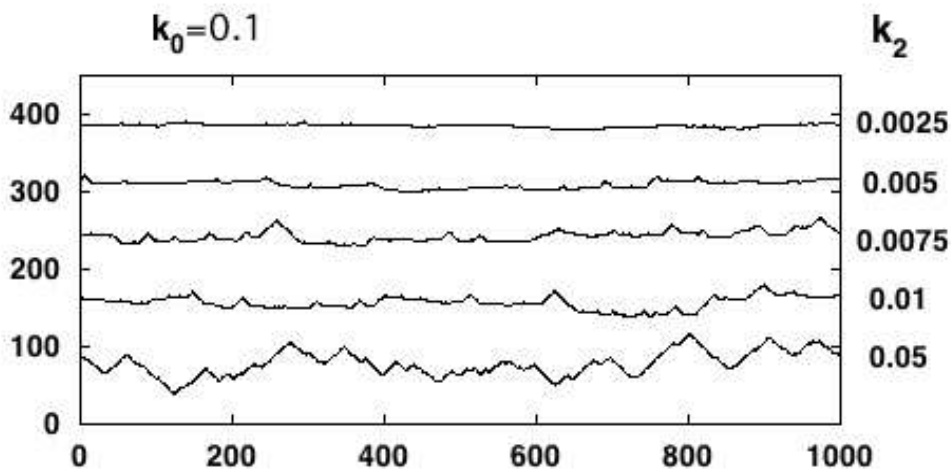


Figura 5-6. Variación de la morfología superficial con la velocidad de ataque a los *steps*  $k_2$ .

### 5.3.4 Relación de los parámetros del modelo con variables experimentales

Para estudiar la relación de los parámetros del modelo  $E$  y  $P_{apex}$  con las variables que pueden ser controladas en el experimento (temperatura, concentración de la solución y presencia de gases) se estudio el análisis de las imágenes SEM de una superficie Si(100) en la Ref [8] , atacada:

- i. A diferentes temperaturas (20, 60 y 80 °C)
- ii. Con diferentes concentraciones del reactivo KOH (0.5 , 2 y 6 M)
- iii. En presencia de diferentes gases (Ar, N y O)

Se observa (Figura 5-7) que al elevar la temperatura la superficie se vuelve más rugosa, con pirámides de mayor tamaño. En efecto, si aumentamos el valor de  $T$  en (5-2) y (5-3) manteniendo el resto de los parámetros constantes encontramos que se reduce el *ratio* entre  $k_0$  y  $k_2$ , lo que efectivamente lleva al aumento de la rugosidad y el tamaño de las colinas en las morfologías simuladas (ver Figura 5-4 y Figura 5-6). Por el contrario, el efecto del aumento de la concentración del reactivo es el de disminuir la cantidad de pirámides (Figura 5-9). Este comportamiento corresponde a aumentar el valor de  $E$  en el modelo.

Por último, se puede advertir que, en presencia de Ar y N, aparece un número grande de pequeñas colinas (Figura 5-8). Se ha propuesto que el nitrógeno facilita el enmascaramiento de los ápices<sup>[11]</sup>. Esta observación equivale a reducir el valor de  $M$  en el modelo. Esto modifica el valor de  $k_0$  pero no el de  $k_2$ . Además, ya se había observado en la sección 0 que la morfología está determinada por las cantidades relativas de los valores de  $k$  y que por lo tanto bajos valores de  $k_0$  no necesariamente implicaban colinas más grandes sino que podían dar lugar a un gran número de colinas de pequeño tamaño. Por el contrario, se observa que la presencia de oxígeno inhibe por completo la formación de pirámides, este comportamiento equivale a un valor de  $M=1$ .

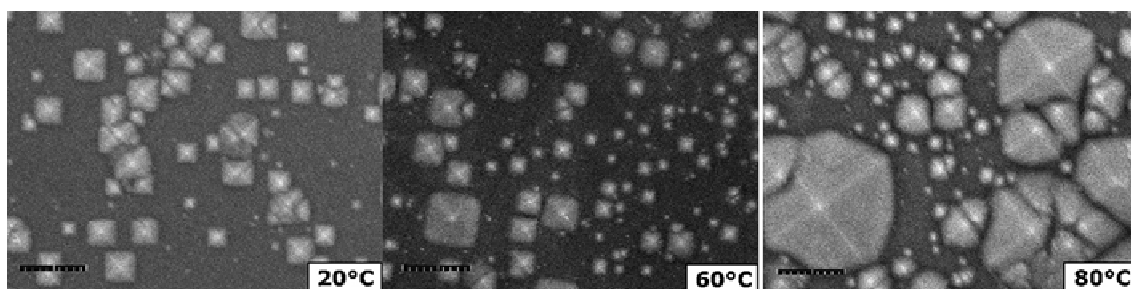


Figura 5-7. Pirámides en una superficie Si(100), atacada a 20, 60 y 80°C, durante 2 horas en una solución de KOH de concentración molar 2M. El tamaño de la barra de referencia es de 10  $\mu\text{m}$ .

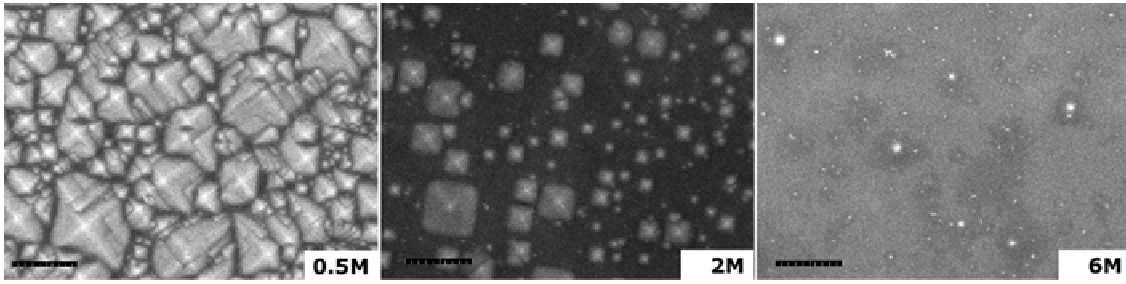


Figura 5-9. Pirámides en una superficie Si(100), atacada durante 2 horas a 60°C en KOH de concentración 0,5 , 2 y 6M. El tamaño de la barra de referencia es de 10  $\mu\text{m}$ .

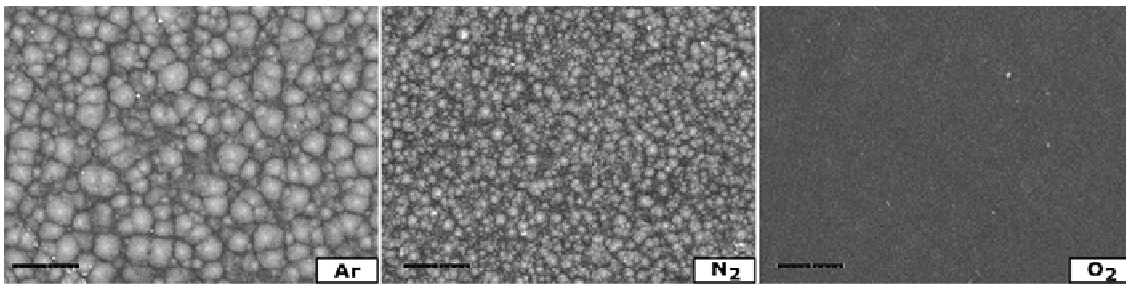


Figura 5-8. Pirámides en una superficie Si(100), atacada durante 2 horas en KOH de concentración 2M, en presencia de a) Argón, b) Nitrógeno y c) Oxígeno. El tamaño de la barra de referencia es de 10  $\mu\text{m}$ .

## 5.4 *Scaling* - Simulación, resultados y discusión

### 5.4.1 Análisis del *scaling* para $k_0 = 0,1$

Se realizó el estudio de *scaling* con un valor de  $k_0=0,1$ . Se simularon los tamaños de sistema  $L=50, 100, 200, 500$  y  $1000$ . En la Figura 5-10 se presentan las curvas de rugosidad vs tiempo para diferentes tamaño de sistema  $L$ . A primera vista se observa que las pendientes presentan una pequeña disminución a medida que disminuye  $L$  lo que implica que se tiene una dispersión en el valor del exponente  $\beta$ . En la Figura 5-11 se presenta el ajuste para la determinación de los exponentes  $\alpha$  y  $z$ . Ambos exponentes se ajustaron con un error muy pequeño (Tabla 5-1). Por otro lado, la Figura 5-12 muestra la determinación del exponente  $\alpha$  empleando el método II. En este caso, se reprodujo el valor obtenido por el método I. Sin embargo en la Figura 5-13 se muestra la composición de curvas y se encuentra que no existe solapamiento totalmente coincidente: por un lado, no todas las curvas saturan al mismo valor de rugosidad rescaleada, y por otra parte se observa que al inicio de cada curva la pendiente tiende ligeramente a aplanarse. Probablemente este es un efecto amplificado por el rescaleo de las curvas, pero que en definitiva refleja el hecho de que este proceso no presenta una evolución de la rugosidad estrictamente potencial en la región de estado transitorio. Estas observaciones sumadas a la dispersión obtenida en la determinación de del exponente  $\beta$  nos llevan a concluir a que, en el sentido más riguroso, este modelo no presenta *scaling*.

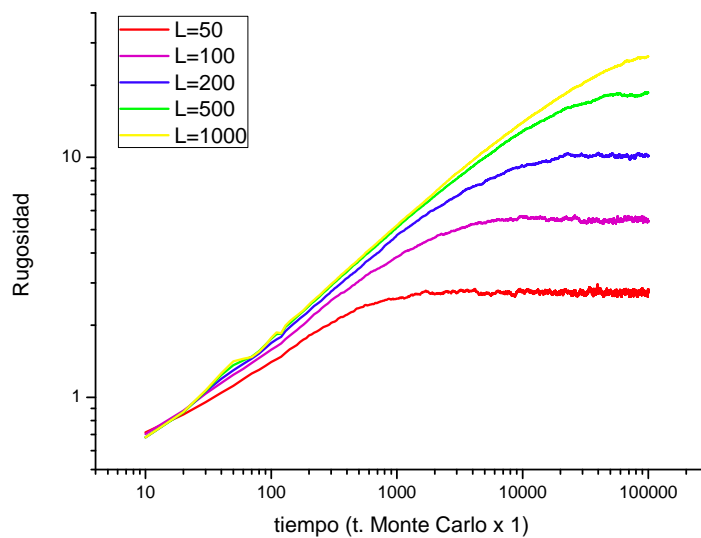


Figura 5-10. Rugosidad vs tiempo, para una simulación de un proceso de *etching*, empleando un valor  $k_0=0,1$

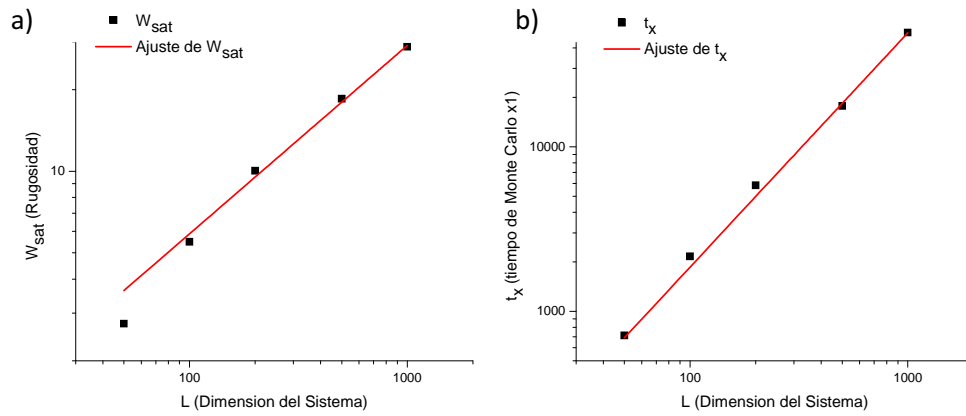


Figura 5-11. Ajuste para la determinación de los exponentes de *scaling* con  $k_0=0,1$ . a) exponente de rugosidad  $\alpha$ . b) exponente dinámico  $z$ .

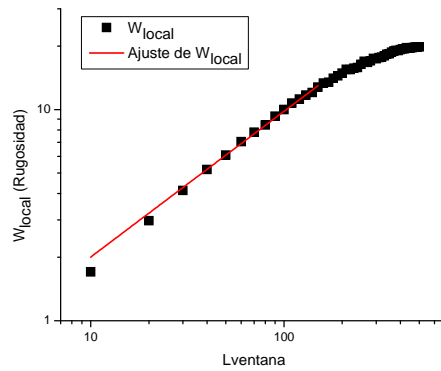


Figura 5-12. Obtención del exponente de rugosidad  $\alpha$ , para *etching* ( $k_0=0,1$ ), utilizando el método II.

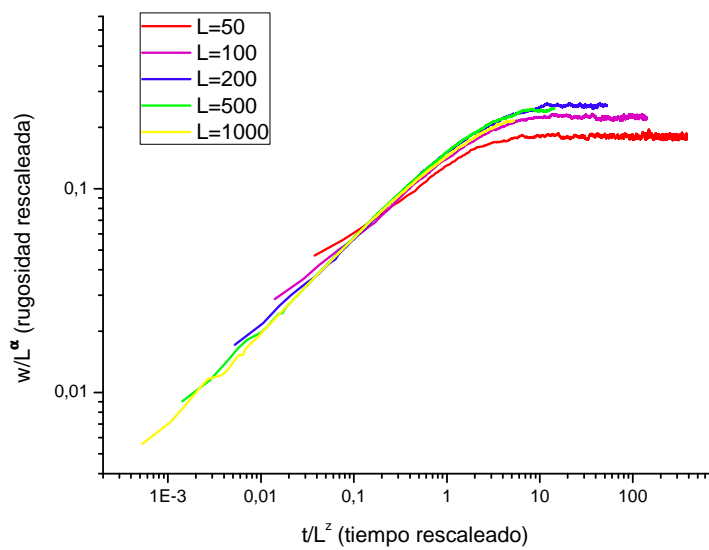


Figura 5-13. Composición de las curvas rescaleadas, para una simulación de *etching* con  $k_0=0,1$ , como método para verificar la hipótesis de *scaling*.

### 5.4.2 Análisis del *scaling* para $k_0 = 1$

Se realizó el estudio de *scaling* para  $k_0=1$ . Se simularon los tamaños de sistema  $L=50, 100, 200, 500$  y  $1000$ . En la Figura 5-14 se presentan las curvas de rugosidad vs tiempo para diferentes tamaño de sistema  $L$ . Allí se puede observar que las pendientes no solamente caen al disminuir  $L$  (como también se observó para  $k_0=0,1$ ) sino que también presentan un máximo local (“loma”) aproximadamente al mismo valor de  $t$ . Además, las lomas son más pronunciadas cuando mayor es  $L$ . Este comportamiento tiene como consecuencia una dispersión en el valor del exponente  $\beta$  mayor aún que la observada para  $k_0=0,1$ . Estas lomas probablemente manifiesten el hecho de que en este modelo de *etching* no todos los intentos de remoción son exitosos y que existen intervalos temporales en los cuales, para una morfología dada, la evolución es mucho más lenta. En la Figura 5-15 se presenta el ajuste para la determinación de los exponentes  $\alpha$  y  $z$ . Ambos exponentes se ajustaron con un error muy pequeño (Tabla 5-1). En la Figura 5-16 se muestra la determinación del exponente  $\alpha$  empleando el método II. Sin embargo en este caso, existe una diferencia del orden del 16% entre los valores de  $\alpha$  obtenidos por el método I y II (Tabla 5-1).

Finalmente, en la Figura 5-17 se muestra la composición de curvas y se encuentra que no existe solapamiento: en primer lugar se observa nuevamente el efecto de las lomas en las pendientes y nuevamente se advierte que las curvas no saturan al mismo valor, más aun, esta separación es mayor cuando más pequeño es  $L$ . Se concluye entonces que al igual que se señaló para  $k_0=0,1$  este modelo no presenta *scaling*.

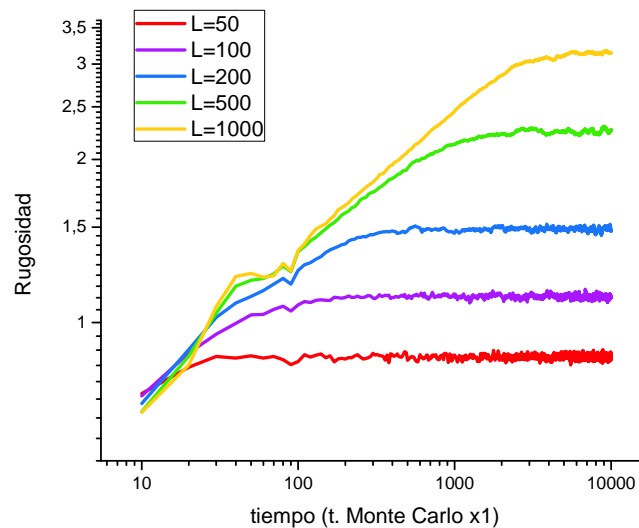


Figura 5-14. Rugosidad vs tiempo, para *etching* con  $k_0=1$ .



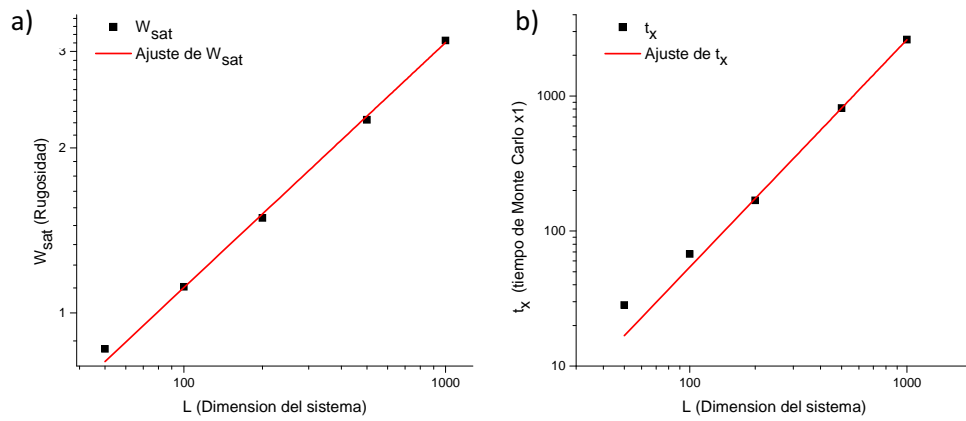


Figura 5-15. Ajuste para la determinación de los exponentes de *scaling* con  $k_0=1$ . a) exponente de rugosidad  $\alpha$ . b) exponente dinámico  $z$ .

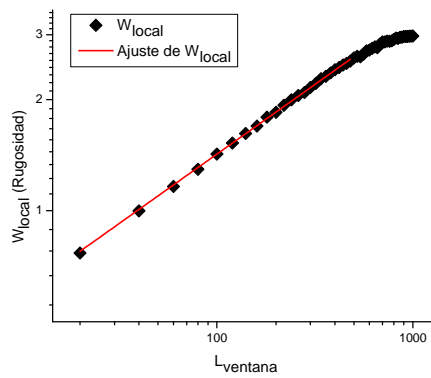


Figura 5-16. Obtención del exponente de rugosidad  $\alpha$ , para *etching* con  $k_0=1$ , utilizando el método II.

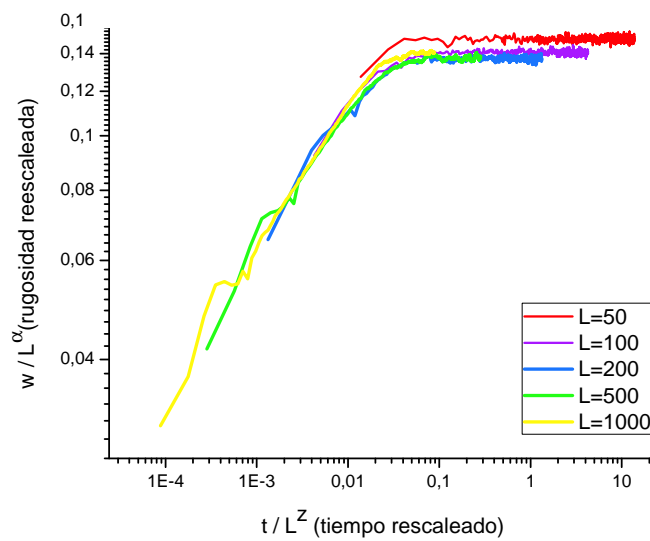


Figura 5-17. Composición de las curvas rescaleadas, para una simulación de *etching* con  $k_0=1$ , como método para verificar la hipótesis de *scaling*.

### 5.4.3 Análisis del *scaling* para $k_0=0,01$

Se realizó el estudio de *scaling* con una valor de  $k_0=0,01$ . Se simularon los tamaños de sistema  $L=80, 100, 150$  y  $200$ . En la Figura 5-18 se presentan las curvas de rugosidad vs tiempo para diferentes tamaño de sistema. Se observaron las mismas tendencias que se señalaron en 5.4.2: existencia de lomas en la región de régimen transitorio que incrementan la dispersión en el valor de  $\beta$ . Los exponentes  $\alpha$  y  $z$  también se determinaron por el método I con un error pequeño (Figura 5-19 y Tabla 5-1). Sin embargo se encontró una diferencia del 7% al comparar con el valor de  $\alpha$  obtenido por el método II.

El solapamiento de curvas (Figura 5-21) no se verifica en forma rigurosa (tanto en la en la región de estado transitorio como en la región de estado estacionario). En consecuencia, se resuelve que en este caso también, hablando estrictamente, no se verifica el *scaling*.

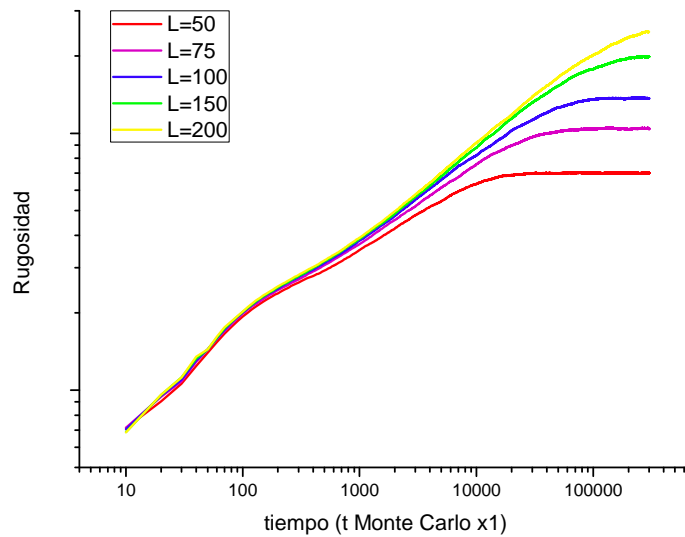


Figura 5-18. Rugosidad vs tiempo, para *etching* con  $k_0=0,01$ .

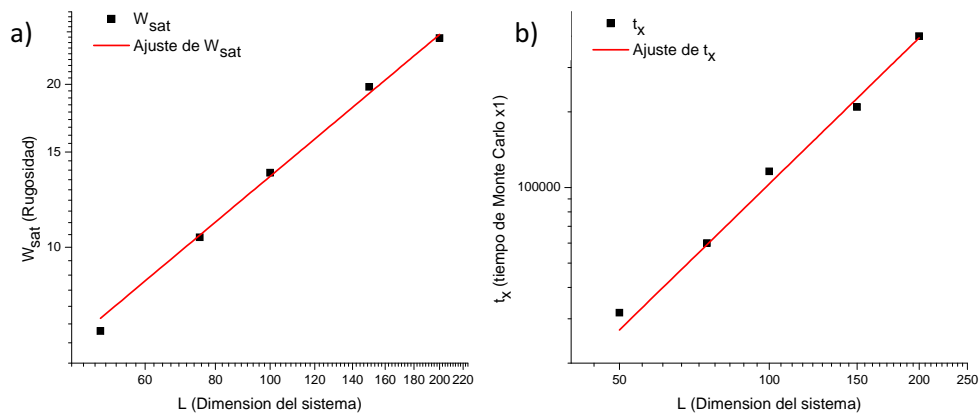


Figura 5-19. Ajuste para la determinación de los exponentes de *scaling* para *etching* con  $k_0=0,01$ . a) exponente de rugosidad  $\alpha$ . b) exponente dinámico  $z$ .

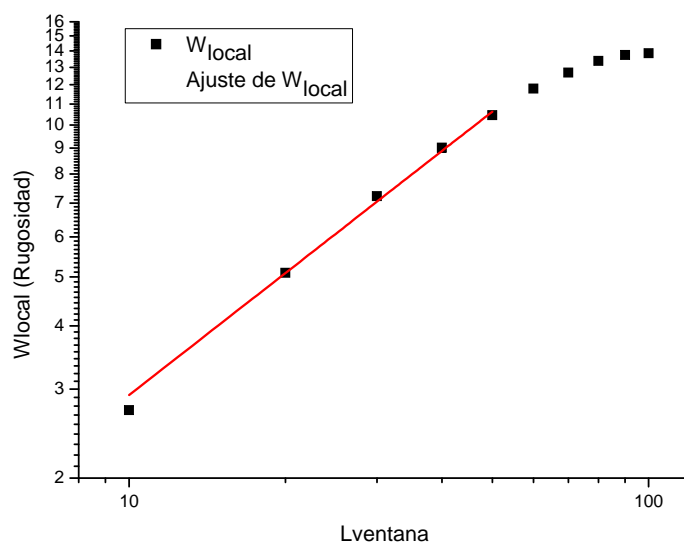


Figura 5-20 Obtención del exponente de rugosidad  $\alpha$ , para *etching* ( $k_0=0,01$ ), utilizando el método II.

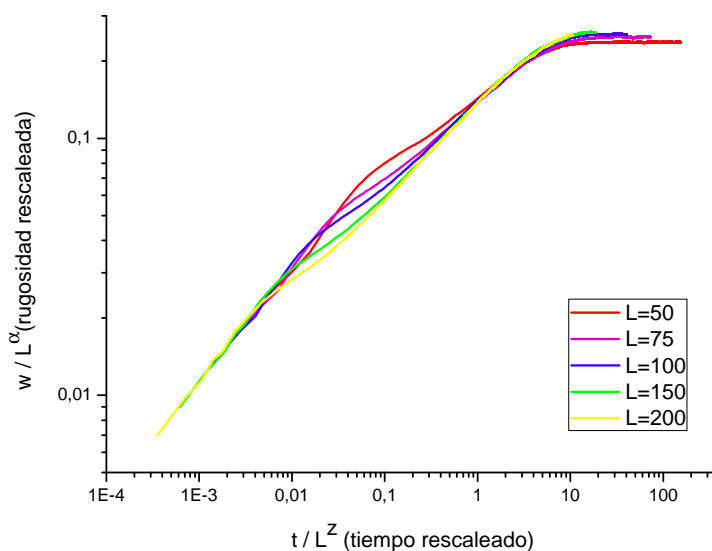


Figura 5-21. Composición de las curvas rescaleadas, para una simulación de *etching* con  $k_0=0,01$ , como método para verificar la hipótesis de *scaling*.

	$k_0=0,01$	$k_0=0,1$	$k_0=1$
$\alpha_1$	$0,86 \pm 0,04$	$0,69 \pm 0,03$	$0,45 \pm 0,01$
$\alpha_2$	$0,80 \pm 0,03$	$0,690 \pm 0,014$	$0,377 \pm 0,002$
$\beta_1$	$0,44 \pm 0,10$	$0,49 \pm 0,07$	$0,27 \pm 0,03$
$\beta_2$	$0,32 \pm 0,09$	$0,41 \pm 0,05$	$0,14 \pm 0,09$
$z$	$1,93 \pm 0,12$	$1,42 \pm 0,04$	$1,68 \pm 0,01$

Tabla 5-1. Resumen de los exponentes obtenidos para *etching*.

## 6 Conclusiones

- i. En el desarrollo de este trabajo he abordado ciertos aspectos de la morfología de la superficie del silicio, un material semiconductor de inmensa relevancia tecnológica. Poniéndome al tanto del estado del arte en tecnología MST y, específicamente, ampliando el conocimiento de la evolución de la rugosidad en la superficie del silicio en las condiciones de ataque químico húmedo.
- ii. He estudiado el concepto de *scaling* y los métodos matemáticos para determinar sus exponentes, empleándolos luego para analizar los modelos de deposición de Family-Viscek, Wolf-Villain y *Random Deposition*. Más aun, este análisis se extendió a los modelos de *etching*, cuyo *scaling* no había sido estudiado con anterioridad.
- iii. He aprendido la técnica de Monte Carlo reproduciendo los resultados de modelos estudiados previamente. Los resultados fueron obtenidos implementando programas en Fortran.
- iv. He simulado el ataque químico húmedo o *etching* en el régimen de *step-flow* utilizando un modelo unidimensional cuya simplicidad permite un estudio sistemático que reproduce las tendencias generales de las morfologías observadas en el experimento. Este modelo incorpora reglas de remoción locales que dependen de los parámetros  $E/kT$  y  $M$ , el factor de máscara de los ápices. El juego entre estos parámetros da lugar a configuraciones de superficies planas, texturadas (cubierta de colinas) y patrones de valle-colinas, algo que con los modelos previos no se había logrado. Además, el modelo unidimensional no sólo representa la formación de colinas 2D en los escalones de la Si(111), sino que también permite extender las conclusiones a la dinámica de la formación de pirámides 3D en la Si(100).
- v. Se demostró que la hipótesis de *scaling*, en el sentido más estricto, no se verifica en los modelos de *etching* estudiados, un problema que no había sido estudiado anteriormente. A pesar de esto, sería posible definir exponentes  $\alpha$  y  $z$  efectivos ya que fueron determinados con un error pequeño. Por otro lado, los exponentes  $\beta$  calculados presentaron gran dispersión.
- vi. Del estudio del modelo de *etching* surge que las morfologías resultantes dependen exclusivamente de las velocidades relativas de ataque ( $k_i$ ) entre los sitios con distinto número de coordinación (nro. de vecinos) y que se puede obtener una morfología deseada controlando las relaciones entre estas velocidades (por ejemplo, variando la concentración del reactivo –sección 5.2.2).

- vii. Por último, se estudiaron las imágenes analizadas en la Ref[8] para relacionar los parámetros del modelo con algunas variables que se controlan en el experimento, como la temperatura y concentración del reactivo. Como tendencia general se observó que el aumento de la temperatura conduce al aumento de la cantidad y tamaño de las pirámides; el aumento de la concentración del reactivo lleva a una superficie menos rugosa y equivale a aumentar el valor del parámetro  $E$  del modelo.

## 7 Referencias

1. **Hines, Melissa.** Surface Chemistry in the Hines Lab. [En línea] Department of Chemistry, Cornell University, 2008. <http://www.chem.cornell.edu/mah11/>.
2. **Dabrowski, Jarek y Mussig, Hans-Joachim.** *Silicon Surfaces and Formation of Interfaces: Basic Science in the Industrial World.* s.l. : World Scientific Publishing Company, Incorporated, 2000.
3. **Barabasi, Albert-Laszlo y Stanley, Harry Eugene.** *Fractal Concepts in Surface Growth.* s.l. : Cambridge University Press, 1995.
4. **Elwenspoek, M., Jansen, H. V. y Jansen, Henri V.** *Silicon Micromachining.* s.l. : Cambridge University Press, 2004.
5. **Binder, Kurt.** *Applications of the Monte Carlo Method in Statistical Physics.* s.l. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987.
6. *An atomistic mechanism for the production of two- and three-dimensional.* **Hines, Melissa A., Huang, Yi-Chiau y Flidr, Jaroslav.** 6970, s.l. : Journal of Chemical Physics, 1999, Vol. 111.
7. *Formation of pyramidal etch hillocks in a Kossel crystal.* **Suárez, M.P., Mirabella, D.A. y Aldao, C.M.** 221, s.l. : Surface Science, 2005, Vol. 599.
8. *Dynamics of hillocks formation during wet etching.* **Suárez, M.P., Mirabella, D.A. y Aldao, C.M.** 230, s.l. : Journal of Molecular Catalysis A, 2008, Vol. 281.
9. *Growth Equations, Discrete Models & MBE Experiments.* **Sánchez, J.R., Mirabella, D.A. y Aldao, C.M.** 1803, s.l. : Surface Review and Letters, 2002, Vol. 9.
10. **Family, F. y Vicsek, T.** *Dynamics of Fractal Surfaces.* Singapore : World Scientific, 1991.
11. **Baum, T., Satherley, J. y Schiffrin, D.J.** 2925, s.l. : Langmuir, 1998, Vol. 14.