

**“SIMULACIONES COMPUTACIONALES DE
LOS CALCOGENUROS AMORFOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIA

E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

M. en C. JOSÉ ANGEL REYES RETANA

TUTOR

Dr. ARIEL ALBERTO VALLADARES CLEMENTE



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice general

Agradecimientos	III
Lista de Publicaciones	v
Lista de Abreviaturas	VII
Introducción	IX
1. Semiconductores amorfos	1
1.1. Conceptos básicos	1
1.2. Propiedades topológicas	2
1.2.1. Funciones de distribución radial	3
1.2.2. Distribución de ángulos planos	5
1.2.3. Distribución de ángulos diedrales	6
1.2.4. Orden de corto alcance	6
1.2.5. Enlace local	8
1.3. Propiedades vibracionales	10
1.4. Propiedades electrónicas	16
1.4.1. Consecuencias electrónicas del desorden	17
1.5. Propiedades ópticas	20
1.5.1. Coeficiente de absorción	22
2. Selenio amorfo	25
2.1. Calcogenuros	25
2.1.1. Selenio (Se)	26
2.1.2. Fases cristalinas del selenio	26
2.2. Las fases amorfas del selenio	30
2.2.1. Funciones de distribución radial experimentales	30
2.2.2. Funciones de distribución radial computacionales	36

2.3.	Construcción de las celdas amorfas	39
2.3.1.	Desplazamiento medio cuadrático	41
2.4.	Propiedades topológicas	45
2.4.1.	Funciones de distribución radial	45
2.4.2.	Distribución de ángulos planos	51
2.4.3.	Distribución de ángulos diedrales	55
2.4.4.	Distribución de anillos	57
2.5.	Propiedades vibracionales	59
2.5.1.	Densidad de estados vibracionales	59
2.6.	Propiedades electrónicas	64
2.6.1.	Densidad de estados electrónicos	64
2.7.	Propiedades ópticas	68
2.7.1.	Aproximación de Tauc	69
3.	Germanio Selenio amorfo	73
3.1.	Los sistemas $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$	73
3.2.	Construcción de las celdas amorfas	76
3.2.1.	Desplazamiento medio cuadrático	77
3.3.	Propiedades topológicas	80
3.3.1.	Funciones de distribución radial: totales y parciales	80
3.3.2.	Distribución de ángulos planos y diedrales	90
3.4.	Propiedades vibracionales	92
3.4.1.	Densidad de estados vibracionales	94
3.5.	Propiedades electrónicas	100
3.5.1.	Densidad de estados electrónicos	102
3.6.	Propiedades ópticas	107
3.6.1.	Aproximación de Tauc	107
3.6.2.	Ingeniería de la brecha	107
4.	Indio Selenio amorfo	111
4.1.	Aleaciones $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$	111
4.1.1.	Construcción de las celdas amorfas	112
4.1.2.	Desplazamiento medio cuadrático	112
4.2.	Propiedades topológicas	113
4.2.1.	Funciones de distribución radial	114
4.3.	Brecha óptica para $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$	116
4.3.1.	Ingeniería de la brecha para $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$	119
4.4.	Brecha óptica para $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$, 100 átomos	119
4.4.1.	Ingeniería de la brecha para $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$, 100 átomos	121

4.5. Brecha óptica para $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$, 216 átomos	122
4.5.1. Ingeniería de la brecha para $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$, 216 átomos	126
5. Conclusiones	129
5.1. Conclusión general	129
5.2. Conclusiones particulares	130
A. Herramienta Computacional	133
A.1. Proceso <i>de amorfización</i>	133
A.2. Parámetros de Simulación	135
A.2.1. Coraza	135
A.2.2. Bases para los orbitales	137
A.2.3. Radio de corte	137
A.2.4. Tiempo de paso	138
A.3. Sustento teórico	138
A.3.1. Principio variacional	138
A.3.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn	139
A.3.3. Ecuaciones de Kohn-Sham	140
A.3.4. La funcional de Harris	142
A.4. Recursos computacionales	144
B. Programación	145
B.1. Programa para el cálculo de conglomerados locales	146
B.2. Programa para el cálculo de Tauc	152
C. Diagramas de fase	161
C.1. Sistema Ge-Se	162
C.2. Sistema In-Se	163
Referencias	165

Agradecimientos

Agradezco en primer lugar a mi familia por el gran apoyo que me han dado a lo largo de mi formación académica.

Agradezco al Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente por haberme recibido como su alumno y guiarme a lo largo de estos últimos años.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, la cual se convirtió en mi segundo hogar y en cuna de mi formación como científico, dándome educación para organizar y realizar actividades de investigación, además de otorgarme beneficios de la cultura, goya Universidad.

Agradezco a los Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez, Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente, Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy, Dr. Oracio Navarro Chávez y Dr. Fernando Álvarez Ramírez por revisar esta tesis, además de sus comentarios y sugerencias que aportaron en la última etapa de este proyecto de doctorado.

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales por darme todo el apoyo y facilidades para que realizara mi estancia de investigación en instalaciones de primer nivel, y por las becas otorgadas.

Agradezco al TCI-UNAM (antes DGSCA-UNAM), en especial al área de Super-cómputo por el apoyo técnico y el tiempo de cómputo necesario para las obtención de los resultados aquí presentados.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haber otorgado la beca para este trabajo de doctorado.

Lista de Publicaciones

Amorphous alloys of $C_{0.5}Si_{0.5}$, $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ and $In_{0.5}Se_{0.5}$: atomic topology, E. Y. Peña, M. Mejía, J. A. Reyes, R. M. Valladares, F. Alvarez and A. A. Valladares, J. Non-Crys. Solids **338-340** 258 (2004)

Structural Properties of amorphous selenium: An ab initio molecular-dynamics simulation, J. A. Reyes-Retana and Ariel A. Valladares, Computational Materials Science, **47** 934 (2010). Este trabajo fue seleccionado por la revista digital: *VerticalNews* [163].



New Approaches to the Computer Simulation of Amorphous Alloys: A Review, Ariel A. Valladares, Juan A. Díaz-Celaya, Jonathan Galván-Colín, Luis M. Mejía-Mendoza, José A. Reyes-Retana, Renela M. Valladares, Alexander Valladares, Fernando Alvarez Ramirez, Dongdong Qu and Jun Shen, aceptado para su publicación en Materials.

Lindemann criterion as indicator of the generation of amorphous systems: an ab initio approach, J. A. Reyes-Retana and Ariel A. Valladares, en preparación.

Vibrational density of states analysis of amorphous selenium: an ab initio approach, J. A. Reyes-Retana and Ariel A. Valladares, en preparación.

Topological, electronic, vibrational and optical properties of Ge_xSe_{1-x} alloys: first principles studies, J. A. Reyes-Retana and Ariel A. Valladares, en preparación.

Structural properties of amorphous indium-selenium: a first principles molecular dynamics simulation, J. A. Reyes-Retana and Ariel A. Valladares, en preparación.

Band gap engineering of amorphous In_xSe_{1-x} alloys: ab initio simulations, J. A. Reyes-Retana and Ariel A. Valladares, en preparación.

Lista de Abreviaturas

RDF	Función de distribución radial (<i>Radial Distribution Function</i>).
MSD	Desplazamiento medio cuadrático (<i>Mean Square Displacement</i>).
vDOS	Densidad de estados vibracionales (<i>vibrational Density Of States</i>).
eDOS	Densidad de estados electrónicos (<i>electronic Density Of States</i>).
a-Se	Selenio amorfo.
FFT	Transformada rápida de Fourier (<i>Fast Fourier Transform</i>).
DFT	Teoría de las funcionales de la densidad (<i>Density Functional Theory</i>).
BAD	Distribución de ángulos planos (<i>Bond Angle Distribution</i>).
DAD	Distribución de ángulos diedrales (<i>Dihedral Angle Distribution</i>).
LUMO	Primer estado desocupado (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>).
HOMO	Último estado ocupado (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>).

Introducción

Los materiales amorfos han sido foco de atención en los últimos cincuenta años. La razón principal se basa en las aplicaciones industriales como materiales apropiados para la fabricación de dispositivos (fotoceldas, televisiones planas, transistores, etc), y la segunda razón es la falta de conocimiento de muchas de sus propiedades. Algunas de estas propiedades difieren de una muestra a otra para el mismo material. Un cristal ideal se define como un arreglo atómico con simetría traslacional infinita en las tres dimensiones. A pesar de que un sólido amorfo se define como aquél que no tiene una simetría traslacional de largo alcance pero tiene orden de corto alcance, esta definición carece de precisión, ya que los órdenes de corto y largo alcance no están exentos de ambigüedades. Un cristal real no tiene simetría traslacional infinita, por el solo hecho de ser finito, pero esto no lo hace ser amorfo. Un tamaño finito significa que un cristal tiene átomos superficiales que rompen con la simetría traslacional. En los materiales amorfos, además de los átomos superficiales, existen también otros desórdenes estructurales debidos a las diferencias en: longitud de enlace, ángulos planos y números de coordinación en ciertos átomos. No obstante, a pesar de las enormes diferencias, existen muchas propiedades en los materiales amorfos, que también se encuentran en sus contrapartes cristalinas.

Los aislantes y semiconductores amorfos se usan en la fabricación de diversos dispositivos optoelectrónicos. Probablemente el silicio amorfo y sus aleaciones sean los semiconductores amorfos más ampliamente usados en la fabricación de celdas solares de películas delgadas, transistores y otros dispositivos optoelectrónicos. Los calcogenuros son utilizados en la fabricación de discos de almacenamiento de información, filtros de señal infrarroja, dispositivos para la digitalización de radiografías, etc. Los semiconductores cristalinos también se usan en la fabricación de estos dispositivos, teniendo como ventaja la eficiencia y estabilidad, pero la gran desventaja es su alto costo. A pesar de que una de las formas amorfas del sólido es el vidrio, bien conocido y bien usado por la humanidad por varios siglos, el uso de los semiconductores amorfos en la producción de dispositivos comenzó a principios de los años sesenta, después de los desarrollos tecnológicos a partir de los materiales cristalinos. Como resultado, existe una tendencia generalizada a

aplicar la teoría implementada para los materiales cristalinos en el entendimiento de las propiedades de los sólidos amorfos, y a veces esto funciona, al menos cualitativamente. Una de las razones de lo anterior, es que la teoría de los materiales cristalinos está muy bien desarrollada; cada libro de texto de estado sólido o física de la materia condensada trata principalmente con la teoría de los materiales cristalinos. Y por otro lado, la teoría de los sistemas amorfos es relativamente difícil, ya que algunas de las técnicas de simplificación para la obtención de los resultados analíticos derivados en cristales (en particular el teorema de Bloch), no pueden ser aplicadas para las estructuras amorfas. Así, se tiene una fuerte dependencia en simulaciones numéricas usando computadoras (o supercomputadoras), el cual es un campo relativamente nuevo. Es justo aquí donde esta tesis de doctorado pretende contribuir al conocimiento de las propiedades de los materiales calcogenuros amorfos; para ser más exactos, en los siguientes elementos y compuestos: selenio amorfo, y compuestos de germanio-selenio e indio-selenio.

Una de las principales dificultades en la simulación de los materiales amorfos es la creación de sistemas atómicos que sean congruentes con los sistemas atómicos reales. En principio, esto se puede lograr mediante la simulación de los tratamientos térmicos que se siguen en el laboratorio para la obtención de dichos materiales amorfos. En la práctica, dichas simulaciones están fuera del alcance, aún cuando se usen potenciales clásicos, esto debido a que el *tiempo de paso* computacional está determinado por el movimiento individual de los átomos, el cual es varios órdenes de magnitud menor que las escalas temporales que se usan en el laboratorio [1].

Proponemos utilizar un método cuántico computacional para generar estructuras amorfas de los calcogenuros, usando un proceso *ab initio* basado en la funcional de Harris a partir de superceldas periódicas con al menos 64 átomos. Para generar las muestras, las cuales simularán las distribuciones atómicas de estos materiales amorfos, se realizarán cálculos computacionales.

En el capítulo uno se presenta una panorámica general de las propiedades de los semiconductores amorfos. En este capítulo se definen las propiedades topológicas que serán estudiadas para las muestras amorfas. Además se define la densidad de estados electrónicos dentro de la parte de propiedades electrónicas, así como la densidad de estados vibracionales para las propiedades vibracionales. Por último, en la sección de propiedades ópticas se discute el mecanismo de obtención de la brecha óptica por medio de la aproximación de Tauc.

En el segundo capítulo se describen los trabajos experimentales y teóricos para el selenio amorfo. En seguida se detallan la construcción y evolución de las celdas amorfas construidas para esta muestra. En la sección cuatro de este capítulo se reportan las propiedades topológicas, además de reportar un resultado para un pico característico del selenio cúbico alrededor de 3 Å que no había sido reportado anteriormente. En la

sección de propiedades vibracionales se describen los modos vibracionales para el selenio amorfo y su comparación con el experimento. Como parte final, se reportan los valores de la brecha óptica para cada muestra simulada.

Los resultados obtenidos para las aleaciones amorfas de germanio-selenio se muestran en el capítulo tres. Como primera parte se presenta una descripción para los sistemas germanio-selenio amorfos. Las propiedades topológicas para las ocho diferentes concentraciones son reportadas y comparadas con los experimentos. Para estas aleaciones se describen los conglomerados locales y la existencia de éstos conforme la concentración de germanio aumenta. También se reportan propiedades vibracionales, así como electrónicas. Uno de los resultados más importantes para las propiedades ópticas es la ingeniería de la brecha obtenida para estas aleaciones de germanio-selenio amorfo.

En el capítulo cuatro se construyen las celdas amorfas de indio-selenio por medio de nuestro método de amorfización que fue probado con éxito en los capítulos anteriores. Primero se presenta una buena comparación de las propiedades topológicas para ciertas concentraciones y después sólo se reportan los valores de la brecha ópticas. Como consecuencia de un espectro amplio de las concentraciones de In-Se, se reportan dos estudios de ingeniería de brechas para superredes con diferentes números de átomos.

En el capítulo de conclusiones se resumen los resultado obtenidos a lo largo de este trabajo doctoral.

Capítulo 1

Semiconductores amorfos

Los semiconductores amorfos que serán tema de esta tesis de doctorado, son aquellos basados en los calcogenuros. Estos son materiales que contienen azufre, selenio y telurio; algunos ejemplos son As_2Se_3 , GeSe_2 , $\text{In}_x\text{Se}_{1-x}$. Algunos calcogenuros amorfos son vidrios, los cuales se forman experimentalmente congelando el material líquido, estos materiales presentan una estructura similar a los óxidos pero con una brecha energética más pequeña. Las investigaciones de estos semiconductores amorfos se dirigen a responder la siguiente pregunta: ¿Cómo influye el desorden de estas estructuras en las propiedades electrónicas, ópticas y vibracionales? El estudio de los calcogenuros fue extensamente impulsado por la introducción de las máquinas de fotocopiado xerográficas. La Xerografía se inventó en 1938 y la primera copiadora exitosa fue hecha en 1956, usando selenio como material fotoconductor [2].

1.1. Conceptos básicos

El desorden en la estructura atómica es la principal característica que distingue a los materiales amorfos de los cristalinos. Esto es de particular importancia en los semiconductores, debido a que la periodicidad en la estructura atómica es central para la teoría de los semiconductores cristalinos. El teorema de Bloch es una consecuencia directa de la periodicidad, éste describe a los electrones y huecos mediante funciones de onda las cuales se extienden en el espacio con estados cuánticos definidos por el momento. Algo semejante ocurre para la teoría de las vibraciones de un cristal, la cual se apoya fuertemente en la propiedades de simetría de la red. La ausencia de una estructura atómica ordenada en los semiconductores amorfos nos lleva a un acercamiento teórico diferente. La descripción de estos materiales se desarrolla desde un punto de vista del enlace químico entre los átomos, con énfasis en las interacciones de enlace de corto alcance en lugar de el orden de largo alcance.

<u>Estructura</u>	→	<u>Propiedades electrónicas</u>
Desorden en el enlace	→	Colas en la bandas, localización, dispersión
Defectos estructurales	→	Estados en la brecha
Configuraciones alternativas de coordinación	→	Electrónicamente induce estados metaestables

Cuadro 1.1: Correspondencia entre las características de la estructura atómica y las propiedades electrónicas resultantes [2].

El desorden estructural influye en las propiedades electrónicas en diferentes formas (como se muestra en el cuadro 1.1). La similitud de los enlaces covalentes en el semiconductor cristalino y el amorfo conduce a una estructura electrónica en general similar, las fases amorfas y cristalinas del mismo material tienden a tener brechas ópticas comparables. El desorden, representado por las desviaciones en la longitud de enlace y en el ángulo de enlace, ensancha la distribución de estados electrónicos y causa localización de electrones y de huecos así como una fuerte dispersión de las cargas. Los defectos estructurales, tales como enlaces sueltos, tienen estados electrónicos que se sitúan en la brecha energética. Existe otro fenómeno que proviene del enlace químico local: en lugar de la simetría traslacional de largo alcance; existe la posibilidad de configuraciones alternativas de coordinación para cada átomo, la cual causa interacciones fuertes entre los estados electrónicos y estructurales.

1.2. Propiedades topológicas

Los semiconductores amorfos no son del todo desordenados. Los enlaces covalentes entre los átomos son casi los mismos que en su forma cristalina, con casi el mismo número de vecinos, el mismo promedio de la distancia a primeros vecinos y del ángulo de enlace. Una medición del desorden está representado por la *función de distribución radial* (*radial distribution function*, **RDF**); la cual es la probabilidad de encontrar un átomo a una distancia R de otro átomo. En la figura 1.1 se muestra esquemáticamente las funciones de distribución de pares, la cual se define en 1.2.1, para un material cristalino, uno amorfo y un gas. Las posiciones relativas de los átomos en un gas diluido son aleatorias (excepto a distancias muy pequeñas), mientras que en un cristal perfecto está ordenado completamente, es decir, posee orden de largo alcance. El material amorfo tiene casi el mismo orden de corto alcance que el cristal pero carece de orden de largo alcance. Las distancias a los vecinos más cercanos se distinguen fácilmente por su separación, pero la correlación entre pares atómicos pierde su estructura después de

varios espaciamentos atómicos. Algunas de las propiedades de los semiconductores amorfos son similares a las de sus contrapartes cristalinas debido a que comparten el mismo orden local. En contraste, existe poca conexión entre las propiedades gaseosas y las de la materia condensada.

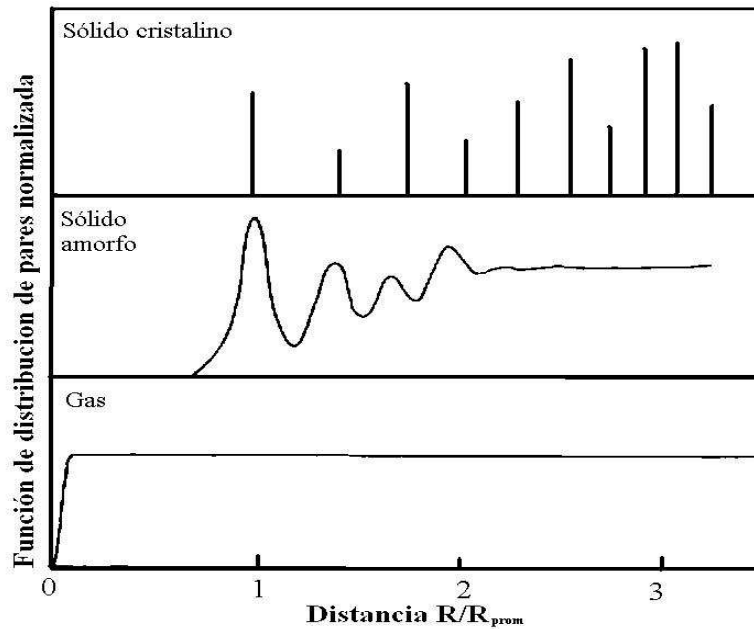


Figura 1.1: Diagrama esquemático para la función de distribución de pares para un sólido cristalino, sólido amorfo y un gas, escalado al promedio de separación entre primeros vecinos, R_{prom} de los materiales sólidos. En la figura se muestra la diferencia en el orden estructural [2].

1.2.1. Funciones de distribución radial

Para un sólido cristalino las posiciones atómicas se describen mediante parámetros precisos de distancia y ángulos, lo cual no es posible para sistemas que carecen de orden de largo alcance (sólidos amorfos). La estructura atómica de los sistemas no cristalinos se puede describir cuantitativamente en términos de la llamada función de distribución radial (RDF), la cual nos indica la probabilidad *promedio* de encontrar otro átomo dentro de un volumen específico a una distancia del átomo original como función de la distancia radial. La RDF provee información promediada esféricamente sobre la correlación atómica expresada como información en una dimensión. La descripción de los principios y la utilidad de la RDF ha sido publicada en detalle [3], por lo tanto sólo mencionaremos las principales características para los materiales amorfos.

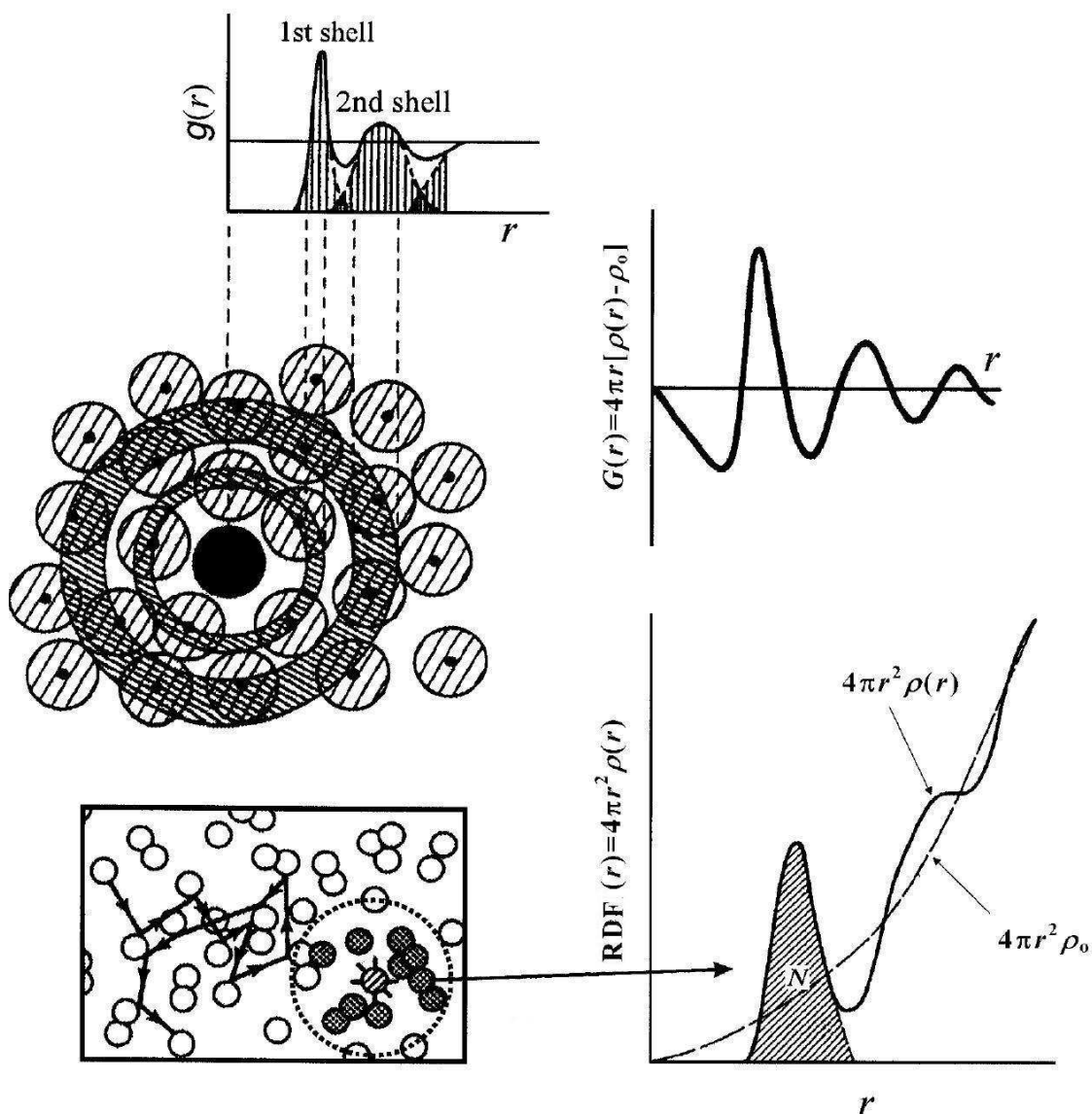


Figura 1.2: Representación esquemática de la RDF y la coordinación (N) [4]

La RDF se define como, $J(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$, donde la cantidad $\rho(r)$ se define como la función de densidad radial correspondiente a la probabilidad promedio de encontrar otro átomo como función de únicamente la distancia. Como se muestra en la figura 1.2, la $J(r)$ se aproxima gradualmente a una función parabólica $4\pi r^2 \rho_0$, para valores muy grandes de r , donde ρ_0 es la densidad numérica promedio, lo anterior se debe a que la correlación atómica posicional desaparece con el incremento de la distancia. Con toda

seguridad no existen correlaciones por debajo del valor mínimo de enlace de primeros vecinos, el cual es el diámetro atómico (r_D), proveniente de la repulsión entre pares de átomos. Por lo tanto la $J(r)$ debería de ser cero para valores menores de r_D . El área bajo la curva de los picos de la $J(r)$ nos lleva al número de coordinación promedio. En los sistemas cristalinos, la $J(r)$ se caracteriza por picos agudos con un número de coordinación fija, ver figura 1.1.

La función de distribución radial reducida $G(r)$ es otra forma de reportar los mismos resultados, ésta es ampliamente usada para describir estructuras a escala atómica de sistemas no cristalinos:

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] \quad (1.1)$$

La función $g(r) = \rho(r)/\rho_0$, denominada como la función de distribución de pares, también se usa con frecuencia. En la literatura se maneja que la RDF es indistintamente cualquiera de las tres funciones mencionadas ($J(R)$, $G(r)$ o $g(r)$); en este trabajo cuando se mencione la RDF nos estaremos refiriendo a la $g(r)$.

1.2.2. Distribución de ángulos planos

La importancia de la RDF ($4\pi r^2\rho(r)$) radica en el hecho de que, por definición, el área bajo la curva de un pico dado nos da el número de coordinación efectivo para ese cascarón particular de átomos, ver figura 1.2. El primer pico es generalmente agudo [5]; su anchura cuadrada promedio (*mean square width*), σ_1^2 ; idealmente sólo tiene una componente de desorden térmico para cristales, σ_T^2 ($\sigma_1^2 = \sigma_T^2$ resultado de las fluctuaciones térmicas de los enlaces), pero para los materiales amorfos tenemos una componente adicional de ensanchamiento resultado del desorden estático (topológico) en las distancias de los enlaces, σ_D^2 , de tal manera que para los amorfos:

$$\sigma_{am}^2 = \sigma_T^2 + \sigma_D^2 \quad (1.2)$$

La posición del primer pico de la RDF nos da el valor promedio de la distancia de enlace a primeros vecinos, r_1 , y de manera similar la posición del segundo pico da la distancia promedio al segundo vecino próximo, r_2 (figura 1.2); un conocimiento de lo anterior nos proporciona el valor promedio de ángulo plano de enlace θ , dado por

$$\theta = 2\arcsen\left(\frac{r_2}{2r_1}\right) \quad (1.3)$$

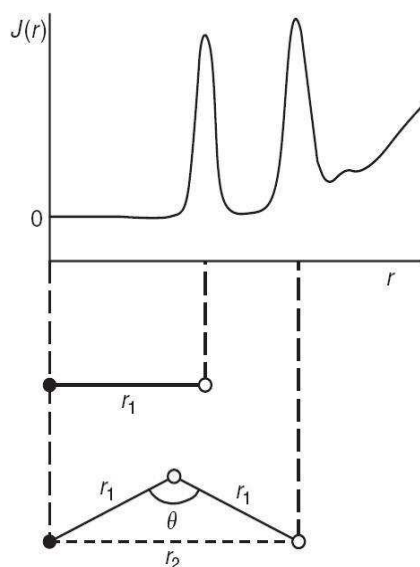


Figura 1.3: Esquema de la distancia promedio a primeros y segundos vecinos así como el ángulo plano θ .

1.2.3. Distribución de ángulos diedrales

El ángulo diedral se define como el ángulo entre dos planos, donde el primer plano está conformado por una cadena de tres átomos mientras que el segundo plano está conformado por otra cadena de tres átomos, la cual comparte los primeros dos átomos con la cadena del primer plano. El ángulo diedral es un ángulo de enlace secundario. El ángulo primario de enlace es el plano, visto en la sección anterior. En la figura 1.4 se muestra el ángulo plano y el diedral. El ángulo plano define la orientación relativa de los enlaces *adyacentes*, esto es: los enlaces a primeros vecinos de un átomo. En contraste, el ángulo diedral corresponde a la inclinación relativa de un par de enlaces los cuales no son adyacentes pero están unidos por un enlace intermediario [6].

1.2.4. Orden de corto alcance

El orden de corto alcance y el desorden de largo alcance llevan al modelo de red aleatoria continua, introducida por Zachariasen (1932) para describir sólidos amorfos tales como el sílice [9]. La estructura cristalina periódica se reemplaza por una red aleatoria en la cual cada átomo tiene un número específico de enlaces con sus primeros vecinos (la coordinación). En la figura 1.5 se muestra una ilustración de este tipo de red, la cual contiene átomos con diferente número de enlace (4, 3, y 1). La red aleatoria

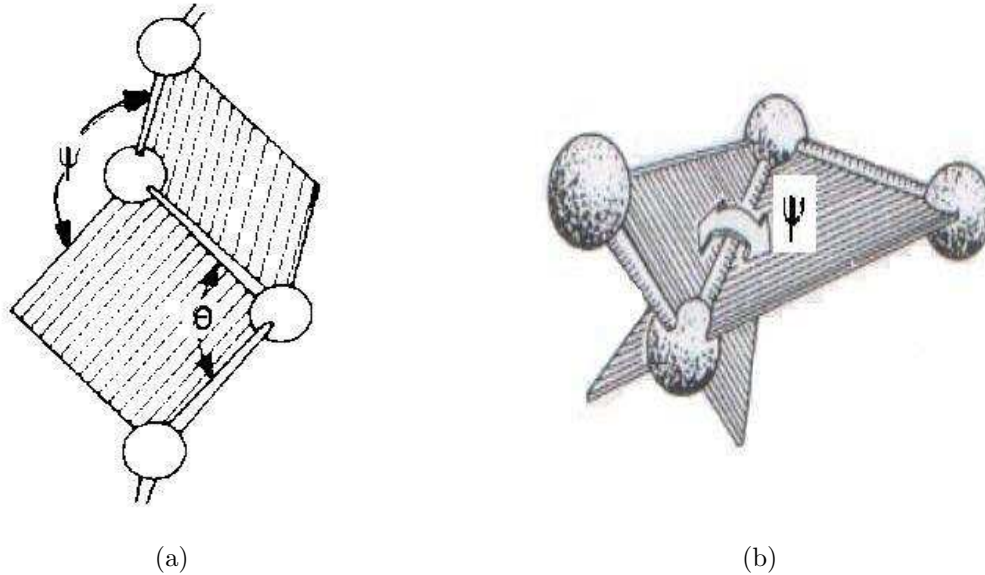


Figura 1.4: (a) ψ es el ángulo diedral y θ el ángulo plano [7], (b) ángulo diedral desde otra perspectiva [8]

tiene la propiedad de incorporar fácilmente átomos de coordinación diferente, tanto para bajas como para altas concentraciones. Esta es una marcada diferencia con la red cristalina, en la cual las impurezas son generalmente restringidas a tener el número de enlace del huésped debido al orden de largo alcance de la red.

Un cristal real puro contiene defectos tales como vacancias, intersticiales y dislocaciones. La red aleatoria continua puede tener defectos también, pero la definición de defecto se modifica. Cualquier átomo que esté fuera de su sitio cristalino es un defecto, los defectos más simples son vacancias e intersticiales. La única característica estructural específica de una red aleatoria es la coordinación de un átomo con su vecino. Así, el defecto elemental de un semiconductor amorfo es el defecto de coordinación, cuando los átomos tienen demasiados enlaces, muy pocos o ambos. La habilidad de una red desordenada para adaptarse a cualquier coordinación atómica permite un defecto de coordinación aislado, el cual no es posible en un cristal. En la figura 1.6 se ilustran los defectos.

El desorden intrínseco de la red continua es más difícil de clasificar en términos de defectos. La red tiene demasiadas configuraciones diferentes, pero con tal de que la coordinación atómica sea la misma, todas estas estructuras son equivalentes y representan la variabilidad natural de este material. Como no hay una posición correcta de un

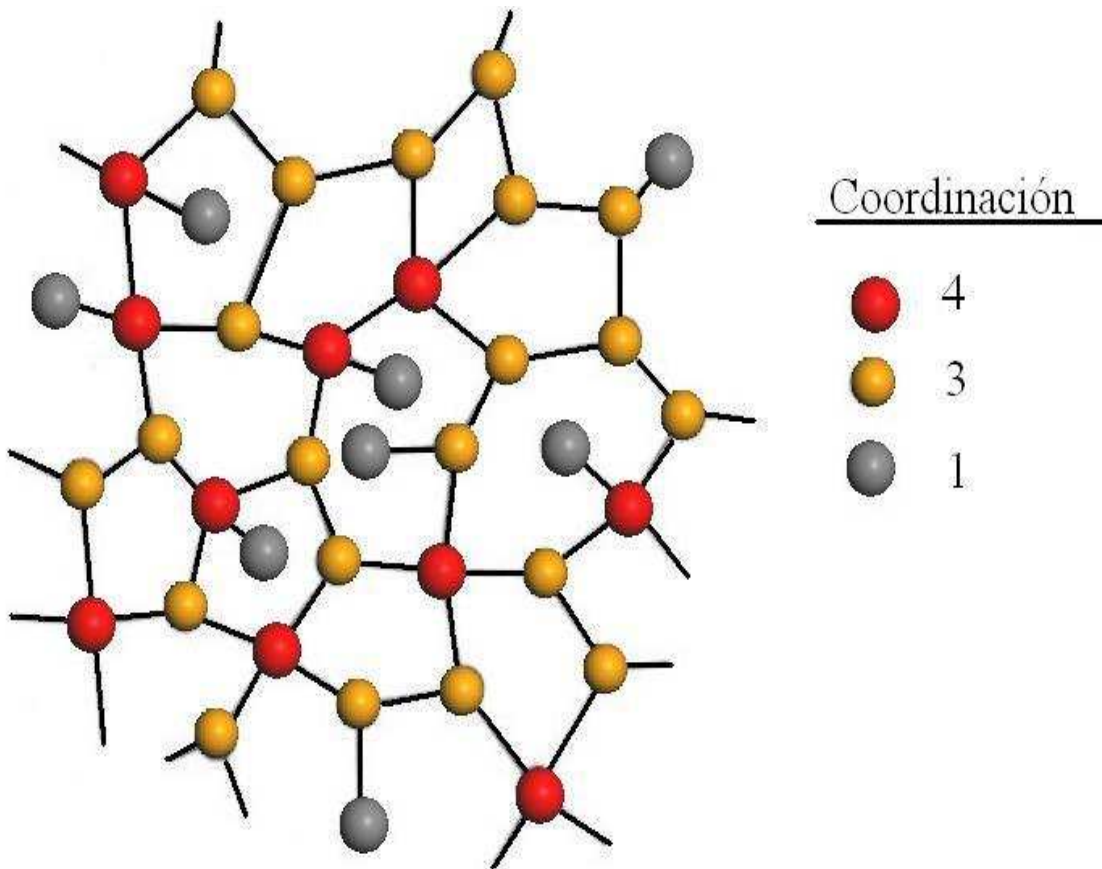


Figura 1.5: Ejemplo de una red aleatoria continua que contiene átomos con coordinación de enlace diferente [2].

átomo, no se puede decir cuando una estructura específica es un defecto o no lo es. En cambio el desorden de largo alcance es intrínseco para el material amorfo.

1.2.5. Enlace local

El modelo de la red aleatoria continua pone énfasis en el enlace químico local de los átomos. Los semiconductores amorfos que estudiaremos serán aquellos que se enlacen covalentemente, con una geometría de enlace y coordinación bien definida. Los electrones de un átomo aislado de silicio ocupan en sus niveles más altos el estado $3s$ y dos $3p$, además de sus estados más profundos de la coraza, los cuales no participan en el enlace. Cuando los átomos se combinan para formar un sólido, las interacciones electrónicas desdoblan los estados de valencia en niveles de enlace y antienlace, como se muestra en la figura 1.7. El enlace químico ocurre debido a que el estado de enlace

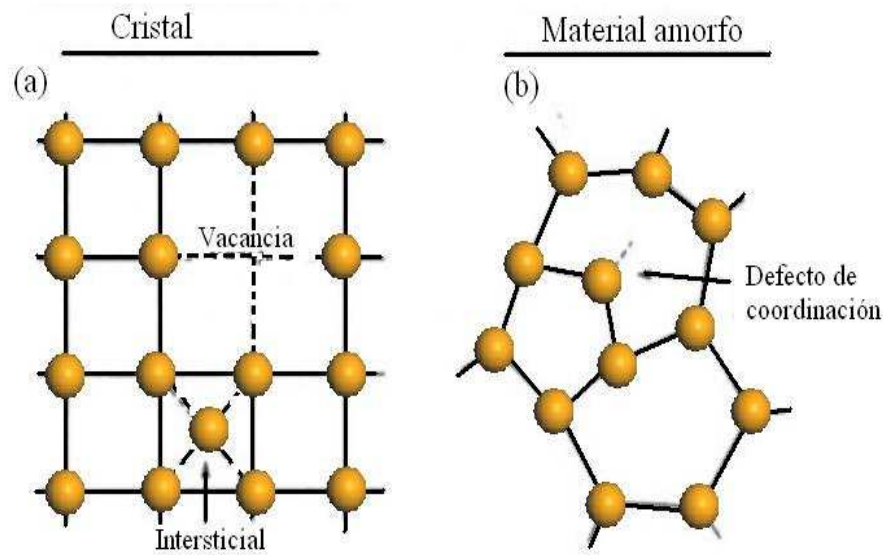


Figura 1.6: Ilustración contrastando los diferentes tipos de defectos simples en (a) una red cristalina y (b) una red amorfa [2].

tiene una energía menor que la de los niveles del átomo aislado y el material tiene una energía total menor cuando el número total de electrones ocupan estados de enlace. Este número está restringido por el principio de exclusión de Pauli el cual enuncia que no puede haber más de dos electrones en un mismo estado.

Para optimizar el número de estados de enlace, las funciones de onda atómicas se combinan para formar orbitales moleculares híbridos, descritos por,

$$\Phi_{hib} = a\Phi(3s) + b\Phi(3p) \quad (1.4)$$

donde a y b son constantes. Los cuatro electrones de valencia del silicio se combinan para formar cuatro orbitales sp^3 . Cada orbital consta de $\frac{1}{4}$ del estado s y $\frac{3}{4}$ de uno de los tres estados p equivalentes. Estos cuatro orbitales forman enlaces con los átomos adyacentes y debido a que el silicio tiene cuatro electrones de valencia, cada uno de los enlaces está ocupado por dos electrones, uno de cada átomo que participa en el enlace. La hibridación minimiza la energía total por medio de arreglar tantos electrones como se pueda en orbitales de enlace.

No siempre es posible arreglar todos los electrones de valencia en orbitales de enlace, debido a que el número máximo de orbitales que se pueden formar a partir de los estados s y p es cuatro. En el selenio, el cual contiene seis electrones de valencia, la hibridación sp^3 ya no es la configuración que minimiza la energía, porque esto restringe a algunos

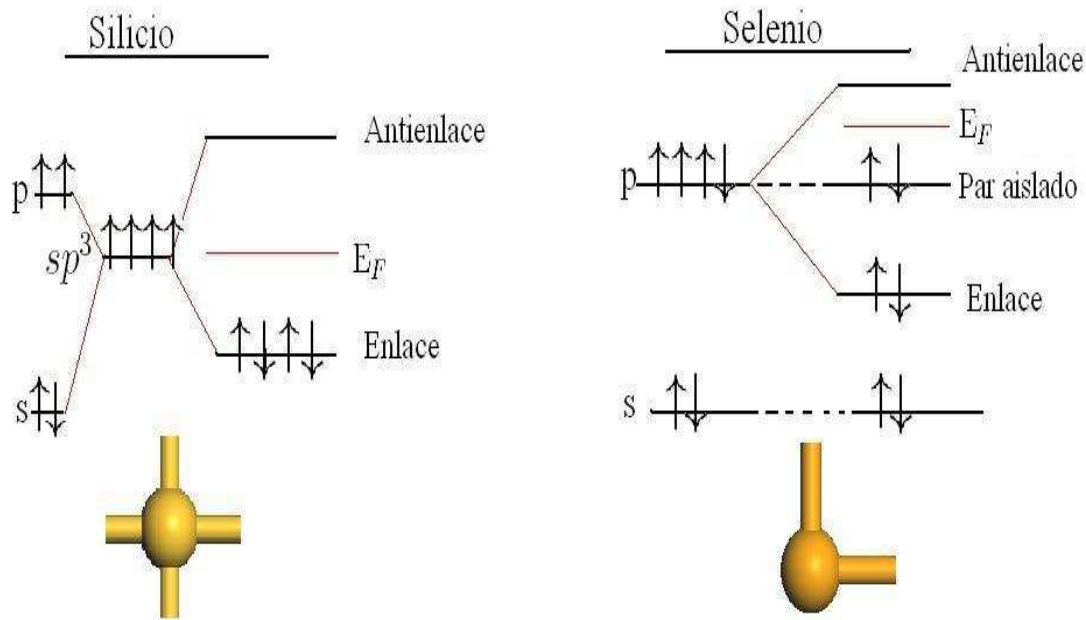


Figura 1.7: Ilustración de la configuración de enlace para átomos de silicio y selenio construidos a partir de orbitales moleculares. Se indica la posición de la energía de Fermi, E_F [2].

electrones para ocupar el estado de antienlace de energía más alta. El estado s y un estado p están llenos con un par de electrones cada uno, formando estados no enlazantes conocidos como pares aislados. Los dos estados atómicos p que quedan están ocupados por un electrón y forman enlaces covalentes, éstos se desdoblaron para formar orbitales de enlace y antienlace, los cuales serán ocupados con los dos electrones restantes (figura 1.7). La coordinación atómica es 2, y la cima de la banda de valencia está formada por estados electrónicos p de pares aislados, con estados p de enlace dentro de la banda de valencia.

1.3. Propiedades vibracionales

Las vibraciones atómicas en un sólido, ya sea amorfo o cristalino, se manifiestan de diferentes formas. En los semiconductores el calor se transporta por excitaciones vibracionales y la capacidad calorífica se determina por medio de los modos vibracionales permitidos. Bajo ciertas circunstancias, la radiación electromagnética puede interactuar con las excitaciones vibracionales, y por lo tanto, afectar en la transmisión o dispersión de la luz, haciendo posible el uso de espectroscopías infrarroja y Raman para la detección de vibraciones. Además, los neutrones pueden ser dispersados inelásticamente en la

materia condensada, perdiendo o ganando energía a partir de las vibraciones atómicas durante el proceso de dispersión; de esta manera, tenemos una técnica directa para la obtención de la densidad de estados vibracionales [5].

El comportamiento vibracional de los sólidos amorfos es muy similar en varios aspectos a sus contrapartes cristalinas, con la excepción de que las reglas de selección para las transiciones están relajadas y algunos picos característicos en la densidad de modos vibracionales están ensanchados debido a la ausencia de periodicidad. La principal diferencia entre materiales cristalinos y amorfos, es el hecho de que en los segundos no es posible aplicar la periodicidad para simplificar las ecuaciones dinámicas, a diferencia de los cristales, donde mediante la introducción de estados de Bloch se simplifican las ecuaciones dinámicas.

El cálculo de las propiedades dinámicas de un sólido en tres dimensiones no es un problema trivial. En general dos aproximaciones son ampliamente usadas: la aproximación adiabática o aproximación de Born-Oppenheimer, y la aproximación armónica. En la aproximación adiabática la energía potencial se escribe sólo en términos de las coordenadas nucleares, ya que el movimiento de los electrones es mucho más rápido que el movimiento nuclear (debido a que la razón entre las masas nucleares y electrónicas es $\simeq 10^4$), o equivalentemente las energías de las excitaciones electrónicas (en no metales) son típicamente mayores ($\simeq 1 \text{ eV}$) a las energías características de las excitaciones vibracionales ($\simeq 10^{-3} \text{ eV}$). La aproximación armónica es aquella donde el potencial se expande en potencias del desplazamiento a partir del equilibrio sólo por arriba del primer término no nulo, i.e. término cuadrático. El uso de esta aproximación garantiza que las vibraciones elementales sean no-interactuantes e independientes; si en el potencial se incluyen términos mayores a los cuadráticos entonces se introducen interacciones entre excitaciones, lo cual provoca un corrimiento en las frecuencias y excitaciones con tiempo de vida finito (amortiguamiento).

El hamiltoniano para las vibraciones de la red se describe generalmente como [10]:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{n\alpha x_i} M_\alpha \dot{r}_{n\alpha x_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{n\alpha x_i n'\alpha' x'_i} r_{n\alpha x_i} \Phi_{n\alpha x_i}^{n'\alpha' x'_i} r_{n'\alpha' x'_i} \quad (1.5)$$

donde n corre sobre r , el número de celdas de Wigner-Seitz en el volumen del material, α corre sobre el número de átomos (N), x_i es una de las tres coordenadas cartesianas (x, y, z), M_α es la masa del α -ésimo átomo y $r_{n\alpha}$ es el desplazamiento instantáneo partiendo del equilibrio. La constante de fuerza, representada ahora por una matriz $\Phi_{n\alpha x_i}^{n'\alpha' x'_i}$ en la ecuación (1.5), es una matriz cuadrada de $3rN \times 3rN$ y representa la

fuerza en la dirección x_i -ésima actuando sobre el α -ésimo átomo en la n -ésima celda cuando el α' -ésimo átomo en la n' -ésima celda se desplaza una distancia unitaria en la x'_i -ésima dirección.

La ecuación de movimiento se puede escribir como:

$$M_\alpha \ddot{r}_{n\alpha x_i} = - \sum_{n'\alpha'x'_i} \Phi_{n\alpha x_i}^{n'\alpha'x'_i} r_{n'\alpha'x'_i} \quad (1.6)$$

y si se busca una solución la cual sea periódica en el tiempo, *i.e.*

$$r_{n\alpha x_i}(t) = M_\alpha^{-1/2} u_{n\alpha x_i} \exp(-i\omega t) \quad (1.7)$$

donde $u_{\alpha x_i}$ son independientes del tiempo, la ecuación de movimiento se escribe así:

$$\omega^2 u_{n\alpha x_i} = \sum_{\alpha'x'_i} \mathbf{D}_{n\alpha x_i}^{n'\alpha'x'_i} u_{n'\alpha'x'_i} \quad (1.8)$$

donde la matriz simétrica real $\mathbf{D} = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \Phi$ tiene $3rN$ *eigenvalores* reales w_j^2 . Para cada *eigenvalor* w_j hay $3rN$ $u_{\alpha x_i}^{(j)}$, los cuales determinan los “modos normales”. La introducción de “coordenadas normales”, q_j , las cuales están relacionadas con los desplazamientos $r_{n\alpha x_i}(t)$, permite la reducción del Hamiltoniano en modos normales *independientes*, y sólo es posible en la aproximación armónica en donde la matriz Φ (o \mathbf{D}) puede diagonalizarse. De este modo, las oscilaciones individuales acopladas de los átomos se reemplazan en un sentido formal mediante excitaciones colectivas desacopladas las cuales son conocidas en el lenguaje de la mecánica cuántica como “fonones”.

En ninguna parte de lo anterior se ha mencionado la dependencia de la periodicidad para las vibraciones del sólido, y por lo tanto la discusión es completamente general, y puede ser aplicada tanto a sólidos amorfos como a materiales cristalinos. El problema vibracional se reduce formalmente a la diagonalización de la matriz \mathbf{D} para encontrar $3rN$ *eigenvalores*.

La presencia de la periodicidad en la red tiene dos efectos claros: el número de ecuaciones que se deben de resolver se reduce de manera considerable, y se introduce el vector de onda \mathbf{q} , el cual está relacionado al tamaño de la celda unitaria y caracteriza los *eigenvalores*.

Los eigenvectores se escriben en la forma de Bloch como:

$$u_{n\alpha x_i} = c_{\alpha x_i} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n) \quad (1.9)$$

donde \mathbf{R}_n es un punto en la celda de Wigner-Seitz. Si consideramos la periodicidad en la ecuación (1.8) tenemos:

$$\omega^2 c_{\alpha x_i} = \sum_{\alpha' x'_i} \mathbf{D}_{\alpha x_i}^{\alpha' x'_i}(\mathbf{q}) c_{\alpha' x'_i} \quad (1.10)$$

Así, la periodicidad ha reducido el conjunto de ecuaciones de $3rN$ a $3N$, y en consecuencia hay $3N$ eigenvalores, $w_j^2(\mathbf{q})$, para cada valor de \mathbf{q} , ya que existen r valores de \mathbf{q} en la zona de Brillouin debido a las condiciones periódicas a la frontera impuestas sobre el sistema. El número de átomos en la base, N , determina el número de bandas en la zona de Brillouin, el cual es $3N$.

En el sólido amorfo los conceptos de la zona de Brillouin y las curvas de dispersión de fonones no tienen ningún significado. La dependencia de las frecuencias vibracionales ω con el vector de dispersión \mathbf{q} se puede determinar a partir de los experimentos de dispersión inelástica de neutrones, pero la dispersión no brinda una sola curva para una determinada banda, como pasa en los cristales.

Por lo tanto, para los amorfos, usaremos la densidad de estados vibracionales, válida tanto para cristales como para amorfos. La *densidad de estados vibracionales* (*vibrational Density Of States*, **vDOS**) $g(\omega)$, es tal que el número de estados con frecuencias entre ω y $\omega + d\omega$ está dado por $g(\omega)d\omega$. Para un cristal la vDOS se define como:

$$g(\omega) = \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{S_\omega} \frac{dS_\omega}{|\nabla_{\mathbf{q}}\omega|} \quad (1.11)$$

donde N/V_g es el volumen recíproco de una celda de Wigner-Seitz (igual al volumen de una zona de Brillouin dividida por $(2\pi)^3$), y S_ω es una superficie de ω constante. La densidad de estados para un cristal tiene *singularidades de Van Hove*, las cuales son discontinuidades en la derivada de $g(\omega)$ cuando $\nabla_{\mathbf{q}}\omega = 0$. El cálculo para la vDOS para *Si* cúbico diamante (o *Ge*) se muestra en la figura 1.8, donde se ven claramente las singularidades de Van Hove. Thorpe obtuvo las curvas de dispersión fonónica usando un potencial de Born, el cual es [11]:

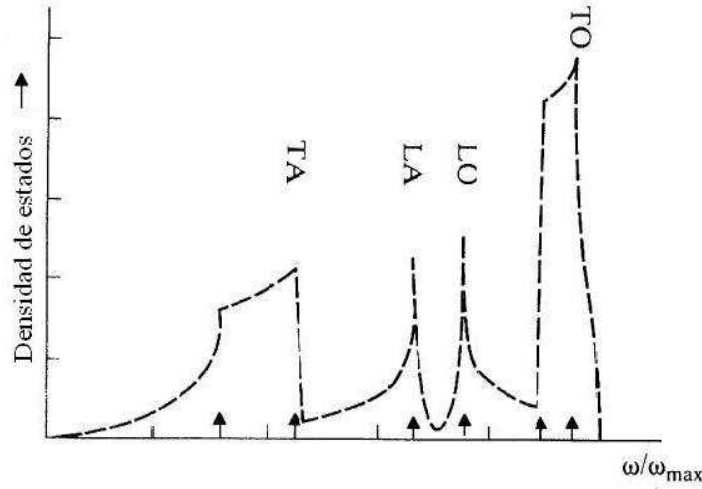
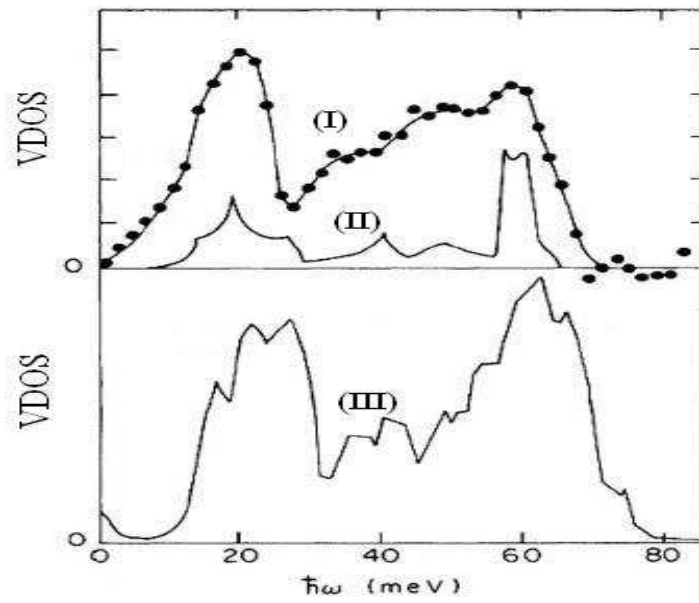


Figura 1.8: Densidad de estados para el *Si* cúbico diamante (o *Ge*) calculadas usando el potencial de Born. TA y LA son conocidas como los modos acústicos transversales y longitudinales, mientras que LO y TO son los modos ópticos longitudinales y transversales. Las flechas marcan las singularidades de Van Hove [11]

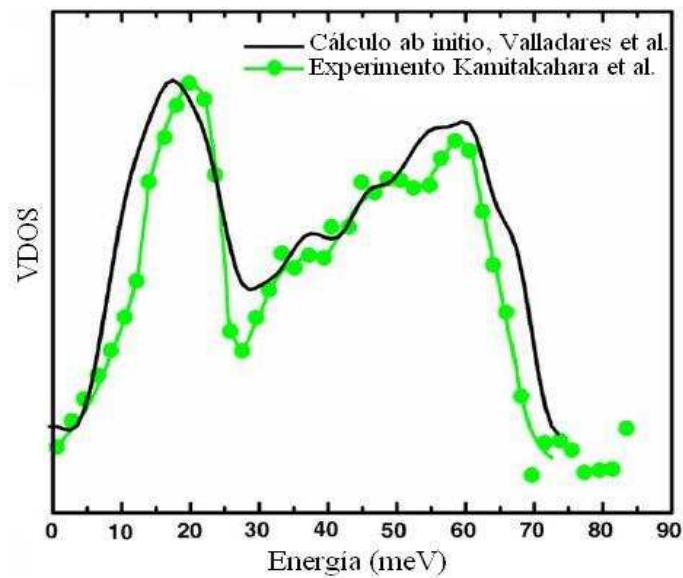
$$V_{ij} = \frac{3}{4}\beta_B \sum_{i,j} [(\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \cdot \mathbf{r}_{ij}]^2 + \frac{1}{4}(\alpha_B - \beta_B) \sum_{i,j} (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)^2 \quad (1.12)$$

donde \mathbf{u}_i son los vectores de desplazamiento, \mathbf{r}_{ij} es el vector unitario que une a los sitios i y j ; el primer término corresponde a la tensión de enlace y el segundo a la rigidez de enlace.

En la figura 1.9(a) se muestra un ejemplo de vDOS para un sólido amorfo determinado experimentalmente, silicio amorfo (a-Si), obtenido mediante dispersión inelástica de neutrones por Kamitakahara *et al.* [12, 13], donde se compara vDOS calculado para c-Si y un modelo de a-Si. En la figura 1.9(a) se puede ver como las formas de las curvas son similares, ésta es una característica general en los sólidos amorfos. Las singularidades de Van Hove para los cristales se suavizan en la vDOS para amorfos. Por otro lado, la correspondencia entre picos en la $g(\omega)$ es muy cercana, a pesar de que en los amorfos los picos están ensanchados. Esto sugiere que el *orden de corto alcance*, que esencialmente determina las propiedades vibracionales, es el mismo; y por lo tanto, si este orden se mantiene para amorfos y cristales, como en el caso de Si o Ge, entonces esperaríamos que la $g(\omega)$ sea similar. En un estudio de dinámica molecular *ab initio* realizada por el grupo de trabajo, se estudiaron las propiedades vibracionales del a-Si (figura 1.9(b)), en el cual el empate con el experimento es excelente [14]. Con esta motivación calcularemos la vDOS para las aleaciones que serán objeto de estudio en el presente trabajo.



(a)



(b)

Figura 1.9: (a) Densidad de estados experimental para a-Si (I), comparado con vDOS calculado para c-Si (II) y a-Si (III) [12, 13], (b) Cálculo *ab initio* para una muestra de 216 átomos de silicio amorfo comparada con el experimento [14].

1.4. Propiedades electrónicas

Una de las propiedades fundamentales de un semiconductor o aislante es la presencia de la brecha energética que separa a los estados ocupados de valencia y los vacíos de conducción. De acuerdo con la teoría del electrón libre, la brecha energética es una consecuencia de la periodicidad de la red cristalina. En el pasado hubo considerables debates sobre cuál era la razón de por qué los semiconductores amorfos tenían una brecha energética, sin considerar que ésta es similar a la correspondiente del cristal [2]. Trabajos posteriores explicaron que la brecha energética para el caso del selenio se describe equivalentemente por el desdoblamiento de los enlaces (o par aislado) y los estados de antienlace en el enlace covalente (figura 1.7). Las bandas están en gran parte influenciadas por el orden de corto alcance, el cual es prácticamente el mismo, tanto para el material amorfo como para el cristalino.

Estos resultados fueron claramente establecidos por Weaire y Thorpe [15], los cuales describieron el enlace por medio del *Hamiltoniano de amarre fuerte* de la forma:

$$H = V_1 \sum_{j \neq j'} |\Phi_{ij}\rangle \langle \Phi_{ij'}| + V_2 \sum_{i \neq i'} |\Phi_{ij}\rangle \langle \Phi_{i'j}| \quad (1.13)$$

Las funciones de onda, Φ , son los orbitales híbridos sp^3 del enlace del silicio tetraedral. El primer término de la ecuación 1.13 es la suma de las interacciones donde dos funciones de onda Φ_{ij} pertenecen al mismo átomo y el segundo término es la suma de orbitales que pertenecen al mismo enlace. Este Hamiltoniano describe la información del enlace de corto alcance, pero no contiene información del orden de largo alcance, y se aplica tanto al silicio cristalino como al amorfo. Weaire y Thorpe mostraron que existen intervalos de interacción V_1/V_2 para los cuales las bandas de conducción y valencia están separadas por una brecha energética, sin considerar la estructura de largo alcance.

Las tres características principales de la estructura de un semiconductor amorfo son: el orden de corto alcance muy semejante al de una red cristalina, el desorden de largo alcance y los defectos de coordinación. La conservación del orden de corto alcance implica de manera global una similitud de la estructura electrónica de un material amorfo con su respectiva parte cristalina. Así, el dióxido de silicio es un aislante, tanto en su forma cristalina como amorfa, mientras que el silicio puro es un semiconductor para ambas formas. Los bordes de la banda de un cristal son sustituidos por colas ensanchadas de estados extendidos dentro de la brecha prohibida, los cuales son originados por las desviaciones de la longitud de enlace y de la magnitud del ángulo, que surgen del desorden estructural. Los estados electrónicos profundos dentro de la brecha energética provienen de la ausencia de la red cristalina, y son causados por los

defectos de coordinación. La densidad electrónica de un semiconductor amorfo consta de bandas (figura 1.10), colas de la bandas y los estados en la brecha; la correspondencia entre la estructura y las propiedades electrónicas se resume en el cuadro 1.1.

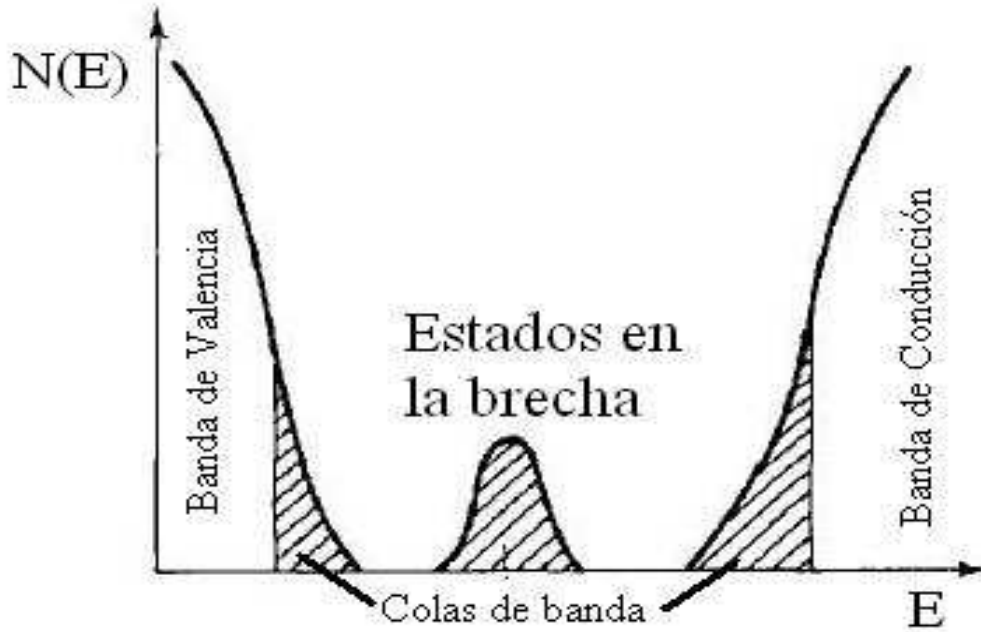


Figura 1.10: Esquema de la distribución de densidad de estados para un semiconductor amorfo que muestra las bandas, las colas de las bandas y los estados en la brecha energética. Las colas en las bandas y los estados en la brecha son consecuencia del desorden.[16].

1.4.1. Consecuencias electrónicas del desorden

Las funciones de onda de los estados electrónicos son las soluciones para la *ecuación de Schrödinger*:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + V(\mathbf{r})\Psi = E\Psi \quad (1.14)$$

donde E es la energía del electrón y $V(\mathbf{r})$ es la energía potencial proveniente de la estructura electrónica. El potencial periódico de un cristal ordenado nos conduce a

soluciones de la forma de Bloch para las funciones de onda,

$$\Psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})U_k(\mathbf{r}) \quad (1.15)$$

donde $U_k(\mathbf{r})$ tiene la periodicidad de la red. Hay una constante de fase que relaciona las funciones de onda en diferentes sitios de la red [2]. La función de onda tiene un momento bien definido \mathbf{k} , y se extiende a lo largo del cristal. La energía de las bandas está descrita por la relación de dispersión energía-momento (E vs \mathbf{k}), la cual, a su vez, determina la masa efectiva, excitaciones electrónicas, etc.

Estas soluciones para la ecuación de Schrödinger no se aplican para semiconductores amorfos debido a que el potencial $V(\mathbf{r})$ no es periódico. Un potencial desordenado débil resulta en una perturbación pequeña de la función de onda cristalina y tiene el efecto de dispersión del electrón de un estado de Bloch a otro. El desorden de un semiconductor amorfo es suficientemente fuerte para ocasionar que las funciones de onda pierdan coherencia en la fase sobre una distancia de uno o dos espaciamentos atómicos. En la figura 1.11 se ilustran las funciones de onda de estados electrónicos extendidos y localizados en un semiconductor sustitucional amorfo y se muestra el cambio rápido de fase inducido por el desorden [5].

La fuerte dispersión debida a la incertidumbre en el momento del electrón, mediante el principio de incertidumbre es,

$$\Delta k = \hbar/\Delta x \approx \hbar/a_0 \approx k \quad (1.16)$$

donde Δx es la longitud de *localización* y a_0 es el espaciamento atómico. La incertidumbre en k es similar a la magnitud en k , es por esto que el momento no es un buen número cuántico y no se conserva en transiciones electrónicas.

El hecho de que el momento no sea un buen número cuántico para amorfos es uno de los resultados más importantes del desorden y cambia bastante la descripción básica de los estados electrónicos. En cambio, existe un mayor énfasis en la posición espacial de las cargas más que en su momento. Algunas consecuencias de lo anterior son:

1. La energía de bandas ya no se describe por la relación de dispersión E vs \mathbf{k} , pero sí por la densidad de estados electrónicos como se muestra en la figura 1.10.
2. Las reglas de selección para la conservación del momento ya no se aplican para las transiciones ópticas en los semiconductores amorfos. Como consecuencia, se

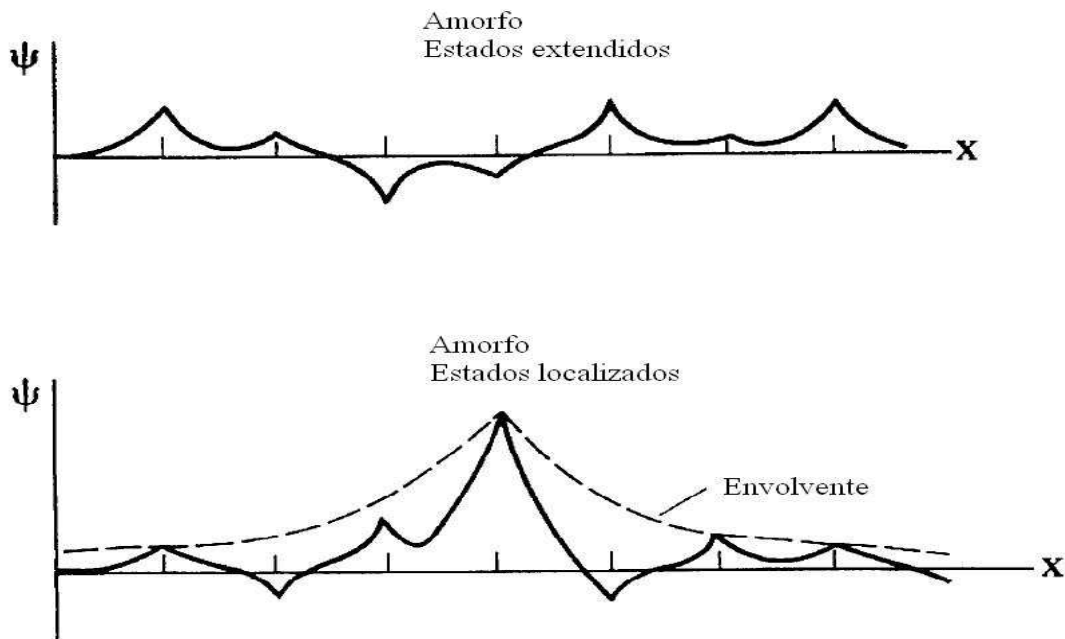


Figura 1.11: Funciones de onda para estados extendidos y localizados para un material amorfo sustitucional [5].

pierde la diferencia entre brecha directa e indirecta. Esta característica es obvia en el silicio, el cual tiene una brecha indirecta en su forma cristalina pero en la fase amorfa no se puede establecer esta característica.

3. El desorden reduce la movilidad de cargas debido a la frecuente dispersión y provoca efectos mucho más profundos para la localización de la función de onda¹.

¹Un incremento en el potencial desordenado nos conduce primero a una fuerte dispersión electrónica y eventualmente a la localización electrónica, en cuyo caso la función de onda se confina en un pequeño volumen en lugar de extenderse.

1.5. Propiedades ópticas

Algunas de las propiedades más importantes para cualquier sólido amorfo son sus propiedades ópticas. Existen dos razones para lo anterior:

- Las propiedades ópticas para los semiconductores cristalinos han sido bien estudiadas, así las propiedades ópticas de los semiconductores amorfos pueden ser fácilmente relacionadas y comparadas con las cristalinas.
- Las propiedades ópticas están directamente relacionadas a las propiedades estructurales y electrónicas del sólido, las cuales son muy importantes para la aplicación en dispositivos.

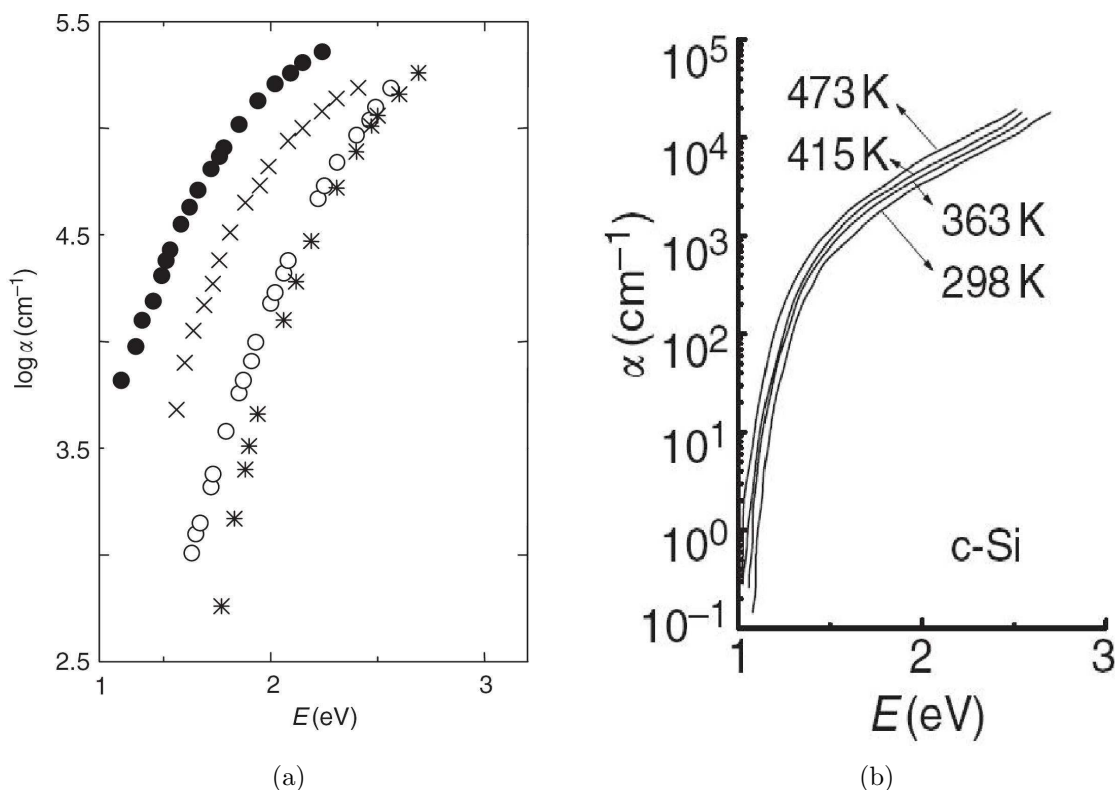


Figura 1.12: (a) El logaritmo del coeficiente de absorción cuando se gráfica como función de la energía del fotón cerca de la región de la brecha energética para cuatro muestras diferentes de a-Si:H ; 0 at. % (●), 9 at. % (×), 23 at. % (*) y 29 at. % (○). (b) Coeficiente de absorción del silicio cristalino medido a cuatro diferentes temperaturas (Demichellis *et al.*) [17]

Al tener en cuenta esto, dos propiedades importantes y relacionadas son [18]: el coeficiente de absorción óptica y la densidad de estados portadores de carga. Un conocimiento detallado de los anteriores nos proporciona una gran cantidad de información sobre los materiales en su estructura, comportamiento optoelectrónico, transporte de cargas, etc. En la figura 1.12 se muestra el logaritmo del coeficiente de absorción, $\log \alpha$, como función de la energía del fotón, $E = \hbar\omega$ para cuatro muestras diferentes de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) y el coeficiente de absorción del silicio cristalino para cuatro diferentes temperaturas [17]. Lo que nos muestra esta figura es que el coeficiente de absorción decrece tanto en el a-Si:H como en el c-Si. En el primero, la disminución se debe al incremento en la concentración de hidrógeno de 0 al 29 at. %, mientras que en el segundo es debido a la disminución en la temperatura.

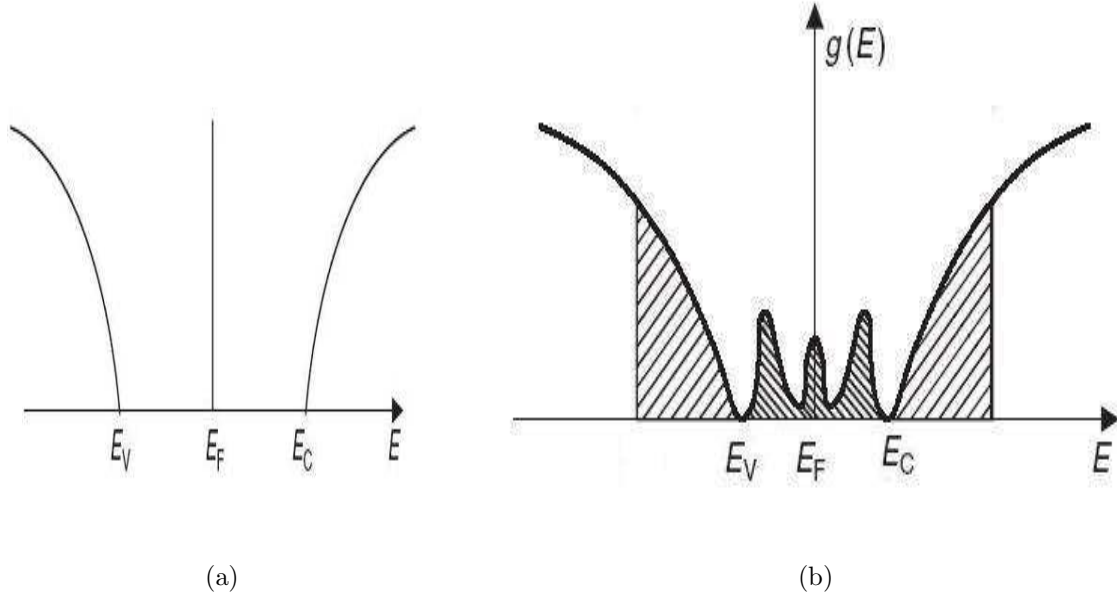


Figura 1.13: (a) Representación esquemática de eDOS en un semiconductor cristalino y (b) un semiconductor amorfo [18].

En las figuras 1.13(a) y 1.13(b) se muestran las características típicas de la *densidad de estados electrónicos* (*electronic Density Of States, eDOS*) para un semiconductor cristalino y amorfo, respectivamente. En el semiconductor cristalino (c-semiconductor), no hay estado en la brecha energética E_g , mientras que en el semiconductor amorfo (a-semiconductor), existe una densidad de estados diferente de cero dentro de la brecha. No hay un claro acuerdo en que estas diferentes características de la eDOS de un a-semiconductor provengan de la presencia de los estados en las colas, donde están localizados, y los cuales no existen en los c-semiconductores [19]. Lo que si está claro es

que las colas se deben a la ausencia de orden de largo alcance en un a-semiconductor, o en otras palabras, a la presencia de desorden. Por lo que respecta a los estados en la brechas, éstos se deben a los defectos en los enlaces para el a-semiconductor, ver la figura 1.13

1.5.1. Coeficiente de absorción

Para el coeficiente de absorción se observan tres regiones diferentes: A, B y C (figura 1.14(a)). En la región de mayor absorción (región A en la figura 1.14), la dependencia del coeficiente de absorción con respecto a la energía del fotón se puede describir como [20]:

$$\alpha \hbar\omega \propto (\hbar\omega - E_0)^2 \quad (1.17)$$

donde α es el coeficiente de absorción, $\hbar\omega$ es la energía del fotón absorbido, y E_0 es la brecha óptica. Usualmente la ecuación 1.17 se escribe:

$$(\alpha \hbar\omega)^{1/2} = Const(\hbar\omega - E_0), \quad (1.18)$$

donde $Const$ es independiente de la energía del fotón. Una gráfica de $(\alpha \hbar\omega)^{1/2}$ como función de la energía del fotón se le denomina gráfica de Tauc, y se muestra esquemáticamente en la figura 1.14(c) para diferentes muestras [21]. Este será el mecanismo para calcular la brecha óptica para las aleaciones de los calcogenuros amorfos.

En la región de absorción intermedia (región B en la figura 1.14(a)), α crece exponencialmente con la energía. En ésta el coeficiente de absorción se puede describir por medio de:

$$\alpha \sim \exp(\hbar\omega/E_U), \quad (1.19)$$

donde E_U es la anchura de las colas de los estados localizados. La cola exponencial de la región B de la figura 1.14(a) se refiere a las colas de Urbach, ver figura 1.13.

De la misma manera, en la región de menor absorción (región C en la figura 1.14(a)), el coeficiente de absorción se puede describir como otra función exponencial de la frecuencia del fotón [18]

$$\alpha \sim \exp(\hbar\omega/E_d), \quad (1.20)$$

donde E_d es la anchura de los estados defectuosos, y usualmente E_d es mayor que E_U . Por lo anterior la región C de la figura 1.14(a) es muy susceptible a la propiedades estructurales de los materiales.

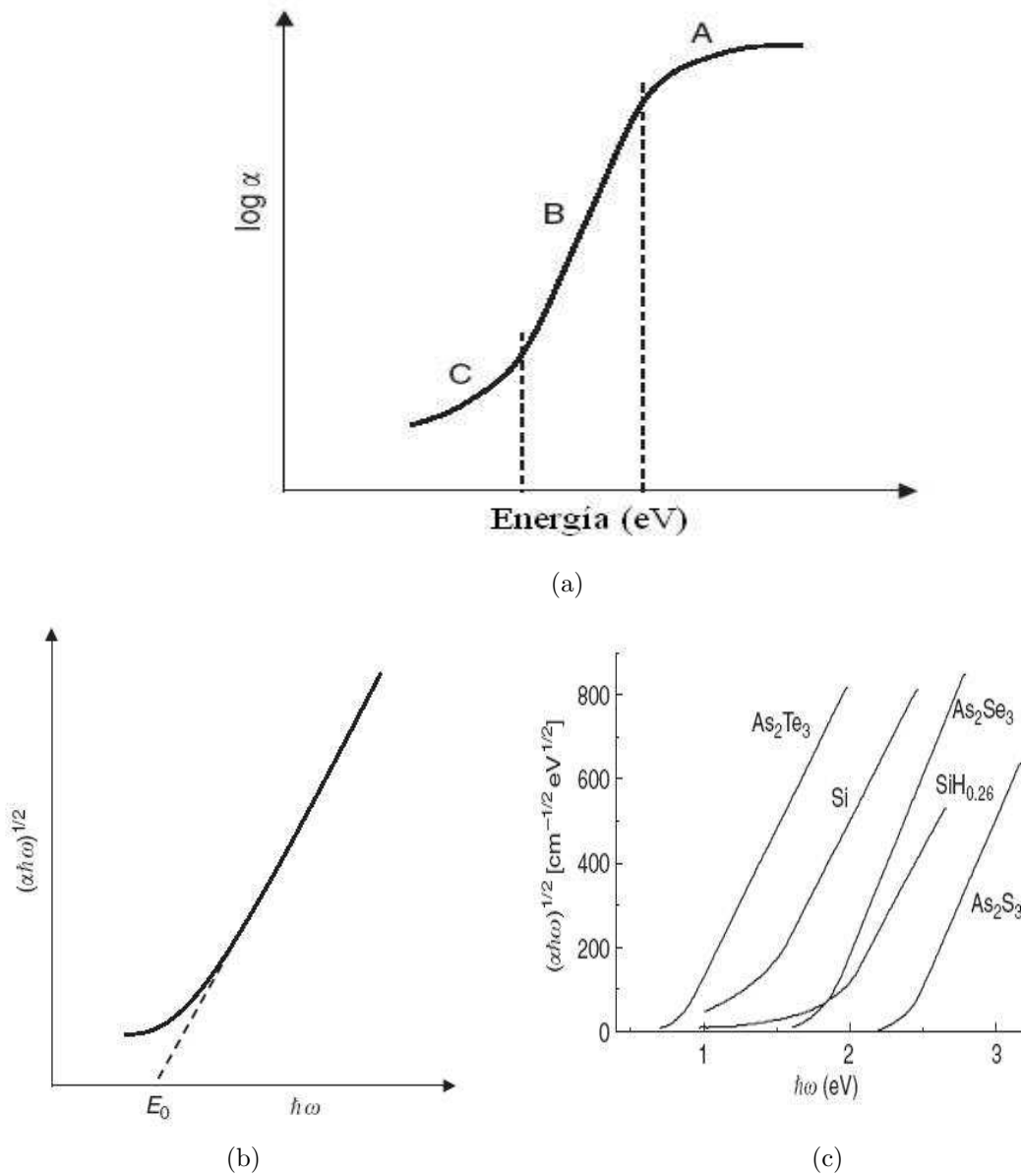


Figura 1.14: (a) Principales regiones del coeficiente de absorción óptico para un semiconductor amorfo [18]. (b) Representación esquemática para la gráfica de Tauc. (c) Gráficas de Tauc para diferentes semiconductores amorfos [21]

Mientras parecería que hay un consenso general en la relación de la gráfica de Tauc, ecuación 1.18 (ver [18] y referencias ahí contenidas), existen varias visiones para las ecuaciones 1.19 y 1.20. Inclusive para algunos datos experimentales [22] utilizan un

ajuste $(\alpha\hbar\omega)^{1/3}$ para la región A de la figura 1.14(a). Esto dificulta determinar un único valor para la brecha óptica de los a-semiconductores. Esto nos lleva a pensar si todas las muestras amorfas del mismo tamaño y material, pero preparadas en diferentes momentos o mediante diferentes métodos, deberían tener la misma brecha óptica. Probablemente no. En este trabajo doctoral se verá que para el selenio amorfo la ecuación 1.18 no es el mejor ajuste, mientras que $(\alpha\hbar\omega)$ sí lo es, ver Elliot [5] página 329.

Si bien sólo se ha dado una visión general de algunas propiedades de los sólidos amorfos, con este capítulo se pretende además, dar una introducción a las propiedades que serán objeto de estudio para las diferentes muestras que se analicen en los siguientes capítulos.

Capítulo 2

Selenio amorfo

El selenio (**Se**), uno de los elementos calcógenos (azufre, selenio, telurio), fue el primer fotoconductor descubierto en 1873 [23]. W. Smith usó alambre de Se como resistencias para probar cables de telégrafo submarinos, durante este proceso se dio cuenta que la resistencia del Se dependía de si estaba o no iluminado. La celda solar de selenio se reportó en 1883 por Charles Fritts, y estuvo disponible en el mercado desde 1920 hasta 1960; después fue sustituida por dispositivos de silicio. Pero su aplicación más importante fue la xerografía [24, 25], esta aplicación continúa hasta finales de 1980 cuando surgieron los semiconductores orgánicos. La fotoconductividad del Se, en su forma amorfa (**a-Se**), todavía es atractiva. Actualmente se usa en dos aplicaciones de imágenes; la primera como un fotoconductor de avalancha en tubos *vidicon* de sensibilidad ultra alta (*ultrahigh sensitivity tubes* HARPICONS [26, 27]). El segundo uso es como un fotoconductor de rayos X en conversión directa de dicha radiación [28, 29].

2.1. Calcogenuros

Los elementos calcógenos pertenecen al subgrupo VIB de la tabla periódica. Estos elementos son: azufre, selenio y telurio. El subgrupo VIB contiene también al oxígeno y al polonio. Los calcógenos son los elementos básicos de los compuestos calcogenuros. Estos son compuesto de azufre, selenio o telurio con elementos electropositivos o con radicales orgánicos. El nombre de calcogenuro proviene del griego: $\chiαλκοζ$ = *cobre*, $γενεσ$ = *genera* y $ειδοζ$ = *especie*, atribuido inicialmente a los minerales que contienen cobre en combinación con azufre, selenio o telurio.

2.1.1. Selenio (Se)

El selenio es el elemento con $Z=34$ (34 electrones) en la tabla periódica, su masa atómica es 78.96. En la corteza terrestre su abundancia es de 8×10^{-5} at. %. Es muy raro encontrar al selenio en su forma pura. El selenio se obtiene de diversos minerales (más de 40 minerales), por ejemplo: FeSe_2 , NiSe_2 , CoSe_2 , CuSe , ZnSe , Fe_3CuSe_4 , $\text{As}_2(\text{S},\text{Se}_2)_2$, Bi_2Se_3 , HgSe , AgSe , PbSe , CdSe , Ag_4SeS , PbSeO_4 , etc.

La naturaleza del selenio consiste en 6 isótopos estables cuya composición aproximada es: ^{74}Se (1 %); ^{76}Se (9 %); ^{77}Se (7.5 %); ^{78}Se (23.5 %); ^{80}Se (50 %); ^{82}Se (9 %).

La configuración de los electrones de valencia del selenio es $4s^24p^4$. Los estados de oxidación del selenio son: -2, 0, +2, +4, +6. La hibridación sp^3 es menos estable que en el azufre [30].

2.1.2. Fases cristalinas del selenio

Las principales características de las fases cristalinas del selenio se basan en que los átomos tienden a la configuración *trans*¹. Todas las formas cristalinas del selenio exhiben, ver figura 2.1(b) configuraciones con orden de corto alcance (primeros vecinos) en un intervalo de distancia entre 2.32 y 2.40 Å.

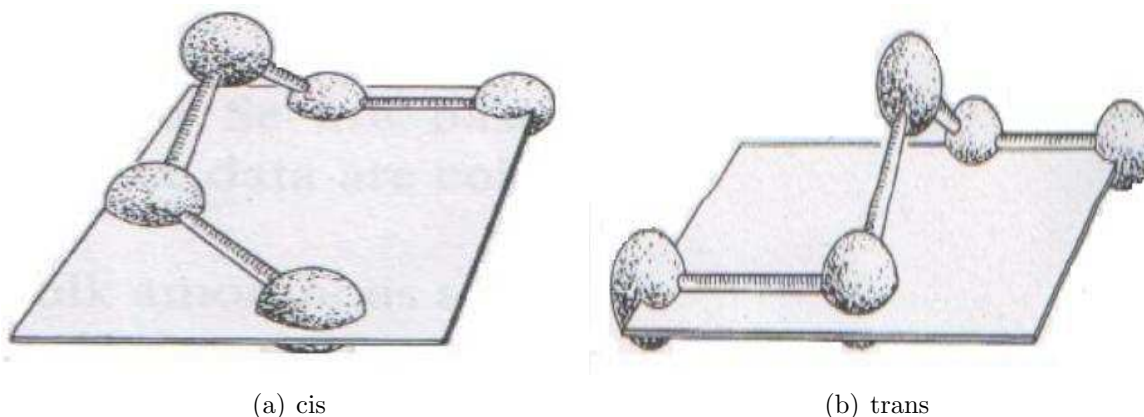


Figura 2.1: Configuraciones *cis* y *trans*

¹Según el IUPAC, los isómeros *cis* y *trans* difieren en la posición de los átomos (o grupos) relativa a un plano de referencia: en el isómero *cis* los átomos están en el mismo lado, mientras que en el isómero *trans* ellos están en lados opuestos.

A. Selenio hexagonal (gris o metálico) (Se_γ)

Esta es la forma más estable del selenio. La celda se conforma por cadenas helicoidales paralelas, figura 2.2. Cada átomo tiene dos vecinos en la cadena a una distancia de 2.30 y 2.37 Å y cuatro vecinos en el intervalo de 3.42 y 3.48 Å. El radio de la hélice es de 0.984 Å. Los enlaces en la cadena son covalentes y las fuerzas moleculares entre las cadenas son del tipo Van der Waals con componentes metálicas débiles. La celda unitaria hexagonal contiene tres átomos. Los parámetros de red medidos a una temperatura de 18 °C son: $a=4.35$ Å, $c=4.96$ Å, $c/a=1.14$, grupo espacial $P3_121$. El ángulo plano es 103.1 ± 0.2 ° y el ángulo diedral es 100.7 ± 0.1 °.

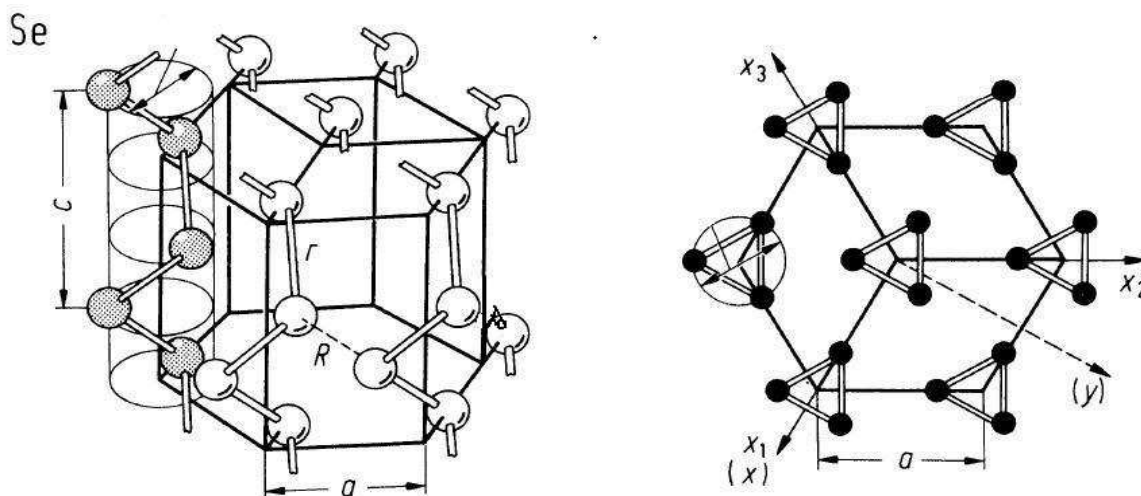


Figura 2.2: Se hexagonal, $R=3.46$ Å, $r=2.32$ Å, $a=4.35$ Å y $c=4.96$ Å [31].

B. Selenio Monoclónico Se_α

Esta estructura se obtiene mediante una evaporación lenta de una disolución de disulfato de carbono saturada de selenio. Normalmente Se_α monoclónico está acompañado de Se_β monoclónico. El grupo espacial del Se_α es: $P2_1/n - C_2n^5$ y los parámetros de red son: $a=9.05$ Å, $c=11.60$ Å y $\beta = 90.82^\circ$. Se_α está formado por anillos de ocho miembros (figura 2.3).

Los átomos de selenio están situados en las esquinas de dos cuadrados superpuestos, rotados 45° y trasladados de tal manera que los anillos de selenio no están en el mismo plano. Cada átomo en el anillo tiene cuatro vecinos a una distancia promedio de 3.7 Å. La diferencia entre el Se_α y Se_β es el empaquetamiento de los anillos. El ángulo plano promedio del selenio monoclónico es de 105.7° y el ángulo diedral promedio es de 101.3° para ambos (Se_α y Se_β).

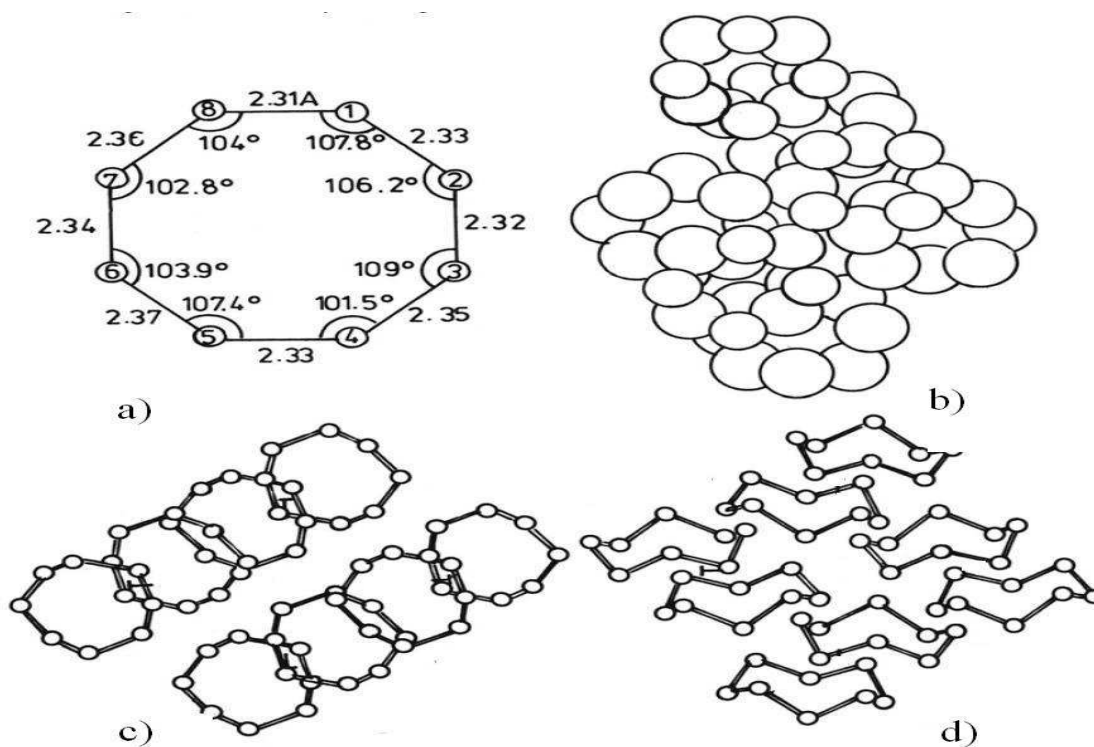


Figura 2.3: Selenio monoclinico: Se_{α} . a) Se_8 b) Empaquetamiento de anillos en la celda cristalina c) Estructura proyectada a lo largo del eje b. d) Estructura proyectada a lo largo del eje c.

C. Selenio Monoclinico Se_{β}

Esta fase cristalina exhibe una forma prismática, transparente, roja oscura. La celda unitaria tiene los siguientes parámetros: $a=12.58 \text{ \AA}$, $b=8.07 \text{ \AA}$, $c=9.31 \text{ \AA}$, $\beta = 93.13^\circ$ (grupo espacial $P2_1/aC_{2h}^5$). Ambas formas cristalinas son obtenidas del calentamiento del selenio amorfo. Mediante un calentamiento lento de películas de selenio amorfo, con un espesor de $600\text{-}800 \text{ \AA}$, la fase cristalina Se_{α} aparece a $34\text{-}40^\circ\text{C}$ y alrededor de 65°C se llega a la fase Se_{β} (figura 2.4).

D. Selenio romboedral

Esta forma es relativamente reciente, descubierta en 1980 [32, 33]. El selenio cristalino se obtiene de disoluciones de sulfuro de carbono saturadas en selenio. El grupo espacial de esta forma alotrópica es $C_{3i}^2 - R_3$. La celda unitaria contiene anillos de seis

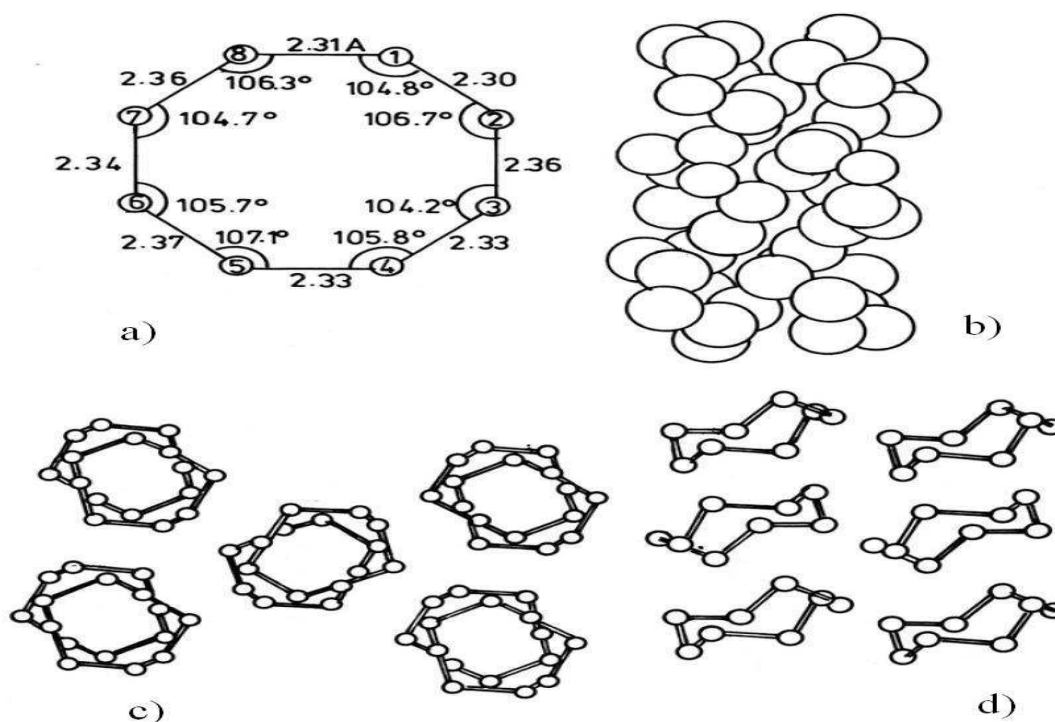


Figura 2.4: Selenio monoclinico: Se_{β} . a) Se_8 b) Empaquetamiento de anillos en la celda cristalina c) Estructura proyectada a lo largo del eje b. d) Estructura proyectada a lo largo del eje c.

miembros. Los parámetros de red son: $a=11.36 \text{ \AA}$, $c=4.43 \text{ \AA}$. El selenio romboedral se transforma en Se_{γ} a temperaturas por encima de $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (proceso irreversible).

E. Selenio cúbico

Andrievski *et al.* [30] demostraron que mediante un calentamiento de películas delgadas de selenio amorfo a $150\text{-}160^{\circ}$, se produce una cristalización gradual, y después de mantenerlas a 160° aparece una nueva forma cristalina: cúbica centrada en las caras con parámetro de red; $a=5.76 \text{ \AA}$. Esta forma se le denomina selenio α -cúbico. Los mismos autores demostraron que mediante un calentamiento local se puede obtener otra fase cristalina con parámetro de red $a=2.79 \text{ \AA}$, denominada selenio β -cúbico. Todas las fases cristalinas del selenio se convierten en selenio hexagonal Se_{γ} mediante un calentamiento de $180\text{-}220 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.2. Las fases amorfas del selenio

El selenio no cristalino (amorfo y vítreo) es un sólido gris oscuro. Se cree que tanto la forma amorfa como la vítrea están constituidas por cadenas desordenadas y anillos divalentes de átomos de selenio. La distancia covalente, los ángulos planos y diedrales, así como la distancia a segundos vecinos parecieran ser muy congruentes con la forma hexagonal del selenio cristalino. Las mismas fuerzas de Van der Waals actúan entre las cadenas. La densidad del a-Se es 10 % menor que la cristalina, esto implica que el empacamiento en las unidades estructurales está muy lejos de ser un empacamiento compacto.

La visión común del selenio amorfo es que consiste predominantemente de una mezcla de dos especies de estructuras, largas cadenas helicoidales y anillos de ocho miembros, con enlaces covalentes entre los átomos, además de fuerzas de Van der Waals. Sin embargo mucha de la primera evidencia para la existencia de anillos ha sido cuestionada y los detalles de la estructura no han sido resueltos aún [19].

2.2.1. Funciones de distribución radial experimentales

A continuación se expondrá la revisión bibliográfica para la topología del selenio amorfo. En 1967 Henninger *et al.* [34] reportaron un estudio de difracción de neutrones y rayos X para selenio amorfo. En este trabajo se reportan distancias desde el primero hasta el quinto vecino próximo a una distancia de 2.33, 3.7, 4.6, 5.8, y 7.3 Å respectivamente. Ellos concluyen que la estructura del selenio amorfo está constituida por cadenas en direcciones aleatorias. En el cuadro 2.1 se muestran las distancias a primeros vecinos y en la figura 2.5 se muestran las RDFs.

Estudios de difracción de rayos X realizados por Chang *et al.* [35] muestran las distancias a primeros picos de 2.3, 3.6, 4.1, 4.7, 5.3 y 5.8 Å. En la figura 2.5 se muestra la RDF reportada. En este artículo no se reportan cómo está constituida la estructura amorfa, sólo hacen una comparación entre su RDF y la de Henninger *et al.* [34].

RDF	Picos (Å)				
	Primero	Segundo	Tercero	Cuarto	Quinto
Rayos X	2.33	3.78	4.63	5.80	7.30
Rayos X	2.32	3.70	4.65	5.78	7.42
Neutrones	2.31	3.72	4.58	5.80	7.33
Neutrones	2.33	3.71	...	5.74	7.25

Cuadro 2.1: Resumen de la distribución de primeros vecinos para las RDF obtenidas experimentalmente por Henninger *et al.* [34].

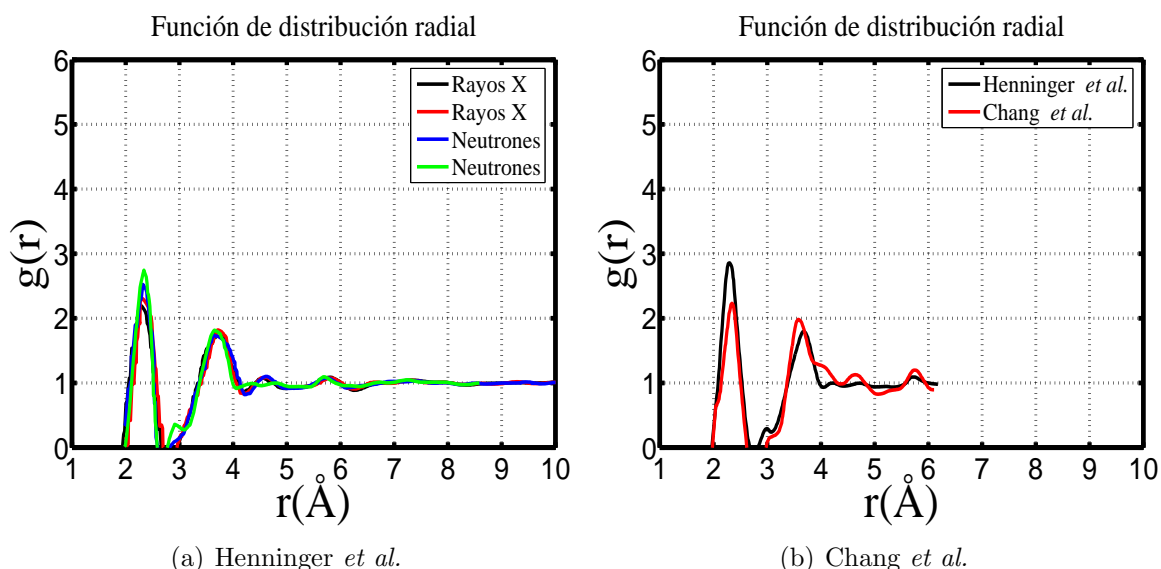


Figura 2.5: Funciones de distribución radial experimentales (a) obtenidas por Henninger *et al.* [34] para Rayos X y neutrones con diferentes energías de difracción, (b) obtenida por Chang *et al.* [35] y comparada con Henninger *et al.*

En 1968 Kaplow *et al.* realizaron tres muestras diferentes para selenio amorfo: selenio amorfo *cast*, a-Se-Cast, selenio amorfo depositado por vapor a 298 K, a-Se-298 y selenio amorfo depositado por vapor a 77 K, a-Se-77. En este mismo trabajo reportan la estructura cristalina para el selenio hexagonal. En el cuadro 2.2 se muestran las correlaciones para primeros vecinos que se obtuvieron y en la figura 2.6(a) se muestran las RDFs experimentales. Por lo que respecta a la estructura del material amorfo, ellos concluyen que ésta está conformada principalmente por anillos de Se_8 desordenados ligeramente, y que en ocasiones alguno de estos anillos se abre lo suficiente para adquirir simetría trigonal o cadenas muy deformadas.

Richter [37] establece la diferencia entre tres formas de selenio amorfo (Se(I), Se(II), Se(III)), correspondientes a la posición del segundo pico para muestras obtenidas a partir del depósito por evaporación. Además reportan dos muestras de a-Se fundidas a 543 y 723 K. En el cuadro 2.3 se muestran las posiciones de los primeros picos y en las figura 2.6(b) y 2.6(c) se muestran las cinco muestras diferentes para a-Se. El objetivo de este autor es mostrar la estructura tipo cadena que tiene el a-Se.

Para 1973 Renninger y Averbach realizaron las mediciones de las RDFs para los compuesto de As-Se y Se puro amorfo. Los autores de este artículo experimental variaron las concentraciones de As-Se desde 0 at. % hasta 50 at. %. Como resultado reportan el corrimiento del primer pico de 2.34 a 2.40 Å conforme aumenta la concentración atómica de As. Los valores reportados del a-Se para el primero y segundo vecinos son: 2.34 y

RDF	Picos (Å)		Número de coordinación	
	Primero	Segundo	C_1	C_2
			a-Se-Cast	2.34
a-Se-298	2.34	3.75	2.0	6.3
a-Se-77	2.31	3.70	2.0	6.6
Hexagonal	2.32	3.55	2.0	5.8

Cuadro 2.2: Correlaciones experimentales a primeros vecinos para selenio amorfo reportadas por Kaplow *et al.* [36]. C_1 y C_2 son los números de coordinación para el primero y segundo vecino respectivamente.

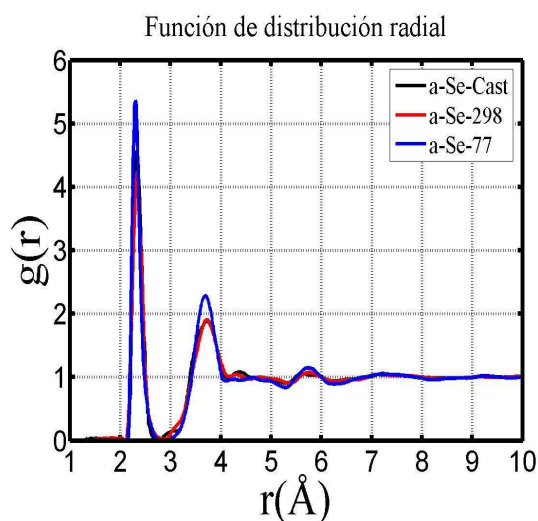
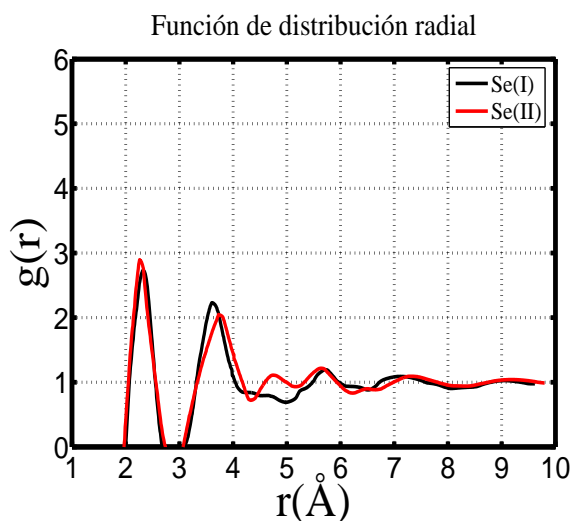
RDF	Picos (Å)			
	Primero		Segundo	Tercero
Se(I)	2.35	...	3.68	5.75
Se(II)	2.35	...	3.78	5.75
Se(III)	2.35	3.0	3.55	5.60
Fundido 543 K	2.36	3.09	3.58	...
Fundido 723 K	2.30	2.85	3.67	...

Cuadro 2.3: Distribución de primeros vecinos para las muestras experimentales reportadas por Richter [37].

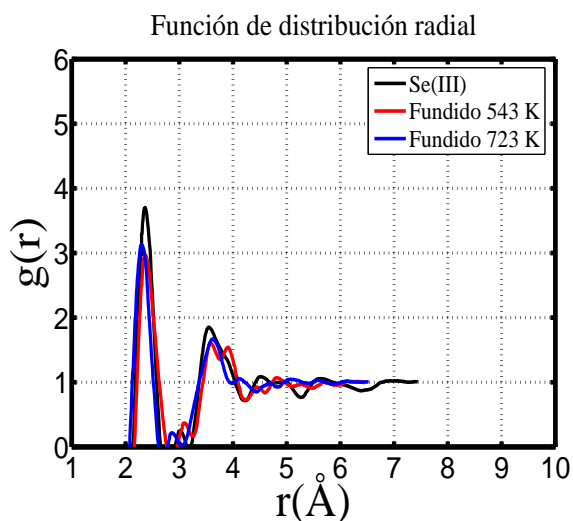
3.71 Å y los números de coordinación para el primero y segundo vecinos son: 2.07 y 3.48 átomos. En la figura 2.7(a) se muestra la RDF.

El segundo estudio de difracción de neutrones para el a-Se fue realizado por Hansen *et al.* [39], en el cual reportan dos diferentes RDFs medidas a las temperaturas del nitrógeno líquido y ambiente. En la figura 3 de la referencia [39] se observa la RDF antes y después de aplicar el tratamiento de corrección de truncamiento, el cual desaparece una pequeña joroba entre el primero y segundo pico. Este pico característico se puede ver en la RDF reportadas por Henninger *et al.*, Chang *et al.* y Richter [34, 35, 37]. Este pico alrededor de 3 Å será parte importante en la discusión de las propiedades topológicas del a-Se, que presentaremos posteriormente. Los valores para el primer y segundo pico para ambas mediciones son: 2.32 y 3.69 Å. Los autores de este trabajo no toman partido entre un estructura tipo cadena o tipo anillo. En la figura 2.7(b) se muestra las RDFs obtenidas.

Uno de los trabajos experimentales más citados para el selenio amorfo es el realizado por Bellissent [40], en este estudio de difracción de neutrones el autor reporta el orden de corto alcance para compuestos amorfos de Se-Te, incluyendo el selenio puro. Los valores reportados para el primer y segundo vecinos son: 2.32 y 3.72 Å, mientras que el

(a) Kaplow *et al.*

(b) Richter



(c) Richter

Figura 2.6: (a) Funciones de distribución radial experimentales obtenidas por Kaplow *et al.* [36]. RDFs experimentales para (b) Se(I), Se(II) y (c) Se(III), selenio fundido a 543 y 723 K, obtenidas por Richter [37]

número de coordinación para el primer pico es igual a 2. En la figura 2.7(c) se muestra la RDF experimental. El autor no menciona qué tipo de estructura predomina en el material amorfo.

Otra forma de obtener el selenio amorfo es por medio del molido mecánico, esto es, se toma una muestra de selenio cristalino trigonal y se coloca en un molino de bolas

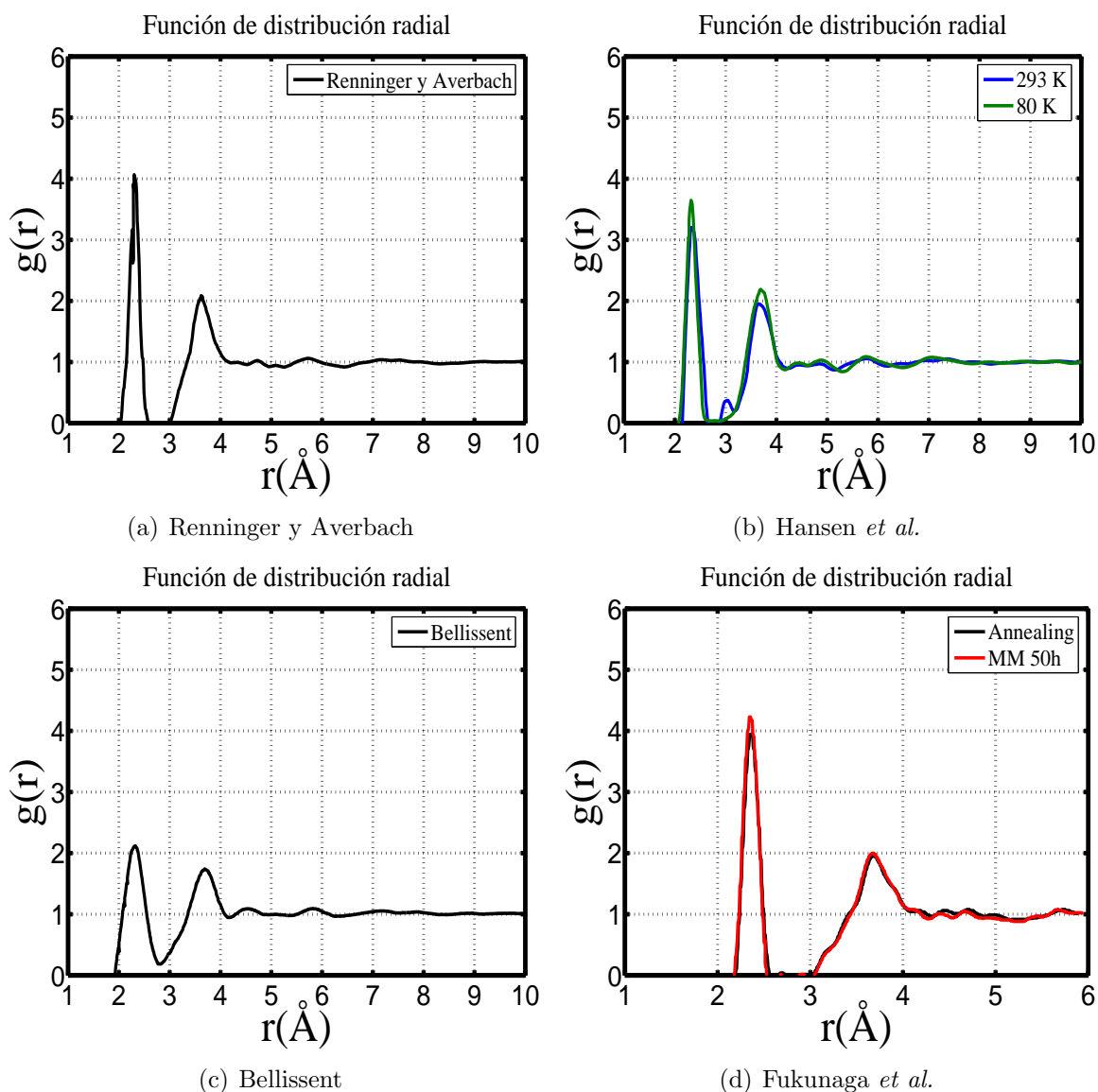


Figura 2.7: Funciones de distribución radial experimentales para a-Se (a) obtenida por Renninger y Averbach [38], (b) obtenida por Hansen *et al.* [39], (c) obtenida por Bellissent [40] y (d) obtenida por Fukunaga *et al.* [41]

planetario (Fritsch Pulversette 5) en una atmósfera de gas argón. Después de 5, 10, 25 y 50 horas se analizan las muestras. El estudio anterior fue realizado por Fukunaga *et al.* [41], en este mismo trabajo los autores tomaron la muestra de 50 horas de molida y la sometieron a un tratamiento térmico de templado para observar cómo influenciaba sus propiedades topológicas. Los valores reportados para los primeros picos después de 50

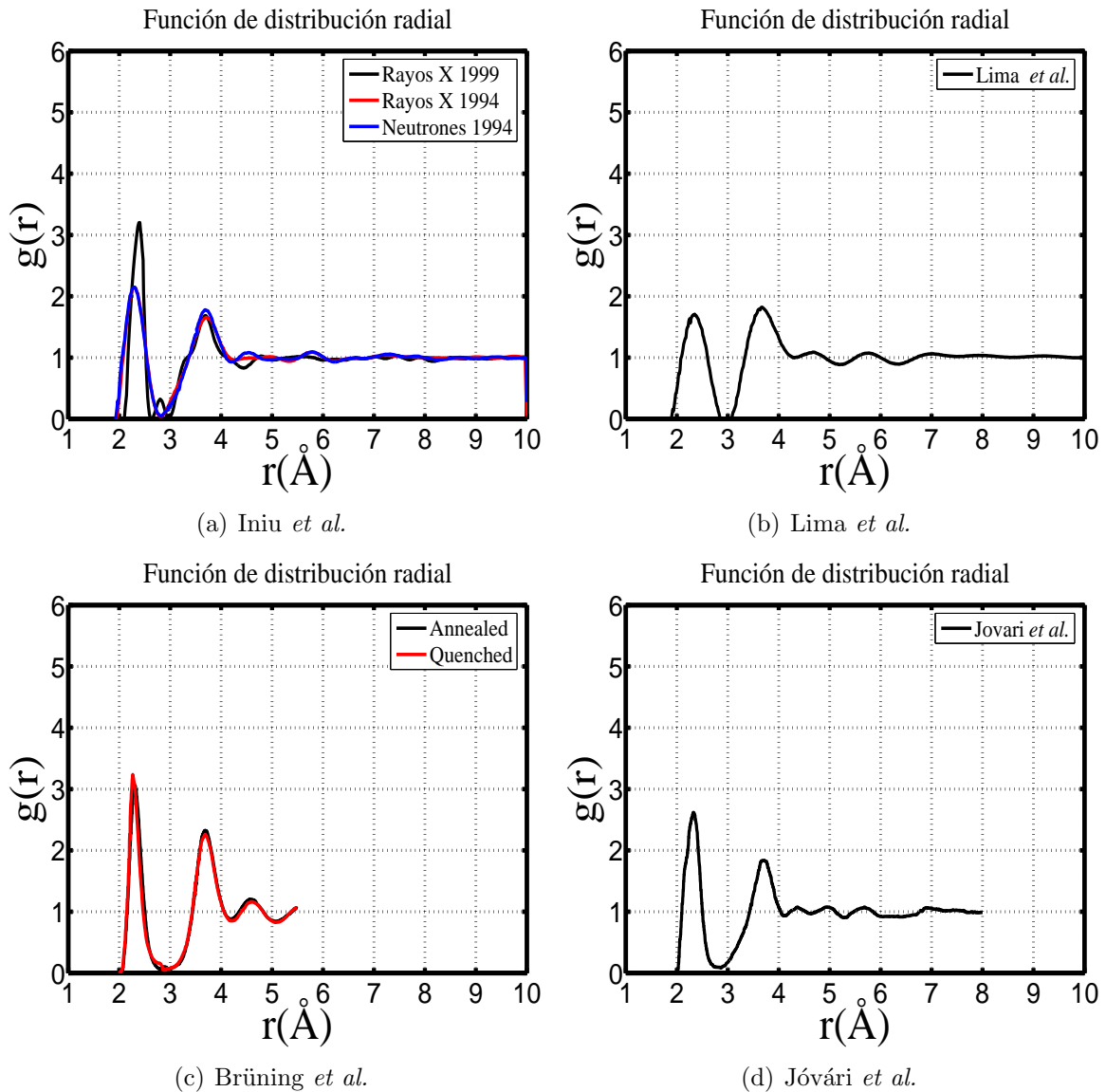


Figura 2.8: Funciones de distribución radial experimentales para a-Se (a) obtenida por Inui *et al.* [42, 43], (b) obtenida por Lima *et al.* [44], (c) obtenida por Brüning *et al.* [45] y (d) obtenida por Jóvári *et al.* [46]

horas de molido son: 2.36 y 3.69 \AA , mientras que para la muestra que se templó fueron: 2.37 y 3.70 \AA . En la figura 2.7(d) se muestran las RDFs. Los autores concluyen que para la muestra de molido mecánico la estructura amorfa está constituida por cadenas, mientras que para la muestra que se le aplica el templado, ésta está conformada por anillos y cadenas.

En 1994 Inui *et al.* presentan un estudio de difracción de rayos X y neutrones para el a-Se [42]. En este artículo los autores hacen énfasis en la detección del par aislado de electrones además de mencionar las distancias más probables para vecinos próximos de 2.30 y 3.70 Å, ver figura 2.8(a). Posteriormente en 1999, en un estudio de difracción de rayos X, Inui *et al.* [43] presentan la expansión del selenio amorfo para diferentes temperaturas y presiones; en este mismo estudio se reporta la RDF para a-Se a temperatura 300° C y una presión de 10 bar. La posiciones de los primeros dos picos son: 2.35 y 3.70 Å. Los autores sugieren una estructura tipo cadena para la muestra amorfa. En la figura 2.8(a) se muestran las RDFs experimentales.

En un segundo estudio de molido mecánico realizado por Lima *et al.* [44], los autores reportan la influencia del envejecimiento de a-Se, además de la transformación de cadenas moleculares a la estructura tipo anillos Se_8 . En la figura 2.8(b) se muestra la RDF experimental donde el primer pico corresponde a 2.37 Å y el segundo a 3.85 Å. En este mismo año, Brüning *et al.* reportan los resultados de difracción de rayos X para a-Se [45], primero realizan un análisis de difracción cuando enfrían el fundente, posteriormente lo templan y lo vuelven a analizar. En la figura 2.8(c) se muestran las RDFs y los valores reportados para los primeros dos vecinos son: 2.35 y 3.96 Å. El ordenamiento para los átomos de selenio lo reportan como cadenas orientadas aleatoriamente.

El último estudio experimental que reportaremos es una medición de difracción de neutrones medida por Jóvári *et al.* [46]. En la figura 2.8(d) se muestra la RDF y los valores para los primeros vecinos son: 2.32 y 3.70 Å. Como conclusión de este artículo los autores mencionan que independientemente del método de preparación, la estructura del a-Se esta conformada principalmente por cadenas moleculares de longitudes variables y el dominio de anillos de ocho miembros (Se_8) es improbable.

2.2.2. Funciones de distribución radial computacionales

A continuación mostraremos las funciones de distribución radial obtenidas por métodos computacionales. En 1968 Kaplow *et al.* construyeron un modelo de 100 átomos, en el cual mediante el proceso Monte Carlo² perturbaron la estructura monoclinica Se_α hasta llegar a la reproducción de las RDFs experimentales que ellos mismo calcularon, ver figura 2.6(a).

²El proceso es el siguiente: se toma un átomo aleatorio, se desplaza, a continuación la RDF resultante se compara con el experimento. Si éstas empatan, entonces este movimiento es *permitido*, de lo contrario el átomo regresa a su posición original. Los centros de los átomos no se pueden acercar más allá de la mínima distancia a primeros vecinos, además de ésta, no hay ningún otro tipo de restricción de movimiento [36].

En 1982 Corb *et al.* [47, 8] construyeron dos modelos para reproducir la RDF obtenida por difracción de rayos X. En sus dos modelos inician con dos diferentes estructuras, ambas satisfacen las siguientes restricciones:

- Las moléculas son cadenas helicoidales distorsionadas en donde las distribuciones del ángulo de enlace y el ángulo diedral están centradas en 105° y 102° , respectivamente.
- Las moléculas están empacadas de tal manera que minimizan las atracciones de Van der Waals.
- El empacamiento compacto de las moléculas se logra permitiendo que la magnitud del ángulo diedral varíe ligeramente alrededor de 102° , además de permitir que la fase del ángulo diedral varíe aleatoriamente.
- Las repulsiones de Coulomb de los orbitales electrónicos se simulan de tal manera que las distancias menores a 3 \AA están prohibidas.

Además agregan que existe un pequeño porcentaje de anillos cerrados de ocho miembros, Se_8 . También mencionan como dato adicional que la razón entre los enlaces *cis* (figura 2.1(a)) y los *trans* (figura 2.1(b)) no es único para el a-Se y por lo tanto no puede ser usado en la descripción de la estructura.

No es sino hasta 1990 que Hohl y Jones presentan el primer estudio de *primeros principios* para el a-Se [48], también incluyen la descripción del selenio líquido. Para la amorfización del selenio parten de una celda cúbica con 64 átomos, la calientan hasta 2500 K y después de tratamientos térmicos estabilizan la celda en 350 K. En la figura 2.9(a) se muestra la RDF. Los autores reportan los primeros picos en 2.43 y 3.70 \AA , diferentes al valor experimental promedio (2.32 \AA). En este estudio *ab initio* también aparece un pico alrededor de los 3 \AA , el cual en el artículo publicado en 1990 lo atribuyen a los átomos trienlazados, pero en su artículo de 1991 [49] mencionan que este pico tiene un descripción ambigua.

En 1996 Oligschleger *et al.* [50] presentan un potencial interatómico para la descripción del selenio. Este potencial está basado en pequeñas estructuras moleculares de Se (Se_3 , Se_4 , Se_5 , Se_6 , Se_7 y Se_8) calculadas a partir de la teoría de las funcionales de la densidad (DFT) [51].

Para 1998 aparece el segundo estudio de primeros principios para 64 átomos, Zhang y Drabold parten de una celda cúbica donde los átomos de selenio están acomodados aleatoriamente [52]. En este estudio los valores de 2.30 y 3.65 \AA son reportados para el primero y segundo picos (figura 2.9 (b)). Además mencionan el pico alrededor de 3 \AA atribuyéndolo a la *distancia* entre un anillo y una cadena que aparece en su configuración

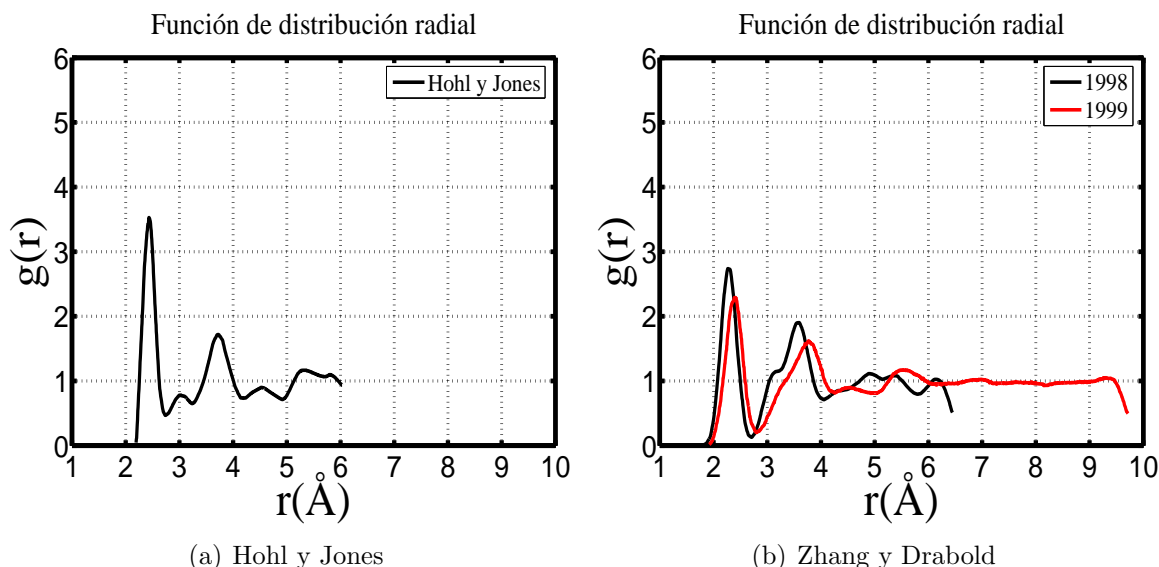


Figura 2.9: Funciones de distribución radial obtenidas por primeros principios (a) por Hohl y Jones y (b) por Zhang y Drabold.

final. Los autores reportan para su modelo de a-Se una estructura de una sola cadena y un anillo de 6 miembros, Se_6 . Estos mismos autores construyeron un nuevo modelo *ab initio* de 216 átomos de selenio, el cual reportan en 1999 [53]. En este último estudio reportan la influencia de la luz sobre el selenio amorfo. En la figura 2.9 (b) se muestran la RDF y de ésta se toman los valores para el primero y segundo vecinos: 2.39 y 3.75 Å.

Por lo que respecta a simulaciones de amarre fuerte combinadas con el proceso Monte Carlo (TB-MC), en 1994 Bichara *et al.* [54] investigan la estructura tipo cadena del a-Se, ellos concluyen que el porcentaje de átomos con coordinación dos no excede el 70 %. En 1999 Shimizu *et al.* [55] realizan simulaciones del tipo TB-MC para 64, 216 y 512 átomos, concluyen que el primer mínimo de la RDF se sitúa en 2.75 Å. En este trabajo no se reportan los valores para el primero y segundo pico, ver figura 2.10(a). De la RDF obtenemos los valores para los primeros dos vecinos próximos: 2.24 y 3.5 Å.

Caprion y Schober [56] utilizan 2000 átomos y el potencial descrito por Oligschleger *et al.* [50] para describir la estructura del a-Se. En este estudio calculan el número de coordinación para primeros vecinos, siendo este de 2.1 átomos. La principal motivación de los autores se basa en calcular la temperatura de transición vítrea, reportando el valor de $T_g \approx 300$ K. En la figura 2.10(b) se muestra la RDF y se obtienen los valores para los primeros dos vecinos próximos: 2.35 y 3.64 Å. Los autores concluyen que tanto el selenio líquido como el amorfo están constituidos de cadenas y anillos con el número

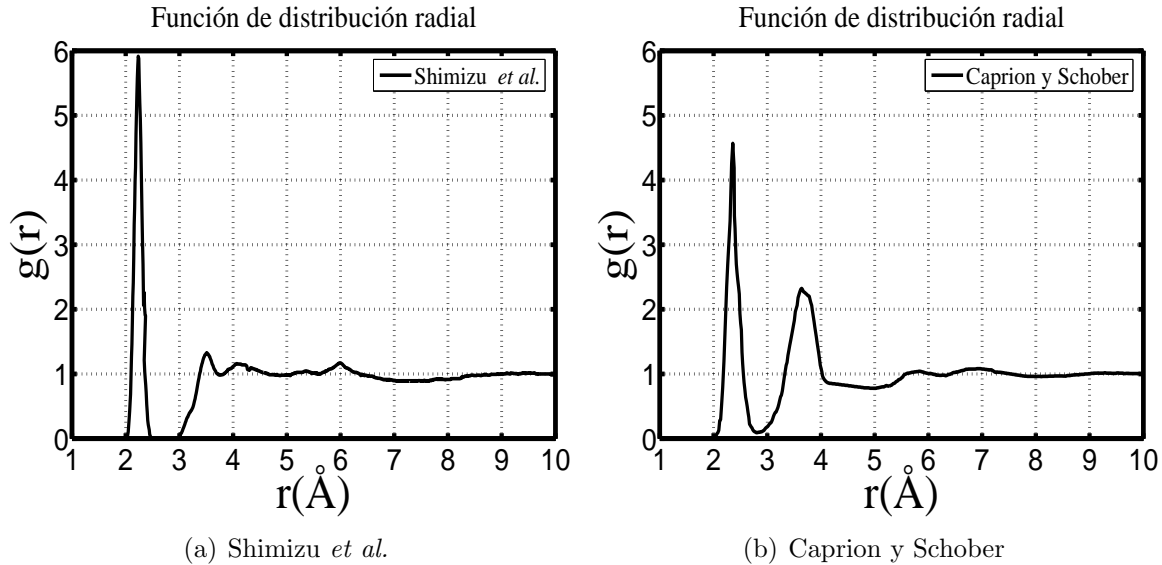


Figura 2.10: Funciones de distribución radial obtenidas (a) mediante TB-MC Shimizu *et al.* y (b) mediante cálculos clásicos por Caprion y Schober.

de coordinación ya mencionado, agregan que los anillos y cadenas están conectados. En un artículo posterior, Caprion y Schober concluyen que conforme varían la presión, de 0 a 6 GPa, la temperatura de transición vítrea aumenta [57].

Hegedüs *et al.* [58, 59] también utilizan el potencial de Oligschleger *et al.* [50] para elaborar una dinámica molecular clásica y para describir los procesos del enfriado del fundente y la evaporación. En total se describen cuatro modelos para el a-Se, uno para la simulación del enfriado rápido y tres para simulaciones de evaporación con diferentes energías de depósito (bombardeo): 0.1, 1 y 10 eV. Sólo reportan la distancia a primeros vecinos y es la misma para los cuatro modelos: 2.37 Å. Hegedüs *et al.* [60] analizan los cambios de volumen debidos a la incidencia de la luz, en este estudio de dinámica molecular de amarre fuerte (TB-MD) los autores reportan nuevamente el pico alrededor de 3 Å, el cual atribuyen a la distancia de dos átomos de selenio en diferentes cadenas.

2.3. Construcción de las celdas amorfas

Para las simulaciones de la estructura del a-Se tomaremos 64, 150, 216 y 512 átomos dentro de celdas cúbicas con condiciones a la frontera periódicas. La estructura cristalina inicial será estructura tipo diamante. En el apéndice A se describe con detalle el proceso de amorfización, así como la dinámica molecular de primeros principios. En resumen: utilizamos la teoría de las funcionales de la densidad (*density functional*

theory, **DFT**), con la aproximación de la densidad local (*local density approximation*, **LDA**). Para el cálculo de la energía se toma la funcional de Harris con las bases dnp y dn (*double numerical with polarization* y *double numerical* respectivamente). En el caso del tratamiento electrónico se pueden considerar pseudopotenciales (*dspp*) y el uso de todos los electrones (*none*). Tomaremos dos diferentes densidades para las muestras de 64, 150 y 216 átomos. Debido al demandante tiempo de cómputo, sólo se utilizó una densidad (4.45 g/cm^3) para simular la celda de 512 átomos. Una de las densidades experimentales que utilizamos es $\rho = 4.25 \text{ g/cm}^3$ [39]. La otra densidad que usamos la tomamos de un artículo publicado por Jóvári y Pusztai [61], en el cual realizan una búsqueda de la densidad con ayuda del proceso *reverse Monte Carlo*, RMC, mediante este proceso se buscan las posibles configuraciones atómicas para los factores de estructura reportados en la literatura. Como resultado de aplicar el proceso RMC, los autores reportan la densidad *correcta* para el selenio amorfo como: $\rho = 4.45 \text{ g/cm}^3$. Para todas la simulaciones tomamos el radio de corte igual a 5 \AA , el *tiempo de paso* que se usó para la dinámica molecular es igual a 16 fs . En el cuadro 2.4 se muestran los parámetros de simulación.

Número de átomos	Densidad (g/cm^3)	Bases	Pseudo-potenciales	Muestra
64	4.25	Dn	Dspp	Se64B_DnDsppA
		Dnp	Dspp	Se64B_DnpDsppA
			Ninguno	Se64B_DnpNoneA
	4.45	Dnp	Dspp	Se64A_DnpDsppA
			Ninguno	Se64A_DnpNoneA
150	4.25	Dnp	Dspp	Se150B_DnpDsppA
	4.45		Dspp	Se150A_DnpDsppA
216	4.25	Dn	Ninguno	Se216B_DnNoneA
		Dnp	Dspp	Se216B_DnpDsppA
			Ninguno	Se216B_DnpNoneA
	4.45	Dnp	Dspp	Se216A_DnpDsppA
512	4.45	Dn	Dspp	Se512A_DnDsppA

Cuadro 2.4: Parámetros de simulación para las amorfizaciones con 64, 150, 216 y 512 átomos.

En el cuadro 2.4 se muestran las etiquetas que se les asocian a cada simulación de amorfización. Primero aparece el nombre del elemento (Se), a continuación el número de átomos, seguido por la densidad (B, baja si es $\rho = 4.25 \text{ g/cm}^3$ o A, alta si es $\rho = 4.45 \text{ g/cm}^3$), el conjunto base para los orbitales, y por último el tratamiento electrónico (Dspp pseudopotenciales o None: sin pseudopotenciales).

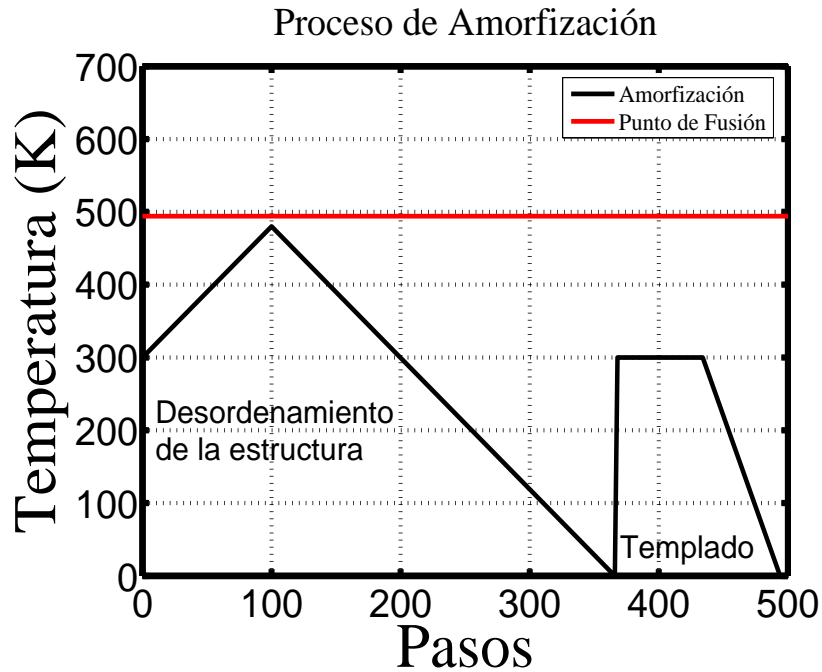


Figura 2.11: Proceso de amorfización.

El proceso de amorfización es el siguiente: comenzamos con la estructura inicial a una temperatura de 300 K y mediante un calentamiento lineal de 100 pasos llevamos la estructura a la temperatura de 480 K (0.113×10^{15} K/s), por abajo de la temperatura de fusión (494 K), a continuación se lleva la muestra a una temperatura de 0 K en 266 pasos (con una tasa de enfriamiento -0.113×10^{15} K/s). Por último sometemos la supercelda a un templado de 60 pasos a 300 K para después volverla a congelar a 0 K en 66 pasos (tasa de enfriamiento de -0.113×10^{15} K/s), ver figura 2.11. Una vez que la estructura se desordena debemos de tener la certeza de que ésta no está en una estructura cristalina, para lo cual utilizaremos el desplazamiento medio cuadrático para determinar cuál es el comportamiento del movimiento de los átomos.

2.3.1. Desplazamiento medio cuadrático

Por medio de este proceso de amorfización obtenemos configuraciones atómicas que simulan los materiales amorfos, pero no se trata de simular el proceso experimental. Hasta el momento no existe un criterio que nos indique cuando una muestra es amorfa. Para validar los resultados producto de las simulaciones de la dinámica molecular, éstas son comparadas con los datos experimentales disponibles; funciones de distribución radial, distribución de ángulos planos y diedrales, etc., y si el acuerdo es bueno entonces

se toman por válidas las simulaciones. Nos gustaría proponer un criterio con el cual se pueda tener la certeza de que una muestra es amorfa. Por ejemplo, para la fusión de los sólidos cristalinos Lindemann propuso un criterio que dice lo siguiente: *La fusión de un sólido cristalino ocurrirá cuando la raíz cuadrada del desplazamiento medio cuadrático (mean square displacement, MSD) alcanza la fracción crítica, λ_L , de la distancia del primer vecino próximo, d , en el cristal [62]*, esto es:

$$\frac{(MSD)^{\frac{1}{2}}}{d} = \lambda_L \quad (2.1)$$

donde el mejor valor para la λ_L (típicamente 0.12-0.15) depende de la simetría de la celda unitaria [63].

Muestra	λ_a
Se64B_DnDsppA	0.47
Se64B_DnpDsppA	0.49
Se64B_DnpNoneA	0.52
Se64A_DnpDsppA	0.37
Se64A_DnpNoneA	0.59
Se150B_DnpDsppA	0.46
Se150A_DnpDsppA	0.48
Se216B_DnNoneA	0.60
Se216B_DnpDsppA	0.52
Se216B_DnpNoneA	0.61
Se216A_DnpDsppA	0.54
Se512A_DnDsppA	0.47

Cuadro 2.5: Criterio de Lindemann

El MSD se define como:

$$MSD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \quad (2.2)$$

donde N es el número de átomos y $\mathbf{r}_i(\mathbf{t})$ las coordenadas del átomo i al tiempo t . En la figura 2.12 se muestran los desplazamientos medios cuadráticos para todas las simulaciones del cuadro 2.4. Tratando de buscar un criterio para la amorfización de la muestra, se calculó la ecuación de Lindemann, ver cuadro 2.5.

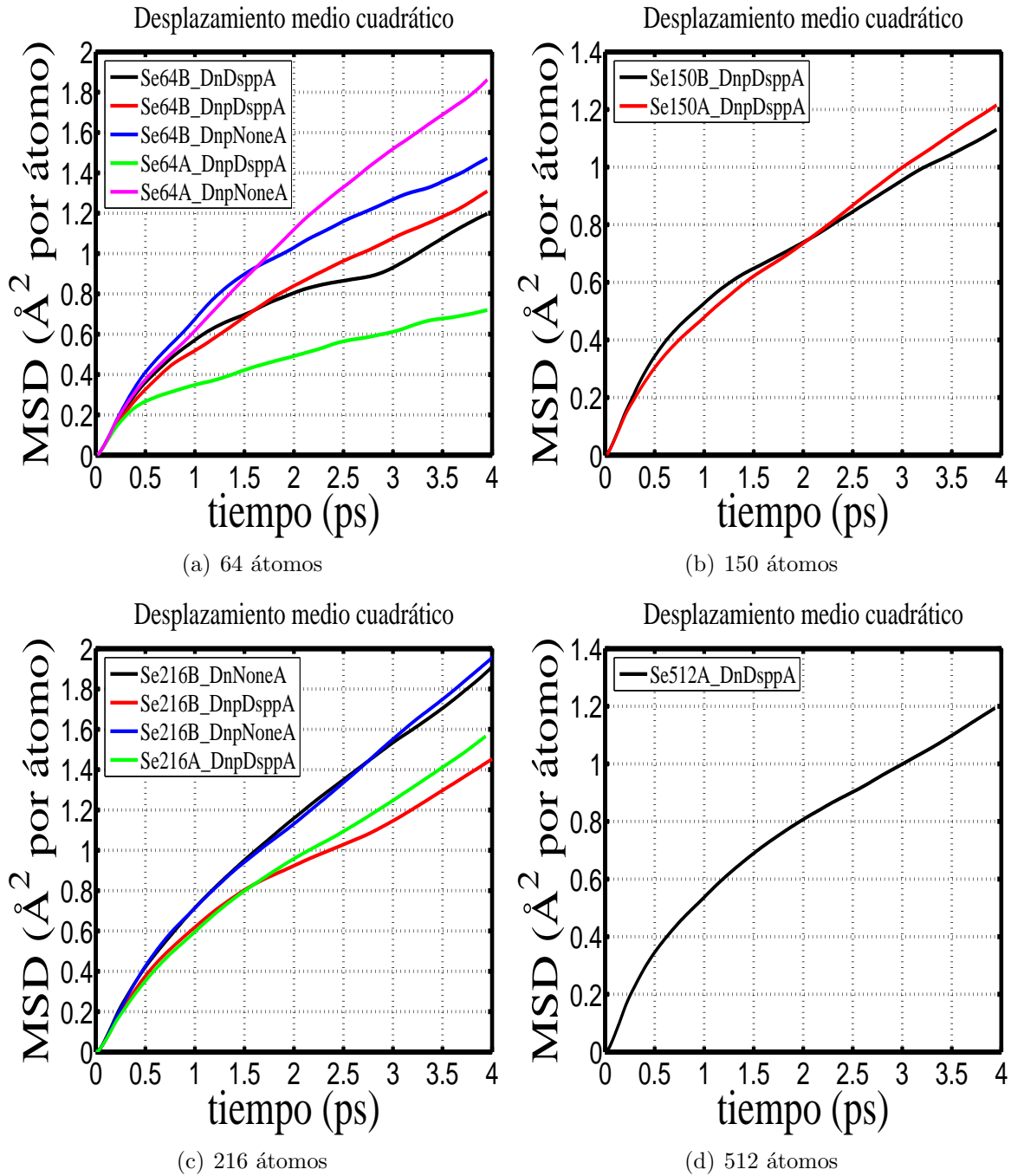


Figura 2.12: Desplazamientos medios cuadráticos para la amorfización del selenio: (a) con 64, (b) con 150, (c) con 216 y (d) con 512 átomos.

Desordenamiento	Bases	Pseudopotencial	Optimización
Se64B_DnDsppA	Dn	Dspp	Se64B_DnDspp
Se64B_DnpDsppA	Dnp	Dspp	Se64B_DnpDspp
Se64B_DnpNoneA	Dnp	Ninguno	Se64B_DnpNone
Se64A_DnpDsppA	Dnp	Dspp	Se64A_DnpDspp
Se64A_DnpNoneA	Dnp	Ninguno	Se64A_DnpNone
Se150B_DnpDsppA	Dnp	Dspp	Se150B_DnpDspp
Se150B_DnDsppA	Dn	Dspp	Se150B_DnDspp
Se150B_DnpDsppA	Dnp	Ninguno	Se150B_DnpNone
Se150A_DnpDsppA	Dnp	Dspp	Se150A_DnpDspp
Se150A_DnpDsppA	Dnp	Ninguno	Se150A_DnpNone
Se216B_DnNoneA	Dn	Dspp	Se216B_DnDspp
Se216B_DnpDsppA	Dnp	Dspp	Se216B_DnpDspp
Se216B_DnpNoneA	Dnp	None	Se216B_DnpNone
Se216A_DnpDsppA	Dnp	Dspp	Se216A_DnpDspp
Se512A_DnDsppA	Dn	Dspp	Se512A_DnDspp

Cuadro 2.6: Nomenclatura para las muestras cuando son sometidas al proceso de amorfización (primera columna, ver cuadro 2.4) y optimizaciones (columna cuatro).

Como se puede ver del cuadro 2.5 los valores que se obtienen de la ecuación de Lindemann, λ_L , oscilan alrededor de 0.5, es decir, éste es mayor que los valores típicos para la fusión (0.12-0.15). Con esto está garantizado que la estructura ya no es más un arreglo cristalino. Si bien estas estructuras ya no se encuentran en su fase cristalina, tenemos que asegurarnos de que estén alrededor de un mínimo local en la superficie de energía. Por lo tanto todas las muestras serán sometidas a una optimización de la geometría.

En el cuadro 2.6 se muestran la serie de optimizaciones; además, para las simulaciones de 150 átomos se realizaron tres optimizaciones extras tomando como estructura inicial las amorfizaciones Se150B_DnpDsppA y Se150A_DnpDsppA, aparte de las optimizaciones donde se usan los mismos conjuntos base y pseudopotencial. El objetivo de realizar estas optimizaciones adicionales es responder la siguiente pregunta: ¿cuál es la influencia en la propiedades de la estructura optimizada, cuando se comienza con bases y pseudopotenciales diferentes para la misma estructura inicial? La respuesta a esta pregunta se dará conforme avancemos en la presentación de los resultados topológicos, vibracionales, electrónicos y ópticos.

2.4. Propiedades topológicas

En esta sección se presentan los resultados para las propiedades topológicas del a-Se. Comenzaremos con las funciones de distribución radial (RDF), mencionaremos las distancias a los primeros dos vecinos próximos y mostraremos el acuerdo con la parte experimental. La siguiente propiedad que involucra a tres átomos enlazados está dada por la distribución de ángulos planos, mientras que para las propiedades de flexibilidad se mostrarán al examinar la relación en una cadena de cuatro átomos enlazados (ángulo diedral). Por último se realizará un estudio de la existencia de anillos en las estructuras finales. Con toda esta información se discutirá si en las estructuras simuladas dominan las cadenas de átomos, los anillos o ambas conviven en la estructura amorfa.

2.4.1. Funciones de distribución radial

A continuación mostraremos las funciones de distribución radial para todas las muestras obtenidas, se reportará la posición del primero y segundo pico. Además mostraremos que alrededor de 3 Å se manifiesta un pico, el cual lo identificaremos mediante r_α . Esta distancia característica la podemos asociar con una fase cristalina: la α -cúbica [64]. Esto no es de extrañarse ya que como se mencionó en la sección 2.1.2; al calentarse las muestras de selenio amorfo se llega a la forma cristalina α -cúbica.

En la figura 2.13 se muestran las RDFs para las simulaciones con 64 átomos, en el recuadro se muestra el número de coordinación para cada muestra. En el cuadro 2.7 se reportan las distancias a primeros vecinos. La idea de tomar diferentes conjuntos base para los orbitales fue con el fin de caracterizar este método y entonces poder determinar cuál es el conjunto más apropiado para el selenio puro. Como se menciona en el apéndice A existen cuatro diferentes conjuntos base para los orbitales (*minimal*, *dn*, *dnp* o *dnd*, ver A.2.2), de los cuales sólo se reportan resultados para conjuntos base *dn* y *dnp*, cabe mencionar que a lo largo de este trabajo doctoral se realizaron pruebas con conjuntos base *minimal*, las cuales no proporcionaban resultados apegados a la realidad experimental a diferencia de las simulaciones de silicio hidrogenado amorfo realizadas por el grupo de trabajo, donde se demostró que el conjunto *base minimal* es ideal para la descripción de estos compuestos [1].

Otro de los parámetros de simulación que estudiamos fue el tratamiento electrónico del átomo (*coraza*), utilizamos el tratamiento de pseudopotenciales, donde sólo se toman los electrones externos que contribuyen en el enlace químico y ciertos orbitales externos. Por ejemplo para el tratamiento de la coraza con pseudopotenciales *dspp*, los electrones $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ son considerados como un potencial efectivo en el Hamiltoniano, mientras que los electrones $3d^{10} 4s^2 4p^4$ (16 por átomo) participan directamente en las inter-

Muestra	r_1 (Å)	r_α (Å)	r_2 (Å)
Se64B_DnDspp	2.43	3.03	3.73
Se64B_DnpDspp	2.35	3.05	3.75
Se64B_DnpNone	2.35	2.85	3.65
Se64A_DnpDspp	2.43	2.93	3.83
Se64A_DnpNone	2.34	3.04	3.54

Cuadro 2.7: r_1 distancia al primer vecino, r_α distancia α -cúbica y r_2 distancia a segundos vecinos para muestras con 64 átomos.

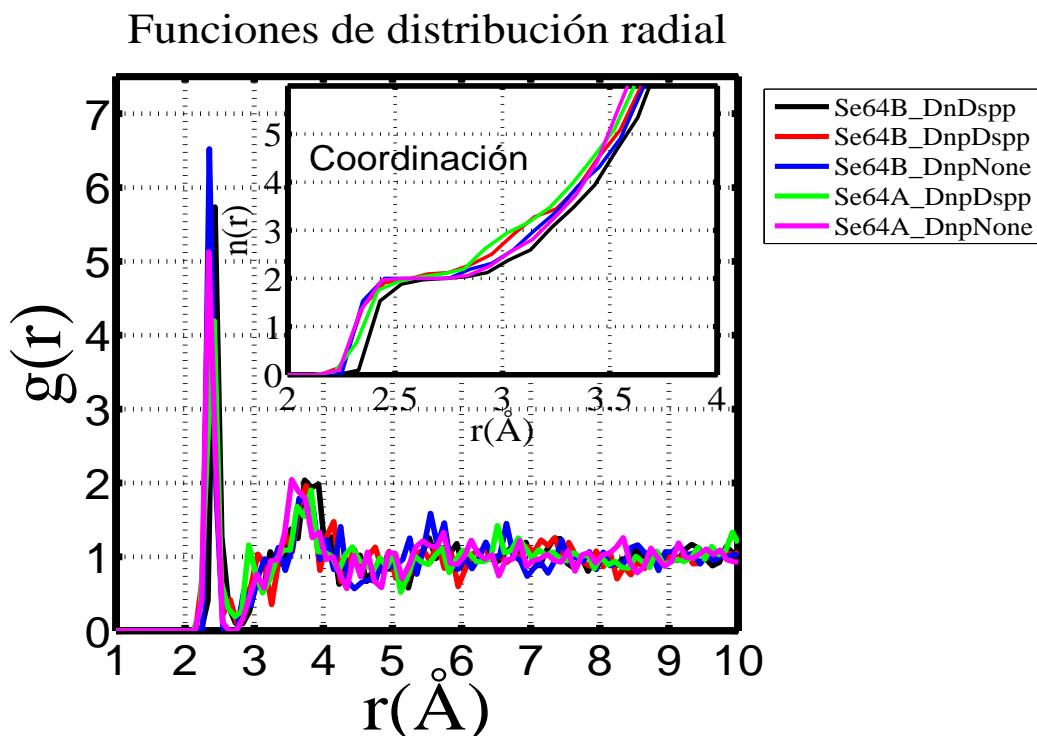


Figura 2.13: RDFs para muestras con 64 átomos, con diferentes conjuntos base para los orbitales, con y sin pseudopotencial.

acciones electrón-electrón y ion-electrón en el Hamiltoniano. En el caso de no usar pseudopotenciales (*none*), todos los electrones participan en el Hamiltoniano, es decir los 34 electrones por átomo, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$.

En la primera serie de simulaciones para el a-Se, las RDFs, obtenidas mediante un conjunto base *dnp* y con el uso de todos los electrones en el Hamiltoniano, muestran un comportamiento similar a la parte experimental. Cabe mencionar que para la densidad

baja (4.25 g/cm^3), el uso de pseudopotenciales también proporciona una RDF que empata satisfactoriamente con el experimento, a diferencia de la densidad alta (4.45 g/cm^3) y los mismos parámetros. Respecto al conjunto base dn y densidad baja, la estructura alcanza el desorden pero la distancia a primeros vecinos no empata con aquellos valores reportados experimentalmente. El uso del conjunto base *minimal*, con ambas densidades, no es suficiente para desordenar a las estructuras cristalinas iniciales. A partir de aquí, la investigación se desarrolló utilizando conjuntos base para los orbitales: dn y dnp .

Un recurso que se utiliza sobre la RDF en el campo de las simulaciones computacionales atómicas, es someter la curva a un suavizado (*smooth*) por medio de una *transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform, FFT)*, esto con el fin de eliminar el “ruido” producto de tener pocos átomos en la supercelda (64). En este trabajo no utilizaremos tal recurso, en cambio incrementaremos el número de átomos de 64 a 150, 216 hasta 512 para el selenio.

En la figura 2.14 se muestran las RDFs para las simulaciones de 150 átomos, en el recuadro se muestra el número de coordinación para cada muestra. En el cuadro 2.8 se reportan las distancias a primeros vecinos. Como ya se mencionó, sólo dos amorfizaciones se llevaron a cabo, a partir de éstas se realizaron las optimizaciones que se muestran en la figura. Se calculó la RDF para la muestra amorfa Se150B_DnpDsppA y a continuación se llevaron a cabo la optimizaciones. Prestaremos particular atención a la optimización Se150B_DnDspp. Lo que podemos observar es que antes de que se optimizara la muestra, el primer pico de la RDF se situaba en la posición de 2.35 \AA , y después de la optimización de la geometría el primer pico de la RDF se trasladó a la posición de 2.43 \AA . Este resultado es congruente con las simulaciones de 64 átomos, donde se utiliza el mismo conjunto base y tratamiento electrónico tanto para la amorfización como para la optimización de la geometría en las simulaciones: Se64B_DnDsppA y Se64B_DnDspp respectivamente. Estas ideas surgen de la hipótesis de tratar de amorfizar muestras con conjuntos base y pseudopotencial *dspp* que impliquen un ahorro computacional, y al mismo tiempo extraer información que simule la realidad física. Entonces formulamos la siguiente hipótesis: *Si amorfizamos una muestra con conjunto base dn y pseudopotenciales, posteriormente optimizamos con un conjunto base más completo entonces obtendremos buenos resultados en un menor tiempo computacional.* Aplicamos esta hipótesis para una muestra de 216 átomos, cabe mencionar que la idea inicial era aplicar la hipótesis a una muestra de 512 átomos pero los recursos computacionales no lo permitieron.

Con sólo dos procesos de amorfización (150B_DnpDsppA y 150A_DnpDsppA), se obtuvieron cinco diferentes estructuras desordenadas finales, tres optimizaciones de la geometría para la densidad baja y dos para la alta. La RDF de la optimización

Muestra	r_1 (Å)	r_α (Å)	r_2 (Å)
Se150B_DnDspp	2.43	2.93	3.83
Se150B_DnpDspp	2.35	3.15	3.75
Se150B_DnpNone	2.36	3.06	3.76
Se150A_DnpDspp	2.32	2.92	3.72
Se150A_DnpNone	2.34	3.04	3.74

Cuadro 2.8: r_1 distancia al primer vecino, r_α distancia α -cúbica y r_2 distancia a segundos vecinos para muestras con 150 átomos.

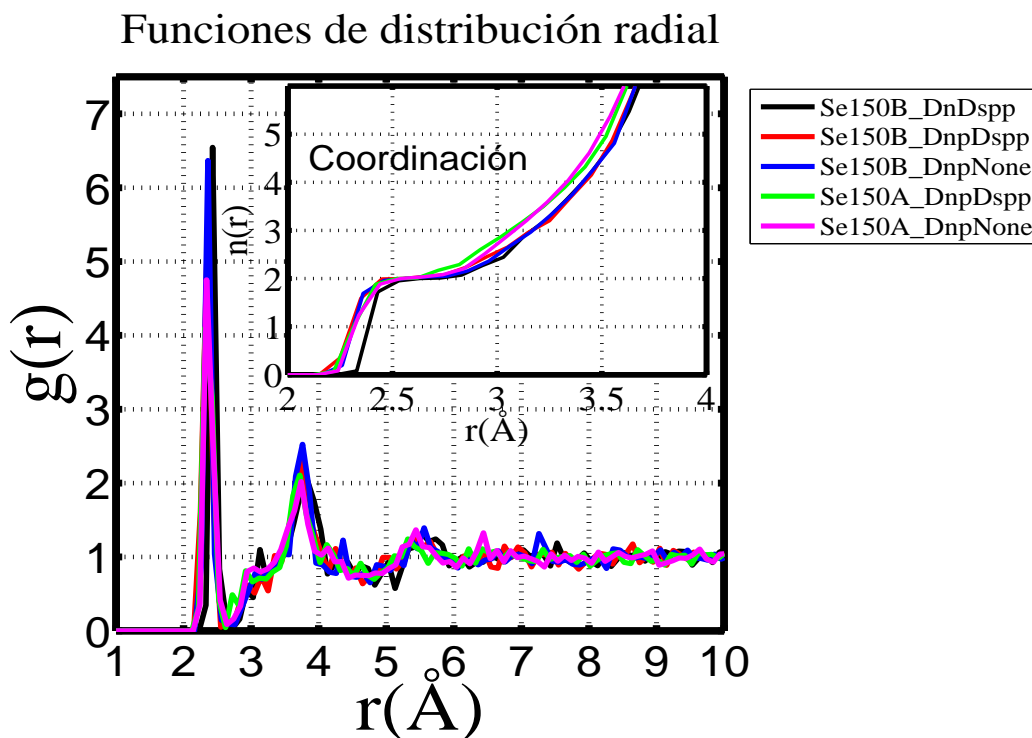


Figura 2.14: RDFs para muestras con 150 átomos, con diferentes conjuntos base para los orbitales, con y sin pseudopotencial.

150B_DnDspp es similar a la obtenida con 64 átomos y los mismos parámetros de simulación, esto sugiere que la polarización juega un papel importante para la descripción del selenio. Con más del doble de átomos respecto a la primera simulación, el conjunto base para los orbitales *dnp* y el pseudopotencial *dspp*, se generan RDFs que son una buena representación de la física del modelo atómico. Lo anterior se aplica tanto para la densidad alta como para la baja. Además, los resultados para 64 y 150 átomos empatan con los resultados experimentales para el selenio amorfo. Como se puede apreciar en

Muestra	r_1 (Å)	r_α (Å)	r_2 (Å)
Se216B_DnDsp	2.44	3.04	3.84
Se216B_Hipótesis	2.34	3.04	3.74
Se216B_DnpDsp	2.35	3.05	3.65
Se216B_DnpNone	2.35	2.85	3.65
Se216A_DnpDsp	2.35	3.05	3.75

Cuadro 2.9: r_1 distancia al primer vecino, r_α distancia α -cúbica y r_2 distancia a segundos vecinos para muestras con 216 átomos.

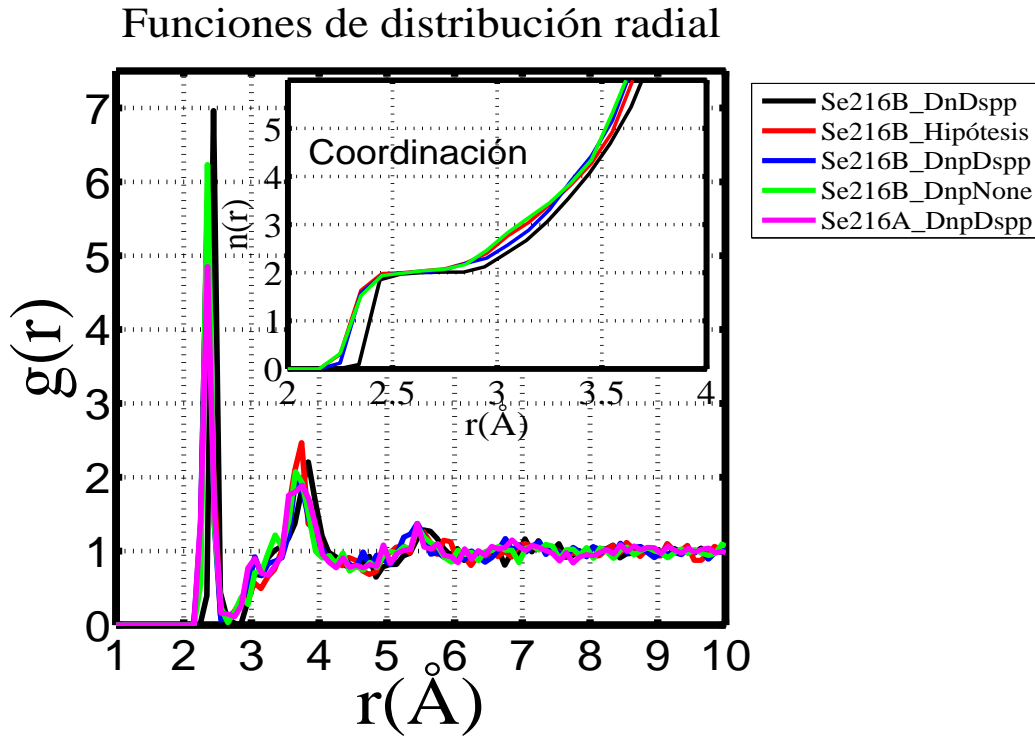


Figura 2.15: RDFs para muestras con 216 átomos, con diferentes conjuntos base para los orbitales, con y sin pseudopotencial. Se incluye la RDF para los parámetros considerados.

la figura 2.14 (150 átomos) las curvas de las RDFs son menos agudas a causa de un número mayor de átomos.

En el figura 2.15 se muestran las RDFs para las simulaciones de 216 átomos, en el recuadro se muestra el número de coordinación para cada muestra. En el cuadro 2.9 se reportan las distancias a primeros vecinos. En esta parte se realizaron cuatro procesos de amortiguación (ver cuadro 2.4), a las que se les aplicó una optimización de la

geometría. En el caso particular de Se216B_DnNoneA, se toma la estructura final del proceso de amorfización para minimizar su energía por dos caminos diferentes: en la primera optimización se usó el conjunto base para los orbitales dn y el pseudopotencial $dspp$. Estos resultados muestran una congruencia con las simulaciones realizadas para 64 y 150 átomos para el mismo conjunto base, así como el mismo tratamiento electrónico. La segunda optimización se realizó con un conjunto base más completo y se utilizaron pseudopotenciales para el tratamiento electrónico, dnp y $dspp$ respectivamente. El objetivo de esta experimentación fue el de comprobar la hipótesis que habíamos formulado (ver página 47). Como resultado tenemos lo siguiente: a partir de una amorfización *barata* computacionalmente hablando (conjunto base dn) y al aplicar una optimización de geometría con bases más completas, entonces se obtienen resultados de acuerdo con los resultados experimentales, además de ser un proceso de caracterización que consume menos tiempo respecto al uso de un conjunto base más completo desde el inicio. Para esta serie de simulaciones, sólo se realizó una estructura amorfa con densidad alta, esto debido a la experiencia adquirida con los conjuntos de simulación con 64 y 150 átomos, en donde se utilizaron los parámetros dnp y $dspp$, con los cuales se obtiene una buena comparación con la parte experimental (cuadros 2.1-2.3 y figuras 2.5-2.10), figura 2.15.

En la figura 2.16 se muestra la RDF para la simulación de 512 átomos, en el recuadro se muestra el número de coordinación para la muestra. En el cuadro 2.10 se reportan las distancias a primeros vecinos. La capacidad computacional con la que contamos en este momento sólo nos permitió ejecutar una simulación con 512 átomos, un conjunto base dn y pseudopotenciales $dspp$. Como era de esperar, esta calidad de parámetros no permite una buena representación física del modelo atómico, debido que no se toma en cuenta una función de polarización, pero nos ayuda a visualizar la influencia en la curva de la RDF como función del número de átomos en la supercelda, la cual da como resultado una curva más suave, evitando así el recurso de la transformada rápida de Fourier.

En resumen, logramos generar estructuras amorfas para el selenio con 64, 150 y 216 átomos, donde podemos asegurar que el conjunto base dnp con el uso de todos los electrones en el Hamiltoniano son los mejores parámetros para la simulación de este material, sin embargo, el tiempo de cómputo es muy demandante. Una alternativa para minimizar el tiempo de cómputo es el uso de un conjunto base dnp con pseudopotenciales $dspp$, con los cuales se tiene un buen empate de las RDFs con la parte experimental. Se deja como propuesta futura realizar una simulación computacional para la generación del selenio amorfo con 512 átomos en la supercelda, un conjunto base dnp y pseudopotenciales $dspp$. A continuación se mostrarán algunas otras propiedades topológicas que nos servirán para caracterizar mejor a los parámetros de simulación.

Muestra	r_1 (Å)	r_α (Å)	r_2 (Å)
Se512A_DnDsp	2.43	3.13	3.83

Cuadro 2.10: r_1 distancia al primer vecino, r_α distancia α -cúbica y r_2 distancia a segundos vecinos para muestras con 512 átomos.

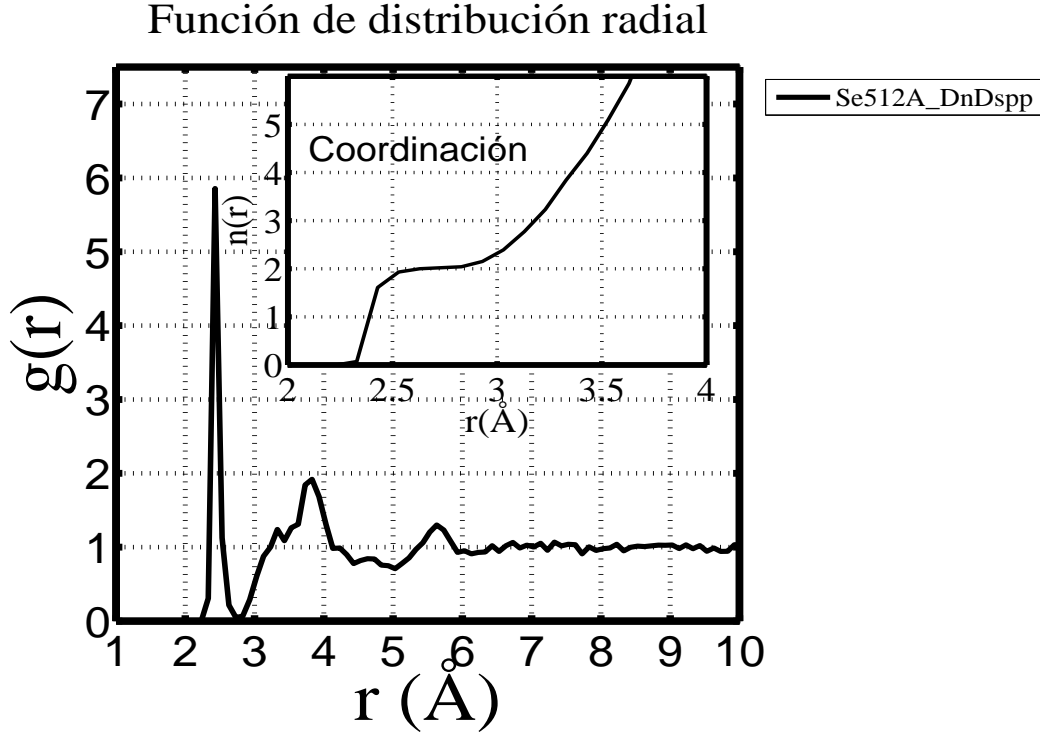


Figura 2.16: RDF para la muestra con 512 átomos, conjunto base dn y pseudopotenciales dsp

2.4.2. Distribución de ángulos planos

En el capítulo anterior se definió el ángulo plano a partir de las distancias a primeros y segundos vecinos próximos, sección 1.3. Otra forma de reportar el ángulo plano es mediante la medición directa en la muestra. Se desarrolló un programa en Matlab[®] para calcular el ángulo conformado por tres átomos conectados y se obtuvo la distribución, ver apéndice B. En esta tesis se toma el criterio de enlace en el cual dos átomos están conectados sí y sólo sí su distancia es menor o igual al primer mínimo de la RDF. En el cuadro 2.11 se muestra el valor máximo de enlace para cada muestra (r_e), el ángulo dado por la ecuación 1.3, y el máximo de la distribución calculada.

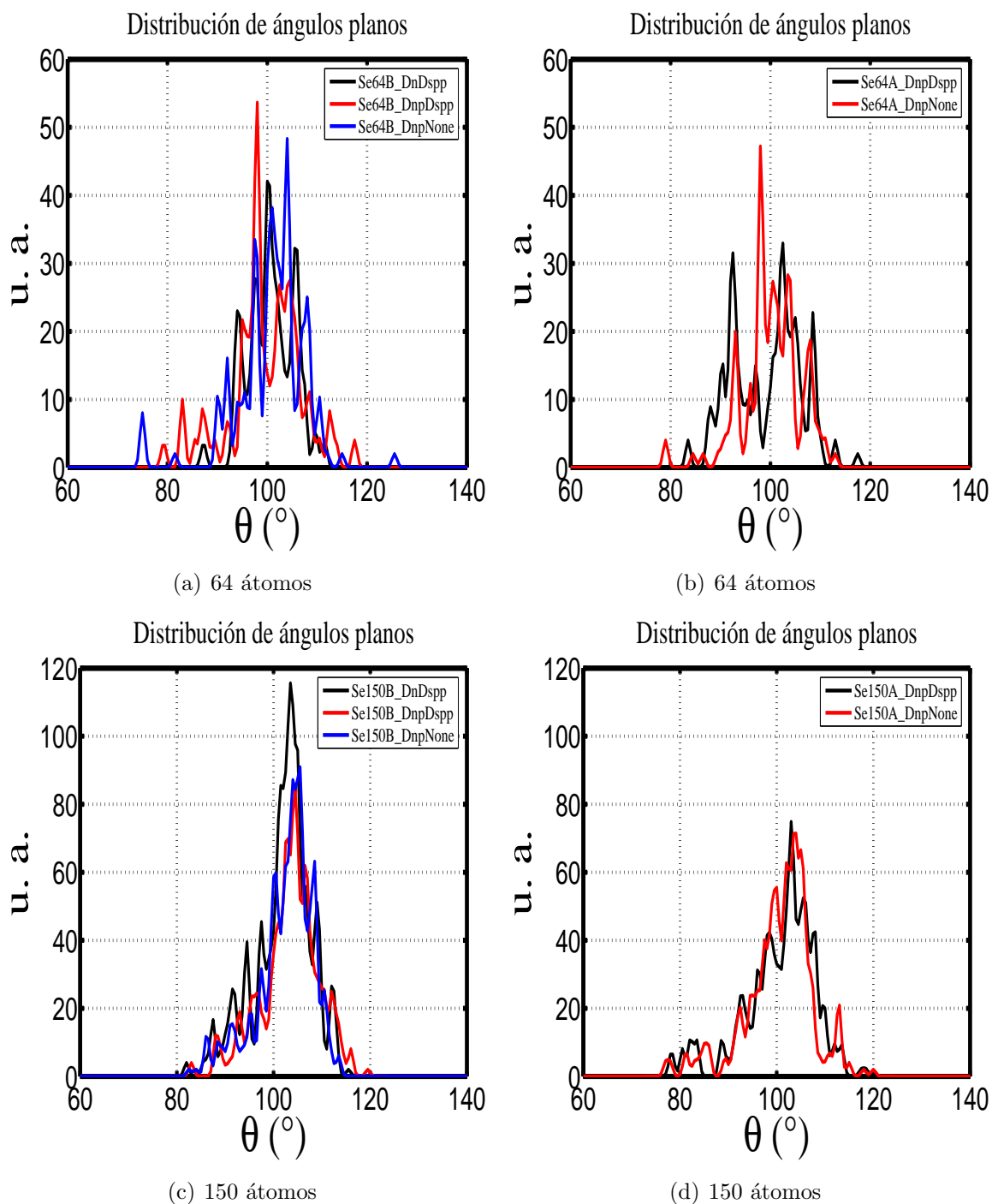
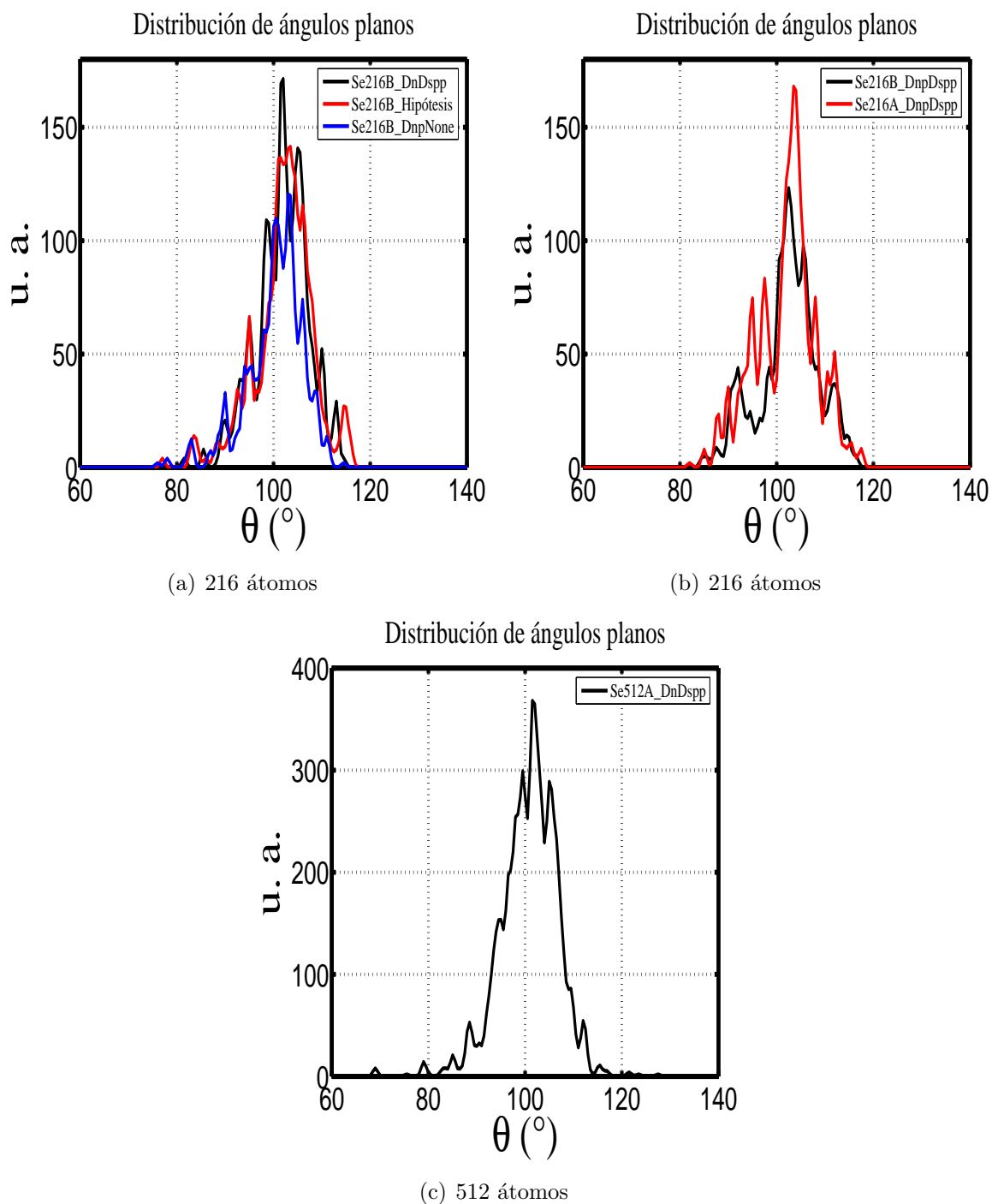


Figura 2.17: Distribución de ángulos planos para las muestras amorfas de selenio

**Figura 2.18:** Distribución de ángulos planos para las muestras amorfas de selenio

En las figuras 2.17 y 2.18 se muestran las distribuciones de ángulos planos (*bond angle distribution*, **BAD**) para todas las muestras de selenio amorfo. A partir de estas figuras y del cuadro 2.11 podemos apreciar que tanto el ángulo plano promedio de la estructura cristalina hexagonal (103.2°) así como el de la estructura monocónica, (105.7°) están contenidos en las distribuciones para los modelos amorfos simulados. Por lo tanto, hasta el momento no podemos inclinarnos hacia alguna estructura particular, ya sea tipo cadenas desordenadas o anillos aleatorios, que predomine en la estructura desordenada.

Muestra	r_e (Å)	θ	θ_{max}
Se64B_DnDsp	2.83	100.26°	100.0°
Se64B_DnpDsp	2.75	105.85°	98.0°
Se64B_DnpNone	2.55	101.90°	104.0°
Se64A_DnpDsp	2.73	104.23°	105.5°
Se64A_DnpNone	2.64	98.30°	98.0°
Se150B_DnDsp	2.73	104.10°	105.0°
Se150B_DnpDsp	2.75	105.85°	104.0°
Se150B_DnpNone	2.76	105.61°	105.5°
Se150A_DnpDsp	2.62	106.59°	103.0°
Se150A_DnpNone	2.64	106.10°	103.5°
Se216B_DnDsp	2.84	103.80°	101.5°
Se216B_Hipótesis	2.64	106.10°	103.5°
Se216B_DnpDsp	2.55	101.90°	100.5°
Se216B_DnpNone	2.65	101.90°	103.0°
Se216A_DnpDsp	2.75	105.85°	103.5°
Se512B_DnDsp	2.73	104.01°	101.5°

Cuadro 2.11: Distribución de ángulos planos para todas las muestras amorfas, r_e es el máximo valor para el enlace, θ es el valor dado por la ecuación 1.3 y θ_{max} está dado por el valor máximo de BAD.

2.4.3. Distribución de ángulos diedrales

La distribución de ángulos diedrales (*dihedral angle distribution, DAD*) se obtiene mediante un programa escrito en Matlab[®], ver apéndice B. El criterio de enlace es el mismo que se utilizó para la distribución de ángulos planos (ver cuadro 2.11). Como ya se mencionó en la descripción de las fases cristalinas para el selenio, el ángulo diedral para la fase hexagonal es de 100.7° , mientras que para la fase monoclinica es de 101.3° . Debido a que los ángulos diedrales para las dos fases cristalinas son muy parecidos, no se puede concluir cuál estructura predomina en el a-Se. En el caso de la BAD se puede observar una clara tendencia de una distribución gaussiana alrededor de 102.0° . Para la DAD podemos ver que éstas son la suma de tres distribuciones gaussianas centradas aproximadamente en 30 , 90 y 150° , dando la posibilidad a la existencia de cadenas desordenadas así como de anillos aleatorios en los sistemas desordenados de selenio. A partir de la DAD podemos adelantar que cabe la posibilidad de además de encontrar cadenas desordenadas y anillos aleatorios, como se menciona en la mayoría de la literatura, también se presente la estructura cúbica reportada por Andrievski *et al.* [30].

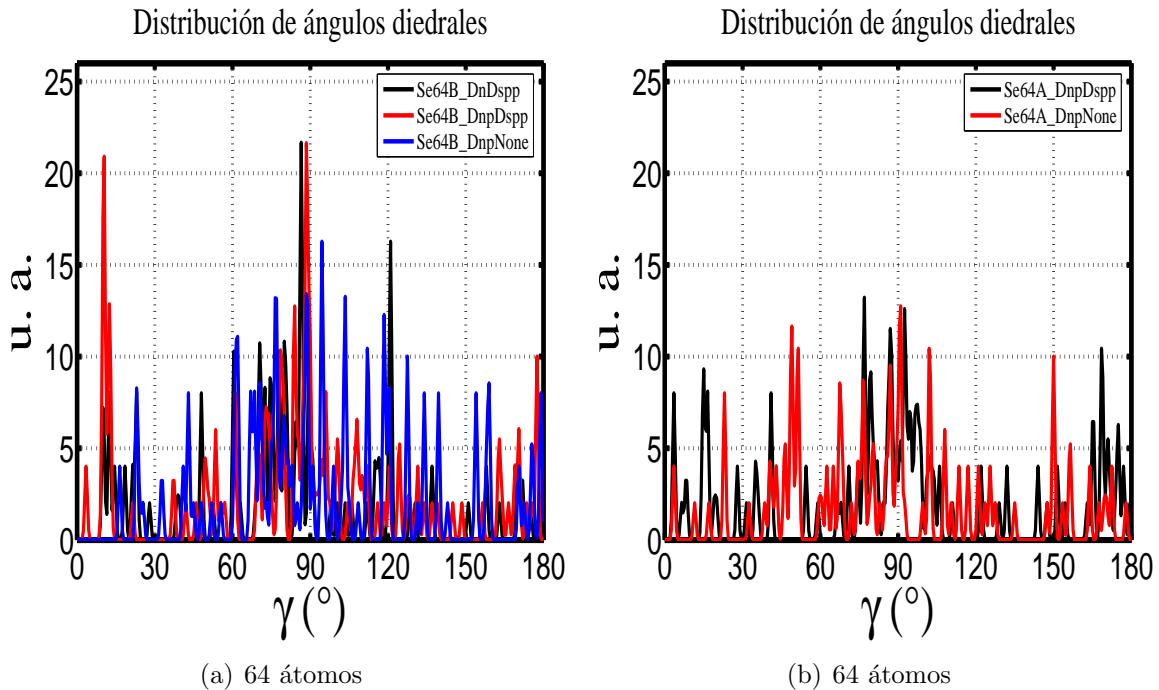


Figura 2.19: Distribución de ángulos diedrales para las muestras de selenio amorfo.

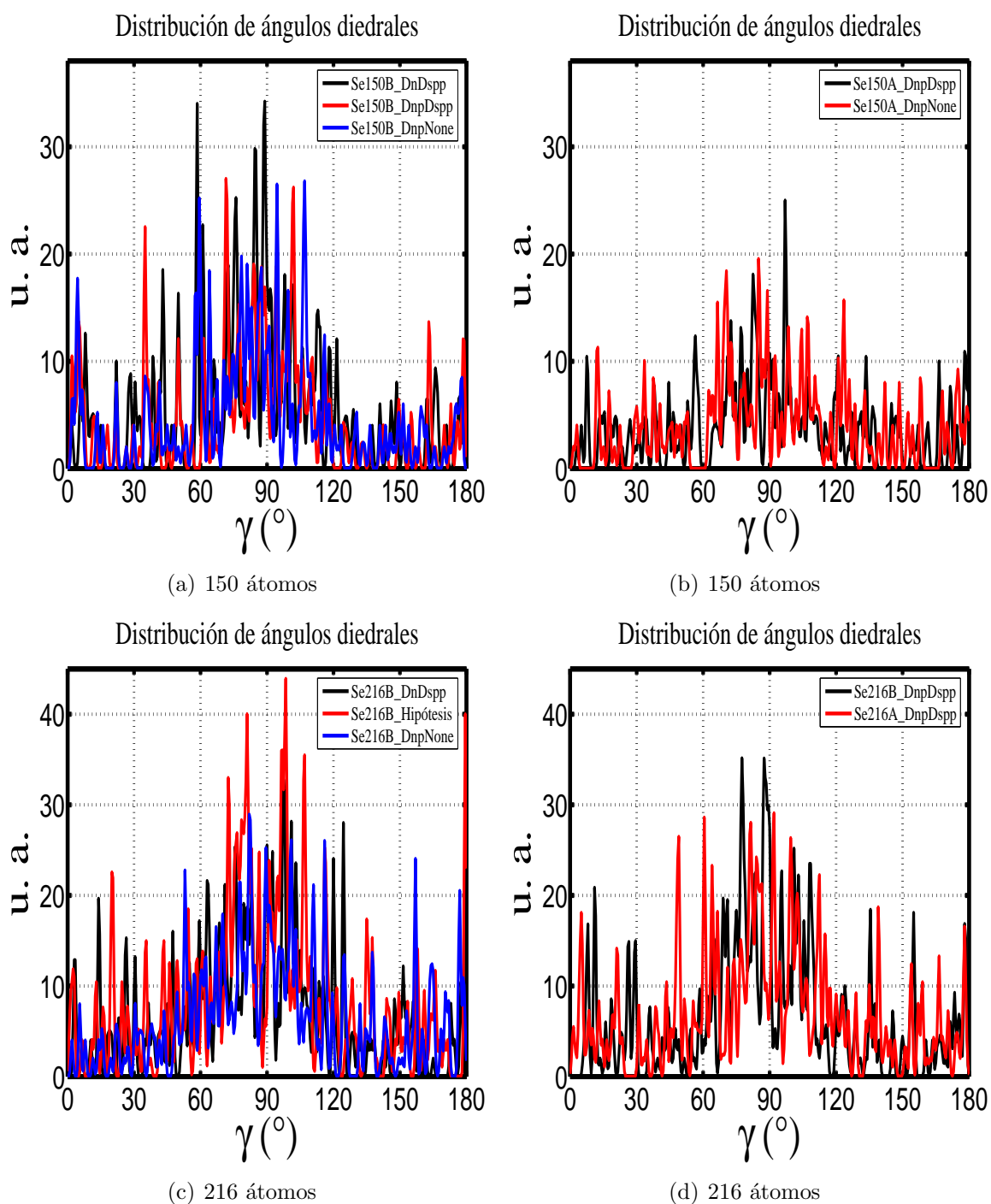
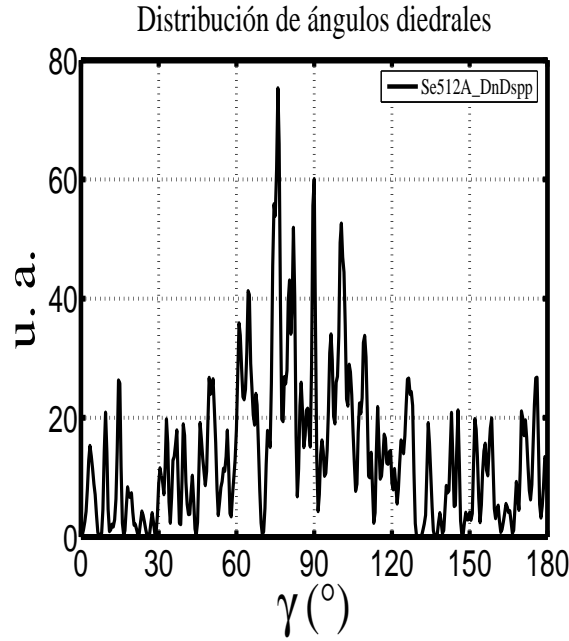


Figura 2.20: Distribución de ángulos diedrales para las muestras de selenio amorfo.



(a) 512 átomos

Figura 2.21: Distribución de ángulos diedrales para las muestras de selenio amorfo.

2.4.4. Distribución de anillos

A lo largo de la literatura se puede encontrar que la estructura amorfa del selenio se conforma por largas cadenas desordenadas o por anillos orientados aleatoriamente. A continuación mostraremos la distribución de anillos para las diferentes simulaciones realizadas y se tratará de cuantificar el porcentaje de cadenas y anillos en las muestras. Se desarrolló un programa en Matlab[®] para el cálculo de anillos (apéndice B), el criterio de enlace es el mismo que se describe para la BAD, ver cuadro 2.11.

En el cuadro 2.12 se muestran las distribuciones de anillos para las diferentes simulaciones, también se da el porcentaje de estructuras tipo cadenas desordenadas y anillos de diferentes miembros que se encuentran en éstas. En general encontramos que las estructuras amorfas de selenio están constituidas principalmente por cadenas desordenadas con un bajo porcentaje (alrededor del 10 %) de anillos de diferente cantidad de miembros.

Ahora bien, a pesar de no haber encontrado anillos en las muestras con 64 átomos, vemos que si aumentamos r_e (máximo valor de enlace), la descripción de la estructura cambia. Para comparar nuestro resultados con los de Zhang y Drabold [52], variamos r_e de 2.55 Å (mínimo de la RDF) a 2.70 Å (valor que reportan los autores para

Muestra	Distribución de anillos	Porcentaje de tipo anillo (%) cadena(%)	
Se64B_DnDspp	No hay anillos	0	100
Se64B_DnpDspp	No hay anillos	0	100
Se64B_DnpNone	No hay anillos	0	100
Se64A_DnpDspp	No hay anillos	0	100
Se64A_DnpNone	No hay anillos	0	100
Se150B_DnDspp	1 de 7 miembros	4.7	95.3
Se150B_DnpDspp	1 de 4 y 1 de 7 miembros	7.3	92.7
Se150B_DnpNone	1 de 7 miembros	4.7	95.3
Se150A_DnpDspp	1 de 7 miembros	4.7	95.3
Se150A_DnpNone	1 de 7 miembros	4.7	95.3
Se216B_DnDspp	2 de 5, 1 de 6 y 2 de 7 miembros	13.9	86.1
Se216B_Hipótesis	3 de 5 y 1 de 7 miembros	10.2	89.8
Se216B_DnpDspp	1 de 6 miembros	2.8	97.2
Se216B_DnpNone	2 de 6 y 1 de 7 miembros	8.8	91.2
Se216A_DnpDspp	1 de 5 y 1 de 8 miembros	6	94
Se512B_DnDspp	2 de 3, 2 de 5, 3 de 6 y 1 de 7 miembros	8	92

Cuadro 2.12: Distribución de anillos para las muestras de a-Se, también se muestra la proporción de estructuras tipo cadenas aleatorias y anillos con menos de diez miembros.

el enlace máximo). Para la muestra Se64B_DnpNone y $r_e=2.70$ Å encontramos dos anillos: 1 anillo de 6 miembros y otro de 8 miembros. Con estos resultados la estructura está formada por un 21.9% de estructura tipo anillo y 78.1% tipo cadena. Zhang y Drabold [52] reportan una cadena de 56 miembros y un anillo de 6 miembros para una celda de 64 átomos con $r_e=2.70$ Å. A pesar de tener un número pequeño de átomos por supercelda: 64, 150, 216 y 512 nuestros resultados topológicos muestran una tendencia.

2.5. Propiedades vibracionales

Una propiedad dinámica importante es el comportamiento vibracional del sólido. Como ya vimos en el capítulo I, si no hay electrones libres, el calor se transporta vía excitaciones vibracionales y la capacidad calorífica se determina por medio de los modos vibracionales permitidos. Cuando se usa la aproximación del movimiento armónico vibracional de cada átomo que forma el sólido; entonces se comporta como un oscilador armónico (donde los enlaces equivalen a los resortes del oscilador), las frecuencias de vibración se calculan a partir de los eigenvalores de la matriz hessiana pesada por las masas atómicas [66], (ver capítulo 1).

2.5.1. Densidad de estados vibracionales

El primer estudio experimental de la densidad de estados vibracionales (**vDOS**) para el selenio amorfo lo reporta Gompf en 1979 [67]. En este estudio de difracción inelástica de neutrones el autor compara las vDOS del selenio trigonal, vítreo y amorfo rojo, ver figura 2.22. A pesar de que ya existía una relación de dispersión para el selenio cristalino (ver referencia 1 de [67]), hasta entonces no había modelo que diera una explicación física adecuada. Por medio de la comparación con las vDOS cristalina y amorfa, el autor trata de dar un modelo para las vibraciones en las estructuras desordenadas. En este artículo es evidente que el autor describe a las estructuras desordenadas como cadenas helicoidales desordenadas, del tal manera que reporta los siguientes valores para los primeros vecinos: 2.31 Å para el cristal (que difiere con datos publicados después de 1979; 2.32 Å), 2.32 Å tanto para la forma vítrea y la amorfa; para los segundos vecinos 3.69 Å para las tres estructuras; además reporta la distancia entre cadenas como: 3.46, 3.69 y 3.86 Å para el cristal, el vítreo y el amorfo respectivamente.

En el modelo propuesto por Gompf se exponen cuatro picos originados por: torsión (~ 5 meV), oscilación (~ 11 meV), doblamiento (~ 16 meV) y dilatación (~ 30 meV). El primer pico corresponde a la torsión, el cual se ve suavizado conforme la estructura se desordena. El máximo local (segundo pico) debido a las oscilaciones únicamente se observa en la estructura cristalina. Estos modos oscilatorios son modos rotacionales alrededor del eje de la hélice donde las fuerzas de restitución son ocasionadas por las cadenas vecinas. Los modos de doblamiento se sitúan aproximadamente en 16 meV, este pico se observa nuevamente muy suavizado para los sistemas desordenados [7]. El decremento de este pico en los materiales desordenados podría ser explicado con la ayuda del modelo teórico desarrollado por Meek [69], quien calculó el espectro vibracional para el a-Se con diferentes ángulos diedrales ψ , (ver figura 1.4). Por último el pico en la región de 30 meV se debe a los modos de estiramiento (dilatación). En el

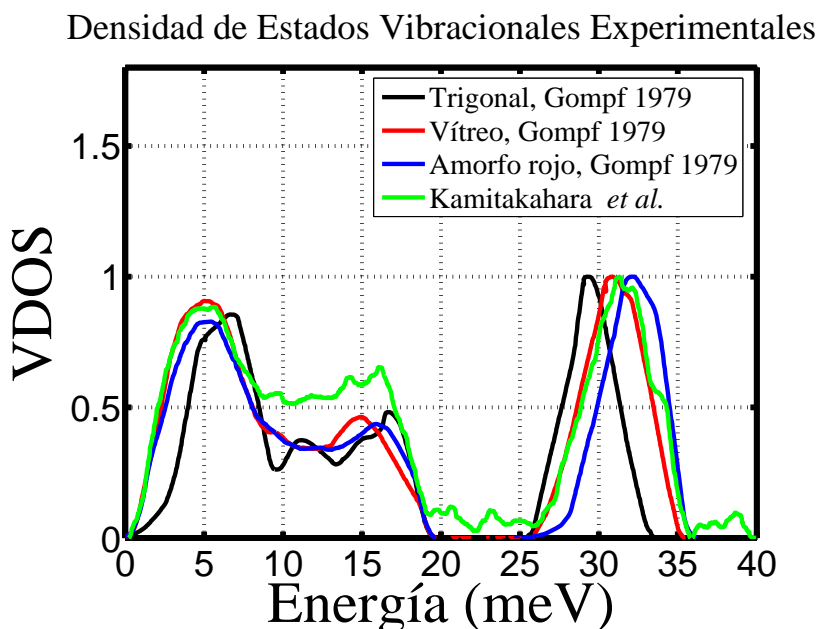


Figura 2.22: vDOS experimentales realizadas por Gompf [67] (trigonal, vítreo y amorfo rojo) y Kamitakahara [68]

modelo de Genesky y Newell [70] se discute que si se introducen fuerzas débiles entre las cadenas poliméricas entonces las frecuencias altas al final del espectro y el centro del pico se traslada hacia frecuencias menores. Esto se puede ver en la figura 2.22 donde los modos de estiramiento están sistemáticamente trasladados a mayores frecuencias en donde las unidades moleculares están más separadas las unas de las otras. Mediante el cálculo del área bajo la curva, en el selenio cristalino los modos de estiramiento (aproximadamente de 0 a 10 meV) contribuyen con un tercio del total de la vDOS.

En un estudio de difracción de neutrones para los compuestos de Se-Ge y Se-As-Ge realizado por Kamitakahara *et al.* [68] se reportan las vDOS para diferentes concentraciones de los compuestos antes mencionados. En este artículo experimental se reporta la vDOS para el a-Se, ver figura 2.22. En este estudio describen a la vDOS, ésta contiene el pico de flexibilidad en el intervalo de 0 a 19 meV, seguida de una brecha, la cual se puede ver que no es una brecha estrictamente, ya que hay modos disponibles. A continuación tenemos un pico agudo en 31 meV.

En la figura 2.22 podemos ver modos en las energías de 35 a 40 meV que los autores no mencionan pero que también estarán presentes en los resultados de las muestras simuladas. Kamitakahara *et al.* [68] considera al intervalo de 0 a 19 meV como vibraciones debidas al doblamiento de los enlaces, mientras que para el intervalo de 25 a 35 meV se lo atribuyen al estiramiento de los enlaces.

Muestra	Coordinación(%)			
	1	2	3	4
Se64B_DnDspp	10.94	78.12	10.94	0
Se64B_DnpDspp	1.57	84.37	14.06	0
Se64B_DnpNone	6.25	87.50	6.25	0
Se64A_DnpDspp	9.37	78.13	12.50	0
Se64A_DnpNone	7.81	84.38	7.81	0
Se150B_DnDspp	8.00	84.00	8.00	0
Se150B_DnpDspp	6.00	84.67	8.67	0.66
Se150B_DnpNone	6.67	83.33	9.34	0.66
Se150A_DnpDspp	10.00	80.00	10.00	0
Se150A_DnpNone	10.00	80.00	10.00	0
Se216B_DnDspp	8.80	81.48	9.72	0
Se216B_Hipótesis	8.33	83.34	8.33	0
Se216B_DnpDspp	10.18	81.49	8.33	0
Se216B_DnpNone	7.87	84.26	7.87	0
Se216A_DnpDspp	6.94	81.49	11.57	0
Se512B_DnDspp	13.67	72.66	13.67	0

Cuadro 2.13: Distribución de defectos de coordinación para las muestras de a-Se, con el criterio de enlace máximo r_e .

Una vez que se tienen las optimizaciones de las muestras se procede a calcular el movimiento de cada átomo en sus tres direcciones espaciales para después obtener el hessiano diagonalizado. Los elementos de la diagonal son los modos de vibración. En las gráficas de las vDOS se muestran los eigenestados, a cada uno de estos se le asocia una función gaussiana para mostrar el espectro de vibración y compararlo con el experimental de Kamitakahara *et al.* [68].

En las figuras 2.23 y 2.24 se reportan las densidades de estado vibracionales para las muestras simuladas. En el caso de la muestra con 512 átomos no se reporta la vDOS debido al excesivo tiempo de cómputo que hubiera tomado, aproximadamente 4 meses.

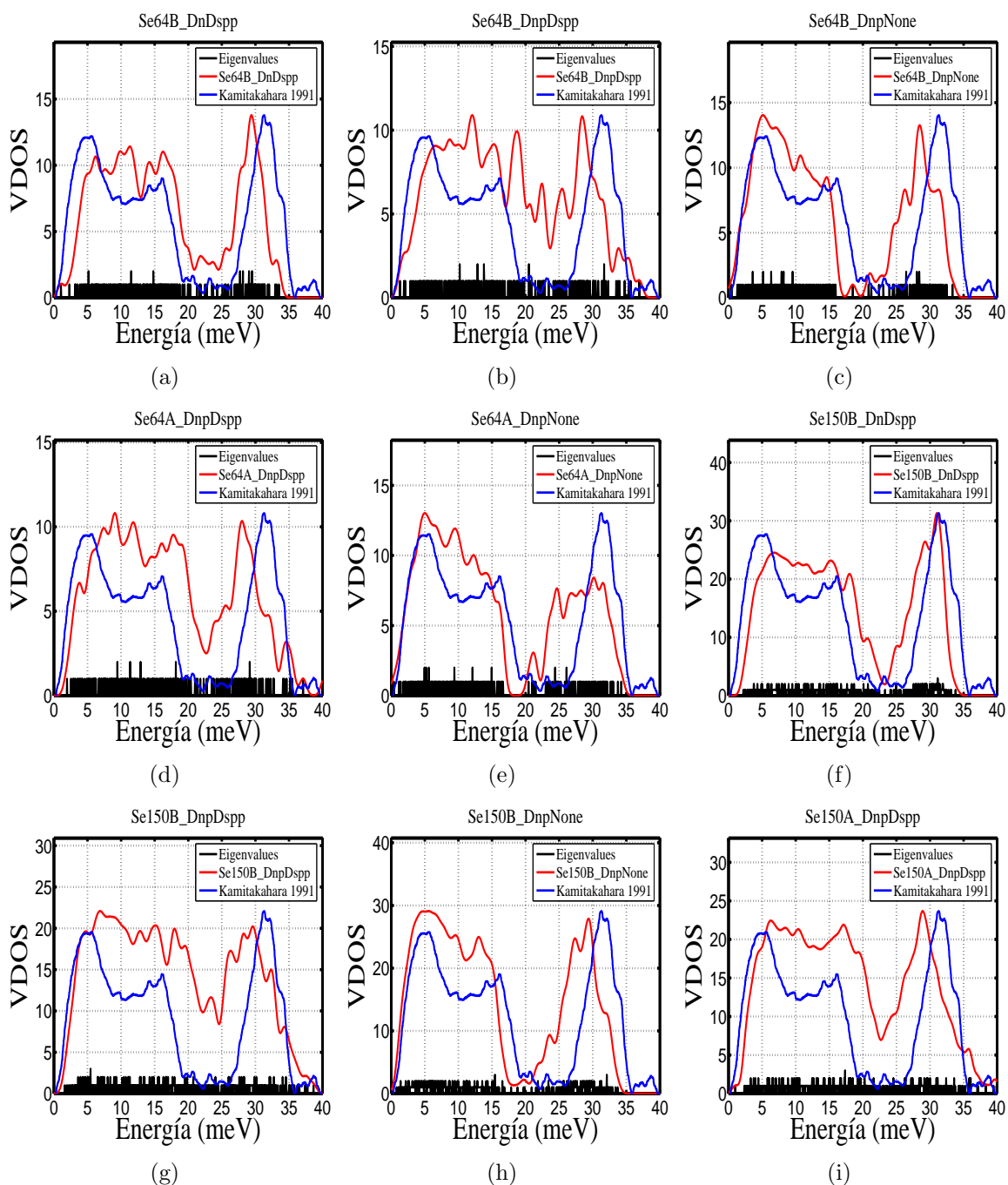


Figura 2.23: Densidad de estados vibracionales para las diferentes muestras simuladas con 64 y 150 átomos y la comparación con el experimento [68].

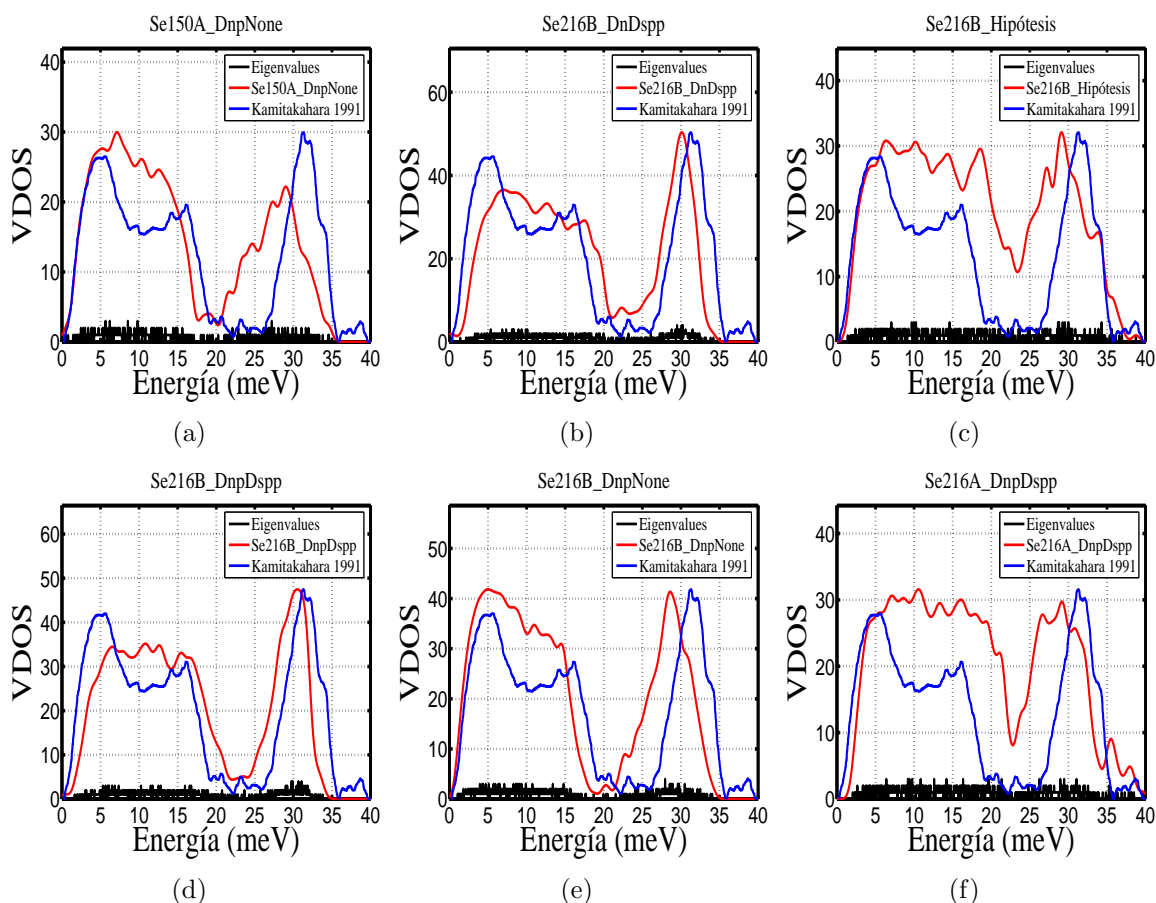


Figura 2.24: Densidad de estados vibracionales para las diferentes muestras simuladas con 150 y 216 átomos y la comparación con el experimento [68].

De los resultados podemos ver que en general tenemos los picos de flexibilidad y de estiramiento. Aunque no tenemos una brecha clara, podemos ver una disminución en los estados en el intervalo de 19 a 25 meV. Para explicar la existencia de estados en la brecha primero daremos una explicación de porqué no hay estados en el cristal. En un cristal unidimensional con dos diferentes masas existe una brecha en su espectro de vibraciones [71]. Ahora bien podemos cambiar el efecto de dos masas diferentes por el hecho de que tenemos dos tipos de resortes, es decir, dos tipos de enlaces. En el cristal de selenio tenemos sólo dos tipos de fuerzas: las fuerzas débiles (Van der Waals), las cuales interactúan entre cadenas para el caso del selenio hexagonal y entre los anillos para el caso del selenio monoclinico, las fuerzas fuertes o covalentes son las encargadas de mantener unidos los átomos de los anillos o los de las cadenas según sea el caso. Entonces si observamos la figura 2.22 podemos ver para el caso del selenio cristalino

una brecha la cual podemos atribuir a la separación que existe entre las fuerzas que actúan en el cristal, para el primer pico se lo atribuimos a las fuerzas débiles seguida de una brecha para después observar un pico agudo debido a los enlaces covalentes. En el caso de los sistemas desordenados tenemos una distribución de defectos de coordinación causando nuevos tipos de enlaces (“sobrecoordinados” y “subcoordinados”, ver cuadro 2.13) provocando nuevos estados en el espectro de vibraciones, los cuales, para el caso del selenio se sitúan en lo que era la brecha.

2.6. Propiedades electrónicas

La obtención de la densidad de estados electrónicos para las muestras se realiza en la aproximación Γ [72]. La base para el empleo de esta aproximación se basa principalmente en el trabajo desarrollado por Makov *et al.* [72], en el cual se identifican posibles problemas al calcular energías totales usando el punto Γ . Por ejemplo, ellos desarrollaron el cálculo de la energía de un sitio vacante en silicio, un sistema que ha sido estudiado extensivamente y para el que se creía que se necesitaban superceldas de al menos 200 átomos para lograr convergencia. Sin embargo, ha sido demostrado que un cálculo en una supercelda de 60 átomos en el punto Γ genera resultados prácticamente idénticos a los obtenidos empleando 864 puntos \mathbf{k} en una supercelda tipo fcc de 16 átomos. Además, el empleo de la aproximación Γ es una práctica generalizada en la literatura [74].

2.6.1. Densidad de estados electrónicos

La determinación experimental de la densidad de estado electrónicos (eDOS) se realiza mediante la emisión y absorción de rayos X suaves, UV óptico y fotoemisión de rayos X, espectroscopía óptica, etc. [73]. Además, se han desarrollado técnicas para calcular la brecha energética en un semiconductor, en la cual la densidad de estados es muy pequeña. Todos estos métodos se han llevado a cabo para Si y Ge amorfos, los cuales se consideran como una prueba obligatoria para la teoría y el experimento en esta área. Lo anterior demuestra, que al menos en lo general, la eDOS es notablemente similar a su contraparte cristalina. En particular, la espectroscopía óptica manifiesta la existencia de brechas energéticas comparables con los cristales de Si y Ge.

Como se vio en el capítulo 1 el concepto de bandas no es válido para la relación E vs \mathbf{k} en los materiales amorfos pero si lo es para la eDOS donde puede presentarse una brecha electrónica. A diferencia del cristal, la brecha en el amorfo está invadida por estados productos del desorden y defectos del material lo cual dificulta su caracterización. Otra forma de analizar la región de la brecha es a través del valor de la brecha óptica. Sin embargo, a diferencia de los métodos experimentales nosotros podemos tener acceso a la totalidad de estados del modelo por lo que es posible determinar el estado energético más bajo desocupado (*lowest unoccupied molecular orbital*, **LUMO**) y el estado energético más alto ocupado (*highest occupied molecular orbital*, **HOMO**), a esta energía también se le conoce como la *Energía de Fermi* (E_F). En la siguiente sección mostraremos la brecha óptica calculada. En el cuadro 2.14 se muestran los valores para HOMO, LUMO y la diferencia entre ellos que tomaremos como la brecha electrónica.

Muestra	HOMO (eV)	LUMO (eV)	LUMO-HOMO (eV)
Se64B_DnDsp	-5.597	-4.514	1.083
Se64B_DnpDsp	-5.546	-4.547	0.999
Se64B_DnpNone	-5.748	-4.554	1.194
Se64A_DnpDsp	-5.657	-4.579	1.078
Se64A_DnpNone	-5.646	-4.516	1.130
Se150B_DnDsp	-5.508	-4.513	0.995
Se150B_DnpDsp	-5.556	-4.645	0.911
Se150B_DnpNone	-5.647	-4.634	1.013
Se150A_DnpDsp	-5.587	-4.652	0.935
Se150A_DnpNone	-5.617	-4.652	0.965
Se216B_DnDsp	-5.519	-4.662	0.857
Se216B_Hipótesis	-5.575	-4.647	0.928
Se216B_DnpDsp	-5.642	-4.656	0.986
Se216B_DnpNone	-5.649	-4.627	1.022
Se216A_DnpDsp	-5.552	-4.627	0.925
Se512B_DnDsp	-5.436	-4.788	0.648

Cuadro 2.14: Valores para HOMO, LUMO y la diferencia entre ellos para las muestras de selenio amorfo

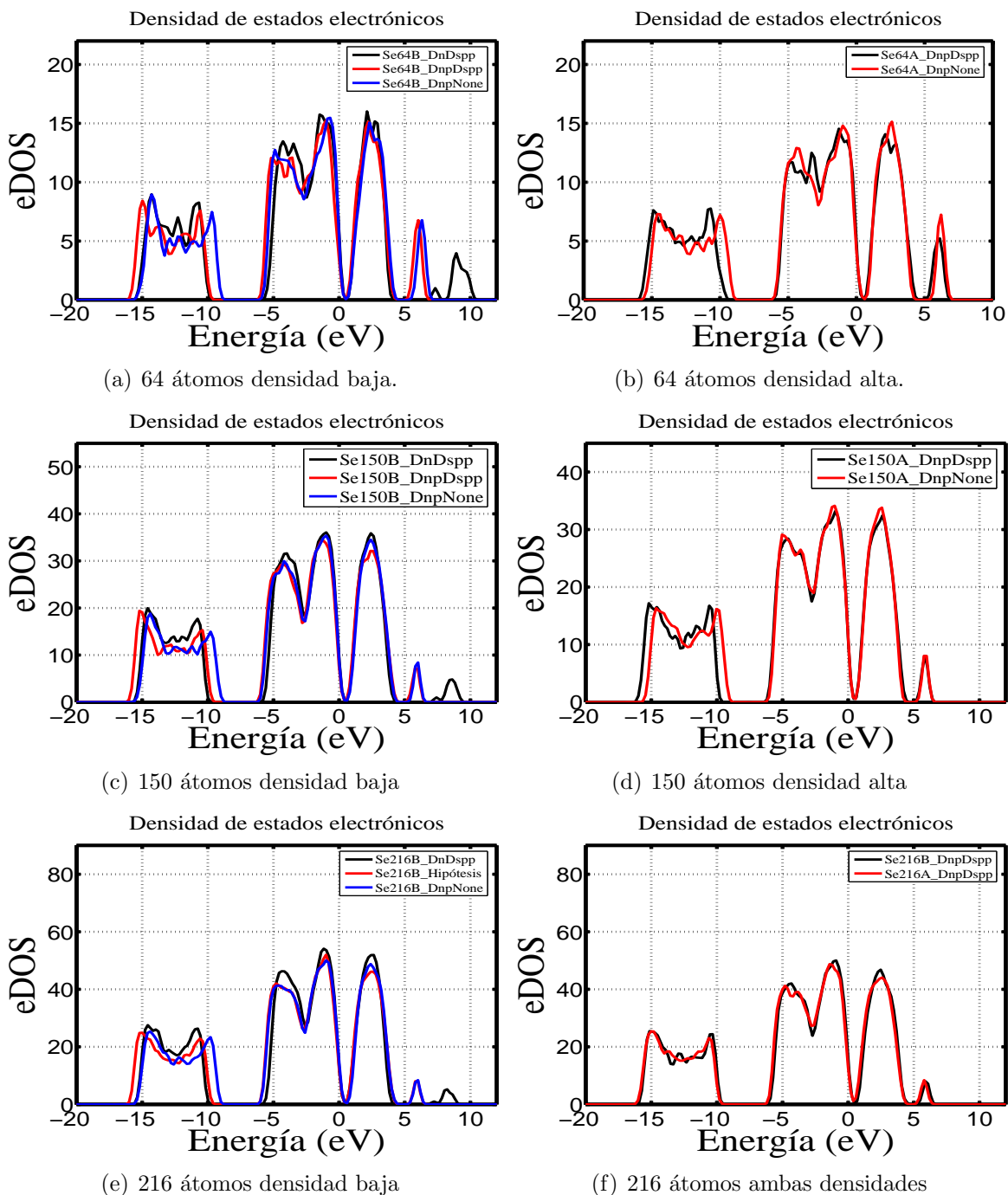


Figura 2.25: Densidad de estados electrónicos para las muestras simuladas de a-Se, la energía de Fermi está trasladada ($E_F = 0$).

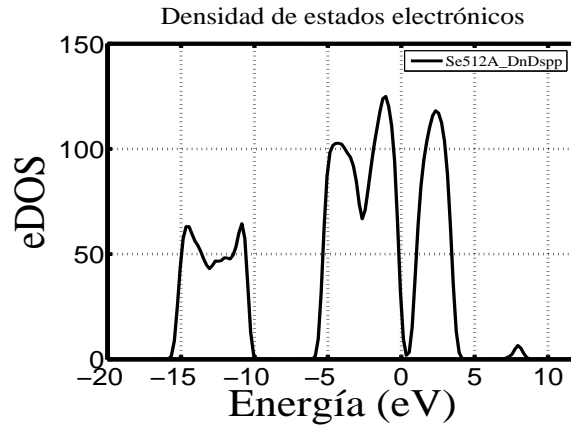


Figura 2.26: 512 átomos densidad alta, la energía de Fermi está trasladada ($E_F = 0$).

En las figuras 2.25 y 2.26 se muestran las densidades de estados electrónicas para las simulaciones del selenio amorfo. En las eDOS se muestran las bandas para los orbitales s , p de enlace, el par aislado y p de antienlace. La región de -15 a -10 eV pertenece principalmente a los orbitales s , -5 a -2.5 eV corresponde a los orbitales p de enlace, de -2.5 a 0 eV al par aislado y de 0 a 5 eV a los orbitales p de antienlace. Como ya se mencionó en el cuadro 2.13, los defectos de coordinación no superan el 20% del total, en este mismo cuadro se muestra la distribución de defectos. Los defectos de uni- y tri-enlace contribuyen en promedio con la misma cantidad de defectos. En el caso de la muestra de 150 átomos con densidad baja, encontramos que existe un defecto de tetraenlace. Atribuimos este defecto a la presencia de estructura cristalina del tipo α -cúbica, la cual también se ve refleja en las funciones de distribución radial en el pico alrededor de 3 Å (ver cuadros 2.7-2.10).

Vanderbilt y Joannopoulos [75]-[77] realizan un series de cálculos para las eDOS de la estructura cristalina y la estructura cristalina con defectos, por medio de estudios de amarre fuerte (*Tight-Binding*, **TB**) y cálculos de pseudopotenciales autoconsistentes (*self-consistent pseudopotentials*, **SCPSP**). En ese trabajo muestran la influencia de los defectos (sobrecordinación y subcoordinación) sobre la eDOS cuando se compara con el selenio trigonal. En resumen, los autores reportan: en la eDOS del selenio trigonal aparece una brecha entre los estados asociados al par aislado y los estados asociados al p de antienlace. Cuando calculan las eDOS para la estructura con defectos encuentran que aparecen estados en la brecha antes mencionada; ver fig. 4 y fig. 8 de la referencia [77]. Lo anterior lo utilizamos como antecedente para explicar porqué en nuestras eDOS no se ve una brecha alrededor de 0 eV. Es decir, a causa de los defectos en las estructuras amorfas (ver cuadro 2.13) surgen estados entre el par aislado y el p de antienlace.

En un estudio de primeros principios, Zhang y Drabold [52] reportan la eDOS para

una muestra de a-Se con 64 átomos en la celda. Ellos reportan que en su estructura existe una larga cadena con sólo dos defectos (uni- y tri-enlazado), además de un anillo de 6 miembros. En su densidad de estados no se aprecian estados en la brecha, éstos se localizan en la cima de la banda de valencia y en la cima de la banda de conducción, además de que la diferencia entre ellos es de 2.2 eV. En la figura 2.27 se muestra la comparación con nuestros modelos de 64 átomos

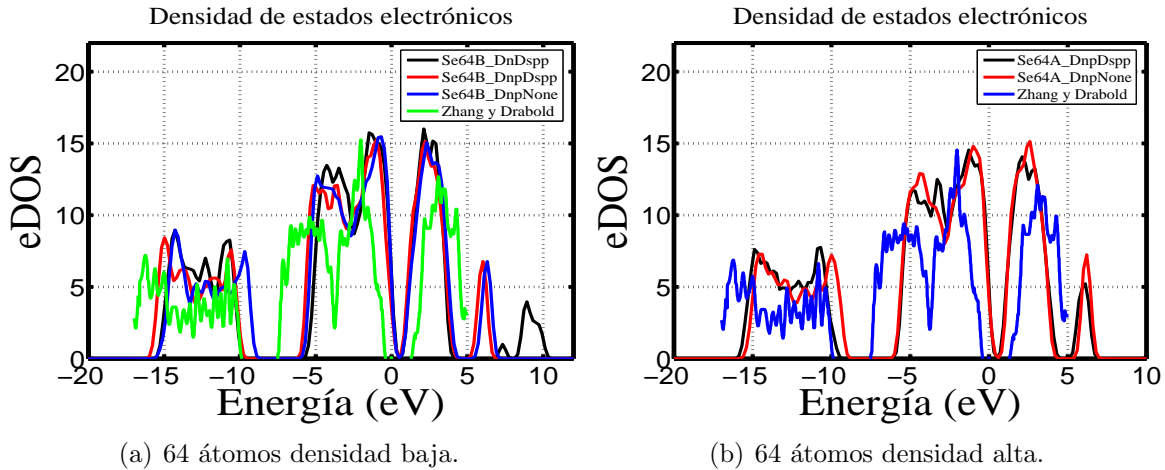


Figura 2.27: Comparación de las eDOS con la reportada por Zhang y Drabold [52].

Cabe hacer notar que en nuestros resultados no se utiliza la herramienta de *scissors operator*, la cual se usa para ajustar los estados de conducción respecto a los estados de valencia de acuerdo al valor experimental. En el cuadro 2.14 se muestran la brecha que existe entre el último estado ocupado y el primer estado desocupado. En la siguiente sección se expone un método alternativo para calcular la brecha, y éste es mediante la aproximación de Tauc.

2.7. Propiedades ópticas

La brecha en un semiconductor se puede determinar por métodos eléctricos o por métodos ópticos y los resultados que se obtienen son en general diferentes. En un cristal existen dos procesos principales mediante los cuales un fotón puede ser absorbido. El primero es un proceso *directo* en el cual un fotón es absorbido por un electrón promoviéndolo a la banda de conducción, generándose un hueco en la de valencia. El segundo es un proceso *indirecto*, en el cual la absorción es asistida por un fonón [78]. En los materiales amorfos, los métodos ópticos experimentales permiten encontrar una brecha E_g^0 insensible a los estados localizados y a las colas de las bandas.

2.7.1. Aproximación de Tauc

La interacción con la luz proporciona una poderosa herramienta para realizar pruebas de estructura electrónica y vibracional en un sólido. En un proceso de absorción óptico de primer orden, en el cual una sola excitación elemental de un sólido se lleva a cabo (estado electrónico excitado, modo fonónico, etc.), la energía del fotón absorbido es igual a la excitación creada. Una definición empírica de la brecha óptica E_0 se puede dar a partir de la observación [20], de que para la mayoría de los semiconductores amorfos la región de interbandas se puede describir por la siguiente relación [6]:

$$\alpha \approx const. \times (h\nu - E_0)^2 \quad (2.3)$$

Una justificación de esta relación, según lo explica Zallen [6], la da mediante los siguientes argumentos. En un cristal, un fotón de energía $h\nu$ puede provocar una transición de un estado lleno, de energía E , hacia un estado vacío, de energía $E + h\nu$, sólo si el estado inicial y final tiene el mismo vector de onda \mathbf{k} y satisfacen ciertas reglas de selección. Así, entre todas las parejas de estados electrónicos separadas por la energía $h\nu$, sólo muy pocas contribuyen a la absorción óptica. Pero en los sistemas amorfos, estas reglas no se aplican. Si asumimos que tenemos estados extendidos, todas estas parejas de estados (llenas a la energía E , y vacías a la energía $E + h\nu$) podrán contribuir al proceso óptico. Con lo anterior, y si asumimos que los elementos de matriz sobre un intervalo de energías cercanas al umbral electrónico son constantes, el coeficiente de absorción lo podemos escribir como:

$$\alpha = const. \times \int n_v(E)n_c(E + h\nu)dE, \quad (2.4)$$

donde $n_v(E)$ y $n_c(E)$ son los eigenestados ocupados y los desocupados, respectivamente. Si se asume que, en cristales, las densidades de estados electrónicos de los estados extendidos se encuentra alrededor de los bordes de las bandas y éstas están dadas por $n_v(E) \sim (E_v - E)^{1/2}$ y $n_c(E) \sim (E - E_c)^{1/2}$, entonces la ecuación 2.4 se convierte en $\alpha \sim (h\nu - E_0)^2$ con $E_0 = E_c - E_v$. Entonces una gráfica de $\alpha^{1/2}$ contra $h\nu$ nos llevaría algunas veces³ a un buen ajuste lineal para el borde de absorción óptico de un amorfo, y la extrapolación de $h\nu$ cuando $\alpha^{1/2} = 0$ nos da una referencia experimental útil para la brecha óptica E_0 . A esta aproximación se le conoce como *la aproximación de Tauc*.

³Como ya se mencionó, para el selenio amorfo se utilizará α contra $h\nu$

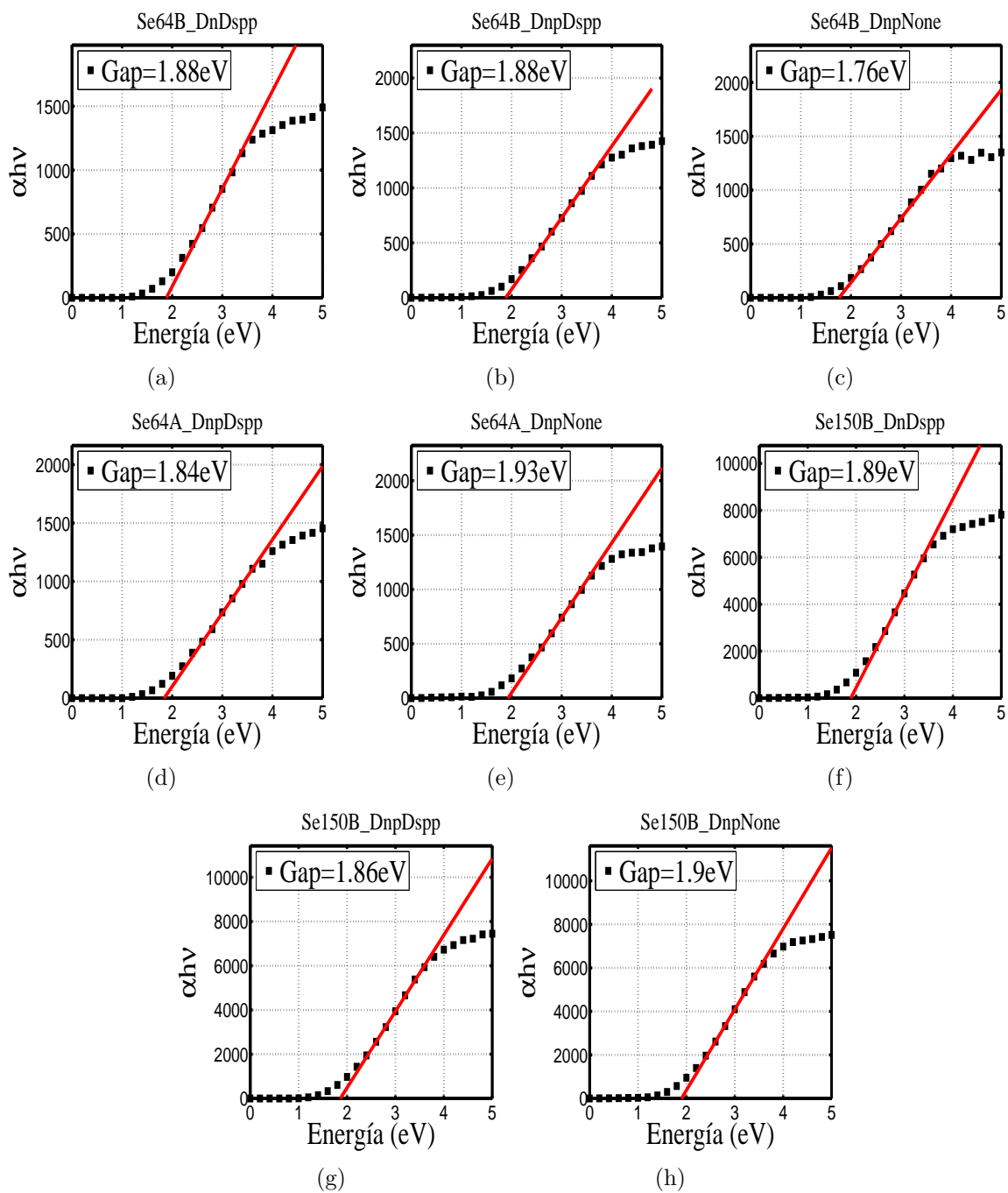


Figura 2.28: Cálculo de la brecha óptica para las muestras de selenio amorfo con 64 y 150 átomos, en cada figura se muestra la brecha resultante.

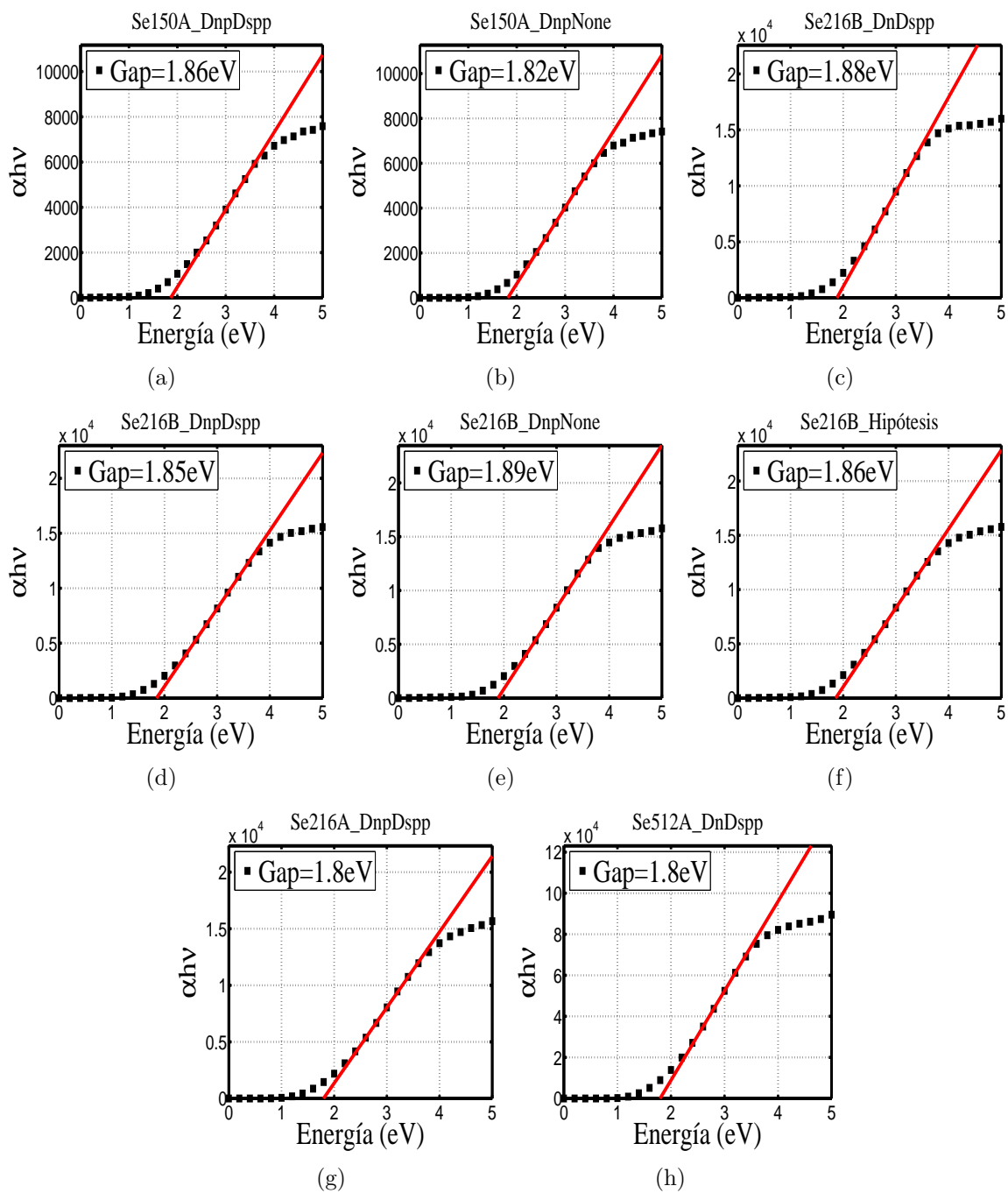


Figura 2.29: Cálculo de la brecha óptica para las muestras de selenio amorfo con 150, 216 y 512 átomos, en cada figura se muestra la brecha resultante.

Para el cálculo del coeficiente de absorción se desarrolló un algoritmo computacional que fue programado en Matlab[®], ver apéndice B. Por medio de este algoritmo se calculó el comportamiento en la región de interbandas y se realizó el ajuste lineal (ajuste de Tauc) en la gráficas de $(\alpha h\nu)$ contra Energía ($h\nu$), este ajuste ha sido sugerido previamente por Elliot (ver [5] página 329). Este ajuste lineal se realizó en la región de baja energía del espectro, de tal manera que se obtuviera la mejor regresión lineal para el mayor número de puntos [74, 79]. Cabe mencionar que también se observó el comportamiento para este sistema amorfo con la relación dada por la ecuación 2.3, donde se ve claramente un valor menor para la brecha óptica (desde 0.93 hasta 1.17 eV). Algunos valores experimentales para la brecha óptica son: 1.76, 1.82, 1.84 eV reportados por Roy *et al.* [80], 1.65 eV para el selenio negro, 1.8 eV para el monoclinico y 2.05 eV para selenio amorfo son reportados por Zienab [81], y Bindu *et al.* [82] reportan 2.09 para el a-Se, Audiere *et al.* [83] presentan la brecha óptica para diferentes evaporaciones de selenio: 1.97, 1.80, 2.03, 2.07 eV, y por último Chaudhuri *et al.* [84, 85] reportan los valores de 1.82 y 1.76 eV para la brecha óptica del selenio amorfo, ver cuadro 2.15.

Brechas ópticas experimentales	
Roy <i>et al.</i> [80]	1.76, 1.82 y 1.84 eV
Zienab [81]	1.65, 1.80, 2.05 eV
Bindu <i>et al.</i> [82]	2.09 eV
Audiere <i>et al.</i> [83]	1.97, 1.80, 2.03, 2.07 eV
Chaudhuri <i>et al.</i> [84, 85]	1.82, 1.76 eV

Cuadro 2.15: Resumen de los valores para las brechas ópticas experimentales del selenio amorfo, ver texto.

En las figuras 2.28 y 2.29 se muestran los resultados para la brecha óptica. Esta propiedad muestra el efecto del conjunto base utilizado, es decir, a excepción de las simulaciones con 64 átomos y densidad baja, utilizando una base *dnp* y todos los electrones en el Hamiltoniano, podemos concluir que los resultados producidos con estos parámetros muestran un buen empate con las propiedades ópticas (ver cuadro 2.15), además de la propiedades mostradas en la secciones anteriores.

En el siguiente capítulo estudiaremos el comportamiento de las aleaciones de Ge-Se para diferentes concentraciones y mostraremos sus propiedades topológicas, electrónicas, vibracionales y ópticas para superceldas de 150 átomos.

Capítulo 3

Germanio Selenio amorfo

En este capítulo se presentarán los resultados para un espectro de simulaciones de las aleaciones amorfas de germanio-selenio (Ge-Se), variando $x=0, 4, 8, 12, 20, 23, 30$ y 33 para $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$. Por medio de esta serie de simulaciones se tratará de dar otra validación para este novedoso método que proponemos; la diferencia con el capítulo anterior es que se trabaja con un compuesto de dos elementos. A lo largo de este capítulo se describirá el cambio en las propiedades topológicas, electrónicas, vibracionales y ópticas conforme la concentración de germanio aumenta en las aleaciones de Ge-Se.

3.1. Los sistemas $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$

En los años 90 surgió una gran atracción hacia los estudios estructurales de los calcogenuros amorfos, usando una variedad de técnicas de caracterización. Por ejemplo, se han encontrado variaciones en la propiedades de las aleaciones amorfas de $A_x^{IV}B_{100-x}^{VI}$, alrededor de las composiciones $x=20$ y 33 [86]. De acuerdo con el modelo de la “red ordenada químicamente” [87], para los sistemas binarios de los calcogenuros amorfos $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$, en la composición estequiométrica¹ $x=33$ (GeSe_2), los sistemas sólo contiene enlaces heteropolares Ge-Se. Para $x < 33$ y $x > 33$, los sistemas no sólo contienen enlaces heteropolares, si no también enlaces homopolares Se-Se y Ge-Ge. Desde el punto de vista termodinámico, la estructura de mínima energía libre se manifestará en la aleación GeSe_2 , cuando $x=33$, donde sólo existirán enlaces fuertes Ge-Se [86]. En este tipo de red ordenada químicamente no se presentan enlaces homopolares (relativamente débiles) Se-Se o Ge-Ge. Otra descripción alternativa para ver la estructura de los sistemas amorfos está descrita por la *teoría de la restricción de Phillips (Phillips's*

¹Los compuestos no estequiométricos o bertólidos son un tipo de compuestos químicos en los cuáles los elementos que los forman no mantienen proporciones simples y enteras, sino mixtas y variables, en contraposición a los compuestos estequiométricos o daltónidos, que sí lo hacen, cumplimentando con ello la ley de las proporciones definidas de Proust.[88]

constraint theory) [89], en la cual sugiere que el *vidrio ideal* (*ideal glass*) es aquel en el cual el número coordinación promedio es 2.4, es decir, en $x=20$ (GeSe_4).

En un trabajo publicado en 1982, Phillips [90] propuso que las aleaciones de germanio-selenio se pueden describir mediante conglomerados ordenados químicamente (*chemically ordered clusters*), los cuales están contenidos en una red continua, tales como: cadenas de selenio $(\text{Se})_n$, tetraedros que comparten una esquina $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ y unidades estructurales tipo etano $\text{Ge}_2(\text{Se}_{1/2})_6$. Esta propuesta surge de la explicación de resultados experimentales, siendo éstos el primer pico agudo de difracción, y los espectros Raman e infrarrojo. Él sugiere que los primeros dos tipos de conglomerados dominan en el intervalo $x \leq 33$ y el tercer tipo (el cual es mucho más deformable) se espera aparezca en las concentraciones ricas en Ge ($x > 33$). Street y Biegelsen [91] han propuesto la introducción de enlaces de Ge-Ge en la parte rica de Ge ($x > 33$), esto con el fin de explicar sus mediciones de fotoluminiscencia y la brecha óptica.

Por otro lado, Tronc *et al.* [92], por medio de sus espectros Raman, proponen que las unidades de $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ están distribuidas aleatoriamente dentro de la estructura desordenada, *i.e.*, sin la formación de clusters. En términos de Tronc, Feltz *et al.* [93] argumentan que en la composición GeSe_4 ($x=20$) las unidades $\text{Ge}(\text{Se}_{1/2})_4$ estarían predominantemente ligadas por puentes de Se-Se. Fuoss *et al.* [94] realizaron un estudio de difracción de rayos X anómala diferencial (*differential anomalous x-ray scattering*), reportando que el Ge es tetravalente mientras que el Se es divalente para las aleaciones amorfas de GeSe_2 ($x=33$). Esto es consistente con estudios previos de EXAFS (*extended x-ray-absorption fine-structure*) [86].

Para explicar las unidades moleculares que se encuentran en la aleaciones de Ge-Se, daremos una explicación de los conglomerados moleculares locales (*local molecular clusters*) [87]. Este concepto es un poco arbitrario y tiene su origen en algunos de los primeros modelos estructurales atómicos del sílice amorfo, a-SiO_2 . Los modelos estructurales para a-SiO_2 resaltan la presencia de estructuras moleculares (una especie de ladrillo o bloque) con geometría tetraedral, $\text{SiO}_{4/2}$: un átomo central de silicio con una distribución tetraedral de cuatro átomos de oxígeno, donde cada oxígeno se encuentra enlazado con otro silicio en otro tetraedro, de ahí la notación $\frac{4}{2}$. De manera similar procederemos a describir las estructuras moleculares en los sistemas desordenados de los calcogenuros. El “átomo central” en el conglomerado molecular se escoge de tal manera que tenga el número de coordinación mayor, ver figura 3.1. El denominador es la coordinación más baja de la aleación y por lo tanto la relación de las dos coordinaciones atómicas es mayor que uno. Lukovsky y Hayes [87] utilizan la siguiente convención para las aleaciones A_{1-x}B_x , donde la coordinación del átomo A es mayor que la del átomo B, así el bloque estructural característico de una aleación especial está dada por $\text{AB}_{x/1-x}$. En este trabajo su usará la misma convención. Por ejemplo para los casos de

las siguientes aleaciones calcogenuras: As_2S_3 y $GeSe_2$, los conglomerados moleculares serán: $AsS_{3/2}$ y $GeSe_{4/2}$.

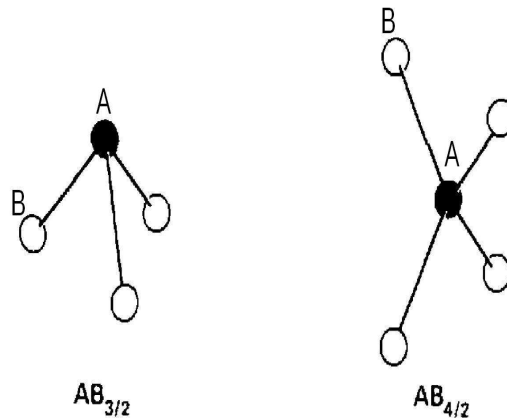


Figura 3.1: Conglomerados locales para los compuestos amorfos A_2B_3 y AB_2 [87].

Ahora procederemos a especificar las estructuras tridimensionales de estos bloques estructurales moleculares. En general estas estructuras reflejan la geometría del enlace covalente para las especies atómicas centrales. Por lo tanto $AB_{4/2}$ tiene una geometría tetraédrica, mientras que $AB_{3/2}$ presenta una estructura piramidal con el ángulo de la cúspide cercano a 90° . Cabe mencionar que para un sólido real la distribución de los ángulos tendrá una desviación de alrededor $\pm 10^\circ$ [87]. En el caso de los sólidos amorfos elementales no tiene sentido especificar las unidades moleculares debido a la equivalencia de los átomos constituyentes. Para materiales elementales, los aspectos más importantes para el *orden de corto alcance* son: la coordinación, la distancia de enlace y el ángulo de enlace. El ángulo de enlace y la coordinación en un sitio atómico define la simetría molecular local.

A continuación se describirá la construcción de las aleaciones amorfas de Ge_xSe_{100-x} . Comenzaremos con la construcción y proceso de desordenamiento seguido por la optimización de la geometría. Una vez encontrado el mínimo en la superficie de energía procederemos a dar la descripción topológica de las aleaciones: funciones de distribución radial totales y parciales, distribución de ángulos planos y diedrales; propiedades vibracionales: densidad de estados vibracionales; propiedades electrónicas: densidad de estados electrónicos y por último sus propiedades ópticas.

3.2. Construcción de las celdas amorfas

Para las simulaciones de la estructuras amorfas $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ se utilizó una supercelda cúbica con 150 átomos y condiciones a la frontera periódicas. Se comenzó con una estructura tipo diamante y se eliminaron ciertos átomos, de tal manera que la estructura inicial consta de tres capas de 50 átomos con orden local tipo diamante. En la figura 3.2 se muestran dos vistas de esta estructura. La primera estructura que se construyó fue la concentración de selenio puro (reportada ya en el capítulo anterior $\text{Se}_{150_DnpDspA}$). A continuación se sustituyeron átomos de germanio de tal manera que cada uno de éstos estuviera rodeado por cuatro átomos de selenio y que no se tuvieran como primeros vecinos. Lo anterior para respetar el orden de corto alcance descrito en la literatura [95]. Para construir la siguientes concentraciones: Se, $\text{Ge}_4\text{Se}_{96}$, $\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$, $\text{Ge}_{12}\text{Se}_{88}$, GeSe_4 , $\text{Ge}_{23}\text{Se}_{77}$, $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ y GeSe_2 , se sustituyeron la siguiente cantidad de átomos de germanio: 0, 6, 12, 18, 30, 34, 45 y 50.

Aleación	Átomos		Temperatura máxima (K)	Densidad (g/cm^3)	Tasa de calentamiento(K/s)
	Germanio	Selenio			
Se	0	150	480	4.25	0.113×10^{15}
$\text{Ge}_4\text{Se}_{96}$	6	144	480	4.24	0.113×10^{15}
$\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$	12	138	480	4.22	0.113×10^{15}
$\text{Ge}_{12}\text{Se}_{88}$	18	132	610	4.21	0.194×10^{15}
GeSe_4	30	120	700	4.18	0.250×10^{15}
$\text{Ge}_{23}\text{Se}_{77}$	34	116	750	4.17	0.281×10^{15}
$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	45	105	950	4.15	0.406×10^{15}
GeSe_2	50	100	970	4.14	0.419×10^{15}

Cuadro 3.1: Algunos parámetros para las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$.

La densidad para la muestra de selenio puro es $4.25 g/cm^3$, esta simulación es la misma que se presentó en el capítulo anterior. En el cuadro 3.1 están la densidades resultantes para todas la aleaciones. Para la amorfización se tomó el mismo radio de corte para todas las simulaciones, siendo este 5 Å. El tiempo de paso que se usó para las dinámicas moleculares fue de 16 fs para la muestra de selenio puro y 15 fs para las restantes. El proceso de amorfización es el siguiente: comenzando con la estructura inicial a una temperatura de 300 K y mediante un calentamiento lineal de 100 pasos llevamos la estructura a una temperatura máxima, por debajo de la temperatura de fusión [96] (ver apéndice C), a continuación se somete la muestra a un enfriamiento con la misma razón que la de calentamiento hasta llegar a 0 K. Por último, se templan las superceldas a 300 K para después congelar nuevamente. La gráfica de este proceso se puede ver en la figura A.2 del apéndice A. Por lo que respecta a los conjuntos base para

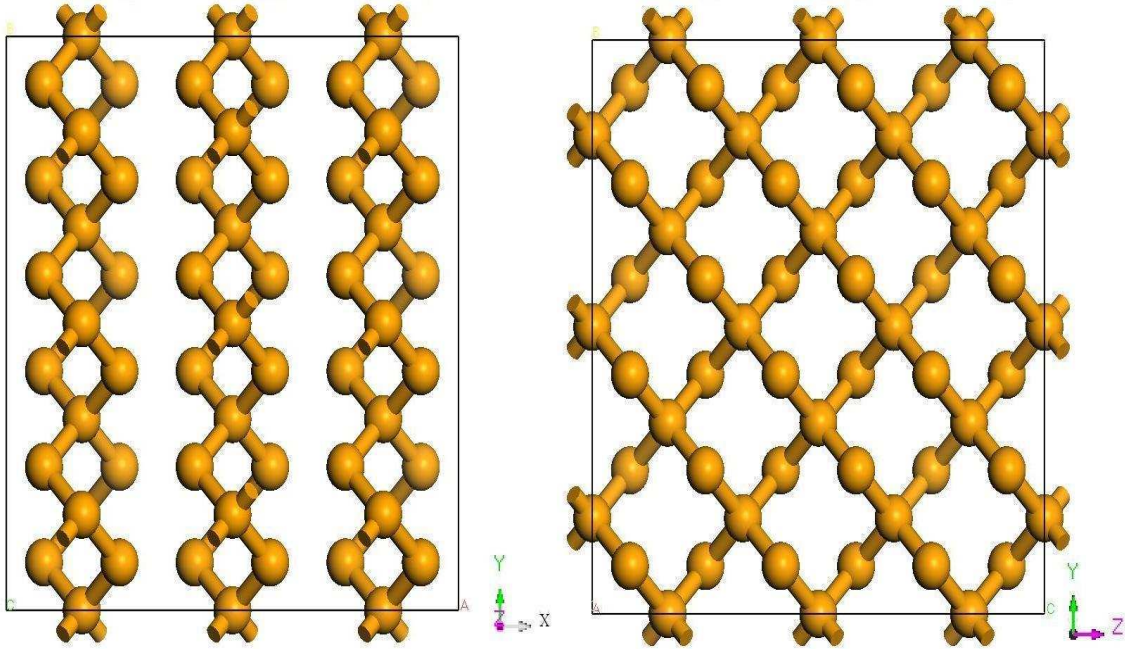


Figura 3.2: Celda inicial para las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ con 150 átomos, en la izquierda se muestra el plano xy y en la derecha el plano yz .

los orbitales y el tratamiento electrónico, haremos uso de la experiencia adquirida en la simulaciones del a-Se. Por lo tanto, se usó el conjunto base dnp y el pseudopotencial $dspp$ para el proceso de amorfización de estas ocho aleaciones; cabe mencionar que para cada estructura final se realizaron tres diferentes optimizaciones de la geometría con los siguientes parámetros: conjunto base dnp con y sin pseudopotencial ($dspp$ y $none$), además de usar el conjunto base dn con el pseudopotencial $dspp$. Procederemos a mostrar el desplazamiento medio cuadrático para observar el movimiento de los átomos durante de la simulación.

3.2.1. Desplazamiento medio cuadrático

En la figura 3.3 se muestran los MSDs para todas la aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$. Una vez más podemos apreciar que las posiciones promedio de los átomos iniciales se han desplazado de tal manera que ya no existe un material periódico. Es con el énfasis de dar un criterio de cuándo una estructura periódica se convierte en una desordenada que utilizaremos nuevamente la ecuación de Lindemann ($\frac{(MSD)^{\frac{1}{2}}}{d} = \lambda_L$). En el cuadro 3.2 se muestran los valores obtenidos para la ecuación de Lindemann (ver ecuación 2.1).

De los datos anteriores se puede observar que en promedio este valor está por encima de 0.15, lo que garantiza que estas estructuras ya no tienen un orden de largo alcance. Ahora bien, estas estructuras ya no son periódicas pero no necesariamente están en un mínimo de energía, por lo que las someteremos a una optimización de la geometría.

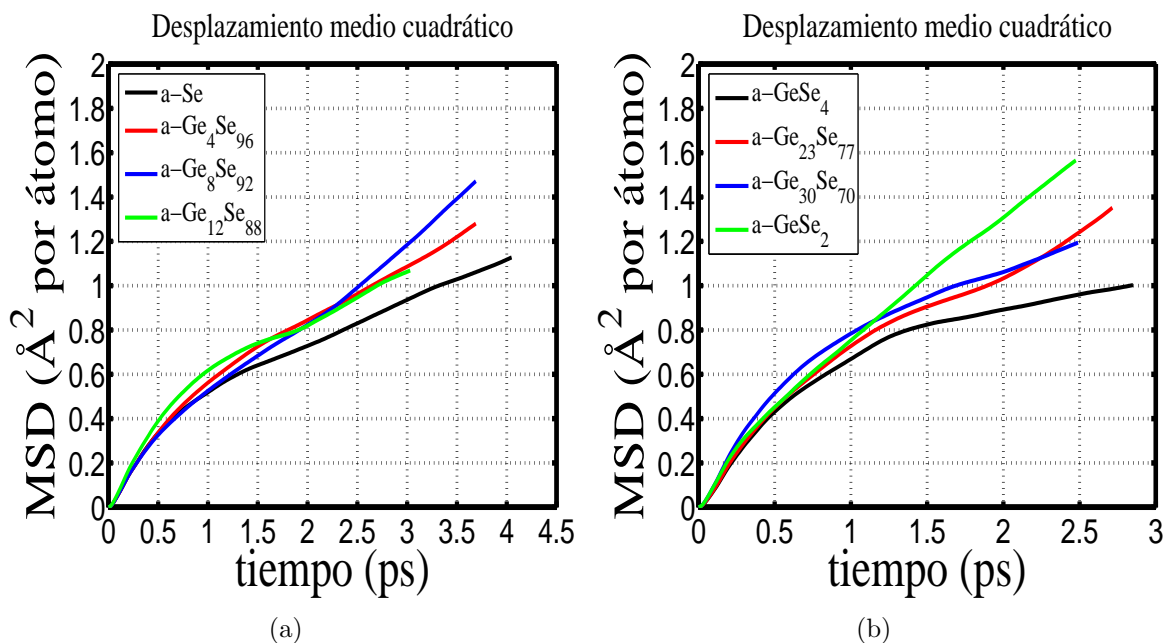


Figura 3.3: Desplazamientos medios cuadráticos para la amorfización de las aleaciones de germanio-selenio: (a) con $x=0, 4, 8, 12$ y (b) $x=20, 23, 30, 33$.

Aleación	λ_L
Se	0.46
Ge ₄ Se ₉₆	0.48
Ge ₈ Se ₉₂	0.51
Ge ₁₂ Se ₈₈	0.44
GeSe ₄	0.42
Ge ₂₃ Se ₇₇	0.49
Ge ₃₀ Se ₇₀	0.46
GeSe ₂	0.53

Cuadro 3.2: Valores de Lindemann para las aleaciones de Ge_xSe_{100-x}.

En el cuadro 3.3 se muestran la serie de optimizaciones para las simulaciones de la aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$, en éste se puede ver que por cada concentración se realizaron tres optimizaciones diferentes, en dos de ellas se usó el conjunto base *double numerical with polarization (dnp)* con y sin pseudopotencial (*dspp* y *none*), la tercera optimización se ejecutó con el conjunto base *double numerical (dn)* y con el pseudopotencial *dspp*. La motivación que llevó a realizar estas tres optimizaciones fue: observar la influencia de estos dos conjuntos bases con sus diferentes opciones de pseudopotenciales en la búsqueda de un mínimo en la superficie de energía. Las conclusiones derivadas de lo anterior se discuten en la siguiente sección.

Amorfización	Conjunto	Pseudopotencial	Etiqueta
Se	Dn	Dspp	Se_DnDspp
Se	Dnp	Dspp	Se_DnpDspp
Se	Dnp	Ninguno	Se_DnpNone
$\text{Ge}_4\text{Se}_{96}$	Dn	Dspp	$\text{Ge}_4\text{Se}_{96}$ _DnDspp
$\text{Ge}_4\text{Se}_{96}$	Dnp	Dspp	$\text{Ge}_4\text{Se}_{96}$ _DnpDspp
$\text{Ge}_4\text{Se}_{96}$	Dnp	Ninguno	$\text{Ge}_4\text{Se}_{96}$ _DnpNone
$\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$	Dn	Dspp	$\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$ _DnDspp
$\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$	Dnp	Dspp	$\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$ _DnpDspp
$\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$	Dnp	Ninguno	$\text{Ge}_8\text{Se}_{92}$ _DnpNone
$\text{Ge}_{12}\text{Se}_{88}$	Dn	Dspp	$\text{Ge}_{12}\text{Se}_{88}$ _DnDspp
$\text{Ge}_{12}\text{Se}_{88}$	Dnp	Dspp	$\text{Ge}_{12}\text{Se}_{88}$ _DnpDspp
$\text{Ge}_{12}\text{Se}_{88}$	Dnp	Ninguno	$\text{Ge}_{12}\text{Se}_{88}$ _DnpNone
GeSe_4	Dn	Dspp	GeSe_4 _DnDspp
GeSe_4	Dnp	Dspp	GeSe_4 _DnpDspp
GeSe_4	Dnp	Ninguno	GeSe_4 _DnpNone
$\text{Ge}_{23}\text{Se}_{77}$	Dn	Dspp	$\text{Ge}_{23}\text{Se}_{77}$ _DnDspp
$\text{Ge}_{23}\text{Se}_{77}$	Dnp	Dspp	$\text{Ge}_{23}\text{Se}_{77}$ _DnpDspp
$\text{Ge}_{23}\text{Se}_{77}$	Dnp	Ninguno	$\text{Ge}_{23}\text{Se}_{77}$ _DnpNone
$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	Dn	Dspp	$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ _DnDspp
$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	Dnp	Dspp	$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ _DnpDspp
$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$	Dnp	Ninguno	$\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ _DnpNone
GeSe_2	Dn	Dspp	GeSe_2 _DnDspp
GeSe_2	Dnp	Dspp	GeSe_2 _DnpDspp
GeSe_2	Dnp	Ninguno	GeSe_2 _DnpNone

Cuadro 3.3: Conjuntos bases y pseudopotenciales para las optimizaciones de las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ amorfas.

3.3. Propiedades topológicas

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para las propiedades topológicas de las aleaciones amorfas de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$. Comenzaremos con las funciones de distribución radial totales (RDF) y parciales (pRDF), se indicarán las posiciones de los primeros vecinos y veremos el acuerdo con el experimento. En esta misma sección se exhiben las distribuciones de ángulos planos y diedrales. Una de las partes más atractivas de este grupo de propiedades radica en el conteo de conglomerados estructurales para cada muestra. Demos pie, pues, a la descripción de las RDFs y de las pRDFs.

3.3.1. Funciones de distribución radial: totales y parciales

El análisis de la RDF y su interpretación se vuelve más complicado en sistemas que contiene más de dos tipos de componentes, tal es el caso de las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$. Sin embargo, cuando se introducen las funciones promediadas con las concentraciones, un acercamiento similar a aquél dado para un sistema con una componente, se aplicará de manera generalizada sin ninguna complicación. A continuación se presentan estas funciones mediante las siguientes ecuaciones [97]:

$$g(r) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{c_i f_i f_j g_{ij}(r)}{\langle f \rangle^2}, \quad (3.1)$$

$$\langle f \rangle^2 = \left(\sum_{i=1}^n c_i f_i \right)^2, \quad (3.2)$$

donde c_i es la fracción atómica de la especie i , f_i es la función de peso, además $g_{ij}(r)$ se le denomina la *función de distribución radial parcial* (pRDF) y corresponde al número de átomos de la especie i que se encuentran a una distancia radial r de un átomo origen de la especie j . Para una aleación de dos elementos la $g(r)$ es igual a:

$$g(r) = C_{\text{Se-Se}} g(r)_{\text{Se-Se}} + 2C_{\text{Ge-Se}} g(r)_{\text{Ge-Se}} + C_{\text{Ge-Ge}} g(r)_{\text{Ge-Ge}} \quad (3.3)$$

donde $C_{A-B} = (\# \text{ de átomos A})(\# \text{ de átomos B}) / [(\# \text{ de átomos A}) + (\# \text{ de átomos B})]^2$.

Como ya se mencionó, se realizaron tres series de optimizaciones para las ocho diferentes amorfizaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$. Teniendo en cuenta la hipótesis de que el conjunto base *dnp* para los orbitales brinda resultados más cercanos a la realidad física del selenio, se procedió a seguir dos diferentes caminos para las optimizaciones con este conjunto base. El primero consistió en utilizar el pseudopotencial *dspp*, mientras que el

segundo fue mediante el uso de todos los electrones en la coraza (*i.e.* sin pseudopotencial). Además de las dos series de optimizaciones, se ejecutó una serie adicional, con ayuda del conjunto base dn y el pseudopotencial $dspp$. A estas veinticuatro estructuras finales, producto de las optimizaciones de la geometría, se les analizaron sus RDF y pRDF. En los cuadros 3.4, 3.5 y 3.6 se reportan las distancias a primeros vecinos de las pRDF (Se-Se, Ge-Se y Ge-Ge) y RDF (totales).

Aleación	Distancia a primeros vecinos (RDF y pRDFs)			
	Total	Se-Se	Ge-Ge	Ge-Se
Se	2.43 Å	2.43 Å		
Ge ₄ Se ₉₆	2.43 Å	2.43 Å	5.05 Å	2.37Å
Ge ₈ Se ₉₂	2.42 Å	2.42 Å	3.92 Å	2.37Å
Ge ₁₂ Se ₈₈	2.42 Å	2.43 Å	3.24 Å	2.38Å
GeSe ₄	2.39 Å	2.44 Å	2.56 Å 3.16 Å	2.38Å
Ge ₂₃ Se ₇₇	2.35 Å	2.36 Å	2.46 Å 2.91 Å	2.34Å
Ge ₃₀ Se ₇₀	2.40 Å	2.42 Å	3.03 Å	2.36Å
GeSe ₂	2.38 Å	2.43 Å	2.98 Å	2.37Å

Cuadro 3.4: Distancias a primeros vecinos para las funciones de distribución radial totales y parciales optimizadas con el conjunto base dn y el pseudopotencial $dspp$.

Aleación	Distancia a primeros vecinos (RDF y pRDFs)			
	Total	Se-Se	Ge-Ge	Ge-Se
Se	2.35 Å	2.35 Å		
Ge ₄ Se ₉₆	2.36 Å	2.36 Å	5.15 Å	2.35Å
Ge ₈ Se ₉₂	2.35 Å	2.35 Å	3.54 Å	2.36Å
Ge ₁₂ Se ₈₈	2.32 Å	2.33 Å	3.28 Å	2.32Å
GeSe ₄	2.32 Å	2.32 Å	2.50 Å 3.10 Å	2.32Å
Ge ₂₃ Se ₇₇	2.34 Å	2.36 Å	2.41 Å 2.84 Å	2.32Å
Ge ₃₀ Se ₇₀	2.32 Å	2.33 Å	2.95 Å	2.32Å
GeSe ₂	2.32 Å	2.35 Å	2.94 Å	2.32Å

Cuadro 3.5: Distancias a primeros vecinos para las funciones de distribución radial totales y parciales optimizadas con el conjunto base dnp y el pseudopotencial $dspp$.

Aleación	Distancia a primeros vecinos (RDF y pRDFs)			
	Total	Se-Se	Ge-Ge	Ge-Se
Se	2.36 Å	2.36 Å		
Ge ₄ Se ₉₆	2.36 Å	2.36 Å	5.01 Å	2.38 Å
Ge ₈ Se ₉₂	2.37 Å	2.37 Å	3.71 Å	2.40 Å
Ge ₁₂ Se ₈₈	2.35 Å	2.37 Å	3.25 Å	2.34 Å
GeSe ₄	2.34 Å	2.32 Å	2.51 Å 3.06 Å	2.34 Å
Ge ₂₃ Se ₇₇	2.35 Å	2.36 Å	2.45 Å 2.90 Å	2.34 Å
Ge ₃₀ Se ₇₀	2.33 Å	2.36 Å	3.05 Å	2.34 Å
GeSe ₂	2.34 Å	2.36 Å	2.91 Å	2.34 Å

Cuadro 3.6: Distancias a primeros vecinos para las funciones de distribución radial totales y parciales optimizadas con el conjunto base *dnp* y sin pseudopotencial (*none*).

En el cuadro 3.4 se muestran las distancias a primeros vecinos para las funciones de distribución radial totales y parciales con el conjunto base *dn* y el pseudopotencial *dspp*. Como era de esperarse en esta serie de simulaciones, la distancia promedio al vecino próximo es más lejana que la distancia experimental del a-Se (2.32 Å), esto debido a que no se usa una función de polarización en el conjunto base, además ocurre el mismo fenómeno para las concentraciones restantes en las funciones de distribución radial parciales Se-Se. Para las dos series siguientes de simulaciones (conjunto base: *dnp*, pseudopotencial: *dspp* y *none*), los resultados de las distancias próximas para las RDFs y pRDFs son bastante congruentes con los datos experimentales (ver página 89). Se puede decir que el conjunto base *dnp* y el uso de todos los electrones en la coraza son los parámetros más completos para las optimizaciones de los compuestos de Ge-Se. Por lo tanto de aquí en adelante sólo se reportarán los resultados obtenidos con los parámetros antes mencionados.

A continuación mostraremos las RDFs y pRDFs para las optimizaciones de los compuestos Ge_xSe_{100-x} (conjunto base: *dnp*; pseudopotencial: *none*). Mostraremos la evolución de las pRDF al sustituir átomos de germanio por átomos de selenio en las superceldas. En la figura 3.4 se muestran las pRDF(Se-Se) para todas las concentraciones de Ge-Se. En esta secuencia de funciones de distribución radial se puede observar que el primer pico oscila alrededor de 2.35±0.02 Å, congruente con la distancia reportada en la literatura (ver cuadros 2.1-2.3 y figuras 2.5-2.10). La distancia a segundos vecinos también está en empate con los datos experimentales (alrededor de 3.70 Å [98]), ver cuadro 3.7. Uno de los efectos que produce el aumento en la concentración de germanio, es la desaparición del pico característico del a-Se, r_{α} (alrededor de 3 Å). Esto se debe

a la formación de los tetraedros con el germanio como átomo central, perdiendo así la estructura cúbica que se manifestaba por esta r_α .

Concentración $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$	$x=0$	$x=4$	$x=8$	$x=12$	$x=20$	$x=23$	$x=30$	$x=33$
Coordinación Se-Se	2.05	1.92	1.71	1.36	1.10	0.93	0.54	0.36
Segundos vecinos	3.76Å	3.66Å	3.77Å	3.72Å	3.82Å	3.76Å	3.76Å	3.86Å

Cuadro 3.7: Evolución de la coordinación Se-Se, así como de la distancia a segundos vecinos para las pRDF(Se-Se) de los compuestos de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$

En el cuadro 3.7 se muestra la coordinación dada por el área bajo la curva del primer pico de la RDF, para el caso de $x=0$, y de las pRDF para las demás concentraciones. Esta misma información aparece en el recuadro de las pRDF de la figura 3.4. La coordinación parcial del selenio nos brinda una información general (promediada) de cómo los demás átomos de selenio se sitúan alrededor de cualquier átomo de selenio.

En la figura 3.5 se muestran las pRDF(Ge-Ge) para todas las concentraciones, cada una de ellas contiene un recuadro con el número de coordinación parcial. Como ya se mencionó en la construcción de las superceldas, las posiciones originales de los átomos de Ge están rodeados de cuatro átomos de selenio para todas las concentraciones aquí estudiadas, de tal manera que no existen enlaces Ge-Ge² en la celdas iniciales. En la pRDF(Ge-Ge) con concentración $x=4$, fig. 3.5(a), es evidente que antes de 5 Å no existen enlaces Ge-Ge. Conforme la concentración de germanio aumenta $x=8$, 12 (fig. 3.5(b) y fig. 3.5(c)), tampoco existen enlaces Ge-Ge. En las concentraciones $x=20$ y $x=23$ podemos observar un pico alrededor de 2.50 Å, sólo en estas dos concentraciones encontramos enlace homopolares de Ge (3.5(d) y 3.5(e)). Estas estructuras corresponden a estructuras tipo etano que Phillips [90] menciona para las aleaciones de los calcogenuros, ver figura 3.6. Para las últimas dos concentraciones ($x=30$ y $x=33$) encontramos que no existen enlaces homopolares de Ge-Ge, las distancias más cortas pertenecen a los átomos de germanio, los cuales forman tetraedros que están conectados por una arista (edge-sharing), 3.049 Å para el caso del cristal [99], fig. 3.7(b).

²El criterio para considerar que dos átomos están enlazados es el mismo que se tomó para las simulaciones de selenio puro, es decir, dos átomos están enlazados si y sólo si la distancia entre ellos es menor o igual al primer mínimo de la correspondiente pRDF.

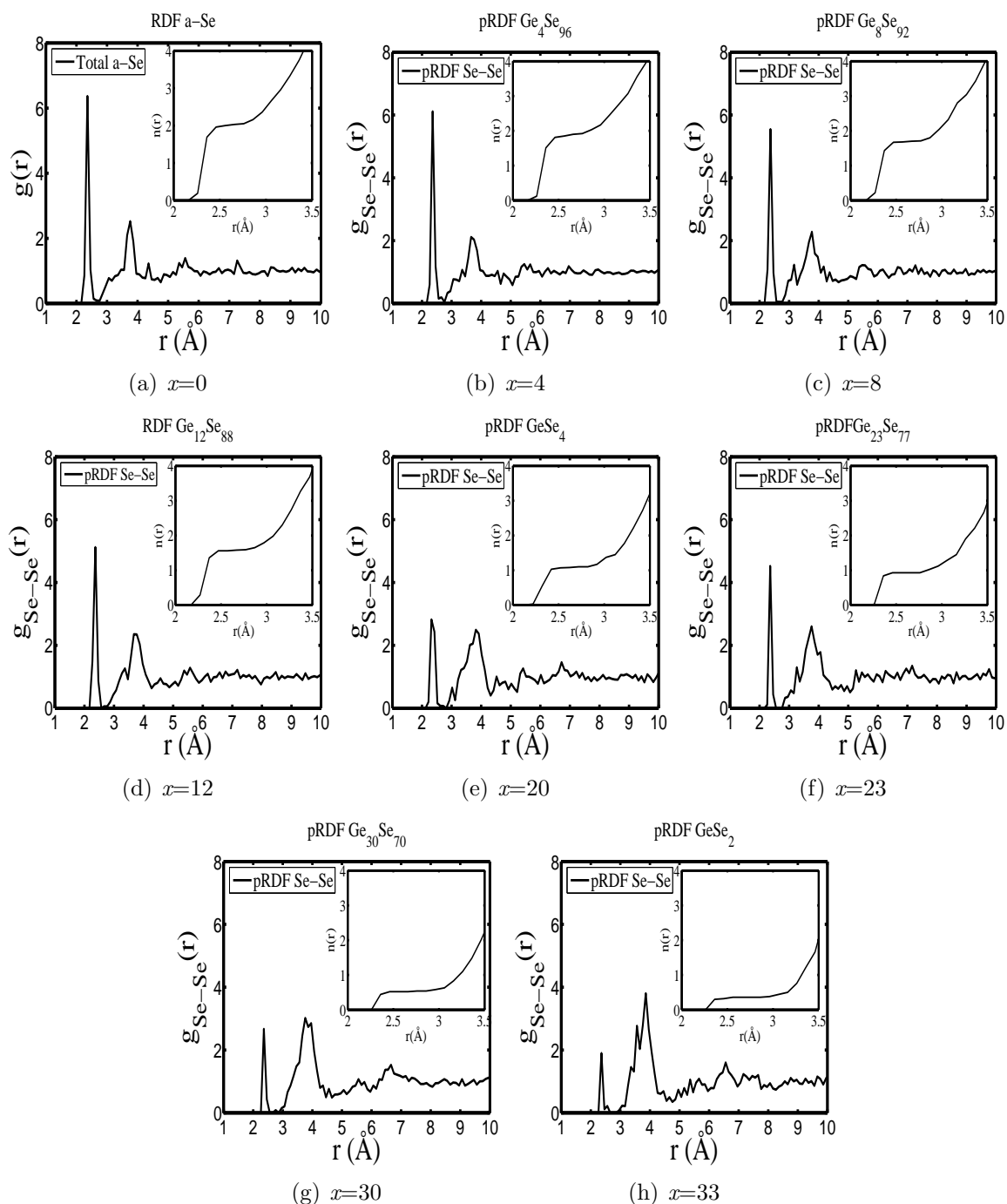


Figura 3.4: pRDF(Se-Se) para las aleaciones de Ge_xSe_{100-x}. En el recuadro se muestra la variación de la coordinación como función de la distancia desde un átomo dado.

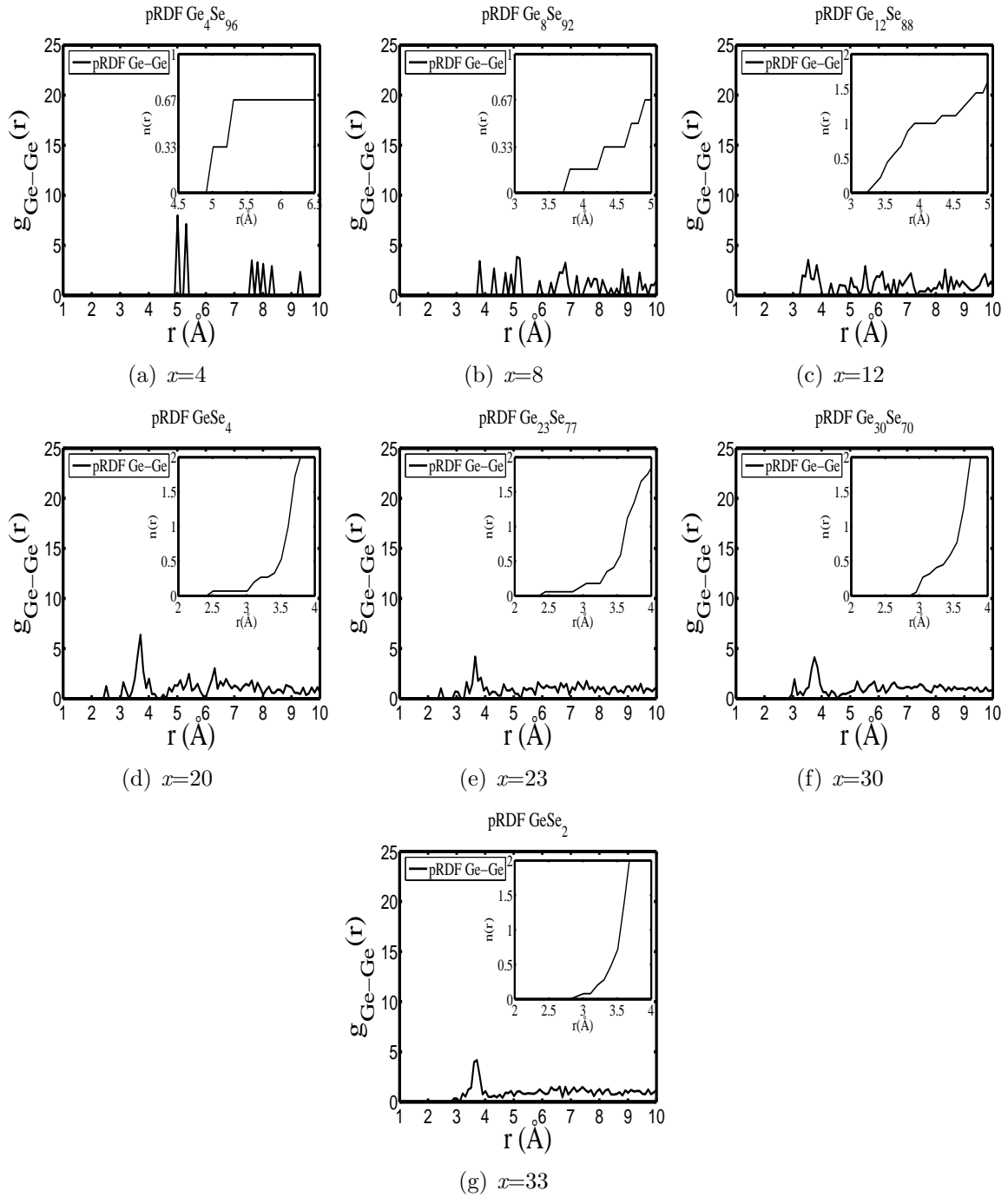


Figura 3.5: pRDF(Ge-Ge) para las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$. En el recuadro se muestra la variación de la coordinación como función de la distancia desde un átomo dado.

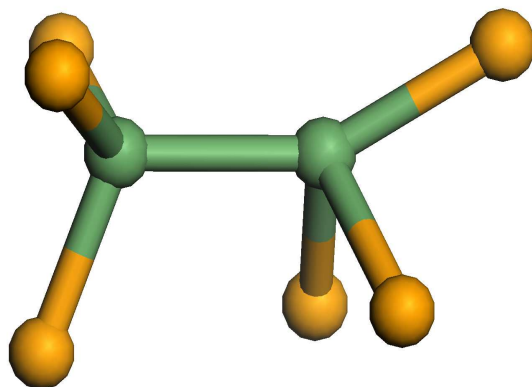
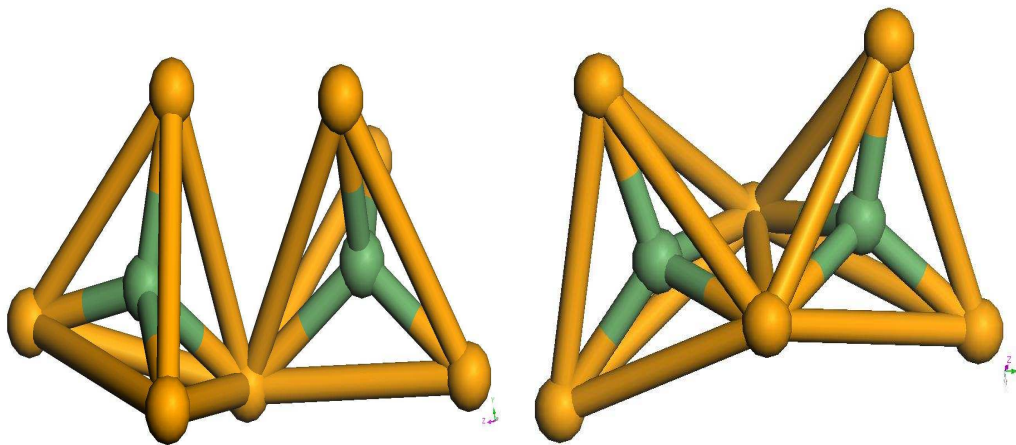


Figura 3.6: Estructura tipo etano [86], con verde se muestran los átomos de germanio y con naranja los átomos de selenio.



(a) Tetraedro unido por la esquina

(b) Tetraedro unido por la arista

Figura 3.7: (a) y (b) las dos posibles configuraciones para la unión de dos tetraedros en las estructuras amorfas [98], con verde se muestran los átomos de germanio y con naranja los átomos de selenio.

En la figura 3.8 se muestran las pRDF(Ge-Se) para las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$, cada una de ellas contiene un recuadro con el número de coordinación parcial. En esta serie de parciales se puede apreciar el primer pico alrededor de 2.34 \AA , las distancias están reportadas en el cuadro 3.6. Conforme aumenta la concentración de germanio se observa cómo surge la distancia a segundos vecinos de Ge-Se (ver figura 3.8(g)), además de que las estructuras tipo cadena y anillos que formaba el selenio se transforman gradualmente en estructuras tipo tetraedros y etano (para el caso de $x=20$ y $x=23$), ver cuadro 3.10.

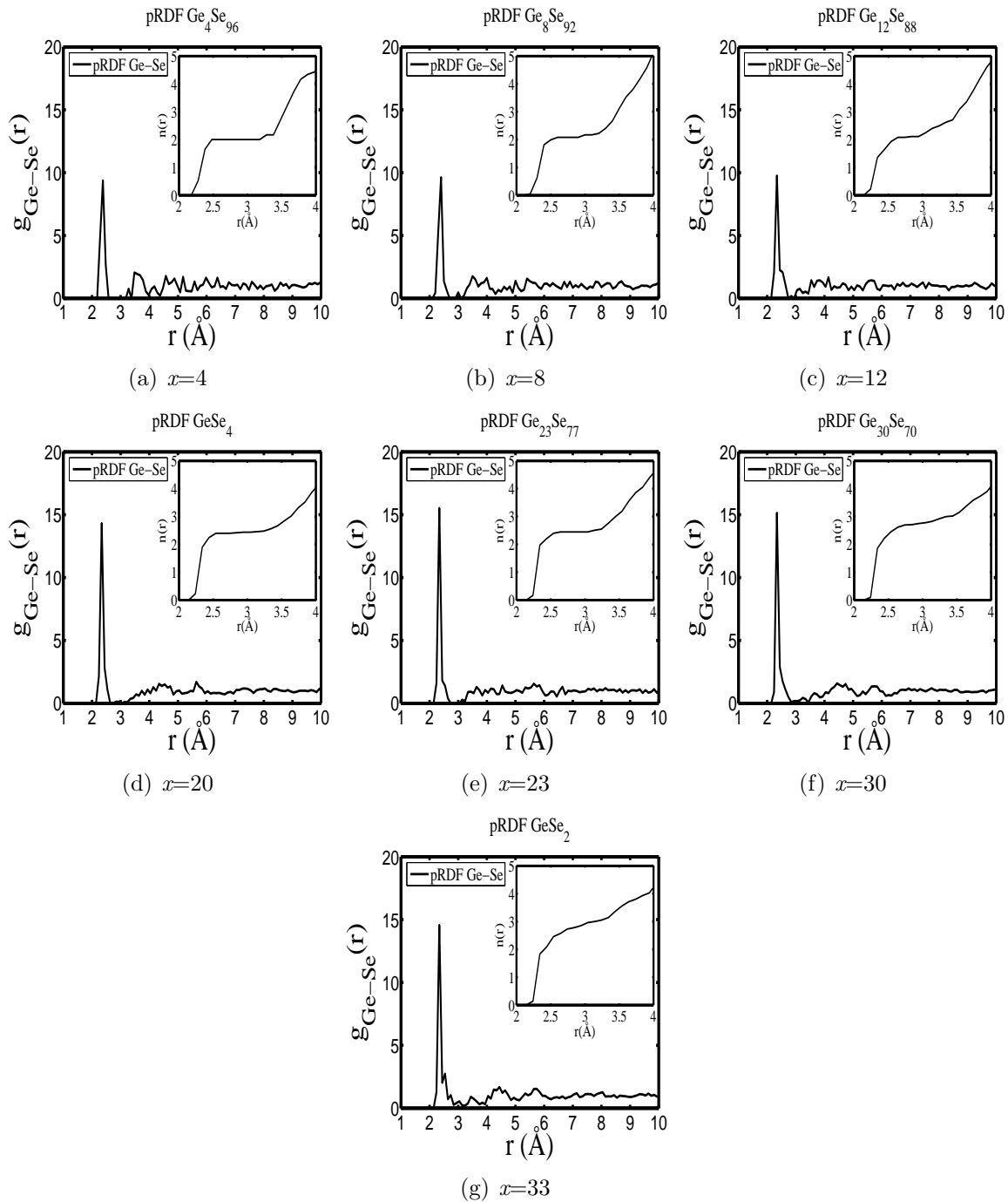


Figura 3.8: pRDF(Ge-Se) para las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$. En el recuadro se muestra la variación de la coordinación como función de la distancia desde un átomo dado.

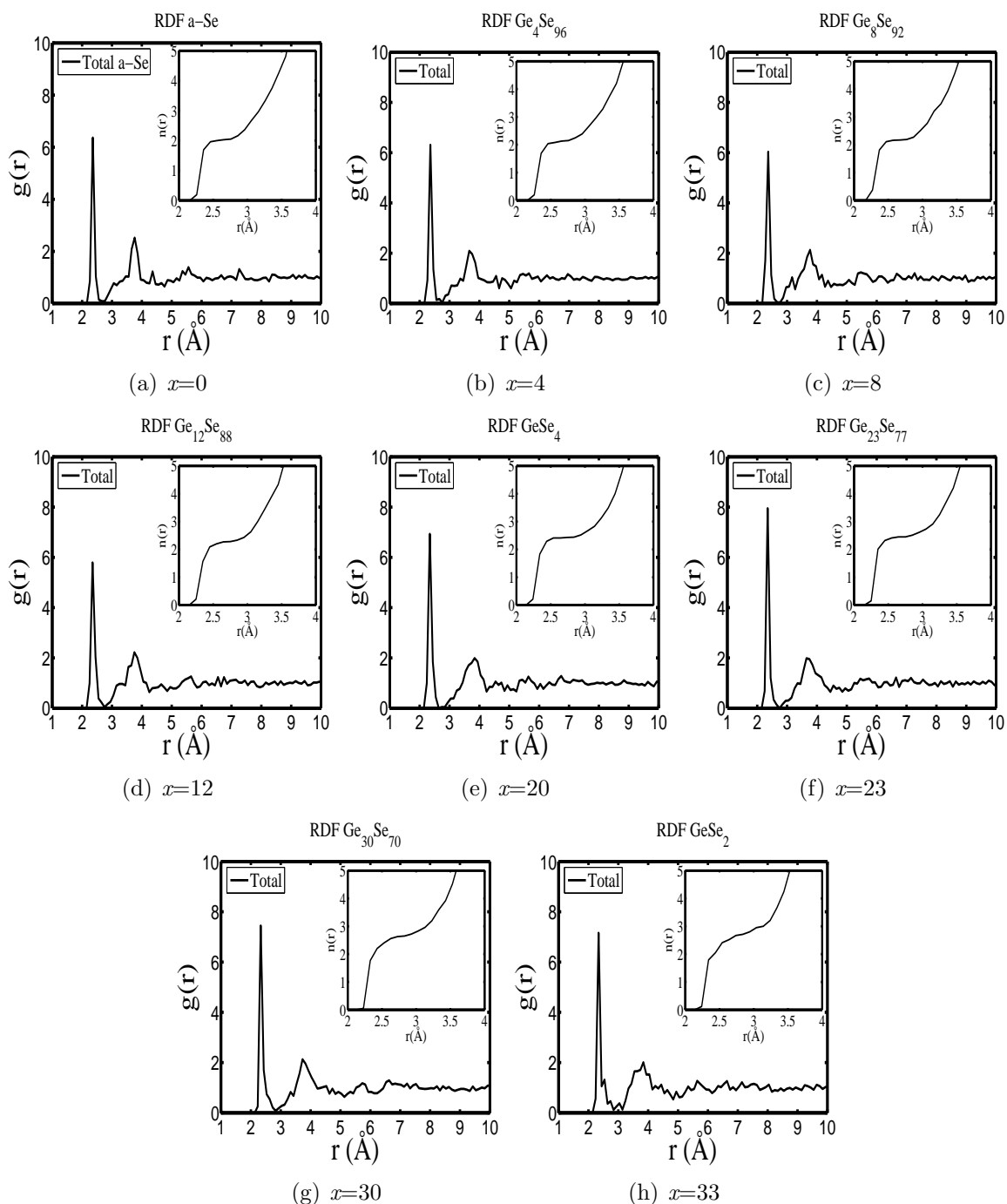


Figura 3.9: Funciones de distribución radial totales para las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$. En el recuadro se muestra la variación de la coordinación como función de la distancia desde un átomo dado.

Aleación	r_e (Å)	$\langle N \rangle$	$\langle N \rangle_{exp}$
Se	2.76	2.05	2.00, 2.03*
Ge ₄ Se ₉₆	2.56	2.08	2.08
Ge ₈ Se ₉₂	2.77	2.19	2.16
Ge ₁₂ Se ₈₈	2.75	2.28	2.24
GeSe ₄	2.64	2.41	2.40, 2.44*
Ge ₂₃ Se ₇₇	2.75	2.45	2.46
Ge ₃₀ Se ₇₀	2.83	2.65	2.60
GeSe ₂	2.84	2.71	2.67, 2.69*

Cuadro 3.8: Valor máximo de enlace (r_e), número de coordinación obtenido $\langle N \rangle$ y experimentales $\langle N \rangle_{exp}$, [68] y con (*) [100], para las aleaciones de germanio selenio amorfas.

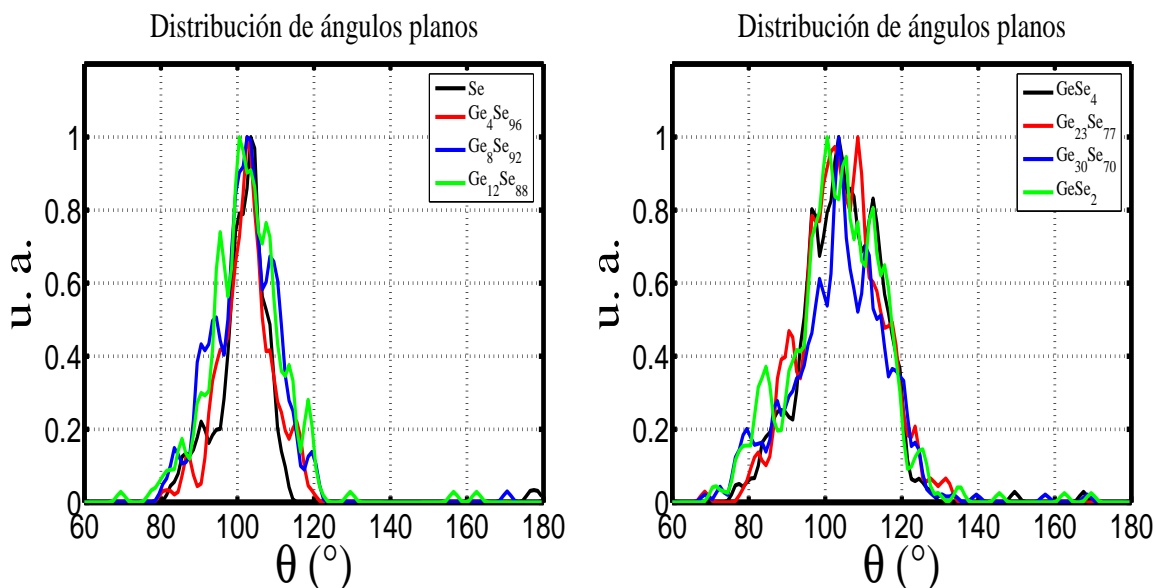
En la figura 3.9 se muestran las RDFs totales para las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$, éstas se obtienen mediante la ecuación 3.3, cada una de ellas contiene un recuadro con el número de coordinación. Las características generales de estas funciones de distribución radial son las siguientes: El primer pico, es decir, la distancia más probable a primeros vecinos, se sitúa alrededor de 2.36 Å, consistente con los resultados presentados por Zhou *et al.* [86], los cuales son: $x=33$: $r_1=2.365 \pm 0.005$ Å, $x=25$: 2.366 ± 0.005 Å, $x=20$: $r_1=2.368 \pm 0.005$ Å y $x=0$: $r_1=2.350 \pm 0.005$ Å. Fouss *et al.* [94] reportan 2.37 Å para GeSe_2 ($x=33$). Alrededor de 3 Å en la RDF se presenta una joroba pequeña, la cual para el selenio puro se consideró como evidencia de la existencia de una distancia particular de la fase α -cúbica. Conforme la concentración de germanio aumenta seguimos viendo esta joroba pequeña pero pasa de ser la distancia antes mencionada a la distancia asociada entre dos átomos de germanio, ver cuadro 3.10. Según datos de la tabla 4 de la referencia [99], la distancia entre dos germanios de dos tetraedros unidos por la arista es 3.049 Å. En la figura 3.9(h) es evidente este pequeño pico, el cual efectivamente corresponde a la distancia entre germanios tetraédricos que están conectados por la arista. El segundo pico de las RDFs es una composición de las distancias a segundos vecinos Se-Se y las distancias entre germanios tetraédricos unidos por la esquina.

En el cuadro 3.8 se muestra la distancia del primer mínimo para las RDFs (r_e), el número de coordinación promedio y su comparación con los experimentos [68, 100]. El primer dato se utiliza para definir la distancia máxima de enlace para el cálculo de la distribución de ángulos plano y diedrales, así como para la búsqueda de unidades

tetraédricas tipo esquina o arista y estructuras tipo etano. En el cuadro antes mencionado se puede ver el buen empate que existe de estas simulaciones con los resultados experimentales presentados por Kamitakahara *et al.* en 1991 [68].

3.3.2. Distribución de ángulos planos y diedrales

Para los cálculos de ángulos planos y diedrales se utilizó el mismo programa realizado en Matlab[®], el cual se presenta en el apéndice B. La distancia máxima de enlace está dada por el mínimo de la RDF y es reportada en el cuadro 3.8.



(a) BAD $x=0, 4, 8, 12$.

(b) BAD $x=20, 22, 30, 33$.

Figura 3.10: Distribución de ángulos planos (BAD) (a) y (b).

En las BADs, figuras 3.10(a) y 3.10(b), podemos apreciar un ensanchamiento conforme la concentración de Ge aumenta. En la concentración $x=0$ sólo se encuentran cadenas desordenadas, un anillo de cuatro y otro de siete miembros, como ya se dijo; a partir de esta estructura desordenada obtenemos la BAD que se puede ver como una distribución gaussiana centrada en 104° con una dispersión normal estándar (σ) aproximada de 10° . Lo anterior quiere decir que la mayoría de los ángulos planos para esta concentración se encuentran, aproximadamente, en el intervalo de 80° a 120° . Ahora bien mientras el número de átomos de Ge aumenta, las BADs se pueden representar por distribuciones gaussianas centradas alrededor de 103° y la σ aumentando de 10 hasta 15° para $x=33$,

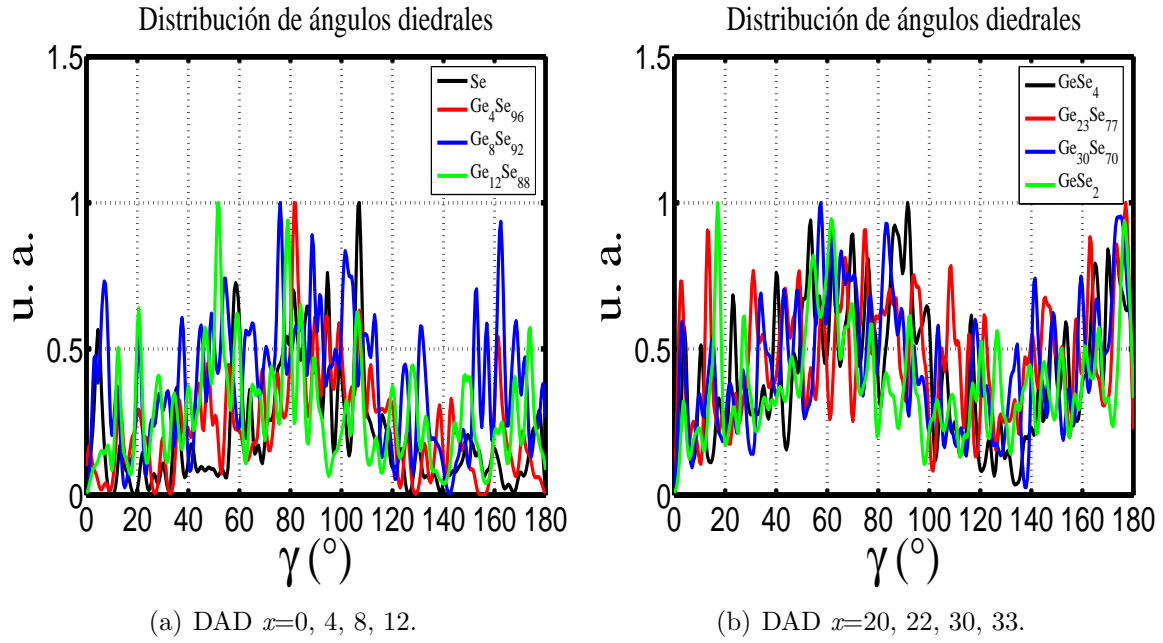


Figura 3.11: Distribución de ángulos diedrales (DAD) (a) y (b).

además de que aparecen ángulos en el intervalo de 140 a 170°. Grzechnik *et al.* [102] presentan la estructura cristalina para el GeSe_2 ($x=33$), a partir de ella extraemos tetraedros para medir sus ángulos planos (figuras 3.12(a) y 3.12(b)), vale la pena hacer notar que todos los tetraedros del cristal están unidos por la esquina. Los ángulos resultantes son: 106.33 y 115.95° para Se-Ge-Se y 102.69 y 103.23° para Ge-Se-Ge, en contraste con los reportados por Dittmar y Schäfer [101], los cuales varían en el intervalo de 80.2 a 100.1° para el ángulo formado por Ge-Se-Ge y en el intervalo 94.5 y 116.0° para el formado por Se-Ge-Se. Podemos concluir que las distribuciones mostradas para las simulaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ contienen tanto a los ángulos reportados para los tetraedros como para los ángulos formados por la unión de éstos (Ge-Se-Ge).

Las DADs, figuras 3.11(a) y 3.11(b), muestran la evolución con respecto al aumento de la concentración del Ge. En estas distribuciones podemos apreciar un corrimiento de la distribución. Para $x=0$ se pueden aproximar dos distribuciones gaussianas: la primera centrada aproximadamente en 90° y la segunda alrededor de 150° con una amplitud menor a la anterior. Así mientras avanzamos en las concentraciones, $x=4, 8$ y 12, la gaussiana aproximada de la izquierda se recorre hacia el valor de 60° y la distribución de la derecha se recorre hacia 170° y su amplitud aumenta. En la siguiente serie de concentraciones, $x=20, 22, 30$ y 33, también se pueden aproximar dos distribuciones gaussianas: quedando la primera centrada en 60° y la segunda en 180°, las dos con la

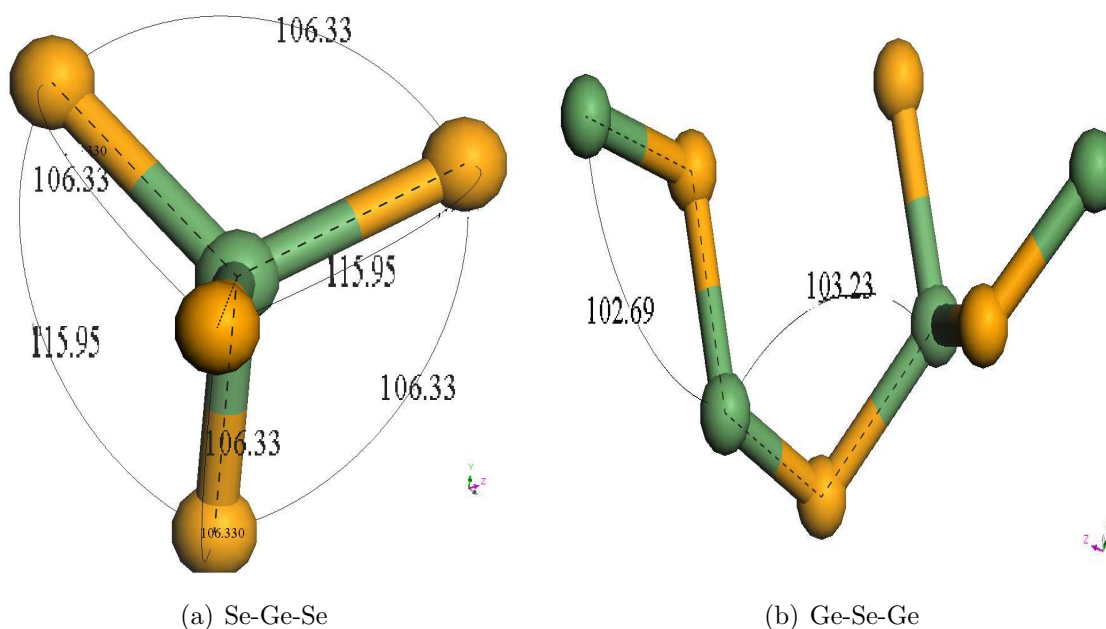


Figura 3.12: Tetraedro extraído del cristal GeSe_2 [102]. (a) Los ángulos planos son: 106.33° y 115.95° para Se-Ge-Se y (b) 102.69° y 103.23° para Ge-Se-Ge.

misma amplitud para la concentración $x=33$. Hasta ahora no existe en la literatura DAD para estas concentraciones de germanio-selenio.

3.4. Propiedades vibracionales

En esta sección se expondrán las propiedades vibracionales para las aleaciones $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ y se comparará con densidades de estados vibracionales (vDOS) experimentales. Las vDOS se determinaron para cada estructura optimizada de la misma manera que en el capítulo anterior, es decir, obteniendo los eigenvalores de la matriz hessiana, ver sección 2.5

Antes de pasar a las vDOS se presentará la distribución de defectos, así como la distribución de conglomerados locales que se encuentran en las aleaciones de germanio selenio. La información anterior es importante debido a su influencia tanto en las propiedades dinámicas como en las electrónicas.

En el cuadro 3.9 se muestra la distribución de la coordinación para todas las aleaciones de germanio selenio, si bien la coordinación debida al área bajo la curva de la RDF ya había sido dada (ver cuadro 3.8), esta nueva información tiene como objetivo

Aleación	Elemento	Coordinación (%)					Promedio
		1	2	3	4	5	
Se	Se	6.67	83.33	9.34	0.66	0.00	2.05
Ge ₄ Se ₉₆	Se	11.81	81.25	6.94	0.00	0.00	1.95
	Ge	0.00	0.00	16.66	83.34	0.00	3.83
Ge ₈ Se ₉₂	Se	12.32	73.91	13.77	0.00	0.00	2.01
	Ge	0.00	0.00	16.67	83.33	0.00	3.83
Ge ₁₂ Se ₈₈	Se	8.33	75.76	15.91	0.00	0.00	2.07
	Ge	0.00	0.00	33.33	66.67	0.00	3.67
GeSe ₄	Se	10.00	77.50	12.50	0.00	0.00	2.02
	Ge	0.00	0.00	10.00	90.00	0.00	3.90
Ge ₂₃ Se ₇₇	Se	6.89	81.89	11.22	0.00	0.00	2.04
	Ge	0.00	0.00	14.71	85.29	0.00	3.85
Ge ₃₀ Se ₇₀	Se	1.90	83.81	13.34	0.95	0.00	2.13
	Ge	0.00	0.00	24.44	73.33	2.23	3.77
GeSe ₂	Se	5.00	73.00	21.00	1.00	0.00	2.18
	Ge	2.00	0.00	30.00	68.00	0.00	3.64

Cuadro 3.9: Distribución de coordinación y promedio para las aleaciones de germanio selenio.

observar la cantidad y tipo de enlaces defectuosos que se presentan para cada elemento (Se, Ge). El criterio que se tomó para determinar si cada átomo estaba enlazado, fue el de considerar la distancia máxima de enlace (r_e), la cual está reportada para cada aleación en el cuadro 3.8. De los resultados obtenidos podemos observar que la coordinación dos para el selenio es siempre mayor al 73 %, en comparación con el 80 % de las muestras de selenio amorfo puro. Este cambio en los enlaces se puede asociar al incremento de enlaces de coordinación tres. Por lo que respecta a los enlaces univalentes, éstos se ven disminuidos, con la excepción de $x=4$, en otras palabras, se puede apreciar que el porcentaje de univalentes es menor que la de los trivalentes.

Para el cálculo de los conglomerados locales se desarrolló un programa en Matlab[®] (ver apéndice B), éste tiene el objetivo de cuantificar los tetraedros, las estructuras tipo etano y cómo están unidas. El algoritmo es el siguiente: a partir de las superceldas amorfas optimizadas se buscan los germanios tetracoordenados³, identificamos cuáles son sus cuatro vecinos próximos y se etiquetan, una vez que se tiene la lista de los vecinos para cada germanio comparamos si algunos de éstos están compartidos con otros germanios tetravalentes, así tenemos tres posibilidades: dos germanios comparten un átomo de selenio, entonces se les denomina tetraedros unidos por la esquina (corner-shar-

³Como se puede apreciar en el cuadro 3.9, no todos los germanios son tetracoordenados.

Aleación	Tetraedros			Estructuras tipo etano
	Aislados	Arista	Esquina	
Ge ₄ Se ₉₆	6 (100.00 %)	0	0	0
Ge ₈ Se ₉₂	8 (80.00 %)	0	2 (20.00 %)	0
Ge ₁₂ Se ₈₈	5 (41.67 %)	0	7 (58.33 %)	0
GeSe ₄	0	6 (22.22 %)	19 (70.37 %)	1 (7.41 %)
Ge ₂₃ Se ₇₇	0	2 (6.89 %)	25 (86.22 %)	1 (6.89 %)
Ge ₃₀ Se ₇₀	0	11 (33.33 %)	22 (66.67 %)	0
GeSe ₂	0	2 (5.88 %)	32 (94.11 %)	0

Cuadro 3.10: Distribución de tetraedros en las aleaciones de Ge_xSe_{100-x}.

ing); dos germanios comparten dos átomos de selenio, entonces se les denomina tetraedros unidos por la arista (edge-sharing) y por último si dos germanios están unidos como vecinos próximos y además cada germanio tiene otros tres átomos distintos de selenio conectados, entonces se les denomina unidades estructurales tipo etano (ethanelike-structures). Los resultados de este programa se presentan en el cuadro 3.10.

3.4.1. Densidad de estados vibracionales

El número de coordinación promedio para los sistemas amorfos de Ge_xSe_{100-x} se incrementa desde 2 hasta 2.67 conforme x aumenta desde 0 a 0.33 (GeSe₂), y la longitud promedio de las cadenas de Se de una *estructura idealizada* decrece desde un número infinito de átomos hasta un sólo átomo [103]. Estas estructuras idealizadas asumen que cada átomo de germanio es tetracoordenado con cuatro átomos de selenio. Estudios de difracción Raman [104, 105, 106] muestran que hay dos modos en la región 24-28 meV para los vidrios de Ge_xSe_{100-x}, uno en la posición de 24.9 meV (denominado modo A₁) y otro en 27.0 meV (llamado el compañero del modo A₁, A₁^c). El primero se asigna al modo de estiramiento simétrico para los tetraedros unidos por la esquina, mientras que el segundo está asociado con los tetraedros unidos por la arista [104]. Jackson *et al.* [107] reportan que alrededor de 1/3 de los tetraedros están unidos por la arista, este dato está en acuerdo con estudios de difracción de neutrones, los cuales reportan una fracción del 0.4 de los tetraedros unidos por la arista [99] y más exacto es 0.34 ± 0.05 [108].

a-Se	GeSe ₄	GeSe ₂	Asignación
5.6	6.0 12.0	7.3 9.3	Torsión, cadena Se-Se
15.6	14.8 18.6	15.1	Oscilación, cadena Se-Se
23.2	22.9		No hay asignación
	24.9	24.9	Corner-sharing
		27.0	Edge-sharing
30.2	30.2		Modo cadena Se
32.2	33.0	32.6	Estiramiento, cadena Se-Se
	36.2	36.6	Modo, tetraedro

Cuadro 3.11: Posiciones (meV) y asignaciones para las diferentes características de las vDOS de tres sistemas amorfos Ge_xSe_{100-x}, $x=0, 20$ y 33 , [109].

En el cuadro 3.11 se muestran las diferentes asignaciones para las vDOS que reportan Sinclair *et al.* [109]. Estos autores sostienen la tesis de que la estructura amorfa del selenio está constituida sólo por cadenas infinitas de selenio, mientras que en el capítulo anterior y en algunas referencias ahí contenidas se expone que además de estas cadenas la estructura desordenada también contiene una pequeña proporción de anillos de selenio, ver cuadro 2.12. Entonces es posible que en la vDOS del selenio amorfo existan también modos de vibración asociados a la torsión, oscilación, estiramiento y dilatación de estos anillos.

En la figura 3.14 se muestran las vDOS obtenidas para las diferentes aleaciones de Ge_xSe_{100-x}, así como la comparación con su contraparte experimental, en caso de haberla en la literatura [68, 109, 110]. En esta figura, al igual que en las pRDFs y RDFs, se puede apreciar la evolución en las vDOS conforme la concentración de Ge aumenta, además agregamos dos comparaciones adicionales para la concentración $x=33$, figura 3.14(i). En el capítulo anterior se describieron las regiones de la vDOS para el selenio amorfo, siendo estas la de flexibilidad y estiramiento. Con la ayuda del cuadro 3.10 trataremos de dar una explicación para la evolución de las vDOS. En esta parte del estudio se utilizó la visualización computacional dinámica del modelo para observar los picos principales. Con esta última herramienta, para la concentración Se puro, $x=0$, se pueden asignar los modos de vibración alrededor de 24 meV a las vibraciones ocurridas en los átomos de selenio sobrecoordinados (9.34 %), ver cuadro 3.9.

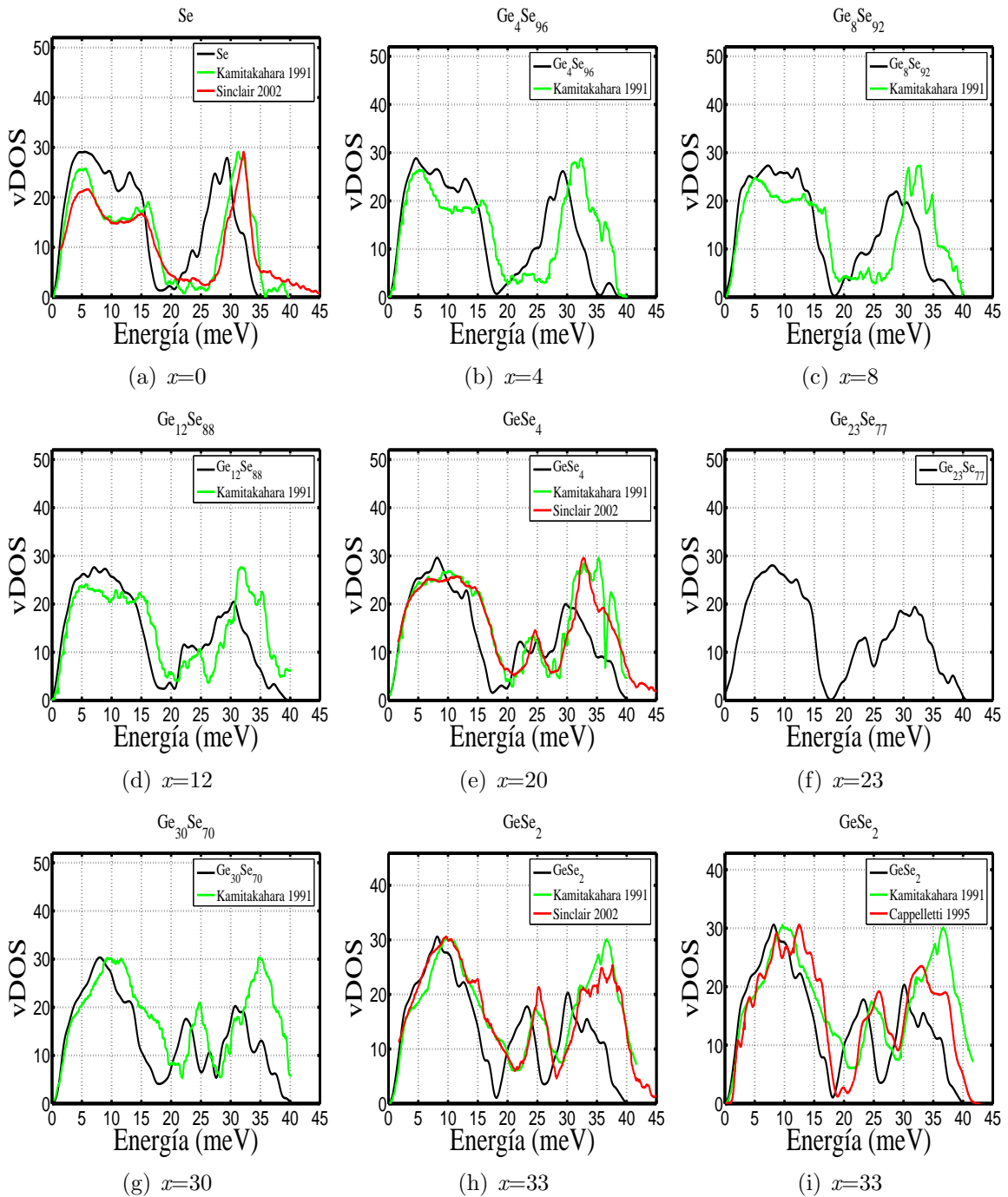


Figura 3.13: Densidades de estados vibracionales obtenidas para las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ y su comparación con el experimento [68, 109, 110], ver texto.

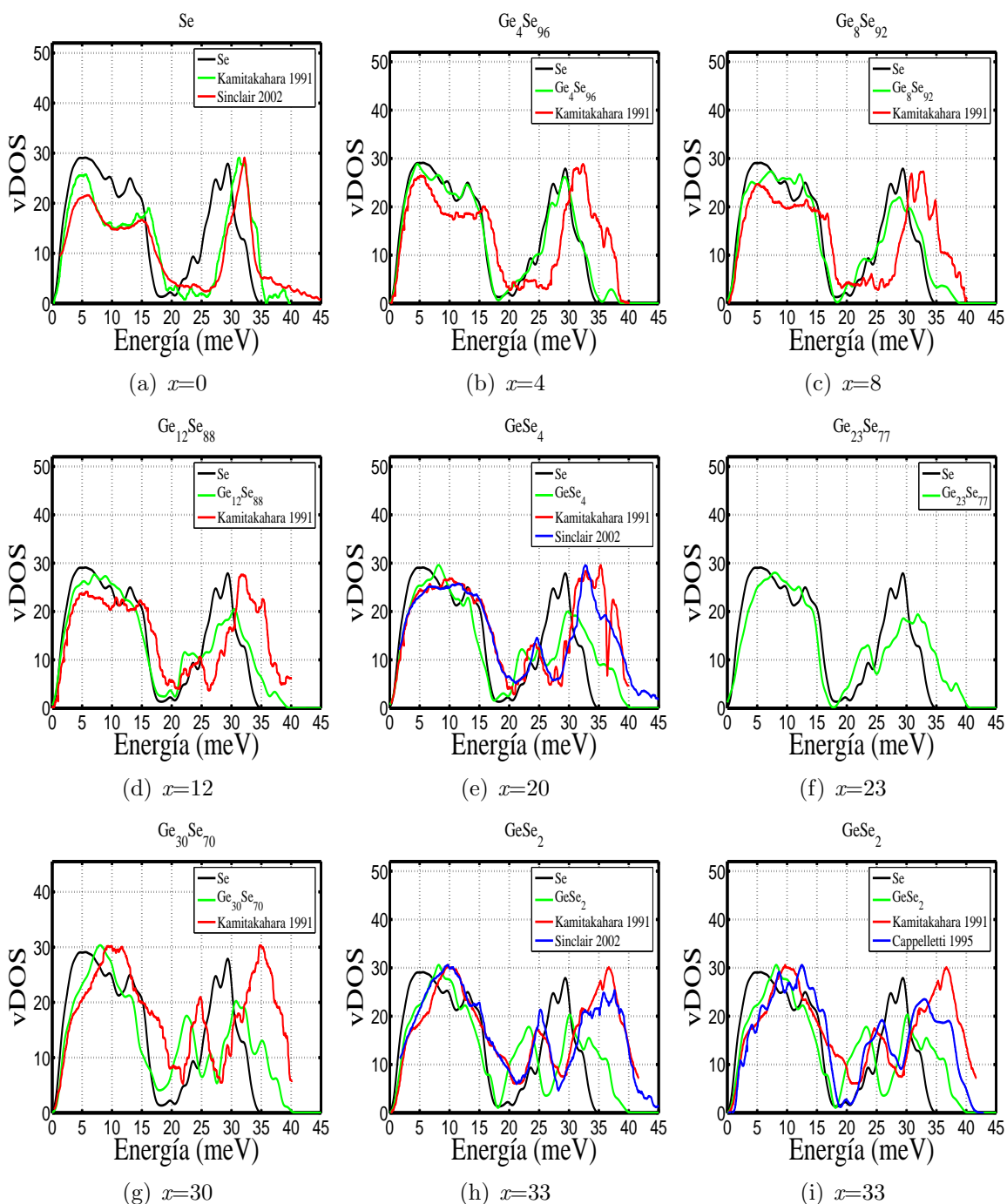


Figura 3.14: Evolución de las densidades de estados vibracionales con respecto al selenio para las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ y los experimentos [68, 109, 110], ver texto.

A continuación se describe la influencia de los átomos de germanio en las aleaciones amorfas, cuando se toma como punto de partida la vDOS del a-Se.

$x=4$ Para la concentración más baja, $x=4$, la vDOS se ve modificada principalmente en los intervalos de 21-26 meV y 35-40 meV, figura 3.14(b). Para el primer intervalo, los modos de vibración corresponden a los átomos de selenio sobrecoordinados así como también al *movimiento de respiración* para los tetraedros (A_1 , 25 meV), el cual Sugai menciona [105]. Cabe mencionar que ningún tetraedro está unido.

$x=8$ Cuando se aumenta la concentración de germanio a $x=8$, tenemos el 20 % de tetraedros unidos por la esquina, figura 3.14(c). En la descripción de la vDOS, existe un incremento para los modos de vibración en los intervalos 21-26 meV y 35-40 meV. El movimiento para el primer intervalo se describe como: el átomo de germanio permanece en su posición de equilibrio, mientras que los cuatro átomos de selenio oscilan alrededor de sus posiciones (*movimiento de respiración*). Para el segundo intervalo el movimiento es el siguiente: para cada tetraedro los cuatro átomos de selenio permanecen en sus posiciones, mientras que el átomo de germanio oscila alrededor de su posición de equilibrio.

$x=12$ En la concentración $x=12$ el número de tetraedros unidos por la esquina aumentó al 58.33 %, con lo cual permite un mejor análisis visual para el movimiento de los tetraedros, donde se puede concluir que alrededor de 23 meV se encuentran los modos característicos para el movimiento de los selenios que conectan a éstos, figura 3.14(d). Los tetraedros conectados por la arista aparecen para la concentración $x=20$.

$x=20$ Ahora bien, para la concentración GeSe_4 , $x=20$, todo los tetraedros están conectados de alguna forma (corner-, edge-sharing o ethanelike structures). En esta aleación existe sólo una estructura tipo etano (dos átomos de germanio, figura 3.6), alrededor del 20 % de tetraedros unidos por la arista y el resto son tetraedros unidos por la esquina. El análisis visual del espectro de vibraciones para este sistema nos lleva a las siguientes conclusiones: el pico de flexibilidad se agudiza alrededor de 8.3 meV, el cual corresponde a la torsión de los tetraedros; en el intervalo 20-22.5 meV se observa la respiración de los tetraedros, además del movimiento de los átomos de selenio que actúan como puentes entre dos tetraedros; en el siguiente intervalo 22.5-26 meV se observa el movimiento asociado a los corner-sharing y para frecuencias mayores el de edge-sharing; resulta interesante mencionar el modo 26.78 meV en el cual se aprecia un movimiento oscilatorio para los dos átomos de germanio de la estructura tipo etano. Por último, en el

intervalo de 35-40 meV, se observa el movimiento de vibración de átomos de germanio dentro de los tetraedros, figura 3.14(e).

$x=23$ Cuando se aumenta 3% la concentración de germanio, la estructura amorfa presenta un aumento en los tetraedros tipo corner-sharing y un decremento en las tipo edge-sharing, además de mantener una sola estructura tipo etano. La vDOS para la concentración $\text{Ge}_{23}\text{Se}_{77}$ (figura 3.14(f)) se describe con los siguientes movimientos iónicos: alrededor de los 8 meV se observa la torsión de la cadenas de selenio así como de los tetraedros de germanio; la vecindad alrededor de 12 meV está caracterizada por un movimiento de *amortiguamiento*; una vez más el movimiento de respiración de los tetraedros se sitúa en el intervalo de 20-25 meV; para el intervalo más energético, 35-40 meV, se tiene al germanio oscilando alrededor de su posición de equilibrio para cada tetraedro.

$x=30$ En la última parte de las concentraciones de germanio-selenio, $x=30$ y $x=33$, el espectro de vibración muestra una clara influencia de las unidades estructurales tetraédricas, figuras 3.14(g), 3.14(h). En ninguna de estas concentraciones existen unidades estructurales tipo etano. El porcentaje de tetraedros unidos por el borde se ve drásticamente disminuido al pasar de la concentración $x=30$ a $x=33$: de 33.33% a 5.88%. Así pues la vDOS para la aleación $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70}$ se describe a continuación: en el pico de flexibilidad se puede apreciar un pico alrededor de los 8 meV, el cual es debido a la torsión de los tetraedros; alrededor del punto 12.5 meV se tiene un movimiento de amortiguamiento para los tetraedros; en el intervalo de 20-25 meV se encuentran los átomos de selenio que funcionan como conexiones en los tetraedros corner-sharing; en el intervalo 25-28 meV se caracteriza por el movimiento de los dos átomos de selenio, los cuales son las aristas de los tetraedros edge-sharing; en 32 meV se manifiesta la dilatación de los bloques estructurales; para la posición 35 meV, los tetraedros realizan un movimiento estilo *tijera*; en la última parte del espectro se alojan los movimientos de átomos de germanio para cada tetraedro.

$x=33$ La descripción anterior también se aplica para la densidad de estados en la concentración $x=33$, la única diferencia es que en el intervalo 25-28 meV no existe un pico prominente como en la densidad anterior, esto se debe a la escasa presencia de tetraedros unidos por la arista. Otro punto importante es mencionar que los picos del espectro se agudizan, producto de un mayor número de unidades tetraédricas.

En general, nuestro método describe bien a las estructuras amorfas de las aleaciones de germanio selenio. Se ha dado una descripción de cómo evoluciona la densidad

de estados vibracionales del selenio amorfo puro conforme se le agregan átomos de germanio. Cuando las vDOS se comparan con el experimento, éstas muestran un corrimiento de aproximadamente 2-4 meV hacia el rojo en las altas frecuencias. Lo anterior podría deberse a que el análisis computacional de frecuencias se lleva a cabo en el estado base, mientras que los datos experimentales que se muestran se realizan mediante excitaciones debidas a la difracción de neutrones. Este fenómeno se puede apreciar en la figura 3.14(i), donde se hace la comparación con un espectro de GeSe₂ calculado por métodos *ab initio* [110].

3.5. Propiedades electrónicas

Antes de reportar las propiedades electrónicas de las aleaciones de Ge-Se se mostrará un resumen para los dos elementos puros, donde el número de coordinación es aproximadamente el mismo en los compuestos de Ge_xSe_{100-x}, es decir, 4 para el Ge y 2 para el Se. El germanio puro es uno de los elementos que tiene coordinación tetraédrica y que su descripción molecular es bien conocida [15]. Se construyen cuatro orbitales híbridos *sp*³ apuntando a sus vecinos próximos, figura 3.15. Así, asociamos el mismo número de enlaces en las combinaciones de orbitales de *enlace* y *antienlace*, cuyas energías se definen como:

$$\alpha_{Ge} \pm \beta_{Ge} \quad (3.4)$$

donde α_{Ge} es la energía promedio *sp*³; β_{Ge} es igual a la integral de resonancia entre los orbitales híbridos, los cuales pertenecen al mismo enlace. Los niveles moleculares en la ecuación 3.4 son degenerados y describen de manera burda las bandas de valencia y conducción [111].

La descripción para el Se es un poco más elaborada. Desde el punto de vista de la excitación s-p ($E_p - E_s \simeq 11$ eV), la formación de orbitales híbridos s-p es improbable y los orbitales de enlace tienen principalmente una naturaleza atómica tipo *p* [111]. El modelo molecular se puede explicar de una manera sencilla con las siguientes consideraciones. Si se considera α_{Se} como la energía atómica *p* y Δ_{Se} la energía de excitación *s* - *p*, entonces primero se encuentra una banda pura *s* en la energía $\alpha_{Se} - \Delta_{Se}$. Para los estados *p* se puede proceder de la siguiente manera: primero se considera τ , estado perpendicular al plano que une a un átomo con sus dos vecinos próximos; así se tienen otros dos estados *p* ortogonales en el plano antes mencionado, figura 3.15. Estos orbitales apuntan aproximadamente hacia los vecinos próximos. A partir de estos orbitales de enlace y antienlace se construyen los niveles, a continuación

se muestran de menor a mayor energía:

$$\begin{aligned}
 &\alpha_{Se} - \Delta_{Se} : s \text{ puro,} \\
 &\alpha_{Se} + \beta_{Se} : p \text{ de enlace puro} \\
 &\alpha_{Se} : p \text{ puro} \\
 &\alpha_{Se} - \beta_{Se} : p \text{ de antienlace puro}
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

donde β_{Se} es la integral de resonancia entre dos estados p .

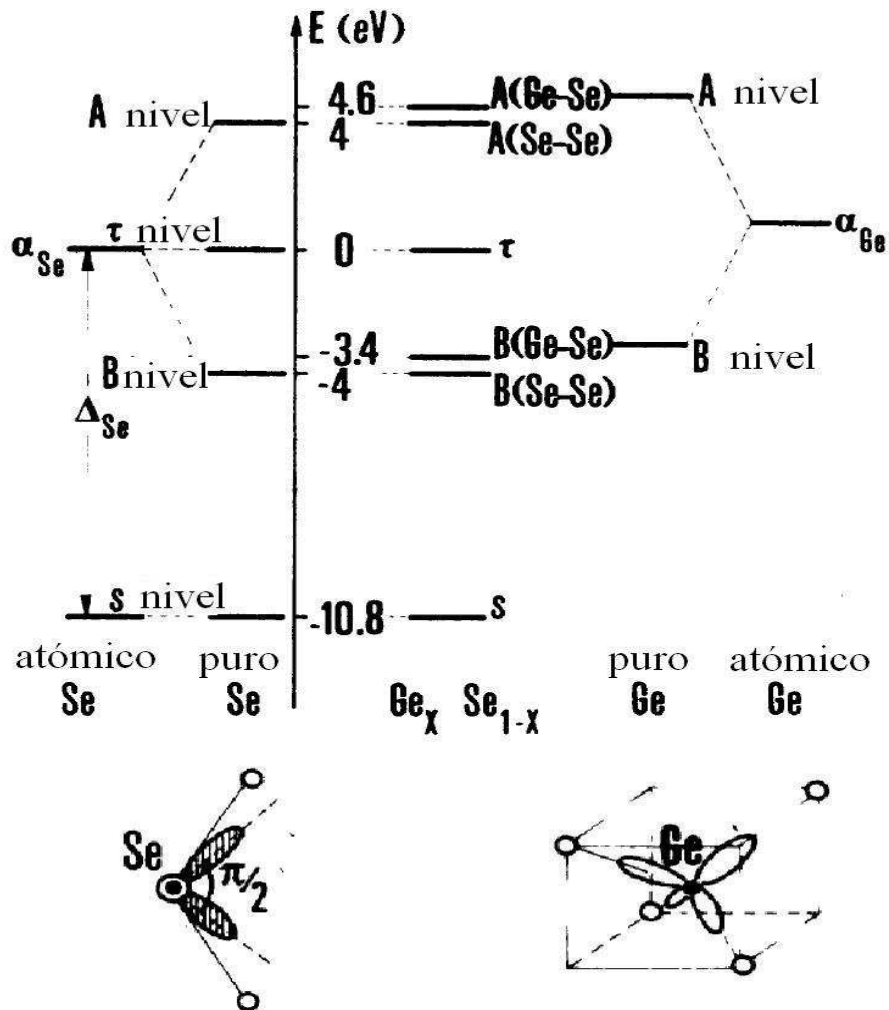


Figura 3.15: Niveles moleculares y orbitales moleculares para Ge_xSe_{100-x} [111]

En el modelo molecular para $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ descrito por Lannoo *et al.* [111], los autores exponen a los orbitales atómicos de manera semejante a aquellos descritos en el párrafo anterior para el Ge y Se puro. Los átomos de germanio adoptan cuatro orbitales sp^3 apuntando hacia los cuatro átomos de selenio vecinos. En el caso del selenio se considera de la siguiente forma: un orbital s , un orbital τ , y dos orbitales equivalentes p que apuntan aproximadamente a los vecinos próximos. Las energías de los orbitales s y τ permanecen sin cambios respecto al selenio puro. Los autores consideran las siguientes situaciones para los estados de enlace y de antienlace:

- Enlace Se-Se: en este caso, los estados de enlace y de antienlace son exactamente los mismos que aquellos del selenio puro.
- Enlace Ge-Se: debido a lo cercano de las energía α_{Se} y α_{Ge} , entonces, Lannoo *et al.* [111] describen los niveles de energía de enlace y de antienlace de la siguiente forma:

$$E_{B,A} = (1/2)\alpha_{Ge} + (1/2)\alpha_{Se} \mp [((1/2)\alpha_{Ge} - (1/2)\alpha_{Se})^2 + \beta^2]^{1/2} \quad (3.6)$$

donde β es la integral de resonancia para el enlace Ge-Se, la cual la toman como el promedio β_{Ge} y β_{Se} .

3.5.1. Densidad de estados electrónicos

En el cuadro 3.12 se muestran los valores para los estados energéticos más altos ocupados y los más bajos desocupados (HOMO y LUMO), así como también la diferencia entre éstos. Si bien la diferencia entre el HOMO y LUMO nos proporciona la brecha energética, ésta no la usaremos para la ingeniería de la brecha, la cual se verá en la sección 3.6.2. Como ya se mencionó en el capítulo anterior, se utiliza la aproximación de Tauc en el cálculo de la brecha óptica para cada aleación; una vez que se tiene todo el espectro de concentración se reporta la ingeniería de la brecha.

En las figuras 3.16 se muestran las densidad de estados electrónicos para las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$. En la figura 3.16(a) se muestra la eDOS para el selenio puro ($x=0$), en esta densidad sólo se muestran las energías debidas a los orbitales $4s$ (de -15 a -8 eV), los orbitales $4p$ de enlace (de -6 a -2.5 eV), el par aislado (de -2.5 a 0) y los orbitales p de antienlace (de 0 a 6 eV). Así mientras la concentración de germanio va en aumento surgen nuevos estados, éstos se manifestaran en los siguientes intervalos: alrededor de -10 a -5 eV debidos a los orbitales $4s$ de los átomos de germanio; alrededor de -5 a 0 eV los orbitales $4p$ de enlace de los átomos de germanio se conjugan con aquellos que corresponden a los orbitales $4p$ de enlace de los átomos de selenio.

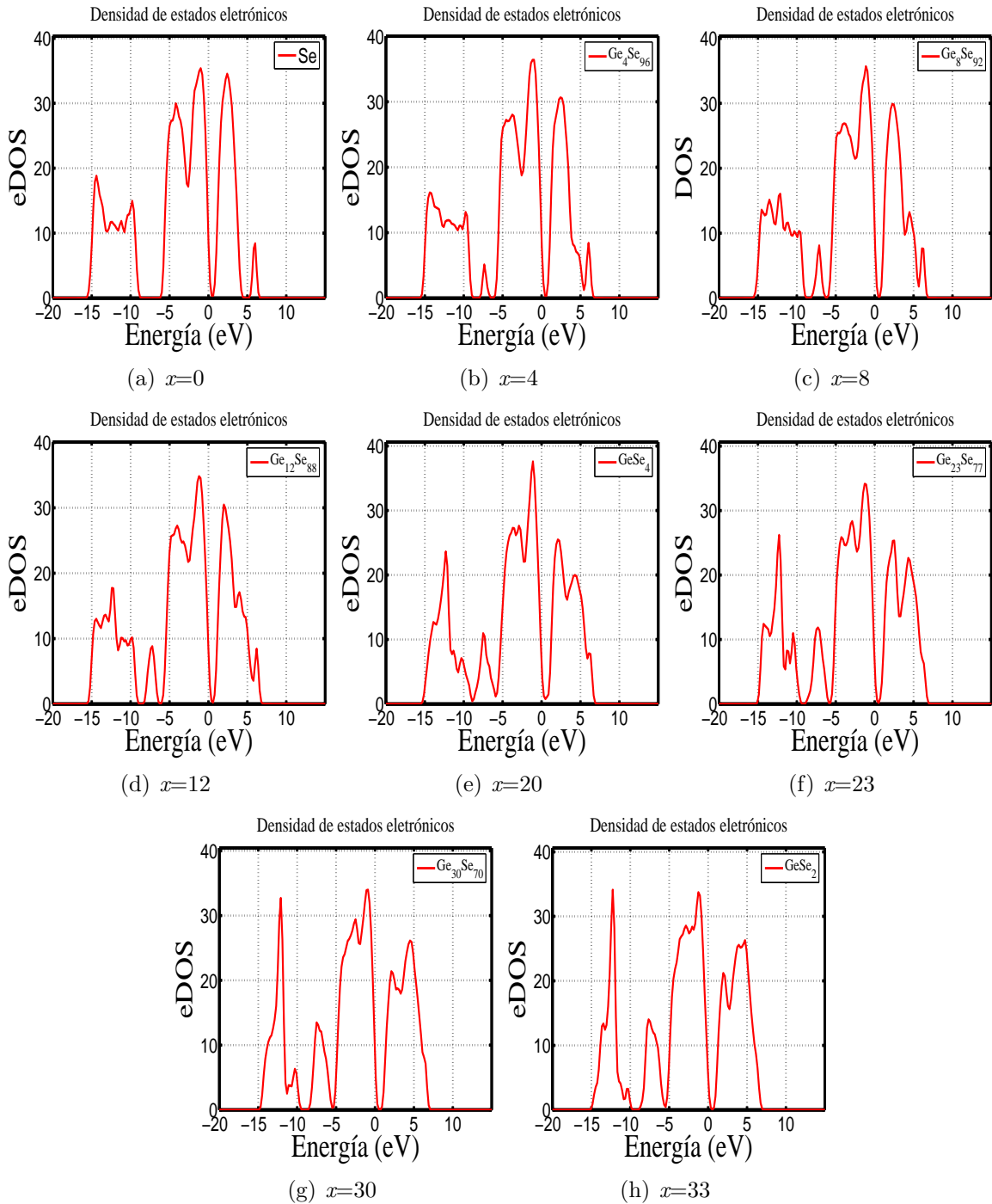


Figura 3.16: Densidades de estados electrónicos para las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$, la energía de Fermi está trasladada ($E_F = 0$).

Aleación	HOMO (eV)	LUMO (eV)	LUMO-HOMO (eV)
Se	-5.647	-4.634	1.013
Ge ₄ Se ₉₆	-5.694	-4.652	1.042
Ge ₈ Se ₉₂	-5.770	-4.711	1.059
Ge ₁₂ Se ₈₈	-5.718	-4.647	1.071
GeSe ₄	-5.844	-5.108	0.736
Ge ₂₃ Se ₇₇	-5.855	-4.855	1.000
Ge ₃₀ Se ₇₀	-6.039	-4.804	1.235
GeSe ₂	-5.899	-4.729	1.170

Cuadro 3.12: Valores para HOMO (E_F), LUMO y la diferencia entre ellos para las aleaciones de germanio-selenio amorfo.

Los resultados obtenidos para el espectro de simulaciones muestra un buen empate tanto con resultados experimentales como con resultados de primeros principios, ver cuadro 3.13. En un estudio de espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta, donde sólo muestran resultados para la concentración GeSe₂ ($x=33$), Hino *et al.* [112] describen el intervalo de -5 a 0 eV, donde éste se caracteriza por tres picos A_1 , A_2 y A_3 . El primer pico lo asocian al par aislado, mientras que el segundo y el tercero se lo atribuyen a los estados de enlace. Los autores explican que la altura del pico A_2 varía en función del ángulo de enlace en la cadena del selenio, a diferencia del pico A_3 , donde ellos exponen que éste no se ve afectado por los cambio estructurales, inclusive para la estructura de selenio amorfo pura. En otro experimento de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, Bergignat *et al.* [113] muestran los resultados para las concentraciones GeSe₂ amorfo y GeSe amorfo, en el cual concluyen que la forma de la eDOS correspondiente a los estados de valencia $4s$ está influenciada por la presencia de enlaces homopolares Ge-Ge y Se-Se. En este mismo trabajo, los autores reportan un estudio de amarre fuerte para el GeSe₂. En la figura 3.17 se muestra la densidad de estados calculada por Bergignat *et al.*, en ella se puede apreciar la contribución de los estados debido tanto a los átomos de germanio como a los de selenio.

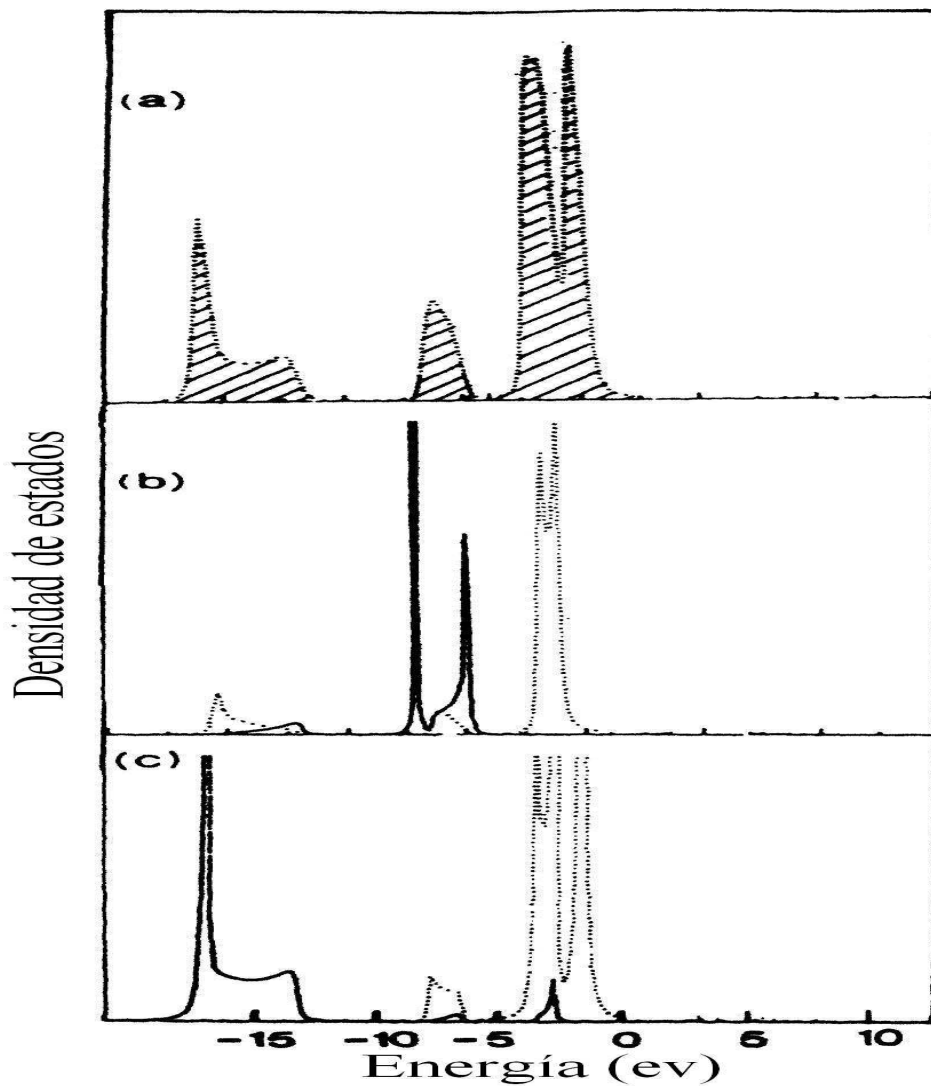


Figura 3.17: Densidad de estados electrónicos para GeSe_2 amorfa calculada por Bergignat *et al.* [113]. (a) Densidad total, (b) densidad de estados parcial 4s Ge (línea sólida) y 4p Ge (línea punteada) y (c) densidad de estados parcial 4s Se (línea sólida) y 4p Se (línea punteada).

Por lo que respecta a resultados de primeros principio, Cobb *et al.* [114] muestran la densidad de estados electrónicos para la aleación amorfa de GeSe_2 ($x=33$). Los picos A_1 y A_2 se muestran en la figura 3.18 y sus valores son: -1.4 y -2.7 eV. Los autores asocian el pico A_3 a la joroba de la banda de valencia y no al pico pequeño que está justo

(eV)	A_1	A_2	A_3	B
GeSe ₂	-1.25	-2.85	-4.65	-7.65
Ref. [112]	-1.38	-3.00	-4.60	-7.80
Ref. [114]	-1.4	-2.7	-4.6	-7.0

Cuadro 3.13: Posiciones para los picos A_1 , A_2 , A_3 y B para las densidades de estados electrónicos de nuestro modelo comparado con resultados experimentales [112] y de primeros principios [114] para GeSe₂.

a la izquierda de A_2 . El valor para A_3 es -4.6 eV. Los picos para los orbitales s se sitúan en las vecindades alrededor de -7.0 y -12.3 eV. En el cuadro 3.13 se resumen los valores para los picos A_1 , A_2 , A_3 y B , tanto para nuestros resultados, como para las referencias [112, 114]. En el cuadro 3.13 se puede observar el buen empate de los picos característicos en la eDOS para la concentración amorfa GeSe₂ y en la figura 3.18 se muestra la comparación con la simulación $x=33$.

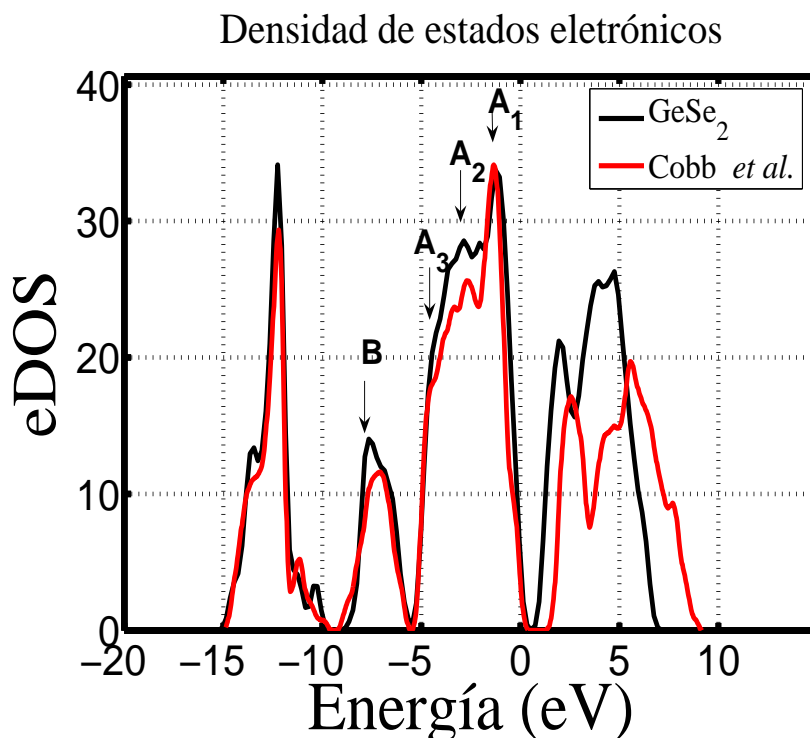


Figura 3.18: Comparación de la densidad de estado electrónicos con Cobb *et al.* [114].

3.6. Propiedades ópticas

Las investigaciones de las propiedades ópticas de los calcogenuros amorfos son de gran interés y éstas ofrecen información sobre su estructura electrónica, transiciones ópticas y mecanismos de relajación [115]. Las principales propiedades ópticas de los compuestos de germanio-selenio amorfos son: su transparencia en el infrarojo, su alto índice de refracción y sus propiedades fotosensibles. Debido a las propiedades antes mencionadas, sus aplicaciones tecnológicas y ópticas han ido en aumento durante estos últimos años; ver [115] y referencias ahí contenidas.

3.6.1. Aproximación de Tauc

En la figura 3.19 se muestran los resultados para la aproximación de Tauc (la cual se describe en el capítulo 1) para las aleaciones de germanio-selenio. A diferencia del selenio amorfo puro, donde n es igual a 1 para $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim (h\nu - E_0)$, para las diferentes aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ se tomará n igual a 2 (ver ecuación 1.18) como lo sugiere Davis y Mott [116].

3.6.2. Ingeniería de la brecha

Se define la ingeniería de la brecha (*band gap engineering*) como el proceso de control o la alteración de la brecha óptica de un material mediante el control de la composición de ciertos compuestos semiconductores. Así pues, variando $x=0, 4, 8, 12, 20, 23, 30$ y 33 en las aleaciones $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ se reporta la ingeniería de la brecha, ver figura 3.20

En 1979 Street y Biegelsen [91] publicaron un estudio de la ingeniería de la brecha para las aleaciones amorfas germanio-selenio en las siguientes concentraciones: $x=20, 25, 30, 33, 37, 40$ y 43 . Los resultados se muestran en la figura 3.20. Kandil *et al.* [117] presentan resultados para la brecha óptica para GeSe_2 amorfo. Las muestras experimentales que ellos analizan son dos; la primera depositada a una tasa de 130 \AA/s y la segunda a 300 \AA/s , para las cuales sus brechas ópticas son 1.99 y 1.98 eV respectivamente. A continuación estas mismas muestras son sometidas a un tratamiento térmico de templado y nuevamente calculan la brecha óptica. Para las muestras templadas de 130 \AA/s y 300 \AA/s los valores para las brechas ópticas son 2.22 y 2.22 eV respectivamente.

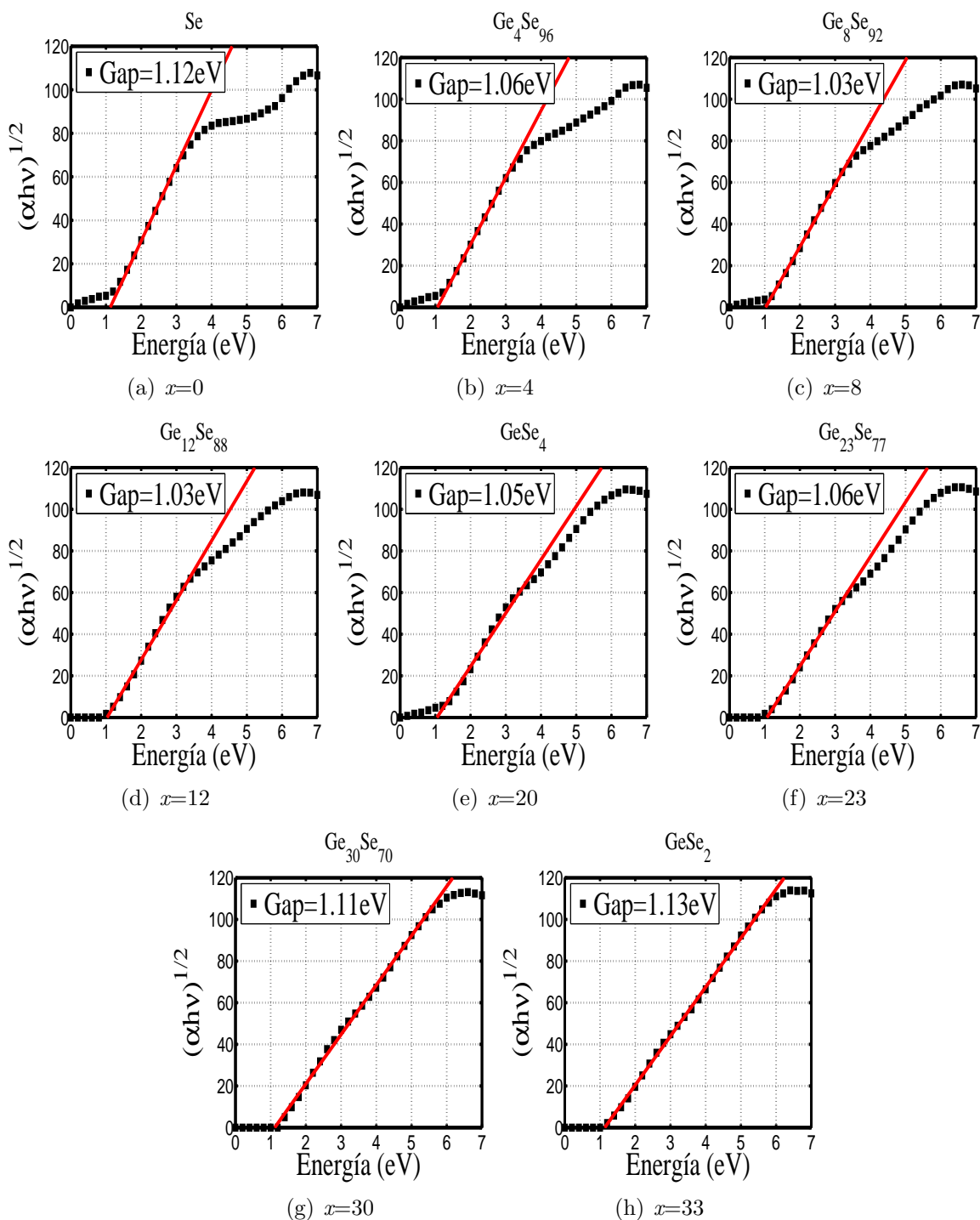


Figura 3.19: Cálculo de la brecha óptica para las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$, utilizando $n = 2$ en la ecuación 1.18

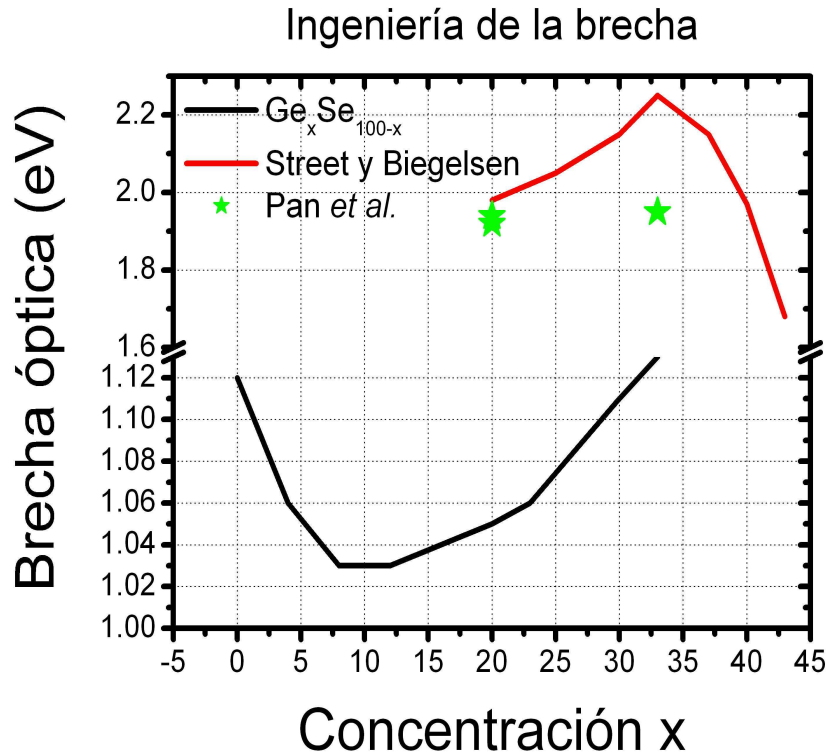


Figura 3.20: Ingeniería de la brecha para las aleaciones de Ge-Se.

Continuando con los trabajos experimentales, Pan *et al.* [118] depositan películas delgadas amorfas de GeSe₄ y GeSe₂ para después observar los efectos del templado en la brecha óptica. Los resultados que reportan son: para el GeSe₄ depositado y templado 1.92 y 1.94 eV, mientras que para el GeSe₂ depositado y templado 1.95 y 2.14 eV, respectivamente. Los resultados obtenidos para las simulaciones de germanio-selenio están en mejor acuerdo con estos últimos dos trabajos experimentales.

En la figura 3.20 se puede apreciar que el ajuste de nuestros datos para la brecha óptica y los datos experimentales se encuentran desplazados por casi un eV. Lo anterior lo atribuimos principalmente a que la herramienta que utilizamos subestima la brecha hasta por un 50%, porque estos cálculos se llevan a cabo en el estado base, siendo que las propiedades ópticas involucran estados excitados. Muchos autores que reportan este tipo de información utilizan el operador tijera (*scissors operator*) para ajustar esta diferencia, en este trabajo doctoral no se aplica tal operador. En conclusión esta parte de resultados tiene la motivación de observar el comportamiento de la ingeniería de la brecha para algunas aleaciones de Ge-Se.

En resumen, a lo largo de este capítulo se presentó una variante en el método para la

amorfización de las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$. Mediante un proceso térmico-computacional y una optimización de la geometría de las estructuras periódicas, se calcularon las propiedades topológicas, dinámicas, electrónicas y ópticas para de estas aleaciones, desde $x=0$ hasta $x=33$. La presentación de estos resultados y su buena comparación tanto con los datos experimentales como con otros cálculos de primeros principios, nos motivó a aplicar este método a otros compuestos de los calcogenuros. Así en el siguiente capítulo se presentan los resultados para las aleaciones de indio-selenio para diferentes concentraciones y diferente número de átomos.

Capítulo 4

Indio Selenio amorfo

En esta parte de la tesis se ejecuta nuestro *método de amorfización*, el cual se utilizó para el selenio amorfo y las aleaciones de germanio-selenio amorfas. Los resultados obtenidos para la comprobación del método muestran un buen empate con su contraparte experimental. Con esta motivación aplicamos este proceso de amorfización para la aleaciones de indio-selenio. Cabe señalar que el objetivo de este capítulo es dar una propuesta para el comportamiento de la ingeniería de la brecha para un espectro amplio de las aleaciones de indio-selenio. En la primera parte de este capítulo se exponen algunas propiedades topológicas para las concentraciones $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$, y $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$, así como su comparación con el experimento. Se reportan sus valores para la brecha óptica. En la segunda parte sólo se reporta los valores de la brecha óptica para las concentraciones $x=0, 5, 10, 15$ y 20 de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ con 100 átomos. Por último, se realizó el estudio de la ingeniería de la brecha para las siguientes concentraciones: $x=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20$ de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ con 216 átomos.

4.1. Aleaciones $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$

Los compuesto de indio-selenio han atraído la atención debido a sus aplicaciones potenciales [119]. In_2Se_3 e InSe tienen una estructura de capas y pueden existir en diferentes fases. La característica más importante de estos compuestos es que ellos forman enlaces covalentes fuertes dentro de las capas e interacciones tipo Van der Waals entre la capas. En la forma de películas delgadas, tanto cristalina como amorfa, las aleaciones de indio-selenio tienen propiedades eléctricas y ópticas apropiadas para su aplicación en celdas solares [120, 121] y como elementos de interruptor (*switching*

elements) para aplicaciones de memoria [122, 123]. La estructura de capas de la películas de In-Se hacen de éste un material atractivo para la intercalación y una aplicación potencial en la baterías de litio [124]. La razón por la cual se escogieron en particular esta aleaciones, fue la existencia de diferentes estudios de difracción que nos brindan información sobre las propiedades topológicas de las mismas [125]-[136].

4.1.1. Construcción de las celdas amorfas

A partir de una supercelda con 100 átomos se construyeron las celdas iniciales. En la supercelda inicial de 100 átomos de selenio se sustituyeron 34, 40 y 50 átomos de selenio por la misma cantidad de átomos de indio, con lo cual se obtienen las siguientes aleaciones: $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$ (InSe). El proceso de amorfización para estas celdas es el mismo que se describió para el selenio amorfo y las aleaciones de germanio selenio amorfo. Las densidades y temperaturas correspondientes a estas aleaciones son: 4.53 gr/cm^3 y 1000 K, 4.64 gr/cm^3 y 1150 K, 4.82 gr/cm^3 y 930 K para $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$ respectivamente, ver apéndice C [96].

4.1.2. Desplazamiento medio cuadrático

En la figura 4.1 se muestran los desplazamientos medios cuadráticos para todas las aleaciones de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$, con $x = 34, 40$ y 50 . Una vez más podemos apreciar que las posiciones promedio de los átomos iniciales se ha desplazado de tal manera que ya no existe un material periódico. Es con el énfasis de dar un criterio de cuándo una estructura cristalina se convierte en una desordenada que utilizaremos nuevamente la ecuación de Lindemann ($\frac{\langle MSD \rangle^{\frac{1}{2}}}{d} = \lambda_L$). En el cuadro 4.1 se muestran los valores obtenidos para el criterio de Lindemann (ver ecuación 2.1).

Aleación	λ_L
$\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$	0.36
$\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$	0.45
$\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$	0.43

Cuadro 4.1: Valores de Lindemann para las aleaciones de indio-selenio.

De los datos anteriores se puede observar que en promedio este valor está por encima de 0.15, lo que garantiza que estas estructuras ya no tienen un orden de largo alcance. Ahora bien, estas estructuras ya no son periódicas pero no necesariamente

están en un mínimo de energía, por lo que son sometidas a una optimización de la geometría. Se realizaron dos optimizaciones, la primera con el conjunto base dn y pseudopotencial: *none*, la segunda con el conjunto base dnp y se utilizaron todo los electrones para la coraza (pseudopotencial: *none*). Para la primera optimización los resultados estructurales obtenidos no logran un buen empate con el experimento, lo anterior debido a que el conjunto base dn no proporciona una adecuada exactitud para la descripción de los compuesto que contienen selenio. Sólo se reporta los resultados para la segunda optimización.

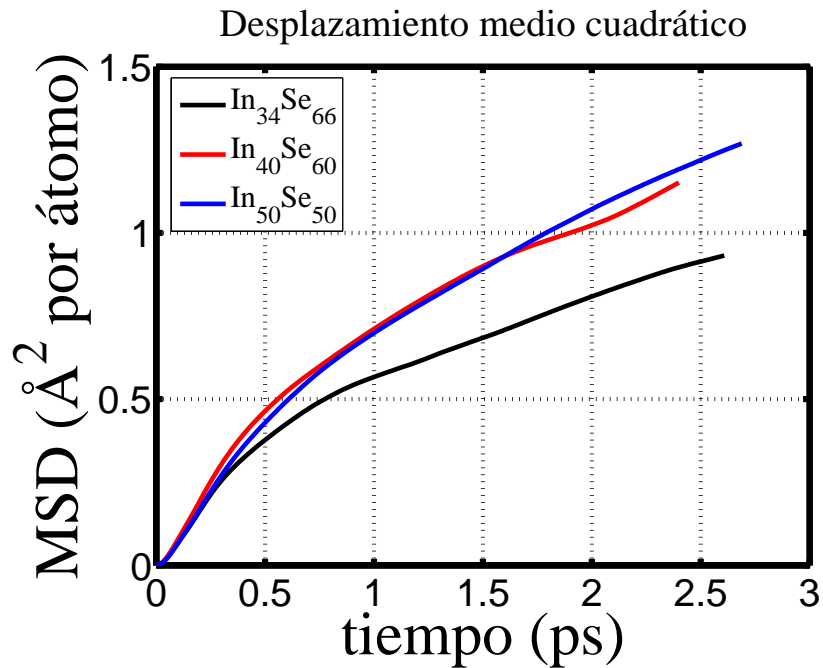


Figura 4.1: Desplazamientos medios cuadráticos para la amorfización de las aleaciones de indio-selenio.

4.2. Propiedades topológicas

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para las propiedades topológicas de las aleaciones amorfas de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$. Comenzaremos con las funciones de distribución radial totales (RDF), se indicarán las posiciones de los primeros vecinos próximos y veremos el acuerdo con el experimento. En esta parte del trabajo sólo se reportan los resultados para las aleaciones: $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$ (InSe) con 100 átomos en la supercelda.

4.2.1. Funciones de distribución radial

En la figura 4.2 se muestra la RDF para la aleación $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$ y su comparación con el experimento Burian *et al.* [119]. En esta misma figura se reporta el número de coordinación. La posición para la distancia más probable para el vecino próximo es igual a 2.63 Å. Los datos experimentales reportados para este valor son: 2.61 y 2.60 Å [125], 2.59 Å [126], 2.59 Å [127], 2.60 Å [129], 2.63 Å [130], 2.59 y 2.62 Å [131], 2.62 Å [119]. Además para una concentración muy cercana ($\text{In}_{30}\text{Se}_{70}$) se reporta el valor de 2.70 Å [136]. Por lo anterior creemos que nuestro modelo amorfo para esta aleación está de acuerdo con los datos experimentales.

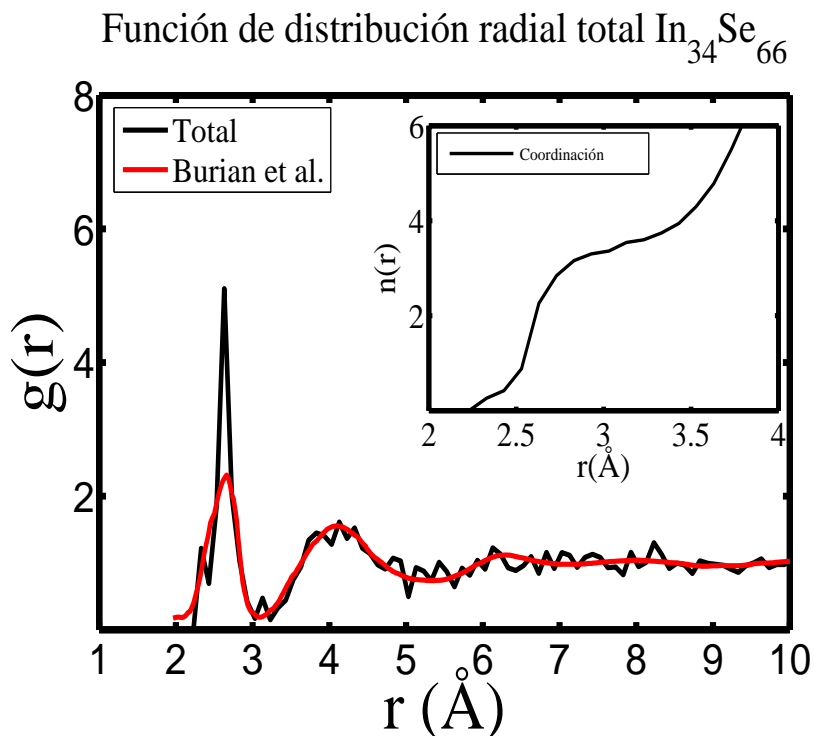


Figura 4.2: Función de distribución radial para $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$ y la comparación con el experimento Burian *et al.* [119].

En la figura 4.3(a) se muestra la RDF para la aleación $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ y su comparación con el experimento Burian *et al.* [119]. En esta misma figura se reporta el número de coordinación correspondiente. La posición para la distancia más probable para el vecino próximo es igual a 2.60 Å. Los datos experimentales reportados para este valor son: 2.60 Å [126], 2.60 Å [127], 2.60 Å [129], 2.58 Å [130], 2.60 y 2.58 Å [131], 2.62 Å [119] y 2.40 Å [136]. En promedio el valor obtenido está en buen empate con los datos experimentales.

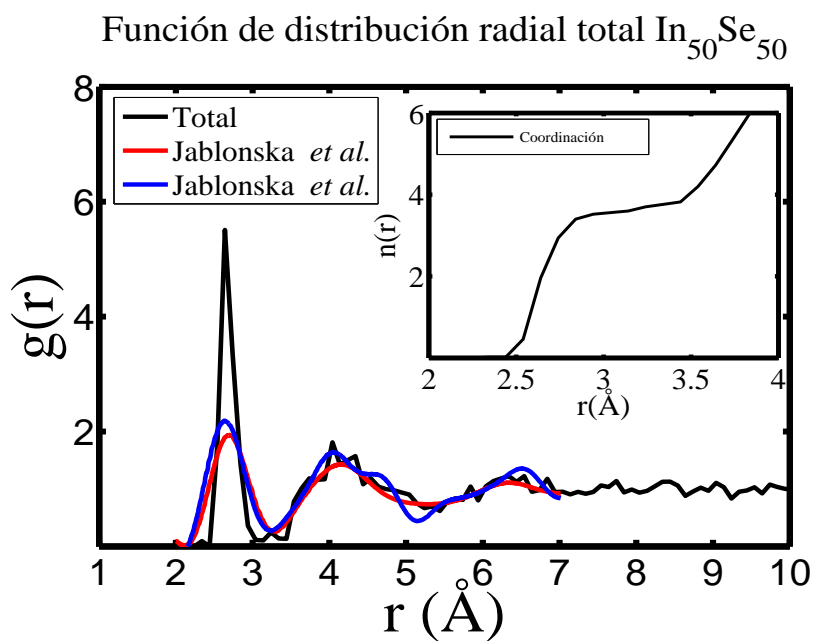
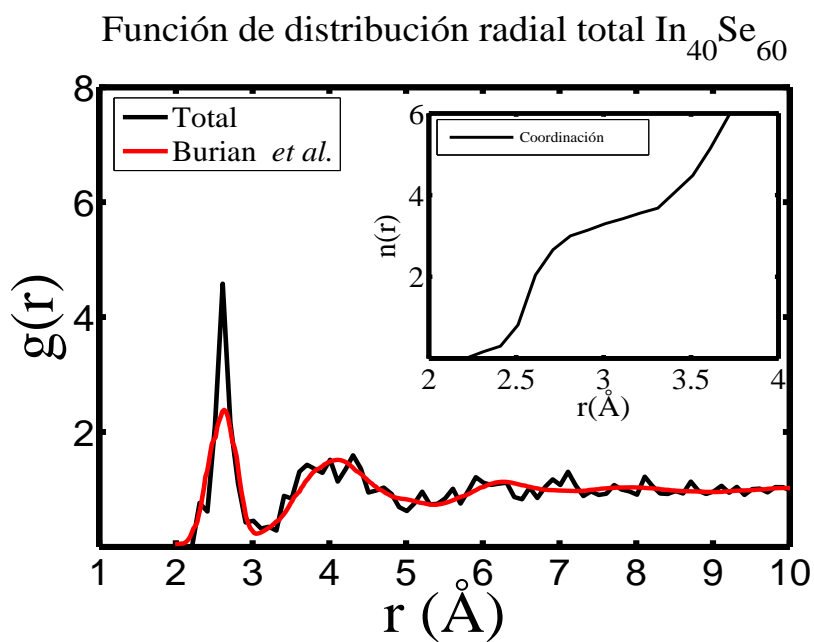


Figura 4.3: RDFs para $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ y $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$, además se compara con el experimento Burian *et al.* [119] y Jablonska *et al.* [125], respectivamente.

En la figura 4.3(b) se muestra la RDF para la aleación $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$ y su comparación con el experimento Jablonska *et al.* [125]. En esta misma figura se reporta el número de coordinación obtenido. La posición para la distancia más probable para el vecino próximo es igual a 2.68 Å. En la literatura encontramos que los datos experimentales reportados para este valor son: 2.60 Å [19], 2.64 y 2.63 Å [125], 2.60 Å [126], 2.63 Å [127], 2.63 Å [130], 2.63 y 2.64 Å [131] y 2.60 Å [136]. Para esta aleación también encontramos un buen acuerdo con su parte experimental.

Como ya se mencionó al inicio del capítulo, se realizaron otras 5 simulaciones con el mismo número de átomos y veintiuno más con 216 átomos, de las cuales no reportamos sus RDFs ni comparaciones topológicas. La primera razón es porque no contamos con datos experimentales para este tipo de comparación y la segunda es porque creemos que nuestro *método de amorfización* ha sido probado satisfactoriamente.

El objetivo de la parte final de este trabajo doctoral es proponer una ingeniería de la brecha para un espectro amplio de las aleaciones de indio-selenio. Por lo tanto comenzaremos reportando los valores para la brecha óptica de las aleaciones $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$ (InSe); continuaremos con los datos de las aleaciones de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ con $x = 0, 5, 10, 15, 20$. Por último se integran los valores de veintiún concentraciones diferentes para $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ variando de x en 1 desde 0 hasta 20.

4.3. Brecha óptica para $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$

El cálculo de la brecha óptica se obtuvo del ajuste la gráfica de Tauc (ver sección 1.5.1). A partir de la densidad de estados electrónicos se calcula la absorción óptica por medio de un programa desarrollado con el lenguaje Matlab[®], ver apéndice B.

$\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$ En las figuras 4.4(a) y 4.4(b) se muestra la eDOS y la brecha óptica para la concentración $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$. El valor obtenido para la brecha óptica es 1.37 eV. Biswas *et al.* [136] reportan un valor de la brecha óptica experimental de 1.44 eV para la aleación amorfa $\text{In}_{30}\text{Se}_{70}$, cercana a la concentración que aquí presentamos.

$\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ En las figuras 4.4(c) y 4.4(d) se muestran la eDOS y la brecha óptica para la concentración $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$. El valor obtenido para la brecha óptica es 1.32 eV. En 1995 se publica un estudio de la preparación, estructura, composición y propiedades ópticas y fotoeléctricas de películas delgadas de In-Se templadas al vacío, en el cual Sahu [120] estima que el valor de la brecha óptica cambia entre los valores de 1.90 y 1.80 eV para diferentes temperaturas de templado. Brice *et al.* [137] reportan el valor experimental para la brecha óptica de la aleación $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ igual a 1.20 eV.

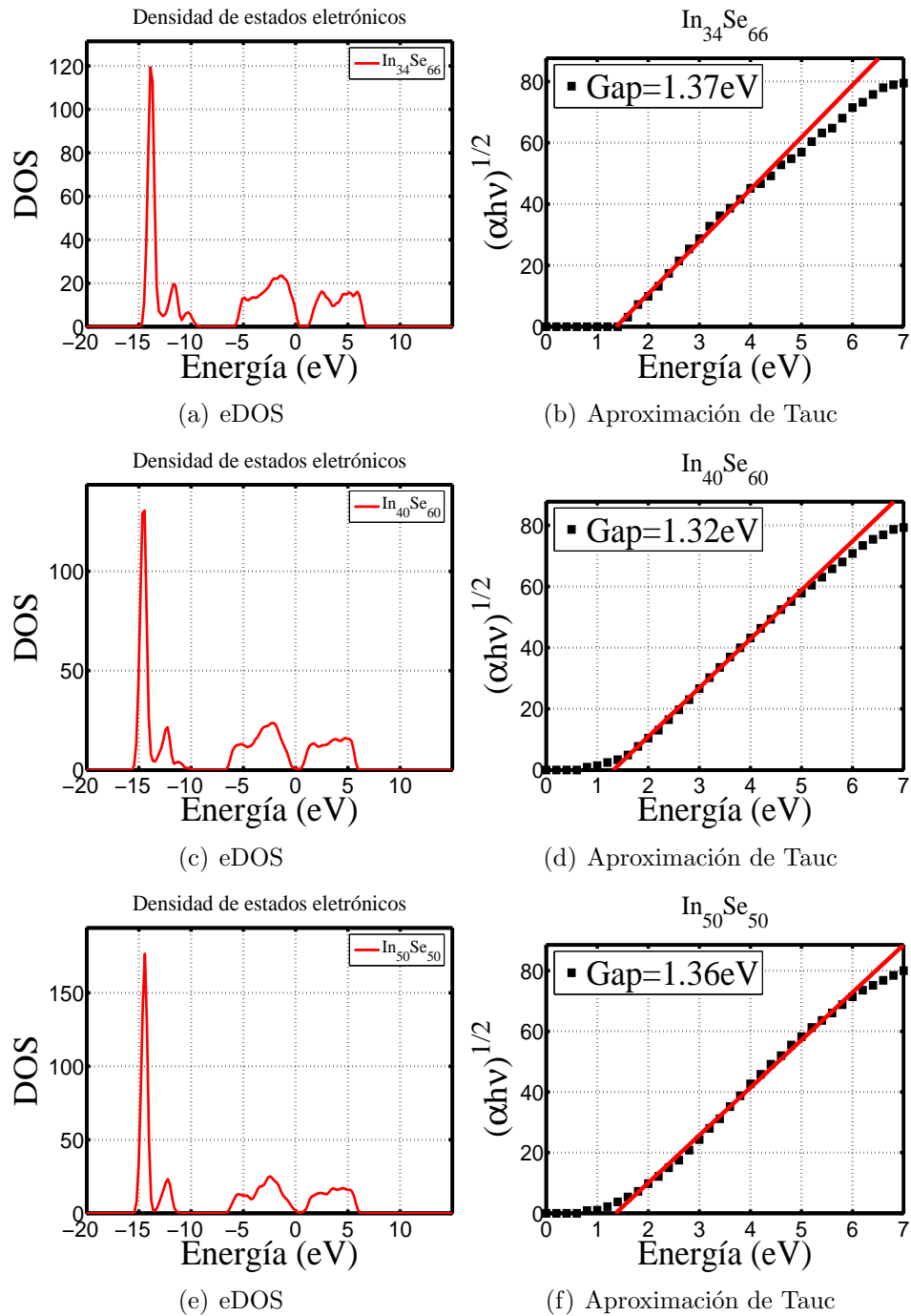


Figura 4.4: eDOS y brechas ópticas para las aleaciones $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$, la energía de Fermi está trasladada ($E_F = 0$).

Bindu *et al.* [138] realizan un experimento para conocer la relación que existe entre las temperaturas de templado y la brecha óptica para la aleación arriba mencionada; los resultados que obtuvieron son: 1.84, 1.97, 2.41, 2.35, 2.25 y 2.09 eV para las temperaturas 373, 423, 473, 573, 673, 723 K. Por lo que respecta a su contraparte cristalina, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ muestra una brecha directa de 1.70 eV calculada por Bouzouita *et al.* [139]. Sreekumar *et al.* [140] realizan un estudio de la brecha óptica en función de la temperatura de templado para la misma concentración amorfa, los resultados reportados son: 1.84, 1.81, 2.00, 2.04 y 2.00 eV para las temperaturas 373, 423, 473, 573, 673 K, respectivamente.

$\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$ En las figuras 4.4(e) y 4.4(f) se muestran la eDOS y la brecha óptica para la concentración $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$. El valor obtenido para la brecha óptica es 1.36 eV. Brice *et al.* [137] reportan el valor experimental para la brecha óptica de la aleación amorfa $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$ igual a 1.05 eV. Massaccesi *et al.* [141] muestran diferentes valores para la brecha óptica en función de las condiciones de formación de las películas de In_2Se_3 , siendo éstas: 1.52, 1.53, 1.58 y 1.85 eV. Biswas *et al.* [136] reportan un valor de la brecha óptica de 1.04 eV para la aleación amorfa $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$. Posteriormente Khelfa *et al.* [142] reportan para la misma aleación un valor de 1.65 eV para la brecha óptica. Abay *et al.* [143] describen el cambio en la brecha óptica en función de la temperatura, 1.19, 1.22, 1.25, 1.28 y 1.31 eV para 340, 280, 220, 160 y 100 K. Mustafa *et al.* [144] reportan el valor de 1.08 para la brecha óptica de a-InSe. Kobbi *et al.* [145] calculan que el valor de la brecha óptica oscila entre 1.28 y 1.38 eV en función de la composición para: $\text{In}_{43.8}\text{Se}_{56.2}$, $\text{In}_{47.2}\text{Se}_{52.5}$ e $\text{In}_{44.5}\text{Se}_{55.5}$. En otro estudio experimental, Qasrawi [146] presenta la relación que existe entre la brecha óptica y la temperatura para la concentración amorfa $\text{In}_{51}\text{Se}_{49}$, la cual varía en el intervalo de 1.50 a 1.43 eV con la temperatura de 300 a 450 K. Algo que es muy interesante del artículo anterior, es el hecho de que al hacer el ajuste de Tauc para la brecha óptica, Qasrawi decide tomar el ajuste de $(\alpha h\nu)^2$ vs E en lugar de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs E , con el argumento de que en el primer ajuste el intervalo de datos experimentales considerados es mayor que en el segundo. Este argumento fue el mismo que se utilizó para usar el ajuste lineal en la sección de selenio amorfo, ver sección 2.7.1. Por último Pathan *et al.* [147] describen la brecha óptica para una película delgada de nanocristales de In-Se en las fases InSe, In_2Se_3 e In_6Se_7 , para la cual reporta el valor de 2.50 eV.

4.3.1. Ingeniería de la brecha para $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$

En la figura 4.5 se muestra la ingeniería de la brecha las aleaciones $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$. Con estas tres diferentes aleaciones podemos ver que el mínimo de la brecha óptica se encuentra en la aleación $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$. En la siguientes secciones se muestran dos diferentes ingenierías de la brecha para cinco y veintiún aleaciones diferentes de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ en el intervalo de $x \in [0, 20]$ y con diferentes número de átomos por supercelda.

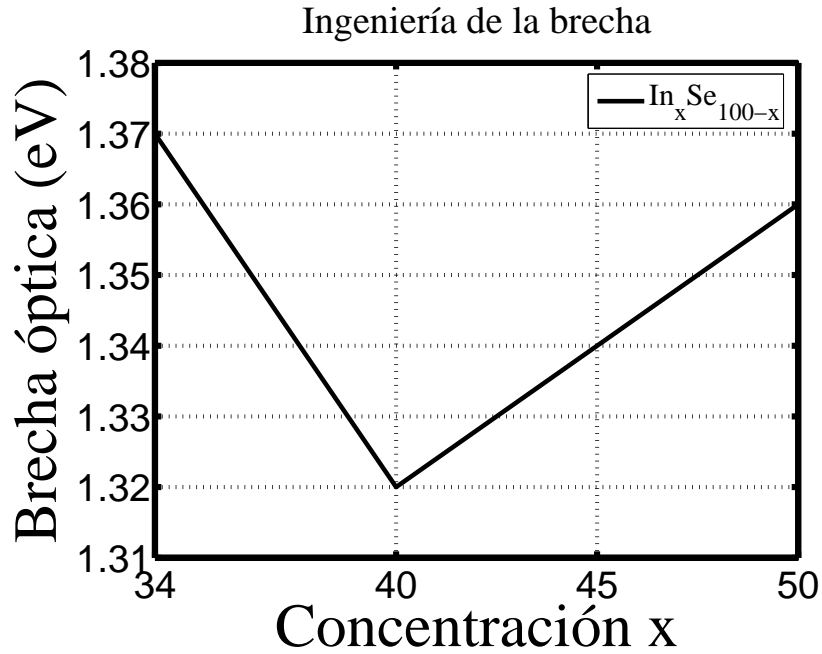


Figura 4.5: Ingeniería de la brecha para $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$, con 100 átomos.

4.4. Brecha óptica para $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$, 100 átomos

En esta parte del capítulo se construyeron cinco diferentes concentraciones para las aleaciones indio-selenio, $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ con $x = 0, 5, 10, 15, 20$ para 100 átomos. Estas superceldas fueron sometidas al proceso de amorfización que se describió en sección 4.1.1. Las densidades de estados electrónicas resultantes para estas aleaciones amorfas se muestran en las figuras 4.6(a)-4.6(e). En las figuras 4.6(f)-4.6(j) se reportan las gráficas de Tauc y su brecha óptica para cada una de esta aleaciones.

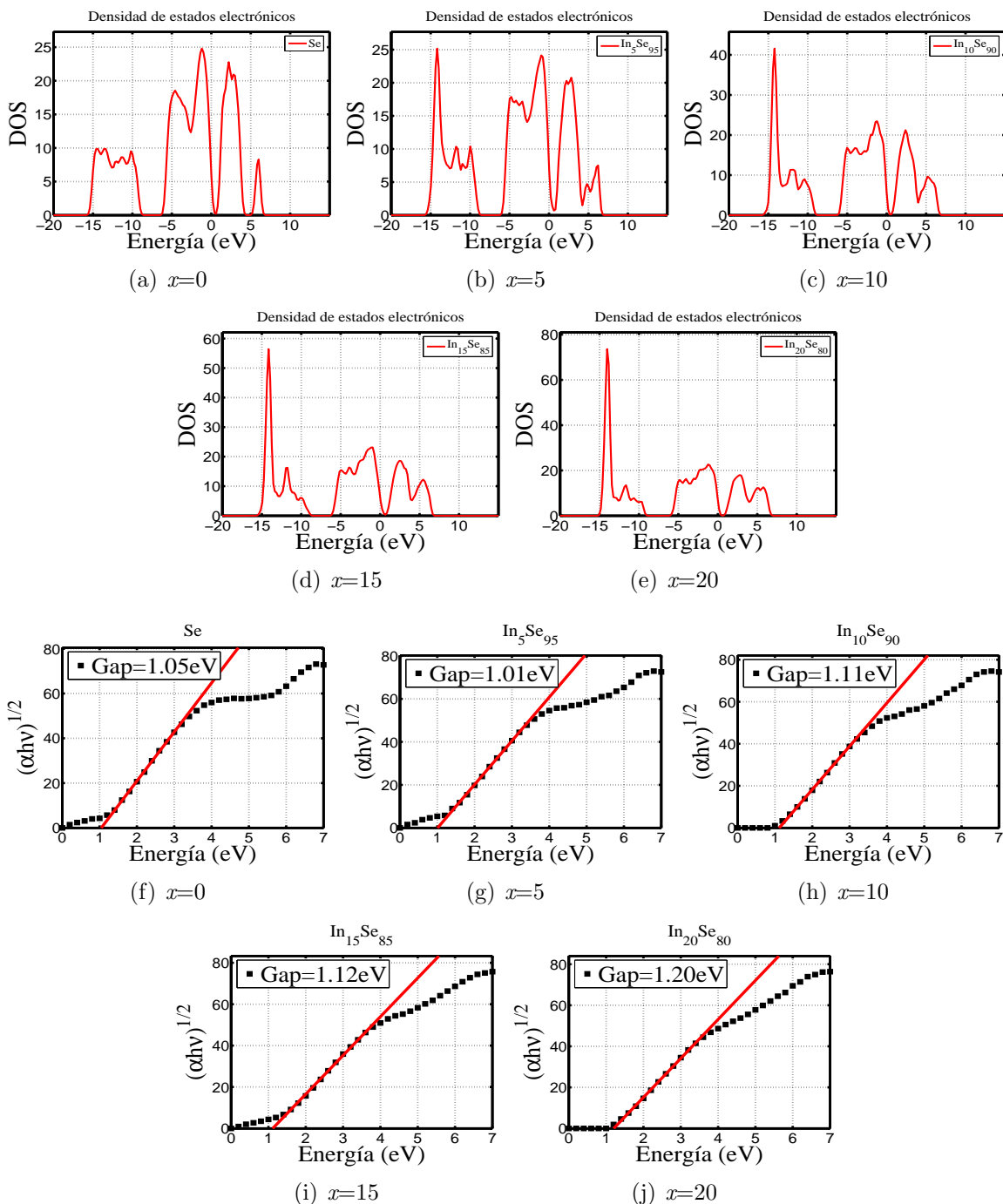


Figura 4.6: eDOS y brecha óptica para las aleaciones de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ con 100 átomos, la energía de Fermi está trasladada ($E_F = 0$).

4.4.1. Ingeniería de la brecha para $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$, 100 átomos

En la figura 4.7 se muestra la ingeniería de la brecha para las aleaciones $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ con $x = 0, 5, 10, 15, 20$ con 100 átomos. En esta misma figura se reportan algunos datos experimentales, por ejemplo para las aleaciones $\text{In}_{10}\text{Se}_{90}$ e $\text{In}_{24}\text{Se}_{76}$, Fayek [148] reporta los valores de la brecha óptica igual a 1.85 y 1.27 eV. Singh *et al.* [149] reportan los valores para la brecha óptica de las aleaciones de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$, los cuales son: 2.20, 2.18, 2.00, 2.23 y 2.21 eV para $x=0, 5, 10, 15$ y 20 , respectivamente. Para 2008, El-Kabnay *et al.* [150] realizan un estudio de la brecha óptica en función de la concentración, los valores reportados son: 1.86, 1.82, 1.73 y 1.62 para $x= 5, 10, 20$ y 30 , respectivamente.

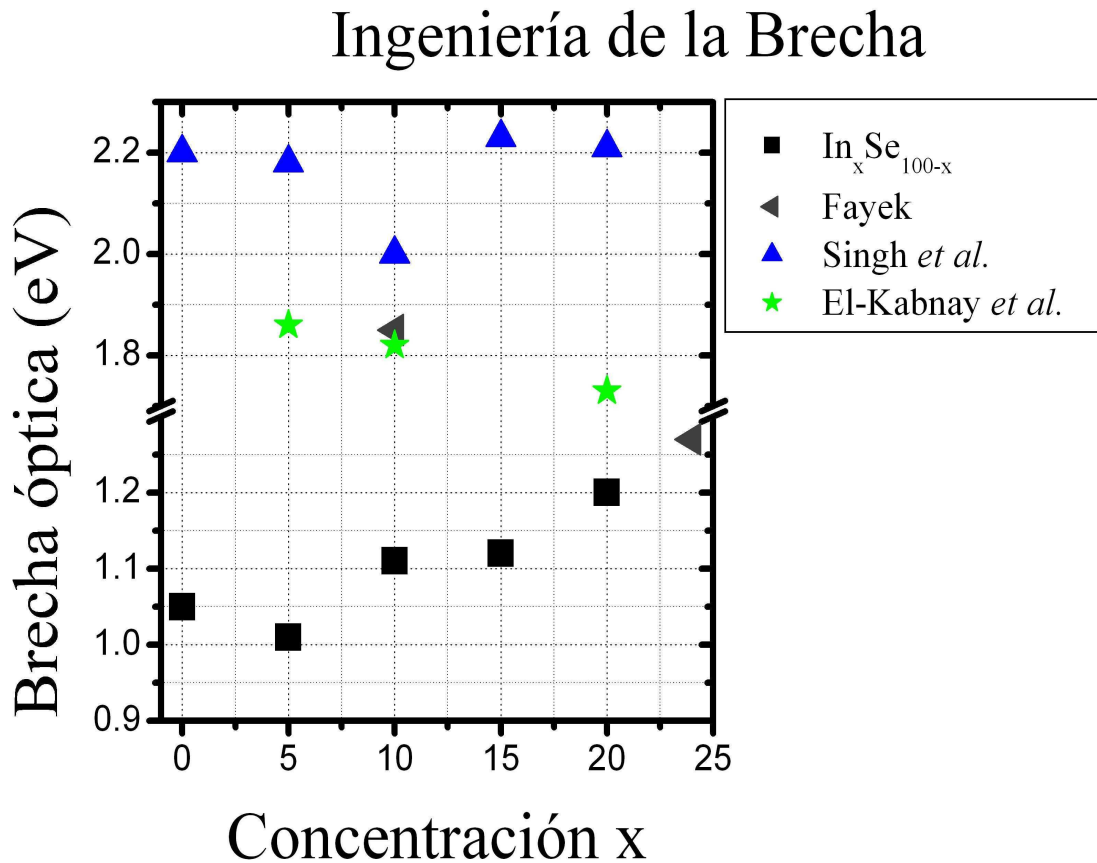


Figura 4.7: Ingeniería de la brecha para $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$, para $x = 0, 5, 10, 15, 20$, con 100 átomos

4.5. Brecha óptica para $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$, 216 átomos

Como parte final de este capítulo se presenta un estudio de la brecha óptica para un espectro amplio de las aleaciones de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ con $x \in [0, 20]$ donde x aumenta de uno en uno. Estas superceldas fueron sometidas al proceso de amorfización que se describió en sección 4.1.1. Las densidades de estados electrónicas resultantes para estas aleaciones amorfas se muestran en las figuras 4.8 y 4.9. En las figuras 4.10 y 4.11 se reportan las gráficas de Tauc y la brecha óptica para cada una de esta aleaciones.

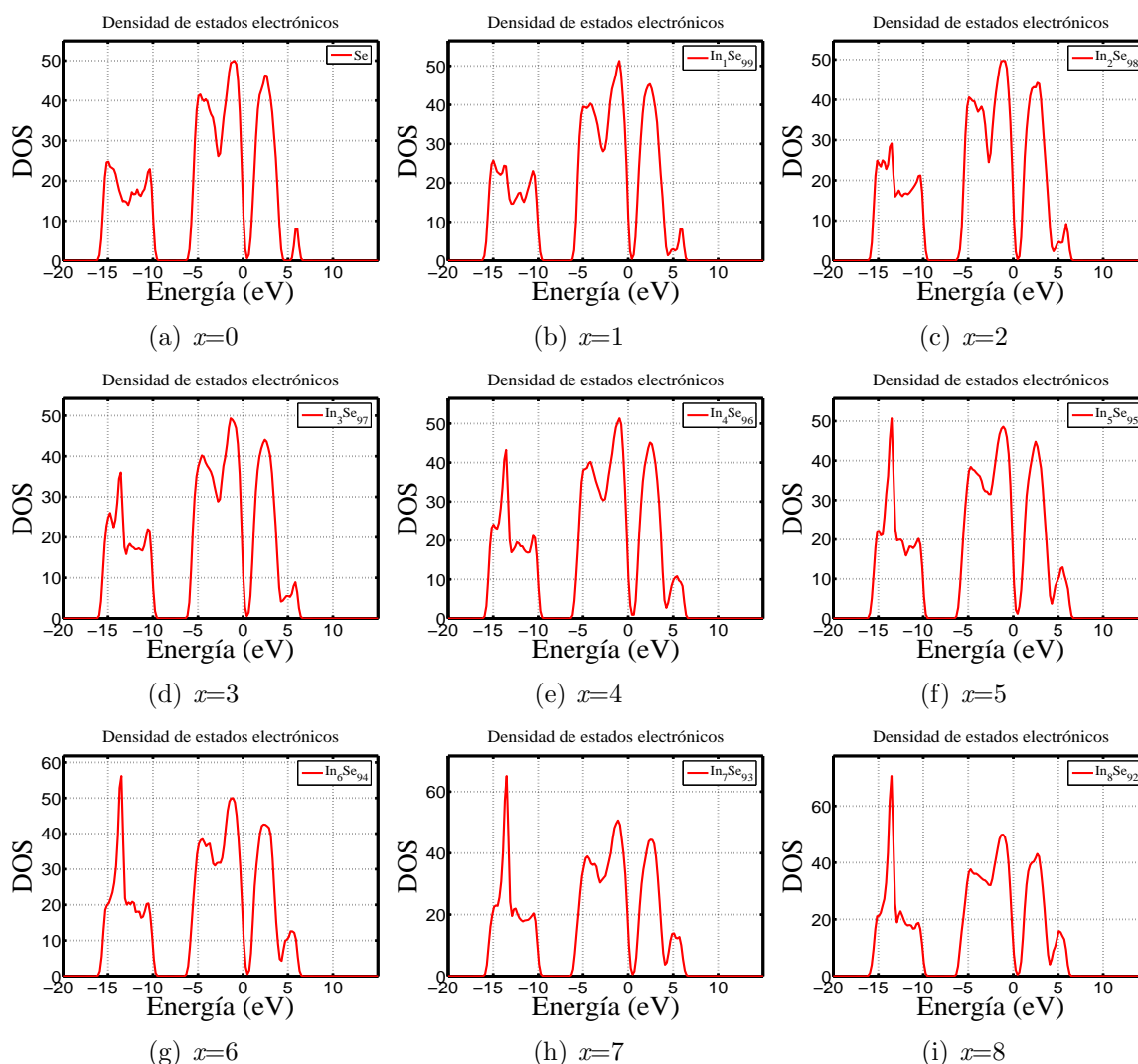


Figura 4.8: Densidad de estados electrónicas para las aleaciones de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ con 216 átomos, la energía de Fermi está trasladada ($E_F = 0$).

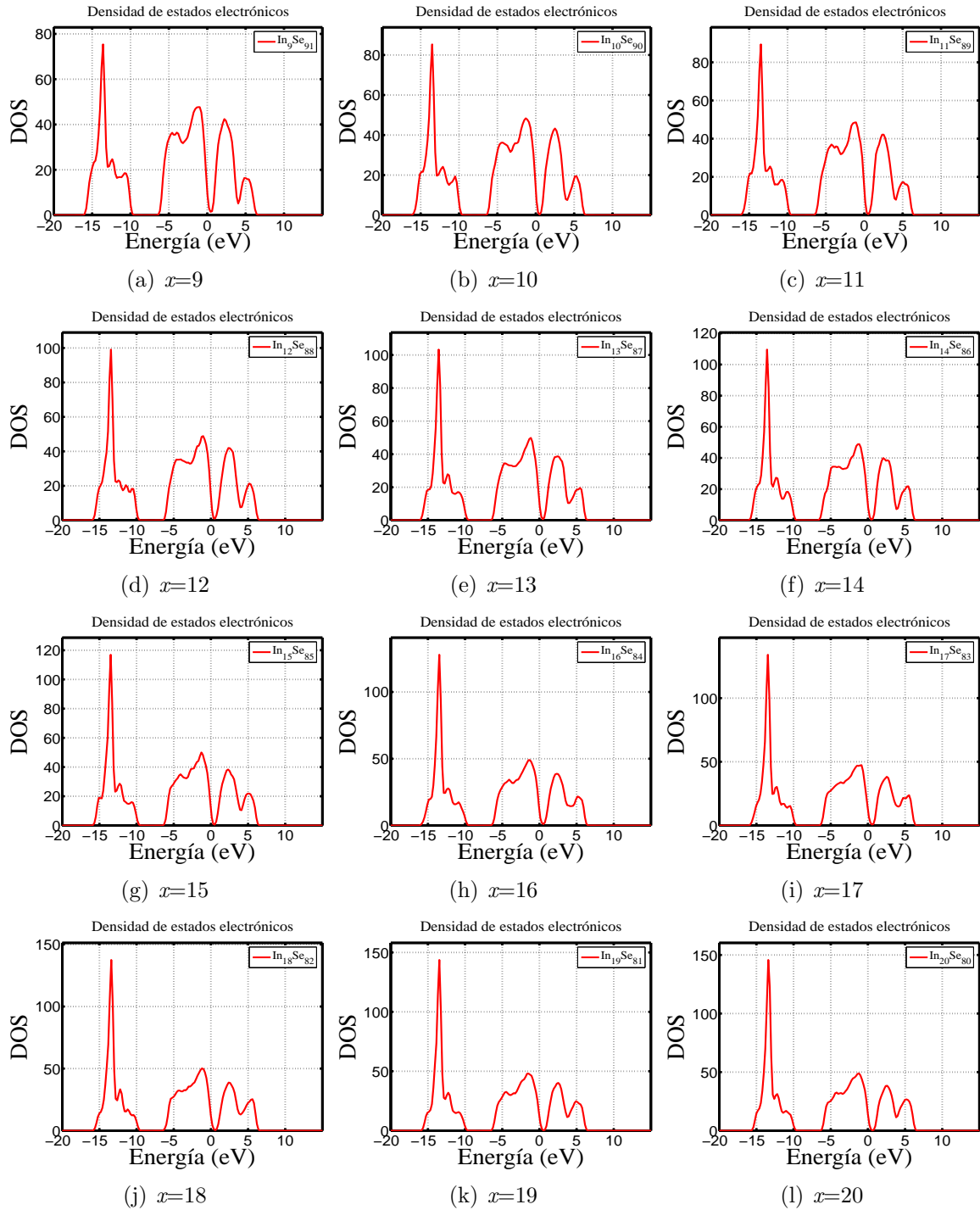


Figura 4.9: Densidad de estados electrónicos para las aleaciones de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ con 216 átomos, la energía de Fermi está trasladada ($E_F = 0$).

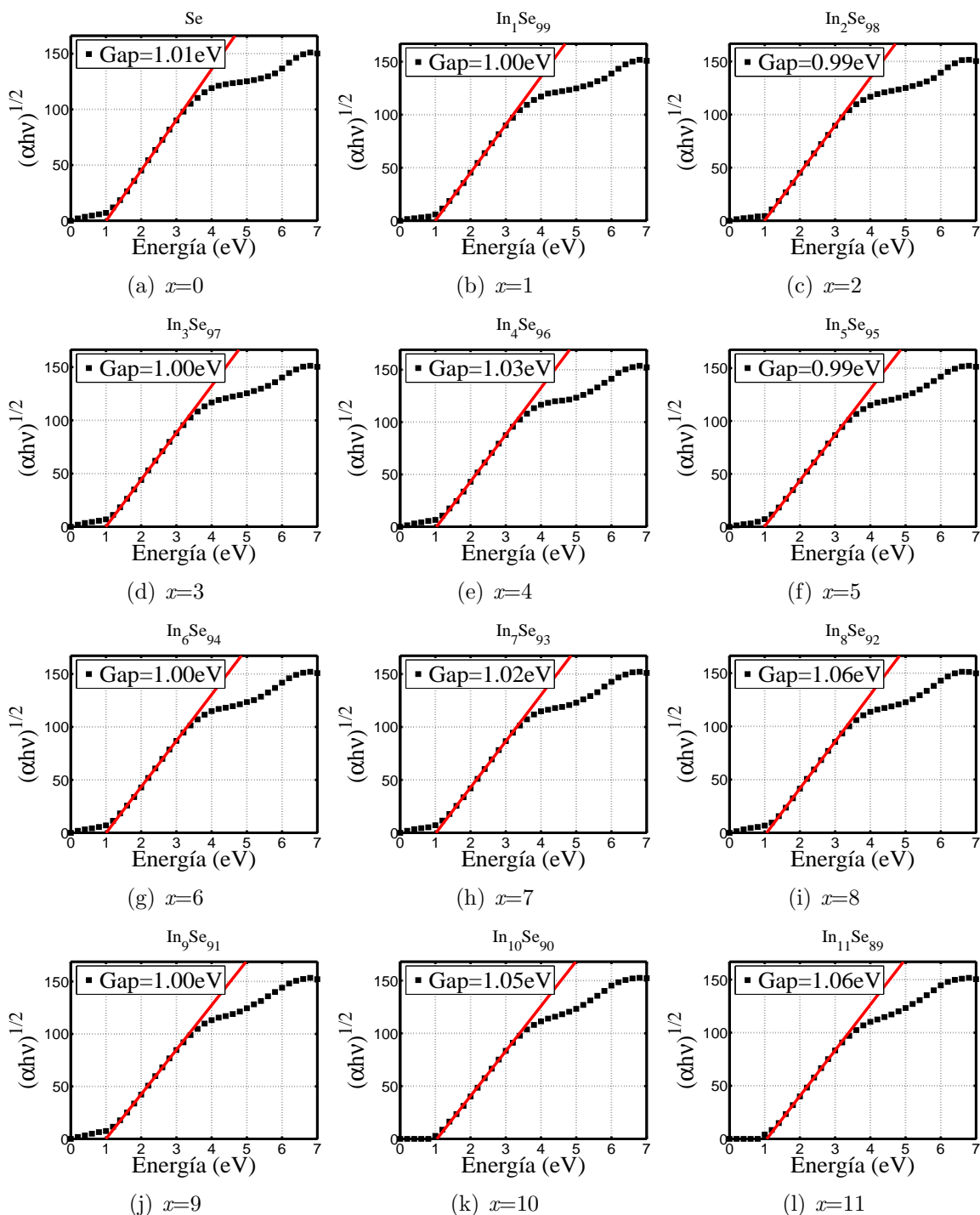


Figura 4.10: Cálculo de la brecha óptica para las aleaciones de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ con 216 átomos.

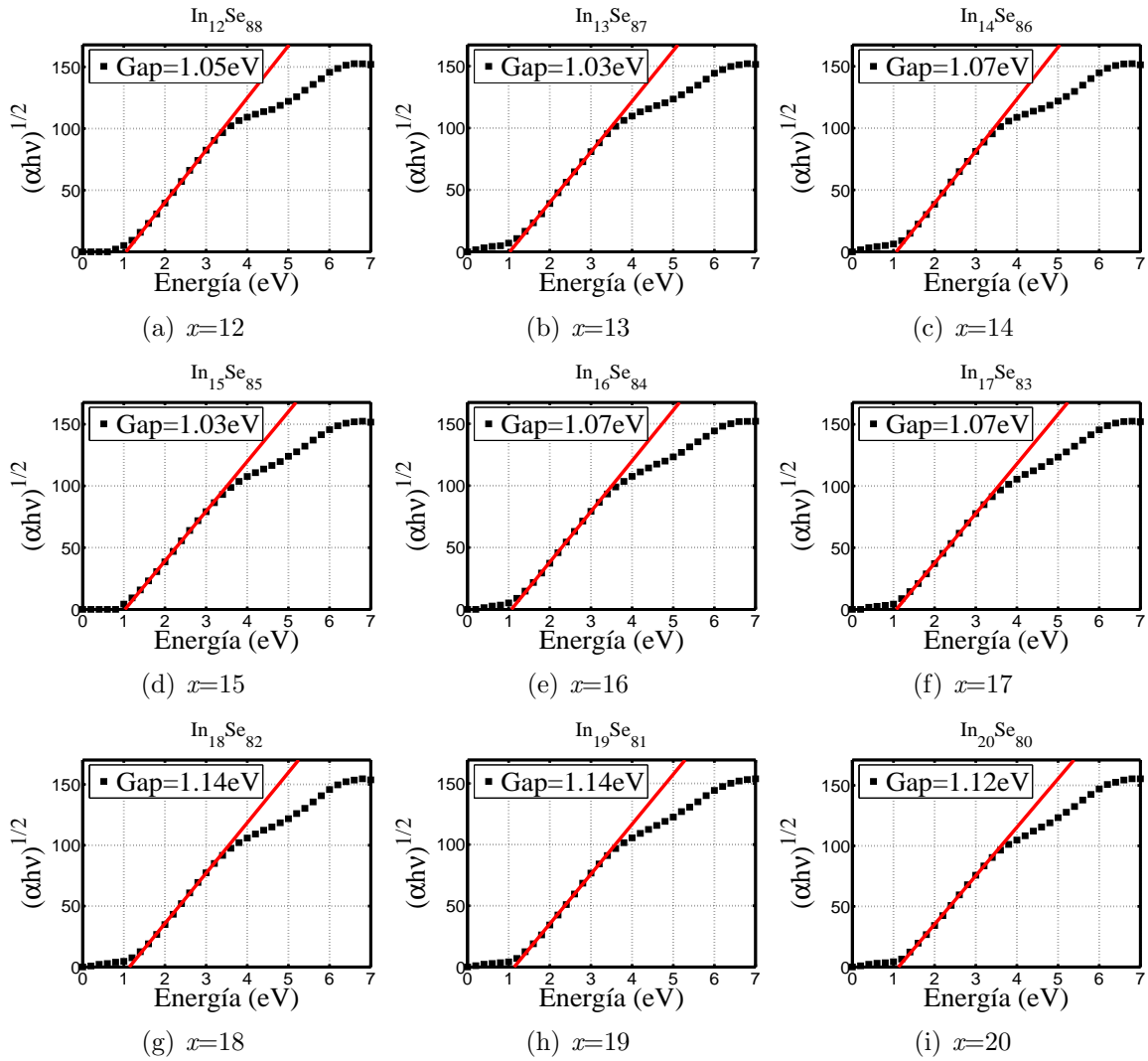


Figura 4.11: Cálculo de la brecha óptica para las aleaciones de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ con 216 átomos.

4.5.1. Ingeniería de la brecha para $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$, 216 átomos

En la figura 4.12 se muestra la ingeniería de la brecha para las aleaciones $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ con $x = 0, 5, 10, 15, 20$ con 100 átomos, las aleaciones $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ con $x \in [0, 20]$ cuando x incrementa en una unidad con 216 átomos, las comparaciones con los experimentos reportados en la sección 4.4.1 y los valores experimentales que se describen en el siguiente párrafo.

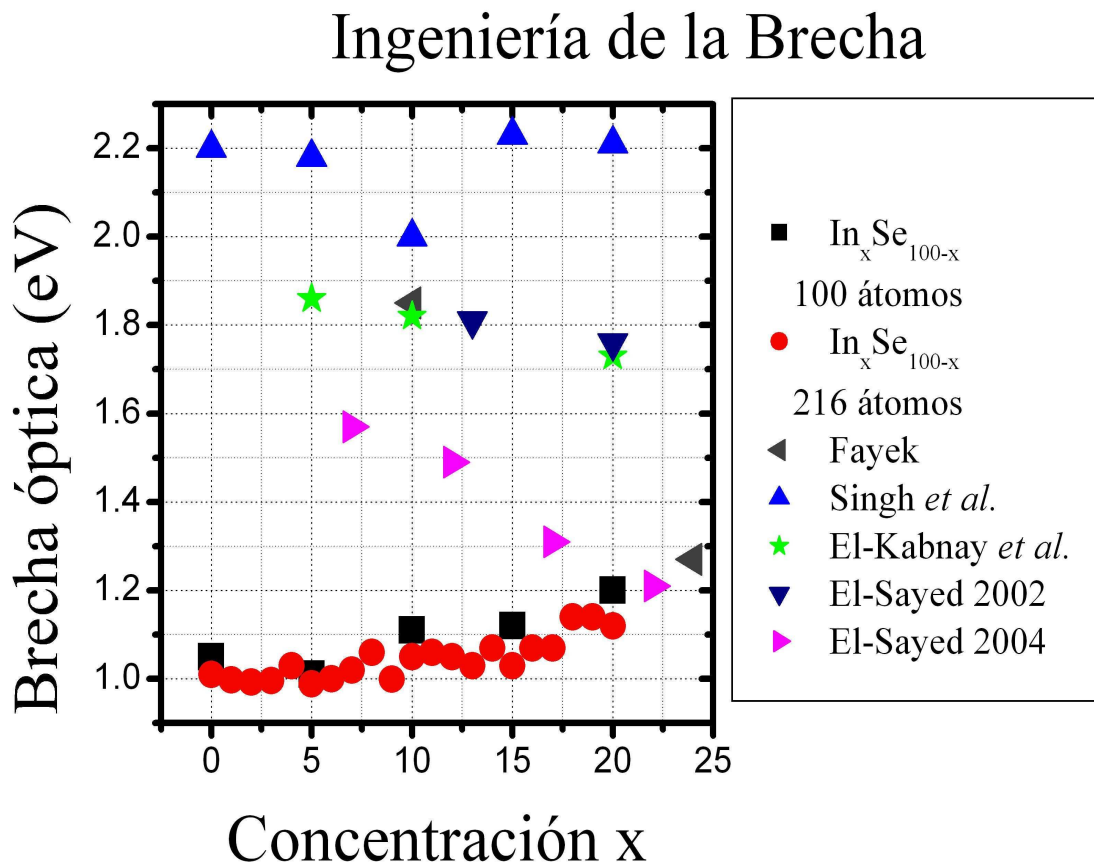


Figura 4.12: Ingeniería de la brecha para $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ para $x \in [0, 20]$ con 216 átomos, $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ con $x = 0, 5, 10, 15, 20$ con 100 átomos y resultados experimentales.

En 2002 El-Sayed [151] realiza el cálculo de la brecha óptica para las siguientes aleaciones: $\text{In}_{13}\text{Se}_{87}$ e $\text{In}_{20}\text{Se}_{80}$, los cuales son 1.81 y 1.76 eV. Para el año de 2004, El-Sayed [152] publica cuatro diferentes valores para la brecha óptica de las siguientes aleaciones: $\text{In}_7\text{Se}_{93}$, $\text{In}_{12}\text{Se}_{88}$, $\text{In}_{17}\text{Se}_{83}$ e $\text{In}_{22}\text{Se}_{78}$ con 1.57, 1.49, 1.31 y 1.21 eV. La diferencia entre los dos trabajos anteriores radica en la forma de preparación de la

muestras amorfas, en su primer trabajo El-Sayed utiliza la técnica de evaporación térmica para la obtención de las películas delgadas, mientras que en su segundo trabajo, primero sintetiza las aleaciones binarias por medio de la técnica de aleación mecánica (*mechanical alloying*, ver [152]) y después obtiene las películas delgadas por medio de evaporación térmica.

En la figura 4.12 se aprecia que los valores para la brecha óptica de ambos trabajos no sigue una tendencia clara, es decir, que dependiendo de la técnica con la que se elaboran las aleaciones amorfas de In-Se tendremos diferentes valores para la brecha. Esto se aprecia en la sección 4.3 para los diferentes valores reportados para las aleaciones de $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$ e $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$.

En las figuras 4.7 y 4.12 se puede apreciar que el ajuste de nuestros datos para la brecha óptica y los datos experimentales se encuentran desplazados por casi un eV. Lo anterior lo atribuimos principalmente a que la herramienta que utilizamos subestima la brecha hasta por un 50 %, porque estos cálculos se llevan a cabo en el estado base, siendo que las propiedades ópticas involucran estados excitados. Muchos autores que reportan este tipo de información utilizan el operador tijera (*scissors operator*) para ajustar esta diferencia, en este trabajo doctoral no se aplica tal operador. En conclusión esta parte de resultados tiene la motivación de observar el comportamiento de la ingeniería de la brecha para un espectro amplio de las aleaciones de In-Se.

En conclusión, nuestro método proporciona una ingeniería de la brecha para un espectro amplio de las aleaciones de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$ con resultados reproducibles computacionalmente.

Capítulo 5

Conclusiones

Las conclusiones derivadas de este trabajo y procedimientos establecidos se describen en dos partes. En la conclusión general se describen aquellos métodos que se aplican para todas los elementos o aleaciones amorfas aquí estudiadas. En las conclusiones particulares se detallan los resultados obtenidos para cada elemento o aleación estudiada.

5.1. Conclusión general

Proceso de amorfización Se propone un proceso térmico-computacional para la descripción de elementos y aleaciones amorfas de los calcogenuros. Dicho proceso se basa en el proceso *undermelt* desarrollado por Valladares [1] y se realizó con un código *ab initio* basado en la funcional de Harris, el cual permite realizar simulaciones de dinámica molecular en selenio amorfo, aleaciones de germanio-selenio amorfo e indio-selenio amorfo. Este *proceso de amorfización* consiste en calentar celdas con al menos 64 átomos hasta justo antes de la temperatura de fusión para luego enfriarlas y en lugar de realizar seis páneles de recocido como el proceso *undermelt* sólo se realiza un panel de recocido y templado, ver figura A.2. Como paso final, las superceldas son sometidas a una minimización de la energía.

El *proceso de amorfización* que proponemos en este trabajo para algunas aleaciones de los calcogenuros, nos brinda la posibilidad para describir las propiedades topológicas: función de distribución radial (total y parciales), distribución de ángulos planos y diedrales, conteo de conglomerados locales; propiedades vibracionales: densidad de estados vibracionales; propiedades electrónicas: densidad de estados electrónicos; y propiedades ópticas: aproximación de Tauc e ingeniería de la brecha. En general, se obtiene un buen acuerdo con los resultados experimentales, en particular con las propiedades topológicas.

Criterio de Lindemann Se realizó el análisis del desplazamiento medio cuadrático para el desordenamiento de los átomos en la supercelda, con esta herramienta se propone un criterio para saber cuando la muestra ha perdido su ordenamiento cristalino. A partir de la *ecuación de Lindemann* se establece que si $\lambda_L > 0.15$ entonces las muestras ya no son cristalinas, ver sección 2.3.1 y cuadros 2.5, 3.2 y 4.1.

5.2. Conclusiones particulares

Selenio amorfo Para el a-Se se generaron muestras con 64, 100, 150 y 216 átomos por supercelda. Éstas fueron caracterizadas por medio de sus RDF, BAD, DAD y distribución de anillos, ver figuras 2.13-2.21 y cuadros 2.7-2.12. Se describió el pico característico alrededor de 3 Å, éste se le puede asociar a una forma alotrópica conocida como α -cúbica, ver referencia [153]. Se realizó el análisis de frecuencias vibracionales para las aleaciones de selenio amorfo, así como la distribución de defectos y se observa un buen acuerdo con su contraparte experimental, ver figuras 2.22-2.24 y cuadro 2.13. Por lo que respecta a las propiedades electrónicas, se reportan los valores para HOMO y LUMO para todas la aleaciones de a-Se, ver cuadro 2.14. Como parte final de esta sección se calculó la brecha óptica mediante el conocimiento de los estados electrónicos, para lo cual se desarrolló un programa en Matlab[®] que obtuviera la brecha óptica, ver apéndice B. Por medio de una gráfica de Tauc se obtiene la brecha óptica, ver sección 1.5.1. Para el caso del a-Se se ajustó una recta a la relación $\alpha h\nu$ vs E (en lugar de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs E) para encontrar la intersección con el eje x , donde ese valor representa la brecha, ver figuras 2.28 y 2.29. Los resultados ópticos muestran una buena comparación con los experimentos, ver cuadro 2.15.

Germanio selenio amorfo Para las aleaciones amorfas de germanio-selenio se realizaron veintisiete modelos, de los cuales sólo se reportan nueve diferentes concentraciones con 150 átomos por supercelda. De igual manera que en la primera sección, éstas fueron caracterizadas por medio de sus RDF, BAD, DAD y adicionalmente se realizó un estudio cuantitativo para los conglomerados locales en la aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ con $x=0, 4, 8, 12, 20, 23, 30$ y 33 , ver cuadro 3.10. En la sección de propiedades vibracionales se estudió cuidadosamente el cambio de modos normales en función de la concentración, dando un descripción detallada, ver sección 3.4.1. En el cálculo de las propiedades electrónicas se presenta la evolución de la eDOS en función de la concentración, ver figura 3.16. También se muestra la comparación

con los picos característicos experimentales y computacionales para la concentración GeSe_2 , ver cuadro 3.13. Como parte final de esta sección, cada aleación es analizada para calcular su brecha óptica (figura 3.19) y como consecuencia reportamos la ingeniería de la brecha, la cual muestra la tendencia de su contraparte experimental, ver figura 3.20.

Indio selenio amorfo Para las aleaciones de indio-selenio se realizó un estudio para la topología de las aleaciones $\text{In}_{34}\text{Se}_{66}$, $\text{In}_{40}\text{Se}_{60}$, y $\text{In}_{50}\text{Se}_{50}$ con 100 átomos por supercelda. Logramos reproducir las propiedades topológicas para las concentraciones antes mencionadas, ver figuras 4.2, 4.3(a) y 4.3(b). Después se realizó la amorfización para cinco diferentes concentraciones de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$, $x = 0, 5, 10, 15, 20$, con 100 átomos por supercelda. Para el conjunto de muestra antes mencionado, se describe la ingeniería de la brecha y su comparación con los datos experimentales, ver figura 4.7. Como parte final de este proyecto se calculó la ingeniería de la brecha para veintidós diferentes concentraciones de las aleaciones amorfas de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$, donde x crece desde cero hasta veinte en una unidad para 216 átomos, ver figura 4.12. Si bien los resultados no están en total acuerdo con los diferentes datos experimentales, creemos que se pueden mejorar utilizando la dependencia del tiempo en la teoría de las funcionales de la densidad. Esta es la primera propuesta de una ingeniería de brecha para un espectro amplio de las aleaciones de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$.

Como propuesta futura de este proyecto doctoral, se propone un análisis topológico detallado de las aleaciones de $\text{In}_x\text{Se}_{100-x}$, similar al efectuado para las aleaciones de $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ en el capítulo 3, así como un mejor cálculo de la brecha energética y de las vibraciones de la red.

Apéndice A

Herramienta Computacional

Este apéndice tiene como objetivo describir el proceso térmico-computacional al que son sometidas las aleaciones de los calcogenuros, además de la herramienta computacional utilizada para el cálculo de la energía en los sistemas a tratar. Se propone generar celdas amorfas de los calcogenuros por medio de un método computacional *ab initio*, el cual ha sido desarrollado por el grupo de trabajo donde participo [1]; ahora se aplicará para materiales diversos.

A.1. Proceso de amorfización

Se construirán superceldas cúbicas con al menos 64 átomos, algunas estructuras comenzarán de una estructura cristalina tipo diamante (figura A.1), mientras que otras de estructuras cúbicas simples, después se someterán al *Proceso de amorfización*, un tratamiento térmico computacional el cual se describe a continuación.

Este método está inspirado en el proceso *undermetl-quench* desarrollado por Valladares [1]. En el proceso de simulación se tomarán en cuenta condiciones a la frontera de superceldas periódicas, esto quiere decir que el número de átomos dentro de la celda unitaria permanece constante, cuando un átomo salga de la celda uno entrará en su posición equivalente. El proceso de amorfización de una supercelda cristalina se llevará a cabo por medio de cálculos computacionales, utilizando la teoría de las funcionales de la densidad e implementando la funcional de Harris [154]. Todo se realizará computacionalmente utilizando el código DMol³[155]. El proceso es el siguiente: primero calentaremos en 100 pasos hasta llegar antes del punto de fusión de la muestra (esto para evitar memoria del fundente), después se realizará un proceso de templado, enfriando la muestra hasta el cero computacional con una tasa de enfriamiento igual al valor absoluto

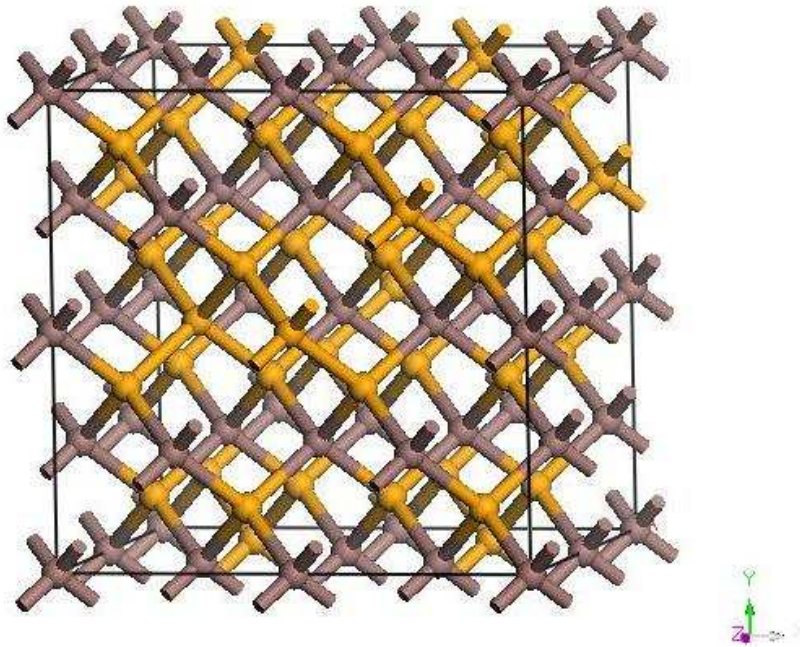


Figura A.1: Estructura cristalina $In_{40}Se_{60}$ con la que comienza el proceso de simulación.

de la tasa de calentamiento. En este momento la estructura tendrá esfuerzos debido al proceso de calentamiento-enfriamiento, entonces se someterá a un ciclo térmico de recocido y templado; como tratamiento final someteremos la estructura generada por el proceso *de desordenamiento* (ver figura A.2) a una optimización de la energía, para llevarla a un mínimo local de energía (figura A.3).

En resumen el proceso de generación de celdas amorfas para los calcogenuros es el siguiente:

- Comienza proceso *de desordenamiento*. Se calienta el material hasta desde 300 K antes del punto de fusión en 100 pasos de simulación.
- Se enfría con la misma tasa de calentamiento.
- Se aplican un ciclo de tratamiento térmico para liberar esfuerzos producidos. Termina proceso de desordenamiento.
- Se optimiza la estructura, es decir, se busca su mínimo local de energía.

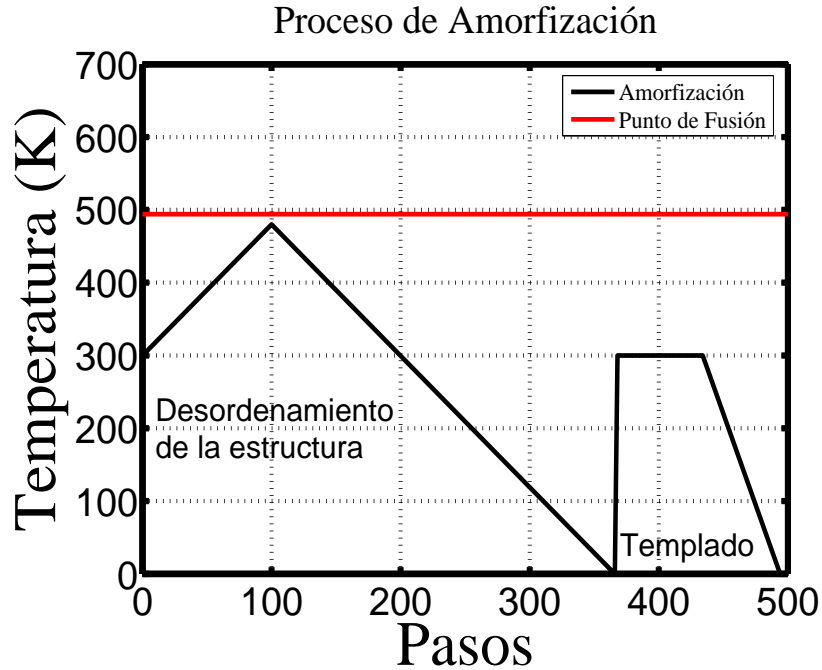


Figura A.2: Proceso de desordenamiento basado en el proceso *undermelt-quench*.

A.2. Parámetros de Simulación

Para llevar a cabo nuestras simulaciones tenemos que tomar en cuenta el número de electrones de valencia, el cual es proporcional a la dimensión del Hamiltoniano (los electrones que no son de valencia son aquéllos que están dentro de la coraza), el conjunto de bases para los orbitales así como el radio de corte¹.

A.2.1. Coraza

Los electrones de cada átomo se separan en dos clases: los *electrones de valencia*, que son los que se encuentran en las capas (*orbitales*) más externas y se encargan de formar los enlaces con otros átomos; y los *electrones de la "coraza"* (*core*) que son los que se encuentran en los orbitales más internos del átomo y casi no son compartidos con otros átomos para formar enlaces. Para reducir el tiempo de cómputo, en vez de incluir a los electrones de coraza en el cálculo de las ecuaciones monoeléctricas, se utilizan los llamados pseudopotenciales, los cuales reemplazan las funciones base de los

¹Se define el radio de corte r_c como la distancia desde un ión atómico a partir de la cual el orbital se hace cero.

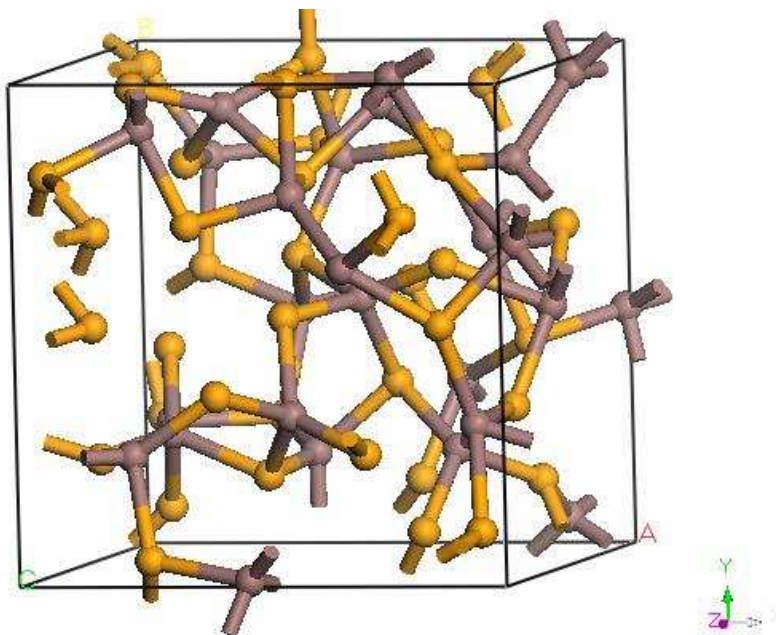


Figura A.3: Ejemplo de una estructura amorfa arbitraria.

electrones de coraza por un potencial efectivo que modela las interacciones de estos electrones con los de valencia. DMol³ sólo cuenta con pseudopotenciales para elementos del Escandio (Sc) número atómico 21, en adelante.

Se define la coraza como los electrones que están en los orbitales atómicos de menor energía respecto a los electrones de valencia. La coraza determinará cómo los electrones situados en orbitales de energías menores serán tratados; existen cuatro opciones para el tratamiento de la coraza:

All electron No existe un trato especial para la coraza. Todos los electrones están incluidos en el cálculo. Por ejemplo para el selenio se toman en cuenta 34 electrones: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$.

Effective Core Potentials (ECP) Reemplaza los electrones de la coraza por un potencial efectivo único, reduciendo el tiempo de cómputo. ECP introduce una corrección relativista dentro de la coraza.

All Electron Relativistic Incluye todos los electrones y agrega el efecto relativista a la coraza. Este tratamiento es el más exacto y por lo tanto el más caro computacionalmente.

DFT Semi-core Pseudopotentials (DSPP) introduce ciertos efectos relativistas dentro de la coraza. Estos potenciales están basados en la teoría de las funcionales de la densidad

A.2.2. Bases para los orbitales

Las bases para los orbitales se usan para representar la función de onda del sistema. Para un conjunto de bases más completas los resultados para la energía y la fuerza serán más exactos, pero se pagará el precio de mayor tiempo de cálculo.

El conjunto base **Minimal** utiliza una función numérica por cada orbital ocupado en el átomo libre (neutro). El conjunto base **DN** (*Double Numeric quality basis set*) utiliza dos funciones numéricas por cada orbital ocupado en el átomo libre: una proveniente del átomo neutro y la otra del catión. El uso de las funciones de los orbitales ocupados del catión ayuda a describir mejor las contracciones y expansiones radiales de los enlaces.

El conjunto **DNP** (*Double Numeric quality basis set plus Polarization functions*) es un conjunto base DN con funciones de polarización, las cuales son funciones de orbitales con momento angular mayor que el del orbital ocupado más alto en el átomo libre, por ejemplo: para el hidrógeno, cuyo orbital más alto ocupado es un orbital tipo s , las funciones de polarización son tipo p ; mientras que para elementos como carbono, nitrógeno, oxígeno y halógenos, cuyo orbital más alto ocupado es un orbital tipo p , las funciones de polarización son tipo d . Las funciones de polarización permiten la distorsión de los orbitales atómicos por el desplazamiento de sus centros de carga (polarización del orbital), lo cual es una consecuencia de la formación de la molécula. **DND** (*Double Numeric quality basis set plus Polarization functions except for Hydrogen*) es equivalente al conjunto base DNP excepto que no usa funciones de polarización p sobre los átomos de hidrógeno.

A.2.3. Radio de corte

Aunque en principio, las ecuaciones de DFT (Kohn-Sham) deben de integrarse sobre todo el espacio, la densidad electrónica tiende rápidamente a cero conforme nos alejamos del núcleo atómico, por lo que en la práctica es posible limitar el intervalo de las integraciones con el fin de reducir el tiempo de computo sin impactar demasiado la exactitud de los cálculos. El *radio de corte* es precisamente este límite espacial alrededor del átomo en el cual las funciones de los orbitales se hacen cero, para así poder limitar el intervalo de las integraciones. Dicho radio de corte también es usado para restringir la interacción de cada átomo con únicamente sus vecinos más cercanos. En principio

es posible asignar un radio de corte global, el cual será usado para todos los átomos presentes en el sistema, o asignar un radio de corte específico para cada tipo de elemento presente en el sistema. Por *default*, cuando se asigna un radio de corte global, DMol³ elige el radio de corte para el elemento más pesado presente en el sistema, sin embargo, el hecho de usar un radio de corte demasiado grande puede incrementar considerablemente el tiempo de cómputo, por lo que es conveniente asignar un radio de corte específico para cada elemento del sistema, sobre todo cuando en el sistema hay presentes muchos átomos de elementos ligeros, como el hidrógeno.

A.2.4. Tiempo de paso

El otro parámetro que involucra la Dinámica Molecular (**DM**) es el tiempo por paso Δt ; para ello se supone que las ecuaciones de movimiento de los iones atómicos siguen la dinámica newtoniana, lo cual implica su integración en el tiempo. Puesto que computacionalmente el tiempo no se puede tomar como continuo, tiene que ser una cantidad discreta. El ancho de la unidad básica en la cual se divide la malla temporal es la que denotamos como tiempo por paso de simulación (*time step*) Δt [74].

A.3. Sustento teórico

La Teoría de Funcionales de la Densidad es el nombre con que usualmente se conoce este método, basado principalmente, en dos teoremas demostrados por Hohenberg y Kohn en el año 1964 [156]. En lo fundamental, se trata de encontrar un método que permita calcular la energía y cualquier otra propiedad de un sistema electrónico sin siquiera tener que escribir el hamiltoniano ni conocer la función de onda, en principio eso es posible a partir justamente de la densidad electrónica. Es decir, toda la información disponible del sistema (átomo, molécula o sólido) está contenida en la densidad.

A.3.1. Principio variacional

Este principio originalmente se propone en términos de la función de onda del sistema, pero veremos que también es válido respecto de una variable más general como la densidad electrónica. Para la función de onda, la solución a la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = 0 \quad (\text{A.1})$$

con las condiciones a la frontera es todo lo que se necesita. Ahora como sólo se conocen las soluciones de la Ecuación de Schrödinger (A.1) para algunos casos particulares, la multitud de problemas en física obliga a buscar caminos alternos como, por ejemplo, en términos variacionales o en términos computacionales. Consideremos el caso variacional.

Sean $E_0, E_1, E_2, \dots, E_N$, eigenenergías asociadas a los eigenestados: $\Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N$ donde E_0 es la eigenenergía del estado base Ψ_0 y $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq \dots \leq E_N$, con $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$. Supongamos que el estado de un sistema se encuentra dado por una función de prueba, la cual en general es una combinación lineal de los eigenestados del sistema,

$$\Psi = \sum_{i=0}^N C_i \psi_i, \quad (\text{A.2})$$

donde por normalización $\sum_i^N |C_i|^2 = 1$ por lo que el valor esperado de la energía $\langle E \rangle$ está dado por:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \left\langle \sum_{i=0}^N C_i \psi_i \middle| H \middle| \sum_{j=0}^N C_j \psi_j \right\rangle \\ &= \sum_{i,j=0}^N C_i^* C_j E_j \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \sum_{i=0}^N |C_i|^2 E_i \geq E_0 \sum_{i=0}^N |C_i|^2 = E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \end{aligned}$$

por lo tanto

$$\langle E \rangle \geq E_0 \quad (\text{A.3})$$

De la ecuación anterior se concluye que dada cualquier función de prueba el valor esperado de la energía siempre será mayor que la energía del estado base. Este resultado es conocido como el *principio variacional de Rayleigh-Ritz*

A.3.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Hohenberg y Kohn [156] formularon dos teoremas que en esencia establecen lo siguiente:

Teorema 1 *Si denotamos por E_0 , $\Psi_0(\mathbf{r})$, $\rho_0(\mathbf{r})$ a la energía, función de onda y densidad del estado base respectivamente, entonces se afirma que:*

$$\int V_{ext}(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho_0(\mathbf{r})] = E_0 \quad (\text{A.4})$$

lo cual implica que existe una funcional de la densidad que al ser evaluada en la densidad del estado base nos da la energía del estado base, donde $F[\rho(\mathbf{r})]$ es una funcional universal que más adelante definiremos. V_{ext} es algún potencial externo que interactúa con los electrones, por ejemplo puede representar iones atómicos.

Teorema 2

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] \equiv \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \geq E_0 \quad (\text{A.5})$$

Que establece la existencia de un principio variacional para esta funcional.

A.3.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

En 1965 Kohn y Sham [157] desarrollaron un esquema que permite expresar la funcional universal $F[\rho(\mathbf{r})]$ como la energía cinética de partículas independientes que reproducen la densidad del estado base $\rho_0(\mathbf{r})$, más dos términos en los que se incluyen la energía electrostática entre electrones y un término que recoge la energía de intercambio² y correlación. De esta manera el problema de N electrones interactuantes se traduce en el de N ecuaciones de partículas independientes en donde cada partícula se mueve en

²La antisimetría espacial de la función de onda de dos electrones con el mismo espín provoca una separación espacial entre ellos, lo que lleva a una reducción de la energía coulombiana del sistema. Es precisamente a esta reducción de la energía a la que llamamos energía de intercambio, E_x .

forma independiente de las demás pero, experimenta un potencial efectivo que reproduce las interacciones con las demás partículas. Todo lo anterior permitirá calcular $\rho_0(\mathbf{r})$.

En primer lugar descompondremos a $F[\rho(\mathbf{r})]$ de la siguiente manera.

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{A.6})$$

donde $T[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía cinética de partículas no interactuantes

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=0}^N \langle \psi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi_j \rangle \quad (\text{A.7})$$

Por otra parte, de los teoremas de Hohenberg-Kohn sabemos que existe una funcional exacta que tiene un principio variacional asociado cuya forma es,

$$E_{V_{ext}}[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{A.8})$$

dada la descomposición de la ecuación A.6, es posible expresar a A.8 de la siguiente manera.

$$E_{V_{ext}}[\rho(\mathbf{r})] = G[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{A.9})$$

por donde $G[\rho(\mathbf{r})]$ es una nueva funcional dada por

$$G[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{A.10})$$

la relación entre T y la densidad es indirecta entonces,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A.11})$$

Para propósitos prácticos, la funcional de Kohn-Sham debe de ser complementada con una aproximación de la energía de correlación y de intercambio. La aproximación más común es la *aproximación de la densidad local* (por sus siglas en inglés, LDA [158]) y toma la forma:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \equiv \int \rho(\mathbf{r})\mathcal{E}_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{A.12})$$

donde \mathcal{E}_{xc} es la energía de correlación de un gas de electrones uniforme con densidad ρ . Esta cantidad ha sido calculada por varios grupos y se obtienen resultados que difieren muy poco. El software DMol³ [155], en el programa computacional Materials Studio, ofrece varias opciones para realizar diversas simulaciones.

A.3.4. La funcional de Harris

Otra forma de calcular la energía y la fuerza es vía una funcional alternativa desarrollada por Harris en 1985 [154]:

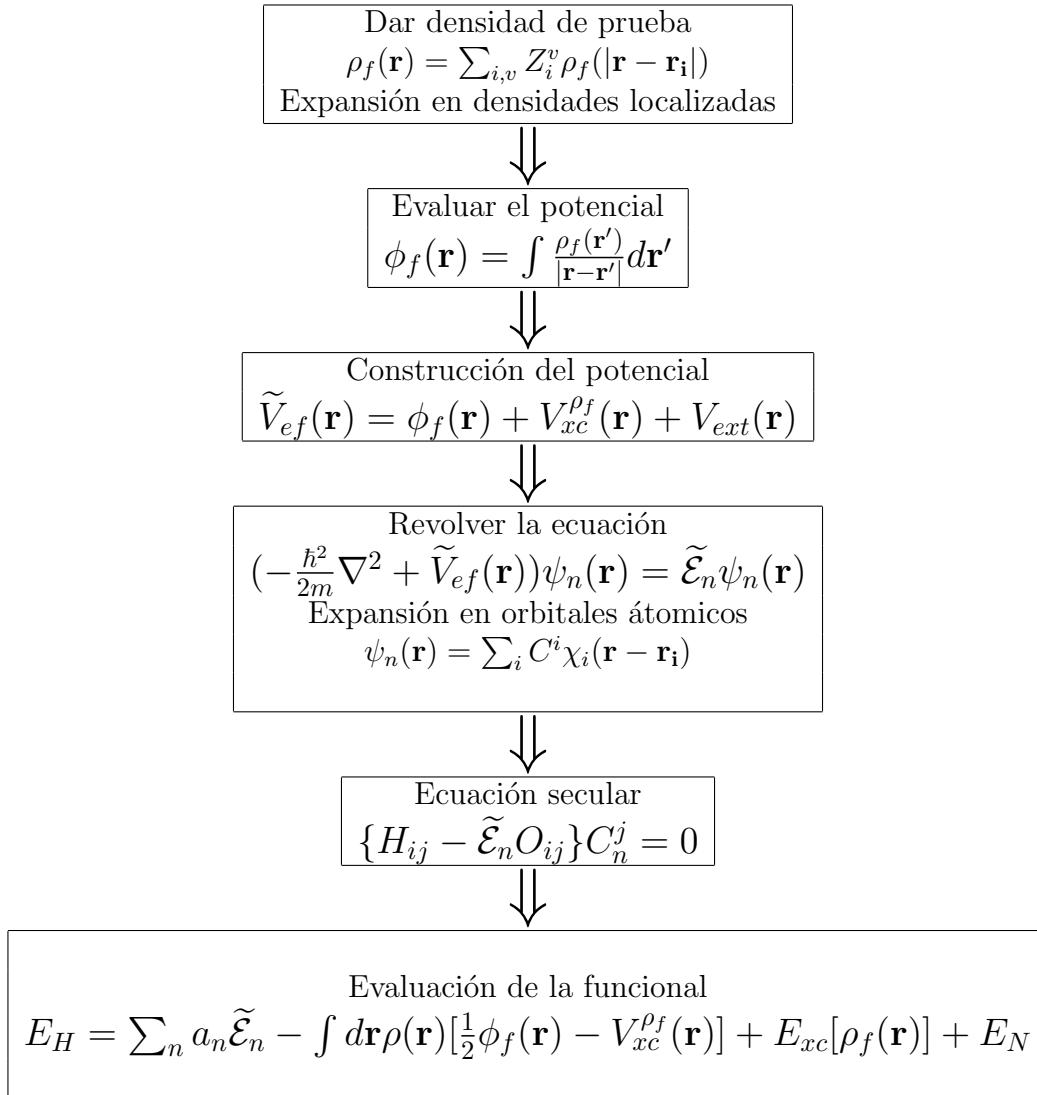
$$E_H = \sum_n a_n \tilde{\mathcal{E}}_n - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} \phi_f(\mathbf{r}) - V_{xc}^{\rho_f}(\mathbf{r}) \right] + E_{xc}[\rho_f(\mathbf{r})] + E_N \quad (\text{A.13})$$

Se hace notar el carácter variacional de esta funcional debido a la ausencia de términos en $\delta(\rho(\mathbf{r}))$; además señala que no se debe considerar a esta funcional como una mera sustitución de $\rho_f(\mathbf{r})$ por $\rho(\mathbf{r})$ en las ecuaciones de Kohn-Sham ya que el potencial $\tilde{V}_{ef}(\mathbf{r})$ no genera la densidad $\rho_f(\mathbf{r})$.

El proceso que consume más tiempo de cómputo es determinar la solución de la ecuación monoeléctronica de Schrödinger. Para su solución cada orbital se expande en una base de orbitales atómicos. El proceso para el cálculo de la funcional de Harris es (ver cuadro A.1) [74]:

- Dar una densidad de prueba.
- Construir el potencial.
- Resolver la ecuación cuántica correspondiente.
- Calcular la funcional a partir de las funciones de onda encontradas.

La posibilidad de calcular la fuerza entre elementos de un sistema (átomos o moléculas) con funcionales de la densidad, abre la puerta para formar un esquema que



Cuadro A.1: Proceso de cálculo para la funcional de Harris [74]

incluya tanto a la DM como a la mecánica cuántica, a través de las funcionales de la densidad. Históricamente se han empleado potenciales empíricos para determinar tales fuerzas, con la consecuente falta de extrapolación de un sistema a otro. Por su parte el empleo de las técnicas *ab initio* hace viable tal extrapolación, aunque es muy demandante computacionalmente, lo que la restringe a sistemas de pocos átomos.

El código DMol³ [155] usa el método de Lin y Harris [159] con la funcional de Harris [154] para realizar las simulaciones. Este método permite relajar en forma simultánea

todos los grados de libertad involucrados en el sistema, al conocer las fuerzas que actúan en el sistema. De este modo es posible actualizar las fuerzas de los iones atómicos, dadas las coordenadas de éstos, en cada paso.

A.4. Recursos computacionales

Las simulaciones fueron realizadas en la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (**TIC**) de la Universidad Nacional Autónoma de México en las siguientes supercomputadoras:

Berenice Modelo: SGI Origin 2000. Descripción general: computadora de memoria compartida, con 40 procesadores MIPS R10K, 10 Gigabytes de RAM y 1.5 Terabytes de almacenamiento.

Bakliz Modelo: HP AlphaServer SC 45. Descripción general: supercomputadora paralela de memoria distribuida. Contiene 36 procesadores Alpha EV68, 56 Gigabytes de memoria y 1 Terabyte de almacenamiento.

Kanbalam Modelo: HP CP 4000. Descripción general: supercomputadora paralela de memoria distribuida. Contiene 1368 procesadores AMD Opteron, alrededor de 3 Terabytes de memoria y 160 Terabytes de almacenamiento.

Apéndice B

Programación

Una parte fundamental para el desarrollo de esta tesis de doctorado fue la elaboración de algunos programas para la preparación de las muestras, evolución en la dinámica molecular y para el estudio de algunas propiedades de las muestras resultantes.

Todo los programas realizados se programaron en Matlab[®], el cual es un lenguaje de alto nivel y un ambiente interactivo que permite realizar proyectos más rápido que en los lenguajes tradicionales de programación como C, C++, o Fortran [160].

A continuación se nombran los programas realizados:

MSD Este programa calcula el desplazamiento medio cuadrático para una dinámica molecular.

Ángulos planos Este programa calcula las distribuciones de ángulos planos.

Ángulos diedrales Este programa calcula las distribuciones de ángulos diedrales.

Anillos Este programa calcula la distribución de anillos en las muestras.

Conglomerados locales Este programa realiza la búsqueda de conglomerados locales para las aleaciones de Ge-Se. Encuentra los tetraedros y describe su unión entre ellos (edge- o corne-). Además de etiquetarlos, ver sección B.1.

eDOS A partir de los eigenvalores electrónicos calcula la densidad de estado electrónicos por medio de la asociación de funciones gaussianas.

vDOS A partir de los modos vibracionales calcula la densidad de estado vibracionales por medio de la asociación de funciones gaussianas.

Tauc A partir de los estados de valencia y de conducción se calcula el coeficiente de absorción para cada muestra y como consecuencia la brecha óptica por medio de la aproximación de Tauc, ver sección B.2.

Todos los programas fueron probados en situaciones conocidas, con lo cual obtuvimos los resultados deseados garantizando el objetivo de cada uno.

B.1. Programa para el cálculo de conglomerados locales

```
%author @ M en C Jose Angel Reyes Retana. Invierno 2010
%---Conteo de conglomerados locales, corner- edge- sharing tetrahedra---

close

clear

file=char('Se105Ge45.car');
[coordenadas,AT]=CoorNew(file);

fprintf('Comienza programa de búsqueda de tetraedros\n');

r=2.83;
l=length(coordenadas);
fprintf('La distancia máxima de enlace es %6.2f Å\n', r);
fprintf('El número de átomos es %6.0f \n ', l);
gor=zeros(1,5);
```

B.1. PROGRAMA PARA EL CÁLCULO DE CONGLOMERADOS LOCALES 147

```
for i=1:l
    h=1;
    gor(i,1)=i;
    for j=1:l
        if j~=i
            d=distancia(coordenadas(i,:),coordenadas(j,:));
            if d<=r
                h=h+1;
                gor(i,h)=j;
            end
        end
    end
end

fprintf('Quién es germanio?\n')

n=0;
for i=1:l
    if strcmp('Ge', AT(i,1:2))
        n=n+1;
    end
end
```

```
fprintf('Número de germanios %2.0f \n',n);
```

```
Germa=zeros(n,1);
```

```
n=0;
```

```
for i=1:l
```

```
    if strcmp('Ge', AT(i,1:2))
```

```
        n=n+1;
```

```
        Germa(n)=i;
```

```
    end
```

```
end
```

```
enlaces=zeros(n,5);
```

```
for i=1:n
```

```
    enlaces(i,:)=gor(Germa(i),:);
```

```
end
```

```
fprintf('Comienza la comparación \n ')
```

```
%Se aíslan y etiquetan tetraedros
```

```
cuatro=[];
```

B.1. PROGRAMA PARA EL CÁLCULO DE CONGLOMERADOS LOCALES 149

```
for i=1:length(enlaces)
    if (enlaces(i,2)==0 | enlaces(i,3)==0 | enlaces(i,4)==0 | enlaces(i,5)==0)
        cuatro=cat(2,cuatro,i);
    end
end

enlaces(cuatro,:)=[];

n=length(enlaces);
vector=[];
for i=1:n
    for j=1:n
        for q=2:5
            for t=2:5
                if i~=j
                    if (enlaces(i,q)==enlaces(j,t))
                        vector=cat(1,vector,[enlaces(i),enlaces(j),enlaces(j,t)]);
                    end
                end
            end
        end
    end
end
end
```

```
%Limpieza de germanios, descartar que se cuenten más de una vez.
```

```
contar=zeros(length(vector),3);
```

```
for i=1:length(contar)
```

```
    if vector(i,1)<vector(i,2)
```

```
        contar(i,:)=vector(i,:);
```

```
    elseif vector(i,1)>vector(i,2)
```

```
        contar(i,1)=vector(i,2);
```

```
        contar(i,2)=vector(i,1);
```

```
        contar(i,3)=vector(i,3);
```

```
    end
```

```
end
```

```
contar=sortrows(contar);
```

```
contar=unique(contar,'rows');
```

```
fprintf('Contemos EdgeSharing \n')
```

```
edge=[];
```

```
for i=1:length(contar)
    if 2==length(intersect(find(contar(i,1)==contar(:,1)),
        find(contar(i,2)==contar(:,2))))
        edge=cat(1,edge,[contar(i,1),contar(i,2)]);
    end
end

edge=unique(edge,'rows')

fprintf('Número de Edge-sharing %2.0f \n',length(edge))

for i=1:length(edge)
    fprintf(strcat(AT(edge(i,1),:),'...',AT(edge(i,2),:),' \n'));
end

fprintf('Número de germanios: %2.0f \n',length(Germa))
fprintf('Tetrahedros: %2.0f \n',length(cuatro))

%----Fin del programa----
```


B.2. Programa para el cálculo de Tauc

```
%author @ M en C Jose Angel Reyes Retana. Verano 2009
```

```
%-----Densidad de estado electrónicos-----
```

```
clear;
```

```
close all;
```

```
[VB,CB, fermi]=ValoresPropios('Eigenvalues.dat');
```

```
%Nombre del archivo de salida eps absorción
```

```
name='a216adnpdspp.eps';
```

```
titulo='Se216A\_DnpDspp';
```

```
eigenvalues=cat(1,VB,CB);
```

```
save VB.dat VB -ascii
```

```
save CB.dat CB -ascii
```

```
%Se grafica la densidad des estados electrónicos
```

```
sigma=0.2;
```

```
%Comenzamos construyendo el histograma
```

```
long=min(eigenvalues):sigma:(max(eigenvalues)+15);
```

```
[DOS,energie]=hist(eigenvalues,long);
```

```
%Gráfica del histograma resultante.
```

```
subplot(4,1,1)
```

```
bar(energie,DOS);
```

```
axis([-20 10 0 30]);
```

```
%Densidad de estado electrónicos
```

```
eDOS=zeros(length(DOS),2);
```

```
eDOS(:,1)=energie;
```

```
eDOS(:,2)=DOS;
```

```
%eDOS(:,1)=eDOS(:,1)-fermi;
```

```
%save eDOS.dat eDOS -ascii
```

```
subplot(4,1,2)
```

```
plot(eDOS(:,1),eDOS(:,2))
```

```
axis([-20 10 0 10]);
```

```
%Partimos la Densidad de Estados electrónicos para tomar
```

```
%el valor a partir de limite hasta el último eigenvalor.
```

```
limite=-30;
```

```
for i=1:length(eDOS)
    if ((eDOS(i,1)>(limite-sigma)) & (eDOS(i,1)<(limite+sigma)))
        valor=i;
        break
    end
end

valor;

%Creamos un nuevo vector para colocar los valores a partir
%de límite donde x son las ordenadas es decir la energía y z la DOS
x=eDOS(valor:length(eDOS),1)';
z=eDOS(valor:length(eDOS),2)';
y=z(1)*gaussmf(x,[sigma,x(1)]);

%Construimos la gaussiana.
for i=2:length(x)
    y=y+z(i)*gaussmf(x,[sigma,x(i)]);
end

subplot(4,1,3)
plot(x-fermi,y)
axis([-20 10 0 max(y)]);
```

```
distribucion=zeros(length(x),2);
distribucion(:,1)=x';
distribucion(:,2)=z';

save edos.dat distribucion -ascii

for i=1:length(distribucion)
    if ((distribucion(i,1)>(fermi-sigma))
        & (distribucion(i,1)<(fermi+sigma))
        & (distribucion(i,2)~=0))
        valorfermi=i
        break
    end
end

end

%Comienza Rutina de ABSORCIÓN ÓPTICA

absorcion=[0,0];

max_energia=10/sigma;
inf=int8(2.4/sigma);
sup=int8(2.6/sigma);
```

```

ginf=int8(0.5/sigma);
gsup=int8(4/sigma);

for i=1:max_energia
%Intervalo de la mínima partición hasta el máximo de energía
    long=i;
    g_v=zeros(long,1);
%Para cada energía hw construyó un vector para los estados de valencia
    g_c=zeros(long,1);
%Para cada energía hw se construye un vector para los estados de conducción

    for j=1:long
        g_v(j,1)=distribucion(valorfermi+1-j,2);
%Estados de valencia
        g_c(j,1)=distribucion(valorfermi+1+long-j,2);
%Estados de conducción
    end

    hw=long*sigma;
%Energía
    DvDc=sum(g_v.*g_c);
%Producto de los estados de valencia y conducción
    absorcion=cat(1,absorcion,[hw sqrt(hw*DvDc)]);

```

```
%(alpla(hw)hw )^1/2 vs hw
end

subplot(4,1,4)

plot(absorcion(:,1),absorcion(:,2))

Figura1=figure;

axes1 = axes('Box', 'on',...
    'FontSize',25,...
    'XTick',[-20 -15 -10 -5 0 5 10],...
    'LineWidth',4,...
    'Parent', Figura1);

axis(axes1,[-20 15 0 1.5*max(y)]);

title(axes1,{'Densidad de Estados Electrónicos';' SelenioAmorfo'},
    'FontName','Times New Roman','FontSize',25)
xlabel(axes1, 'Energía (eV)',
    'FontSize',40,'FontName','Times New Roman')
ylabel(axes1, 'DOS','FontSize',40,
```

```
'FontName','Times New Roman')
hold(axes1,'all');

plot(axes1,...
     x-fermi,y,'r',...
     'LineWidth',3);

legend1 = legend(...
     axes1,...
     {'Simulación'},...
     'FontName','Times New Roman',...
     'FontSize',20);

%Salvamos la gráfica como figura.
saveas(gcf,'eDOS.jpg')
tmp=[x'-fermi y'];
save edosGauss.dat tmp -ascii

Figura2=figure;

axes2 = axes('Box', 'on',...
```

```

'FontSize',25,...
'XTick',[0 1 2 3 4 5],...
'LineWidth',4,...
'Parent', Figura2);

axis(axes2,[0 5 0 max(absorcion(:,2))]);

title(axes2,{titulo},'FontName','Times New Roman',
'FontSize',30)
xlabel(axes2, 'Energía (eV)','FontSize',40,
'FontName','Times New Roman')
ylabel(axes2, '({\alpha}h{\nu})^{1/2}','FontSize',
40,'FontName','Times New Roman')
hold(axes2,'all');

tauc=fit(absorcion(inf:sup,1),absorcion(inf:sup,2),'poly1')

%absorcion(ginf:gsup,1),tauc(absorcion(ginf:gsup,1)), 'r',...
plot(axes2,...
absorcion(:,1),absorcion(:,2),'ks',...
absorcion(ginf:gsup,1),tauc(absorcion(ginf:gsup,1)), 'r',...

```



```
'LineWidth',5);

m=(tauc(2)-tauc(1))/(2-1);
gap=-tauc(0)/m;
linea=strcat('Gap=',num2str(gap,3),'eV');
legend2 = legend(...
    axes2,...
    {linea},...
    'FontName','Times New Roman',...
    'Location','NorthWest',...
    'FontSize',40);

%Salvamos la gráfica como figura.
saveas(gcf,'absorción.jpg')
saveas(gcf,name,'psc2')

%----Fin de l programa----
```

Apéndice C

Diagramas de fase

C.1. Sistema Ge-Se

En la figura C.1 se muestra el diagrama de fase para el sistema Ge-Se, el cual reporta Okamoto [161].

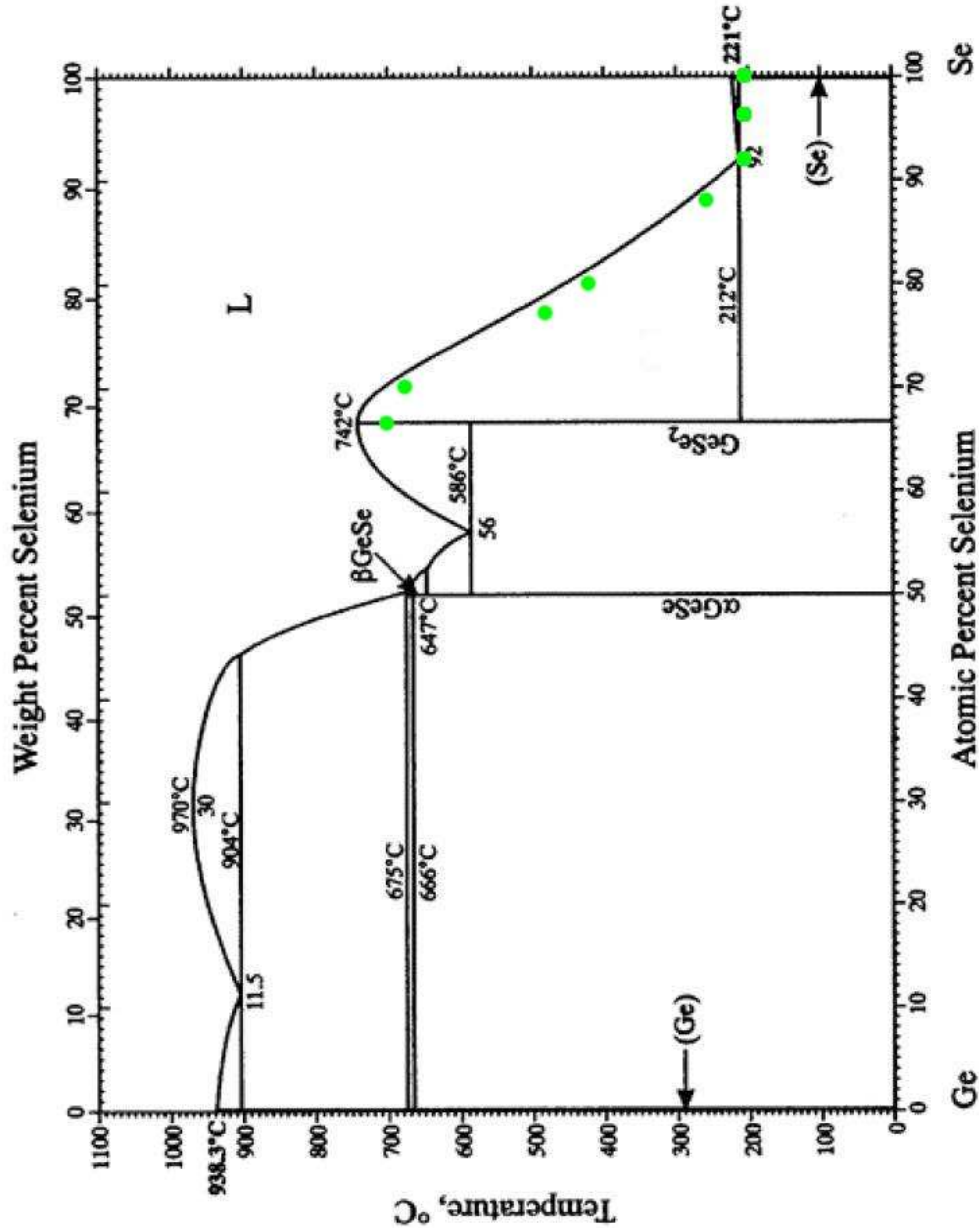


Figura C.1: Diagrama de fase para el sistema Ge-Se [161], con verde se muestran las temperaturas máximas de cada aleación para el proceso de amorfización.

C.2. Sistema In-Se

En la figura C.2 se muestra el diagrama de fase para el sistema In-Se, también reportado por Okamoto [162].

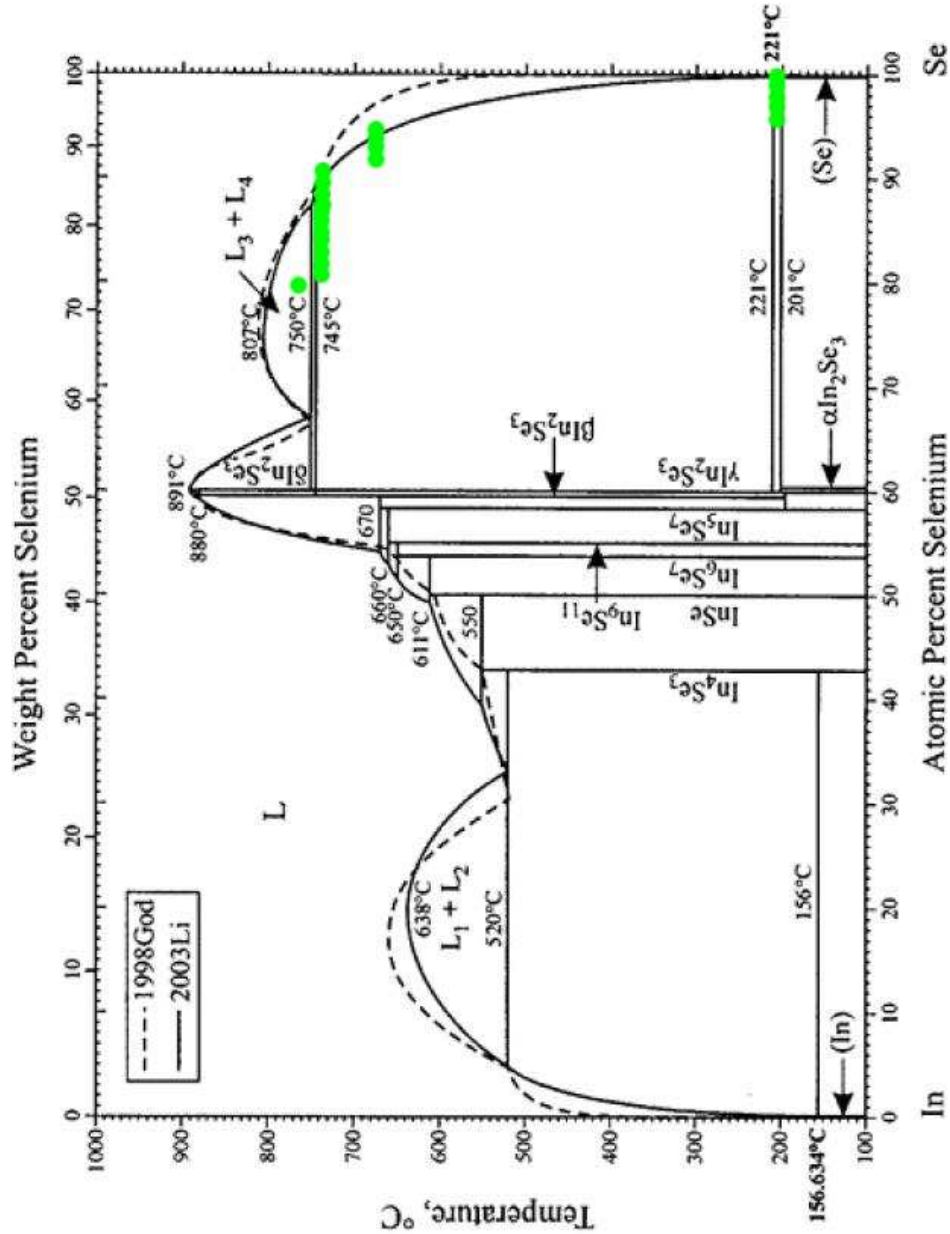


Figura C.2: Diagrama de fase para el sistema In-Se [162], con verde se muestran las temperaturas máximas de cada aleación para el proceso de amorfización.

Referencias

- [1] Ariel A. Valladares, *A new approach to the ab initio generation of amorphous semiconducting structures. Electronic and vibrational studies*, Chapter 3 in: Jonas C. Wolf, Luka Lange (Eds.), *Glass Materials Research Progress*, (Nova Science Publisher, 2008) pp. 61-123.
- [2] R. A. Street, *Hydrogenated amorphous silicon* (Cambridge University Press, New York, 1991) pp 1-17.
- [3] B. E. Warren, *X-ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading 1969)
- [4] Yoshio Waseda, *Anomalous X-Ray Scattering for Materials Characterization Atomic-Scale Structure Determination* (Springer, Berlin, 2002) p.10
- [5] S. R. Elliott, *Physics of amorphous materials* Second Edition (Longman Scientific & Technical, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1990) pp. 186-190.
- [6] R. Zallen *The Physics of Amorphous Solids* Wiley, New York (1983)
- [7] F. Gompf, *The phonon density of states of trigonal, vitreous and red amorphous selenium*, *J. Phys. Chem. Solids* **42** 539 (1981)
- [8] B. W. Corb, W. D. Wei, B. L. Averbach, *Atomics models of amorphous selenium*, *J. Non-Cryst. Solids* **53** 29 (1982)
- [9] W. H. Zachariasen, *The atomic arrangement in glass*, *J. Am. Chem. Soc.* **54** 3841 (1932)
- [10] Otfried Madelung, *Introduction to solid state theory* (Springer-Verlag, Berlin, 1978) pp. 136-139
- [11] M. F. Thorpe, *Phonons in amorphous solids* in *Physics of structurally disordered solids*, S. S. Mitra (edt.) (Plenum 1976) pp 623-663.

- [12] W. A. Kamitakahara, H. R. Shanks, J. F. McClelland, U. Buchenau, F. Gompf, L. Pintschovius, *Measurement of phonon densities of states for pure and hydrogenated amorphous silicon*, Phys Rev. Lett. **52** 644 (1984)
- [13] W. A. Kamitakahara, C. M. Soukoulis, H. R. Shanks, U. Buchenau, G.S. Grest, *Vibrational spectrum of amorphous silicon: experiment and computer simulation*, Phys. Rev. B **36** 6539 (1987)
- [14] Alexander Valladares, R. M. Valladares, F. Alvarez-Ramírez, Ariel A. Valladares, *Studies of the phonon density of states in ab initio generated amorphous structures of pure silicon*, J. Non-Cryst. Solids **352** 1032 (2006)
- [15] D. Weaire and M. F. Thorpe, *Electronic properties of an amorphous solid. I. A simple tight-binding theory*, Phys. Rev. B **4** 2508 (1971)
- [16] P. Nagels in, *Amorphous semiconductors* edited by M. H. Brodsky, second edition, Springer-Verlag, Berlin (1985) p. 117.
- [17] F. Demichellis, E. Minetti-Mezzetti, A. Tagliaferro, E. Tresso, P. Rava, N. M. Ravindra, *Optical properties of hydrogenated amorphous silicon*, J. Appl. Phys. **59** 611 (1986)
- [18] J. Singh and K. Shimakawa *Advances in amorphous semiconductors* (Taylor & Francis, London, 2003) pp. 57-65.
- [19] N.F. Mott and E.A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials* (Oxford University Press, Cambridge, 1971)
- [20] D. L. Wood and Tauc, J. *Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors*, Phys. Rev. B **5** 3144 (1972)
- [21] K. Morigaki, *Physics of Amorphous Semiconductors*. (World Scientific, Singapore 1999).
- [22] R. H. Klazes, M. H. L. M. van den Broek, J. Bezemer, S. Radelaar, *Determination of the optical bandgap of amorphous silicon* Phil. Mag. B. **45** 377 (1982)
- [23] W. Smith, *Effect of Light on Selenium during the passage of an Electric Current*, Nature **7** 303 (1873)
- [24] J. Mort, *Anatomy of Xerography* (McFairland and Co., London, UK, 1989)

- [25] J. Mort, *Xerography: A Study in Innovation and Economic Competitiveness*, Physics Today **47** April 32 (1994)
- [26] S. O. Kasap and J. A. Rowlands, in *Insulating and semiconducting glasses* edited by P. Boolchand (World Scientific, Singapore, 2002), p.781.
- [27] J. A. Rowlands and S. O. Kasap, *Amorphous semiconductors usher in digital X-ray imaging*, Physics Today **50** November 24 (1997)
- [28] G. Belev and S. O. Kasap *Amorphous selenium as an X-ray photoconductor*, J. Non-Cryst. Solids **345** 484 (2004)
- [29] M. Hoheisel, L. Bätz, T. Mertelmeier, J. Giersch, A. Korn *Modulation Transfer Function of a Selenium-Based Digital Mammography System*, Ieee Transactions on Nuclear Science **53** 1118 (2006)
- [30] Mihai A. Popescu *Non-Crystalline Chalcogenides* (Kluwer Academic Publishers, New York, 2000) pp. 9-13.
- [31] Otfried Madelung, *Semiconductors: Data handbook* 3er edition, (Springer, Berlin, 2004)
- [32] Y. Miyamoto, *Growth of Trigonal Selenium from CS₂ Solution*, Jap. J. Appl. Phys. **16** 2257 (1977)
- [33] Y. Miyamoto, *Structure and Phase Transformation of Rhombohedral Selenium Composed*, Jap. J. Appl. Phys. **19** 1813 (1980)
- [34] E. H. Henninger, R. C. Buschert, L. Heaton, *Atomic Radial Distribution in Amorphous Selenium by X-Ray and Neutron Diffraction*, J. Chem. Phys. **46** 586 (1967)
- [35] R. Chang and P. Romo, *The Atomic Radial Distribution Function in Amorphous Selenium*, Acta Cryst. **23** 700 (1967)
- [36] R. Kaplow, T. A. Rowe, B. L. Averbach, *Atomic Arrangement In Vitreous Selenium*, Phys. Rev. **168** 1068 (1968)
- [37] H. Richter, *Different Forms of amorphous selenium*, J. Non-Cryst. Solids **8** 388 (1972)
- [38] A. L. Renninger and B. L. Averbach, *Atomic Radial Distribution Functions of As-Se Glasses*, Phys. Rev. B **8**, 1507 (1973)

- [39] F. Yssing Hansen, T. Steen Knudsen, K. Carneiro, *Structure of amorphous selenium studied by neutron diffraction*, J. Chem. Phys. **62** 1556 (1975)
- [40] R. Bellissent, *Short range order in the disordered states of selenium-tellurium mixtures*, Nucl. Instr. and Meth. **199** 289 (1982)
- [41] T. Fukunaga, M. Utsumi, H. Akatsuka, M. Misawa, U. Mizutani, *Structure of amorphous Se prepared by milling*, J. Non-Cryst. Solids **205** 531 (1996)
- [42] M. Inui, K. Maruyama, S. Takeda, S. Tamaki, Y. Waseda, *Electron Charge Distribution in Amorphous Se*, J. Phys. Soc. Jpn. **63** 1378 (1994)
- [43] M. Inui, K. Tamura, Y. Ohishi, I. Nakaso, K. Funakoshi, W. Utsumi *X-ray diffraction measurements for expanded fluid-Se using synchrotron radiation*, J. Non-Cryst. Solids **250** 519 (1999)
- [44] J. C. de Lima, T. A. Grandi, R. S. Biasi, *Influence of aging on the thermal and structural properties of amorphous selenium prepared by ball milling*, J. Non-Cryst. Solids **286** 93 (2001)
- [45] R. Brüning, E. Irving, G. LeBlanch, *Reverse Monte Carlo study of structural relaxation in vitreous selenium*, J. Appl. Phys. **89** 3215 (2001)
- [46] P. Jónvári, R. G. Delaplane, L. Pusztai, *Structural models of amorphous selenium*, Phys. Rev B **67** 172201 (2003)
- [47] W. D. Wei, B. W. Corb, B. L. Averbach, *A correlation model of amorphous selenium*, J. Non-Cryst. Solids **53** 19 (1982)
- [48] D. Hohl and R. O. Jones, *First principles MD simulation of liquid and amorphous selenium*, J. Non-Cryst. Solids **117/118** 922 (1990)
- [49] D. Hohl and R. O. Jones, *First-Principles Molecular-Dynamics Simulation of Liquid and Amorphous Selenium*, Phys. Rev B **43** 3856 (1991)
- [50] C. Oligschleger, R. O. Jones, S. M. Reimann, H. R. Schober, *Model interatomic potential for simulations in selenium*, Phys. Rev. B. **53** 6165 (1996)
- [51] D. Hohl, R. O. Jones, R. Car, M. Parrinello, *The structures of selenium Clusters - Se₃ to Se₈*, Chem. Phys. Lett. **139** 540 (1987)
- [52] X. Zhang and D. A. Drabold, *Evidence for valence alternation, and a new structural model of amorphous selenium*, J. Non-Cryst. Solids **241** 195 (1998)

- [53] X. Zhang and D. A. Drabold, *Direct Molecular Dynamic Simulation of Light-Induced Structural Change in Amorphous Selenium*, Phys. Rev. Lett. **83** 5042 (1999)
- [54] C. Bichara, A. Pellegatti, J. P. Gaspard, *Chain structure of liquid selenium investigated by tight-binding Monte Carlo simulation*, Phys. Rev. B **49** 6581 (1994)
- [55] F. Shimizu, H. Kaburali, T. Oda, Y. Hiwatari, *Chain structure of liquid and amorphous selenium: tight-binding molecular-dynamics simulation*, J. Non-Cryst. Solids **250** 433 (1999)
- [56] D. Caprion and H. R. Schober, *Structure and relaxation in liquid and amorphous selenium*, Phys. Rev B **62** 3709 (2000)
- [57] D. Caprion and H. R. Schober, *Computer simulation of liquid and amorphous selenium*, J. Non-Cryst. Solids **326** 369 (2003)
- [58] J. Hegedüs, K. Kohary, S. Kugler, *Comparative analysis of different preparation methods of chalcogenide glasses: molecular dynamics structure simulations*, J. Non-Cryst. Solids **338-340** (2004) 283.
- [59] J. Hegedüs and S. Kugler, *Molecular dynamics structure simulations of amorphous selenium prepared by different methods*, J. Optoelec. Adv. Mat. **7** 1923 (2005)
- [60] J. Hegedüs, Kohary, D. G. Pettifor, K. Shimakawa, S. Kugler, *Photoinduced Volume Changes in Amorphous Selenium*, Phys. Rev. Lett. **95** 206803 (2005)
- [61] Pál Jóvári and László Pusztai *Structure of disordered forms of selenium close to the melting point*, Phys. Rev B **64** 014205 (2001)
- [62] F. A. Lindemann, *The Calculation of Molecular Vibration Frequencies*, Z. Phys. **11** 609 (1910)
- [63] C. E. Krill III, J. Li, C. Ettl, K. Samwer, W. B. Yelon, W. L. Johnson, *Static mean-square displacement as an indicator of the crystal-to-amorphous transformation*, J. Non-Cryst. Solids **156** 506 (1993)
- [64] A. Popov, *Atomic structure and structural modificacion of glass*, in: *Semiconducting Chalcogenide Glass I*, edited by R. Fairman and B. Ushkov, (Elsevier Academic Press, New York, 2004), p. 68.
- [65] F. Alvarez and A. A. Valladares, *Optical gaps of ab initio generated random networks for a-SiN_x alloys*, Appl. Phys Lett. **80**, 58 (2002)

- [66] I. Levine, *Quantum chemistry*, 5th ed. (Prentice Hall, New Jersey, 2000)
- [67] F. Gompf, *Comparison of the Phonon Density of States of Trigonal, Vitreous and Red Amorphous Selenium*, Proc. Int. Conf. on The Physics of Se and Te (Springer-Verlag, Berlin, 1979) pp. 64-67
- [68] W. A. Kamitakahara, R. L. Cappelletti, P. Boolchand, B. Halfpap, F. Gompf, D. A. Neumann, H. Mutka, *Vibrational Densities of States and Network rigidity in Chalcogenide Glasses*, Phys. Rev. B **44** 94 (1991)
- [69] P. E. Meek, *Vibrational spectra of disordered chains and the structure of amorphous Se and Te*, Phil. Mag. **34** 767 (1976)
- [70] S. M. Genesky and G. F. Newell, *Vibration Spectrum and Heat Capacity of a Chain Polymer Crystal*, J. Chem. Phys **26** 486 (1957) y referencias contenidas.
- [71] N. W. Ashcroft and N. David Mermin *Solid State Physics*, Brooks Cole, New York (1976)
- [72] G. Makov, R. Shah, M. C. Payne, *Periodic boundary conditions in ab initio calculations. II. Brillouin-zone sampling for a periodic systems*, Phys. Rev. B **53** 15513 (1996)
- [73] B. Kramer and D. Weaire in, *Amorphous Semiconductors* edited by M. H. Brodsky, second edition, Springer-Verlag, Berlin (1985) pp. 9-39.
- [74] F. Álvarez R., *Propiedades topológicas, electrónicas y ópticas de silicio amorfo puro y contaminado*, Tesis de Doctorado, UNAM México (2002)
- [75] D. Vanderbilt and J. D. Joannopoulos, *Calculations of defects states in amorphous selenium*, Phys. Rev. Lett. **42** 1012 (1979)
- [76] D. Vanderbilt and J. D. Joannopoulos, *Bonding coordination defects in selenium in The physics of selenium and tellurium*, edited by E. Gerlach and P. Gross (Springer, New York, 1979) p. 203.
- [77] D. Vanderbilt and J. D. Joannopoulos, *Theory of defects states in glassy selenium*, Phys. Rev. B **22** 2927 (1980)
- [78] A. P. Sutton, *Electronic Structure in Materials* (Clarendon Press, Oxford 1993)
- [79] F. Alvarez and A. A. Valladares, *First-principles simulations of atomic networks and optical properties of amorphous SiN_x alloys*, Phys. Rev. B **68** 205203 (2003)

- [80] R. Roy, V. S. Choudhary, M. K. Patra, A. Pandya, *Effect of annealing temperature on the electrical and optical properties of nanocrystalline selenium thin films*, J. Optoelec. Adv. Mat. **8** 1352 (2006)
- [81] S. E. Zienab Mandouh, *Effect of ageing on some physical properties of selenium thin films*, Fizika A2 **1** 35 (1993)
- [82] K Bindu, M Lakshmi, S Bini, C Sudha Kartha, K P Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Amorphous selenium thin films prepared using chemical bath deposition: optimization of the deposition process and characterization*, Semicond. Sci. Technol. **12** 270 (2002)
- [83] J. P. Audiere, C. Mazieres, J. C. Carballes, *Non-crystalline Se thin films from controlled vapor- preparation, crystallization and optical properties*, J. Non-Cryst. Solids **27** 411 (1978)
- [84] S. Chaudhuri, S. K. Biswas, A. Choudhury, K. Goswami, *Amorphous to crystalline transition of selenium thin films of different thicknesses*, J. Non-Cryst. Solids **46** 171 (1981)
- [85] S. Chaudhuri, S. K. Biswas, A. Choudhury, K. Goswami, *Variation of optical gap of thick amorphous selenium film heat treatment*, J. Non-Cryst. Solids **54** 179 (1983)
- [86] W. Zhou, M. Paesler, D. E. Sayer, *Structure of germanium-selenium glasses: An x-ray absorption fine-structure study*, Phys. Rev. B **43** 2315 (1991)
- [87] G. Lucovsky and T. M. Hayes, *Short-Range Order in Amorphous Semiconductors in Amorphous Semiconductors*, edited by M. H. Brodsky (Springer-Verlag, Berlin, 1979) p. 215
- [88] K. Kosuge, *Chemistry of non-stoichiometric compounds*, (Oxford University Press, New York 1993) p. 1
- [89] J. C. Phillips, *Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys*, J. Non-Cryst. Solids **34** 153 (1979)
- [90] J. C. Phillips, *Topology of covalent non-crystalline solids II: Medium-range order in chalcogenide alloys and A-Si(Ge)*, J. Non-Cryst. Solids **43** 37 (1981)
- [91] R. A. Street and D. K. Biegelsen, *Defect states in Ge chalcogenide observed by photoluminescence and ESR*, J. Non-Cryst. Solids **32** 339 (1979)

- [92] P. Tronc, M. Bensoussan, A. Brenac, C. Sebenne, *Vibrational properties of Ge_xSe_{1-x} glasses: Comments*, Solid State Commun. **24** 79 (1977)
- [93] A. Feltz, H. Aust, A. Blayer, *Glass Formation and properties of chalcogenides systems XXVI: permittivity and the structure of glasses As_xSe_{1-x} and Se_xSe_{1-x}* , J. Non-Cryst. Solids **55** 179 (1983)
- [94] P. H. Fouss, P. Eisenberger, W. K. Warburton, A. Bienenstock, *Application of Differential Anomalous X-Ray Scattering to Structural Studies of Amorphous Materials*, Phys. Rev. Lett **46** 1537 (1981)
- [95] Philip S. Salmon and Ingrid Petri, *Structure of glassy and liquid $GeSe_2$* , J. Phys.: Condens. Matter **15** S1509 (2003)
- [96] T. B. Massalski, *Binary Alloys Phase Diagrams* edited by H. Okamoto, (ASM International, 1986) p.1247 para Ge-Se y p.1397 para In-Se.
- [97] Yoshio Waseda, *Novel Application of Anomalous (Resonance) X-Ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials* (Springer-Verlag, Berlin, 1984) p.8
- [98] S. R. Elliot, *Chalcogenide Glasses*, in *Materials science and technology: a comprehensive treatment: Vol. 9. Glasses and amorphous materials*. edited by J. Zarzycki (VCH, Weinheim, 1991)
- [99] S. Susman, K. J. Volin, D. G. Montague, D. L. Prince, *The structure of vitreous and liquid $GeSe_2$: a neutron diffraction study*, J. Non-Cryst. Solids **125** 168 (1990)
- [100] I. Petri and P. S. Salmon, *Topology of Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 0.4$) glasses*, Phys. Chem. Glasses **43C** 185 (2002)
- [101] Von G. Dittmar and Herbert Schäfer, *Die Kristallstruktur von Germaniumdiselenid*, Acta Cryst. **B32** 2726 (1976)
- [102] A. Grzechnik, S. Stølen, E. Bakken, T. Grande, M. Mezouar, *Structural Transformation in Three-Dimensional Crystalline $GeSe_2$ at High pressures and high temperatures*, J. Solid State Chem. **150** 121 (2000)
- [103] L. Tichy and H. Ticha, *Remark on the glass-forming ability in Ge_xSe_{1-x} and As_xSe_{1-x} systems*, J. Non-Cryst. Solids **261** 277 (2000)

- [104] R. J. Nemanich, F. L. Galeener, J. C. Mikkelsen, Jr. and G. A. N. Connell, G. Etherington, A. C. Wright, R. N. Sinclair, *Configurations of a chemically ordered continuous random network to describe the structure of GeSe₂ glass*, Physica B+C **117 & 118** 959 (1983)
- [105] S. Sugai, *Stochastic random network model in Ge and Si chalcogenid glasses*, Phys. Rev. B **35** 1345 (1987)
- [106] Y. Wang, O. Matsuda, K. Inoue, O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Murase, *A Raman scattering investigation of the structure of glassy and liquid Ge_xSe_{1-x}*, J. Non-Cryst. Solids **232-234** 702 (1998)
- [107] K. Jackson, A. Briley, S. Grossman, D. V. Porezag, M. R. Pederson, *Raman-active modes of α -GeSe₂ and α -GeS₂: A first-principles study*, Phys. Rev. B **60** R14985 (1990)
- [108] I. Petri, P. S. Salmon, H. E. Fischer, *Defects in a Disordered World: The Structure of Glassy GeSe₂*, Phys. Rev Lett. **84** 2413 (2000)
- [109] R. N. Sinclair, A. C. Wright, A. G. Clare, A. C. Hannon, *An inelastic neutron scattering study of tetrahedral connectivity in vitreous Ge_xSe_{1-x}*, Phys. Chem. Glasses **43C** 191 (2002)
- [110] R. L. Cappelletti, M. Cobb, D. A. Drabold, W. A. Kamitakahara, *Neutron scattering and an initio molecular-dynamics study of vibratios in glassy GeSe₂*, Phys. Rev B **52** 9133 (1995)
- [111] M. Lannoo, M. Bensoussan, *Bonds and band structure in Ge_xSe_{1-x} compounds*, Phys. Rev B **16** 3546 (1977)
- [112] S. Hino, T. Takahashi, Y. Harada, *Thermally induce effects in amorphoys GeSe₂ and GeSe films studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy* Solid State Communi. **35** 379 (1980)
- [113] E. Bergignat, G. Hollinger, H. Chermette, P. Pertosa, D. Lohez, M. Lannoo, M. Bensoussan, *Electronic-structure and local-order study of Ge_xSe_{1-x} glasses* Phys. Rev. B **37** 4506 (1988)
- [114] Mark Cobb, D. A. Drabold, R. L. Cappelletti, *Ab initio molecular-dynamics study of the structural, vibrational, and electronic properties of glassy GeSe₂* Phys. Rev. B **54** 12162 (1996)

- [115] S. Parvanov, V. Vassilev, K. Tomova, *Optical properties of new chalcogenide glasses from the GeSe₂-Sb₂Se₃-PbSe system* Materials Letters **62** 2021 (2008)
- [116] E. A. Davis and N. F. Mott, *Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors*, Philos. Mag. **22** 903 (1970)
- [117] K. M. Kandil, M. F. Kotkata, M. L. Theye, A. Gheorghiu, C. Senemaud, J. Dixmier, *Chemical and structural studies of disorder and defects in a-GeSe₂ films as a function of thermal annealing* Phys. Rev. B. **51** 17565 (1995)
- [118] R. K. Pan, H. Z. Tao, H. C. Zang, X. J. Zhao, T. J. Zhang, *Annealing effects on the structure and optical properties of GeSe₂ and GeSe₄ films prepared by PLD* J. Alloys and Compd. **484** 645 (2009)
- [119] A. Burian, A. M. Burian, J. Wieszka, M. Zelechower, P. Lacante, *Short range ordering in amorphous In-Se films by wide-angle X-ray scattering*, J. Mater. Sci. **35** 3121 (2000)
- [120] S. N. Sahu, *Preparation, structure, composition, optical and photoelectrochemical properties of vacuum annealed In-Se thin films*, Thin Solid Films **261** 98 (1995)
- [121] J. P. Guesdon, B. Kobbi, C. Julien, M. Balkanski, *Electrical and photovoltaic properties of In_xSe_{1-x}*, Phys. Stat. Sol (a) **102** 327 (1987)
- [122] M.A. Kenawy, A.F. El-Shazly, M.A. Afifi, H.A. Zayed, H.A. El-Zahid, *Electrical and switching properties of InSe amorphous thin films*, Thin Solid Films **200** 203 (1991)
- [123] H. Lee, D. Kang, L. Tran, *Indium selenide (In₂Se₃) thin film for phase-change memory*, Materials Science and Engineering B **119** 196 (2005)
- [124] C. Julien, I. Samaras, M. Tsakiri, P. Dzowonkowski, M. Balkanski, *Lithium insertion in In-Se films and applications in microbatteries*, Mater. Sci. Eng. **B3** 25
- [125] A. Jablonska, A. Burian, T.H. Metzger, D. LeBolloc'h, M. Hamilton, D. Raoux, *Differential anomalous X-ray scattering studies of amorphous In-Se*, J. Alloys and Compounds **401** 41 (2005)
- [126] A. Jablonska, A. Burian, A. M. Burian, M. Borowski, *Structural studies of amorphous In-Se by EXAFS*, J. Alloys and Compounds **362** 167 (2004)

- [127] A. Jablonska and A. Burian, *Separation of vibrational and static disorder in amorphous In-Se films by EXAFS*, J. Alloys and Compounds **382** 211 (2004)
- [128] J. Weszka, Ph. Daniel, A. M. Burian, A. Burian, M. Elechower, A. T. Nguyen, *Raman scattering in amorphous films of $In_{1-x}Se_x$ alloys*, J. Non-Cryst. Solids **315** 219 (2003)
- [129] A. Jablonska, A. Burian, A. M. Burian, R. Coratger, *Wide angle X-ray scattering and atomic force microscopy studies of amorphous In-Se films*, J. Non-Cryst. Solids **326** 103 (2003)
- [130] A. Jablonska, A. Burian, A. M. Burian, J. Szade, O. Proux, J. L. Hazemann, A. Mosset, D. Raoux, *Studies of short-range ordering in amorphous InSe films by EXAFS*, J. Non-Cryst. Solids **299** 238 (2002)
- [131] A. Burian, A. Jablonska, A. M. Burian, D. LeBolloc, H. Metzger, O. Proux, J. L. Hazemann, A. Mosset, D. Raoux, *Applications of third generation synchrotron source to studies of non-crystalline materials: In-Se amorphous films*, Acta Physica Polonica A **101** 701 (2002)
- [132] A. Jablonska, A. Burian, A. M. Burian, P. Lecante, A. Mosset, *Modelling studies of amorphous In-Se films*, J. Alloys and Compounds **328** 214 (2001)
- [133] J. Weszka, Ph. Daniel, A. M. Burian, A. Burian, M. Zelechower, *Temperature dependence of Raman scattering in amorphous films of $In_{1-x}Se_x$ alloys*, Solid State Commun. **119** 533 (2001)
- [134] J. Weszka, Ph. Daniel, A. M. Burian, A. Burian, M. Zelechower, *Resonance Raman scattering in $In_{0,45}Se_{0,55}$ amorphous films*, Solid State Commun. **118** 97 (2001)
- [135] J. Weszka, Ph. Daniel, A. Burian, A. M. Burian, A. T. Nguyen, *Raman scattering in In_2Se_3 and $InSe_2$ amorphous films*, J. Non-Cryst. Solids **265** 98 (2000)
- [136] S. K. Biswas, S. Chaudhuri, A. Choudhury, *On the compositional dependence of the optical gap and structural properties of amorphous In_xSe_{1-x} thin films*, J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics **2** 174 (1991)
- [137] J.C. Brice, P.C. Newman, H. C. Wright, *The indium-selenium systems*, British Journal of Applied Physics **9** 110 (1958)

- [138] K. Bindu, C. Sudha Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, *Structural, optical and electrical properties of In₂Se₃ thin films formed by annealing chemically deposited Se and vacuum evaporated In stack layers*, Applied Surface Science **191** 138 (2002)
- [139] H. Bouzouita, N. Bouguila, S. Duchemin, S. Fiechter, A. Dhouib, *Preparation and characterization of In₂Se₃ thin films*, Renewable Energy **25** 131 (2002)
- [140] R. Sreekumar, R. Jayakrishnan, C. Sudha Kartha, K.P. Vijayakumar, Y. Kashibawa, T. Abe, *Different phases of indium selenide prepared by annealing In/Se bilayer at various temperatures: Characterization studies*, Solar Energy Materials and Solar Cells **90** 2908 (2006), R. Sreekumar, R. Jayakrishnan, C. Sudha Kartha, K. P. Vijayakumar, S. A. Khan, D. K. Avasthi, *Enhancement of band gap and photoconductivity in gamma indium selenide due to swift heavy ion irradiation*, J. Appl. Phys. **103** 023709 (2008)
- [141] S. Massaccesi, S. Sanchez, J. Vedel, *Electrodeposition of indium selenide In₂Se₃*, J. Electroanalytical Chemistry **412** 95 (1996)
- [142] A. Khelifa, N. Benramdanet, J. P. Guesdon, C Julien, *AC conductivity of amorphous indium-selenium films*, Semicond. Sci. Technol. **9** 2263 (1994)
- [143] B. Abay, H. S. Güder, H. Efeoglu, Y. K. Yogurtçu, *Urbach-Martienssen tails in Er-doped and undoped n-type InSe*, Physica B: Condensed Matter **254** 148 (1998)
- [144] F. I. Mustafa, A. Kumar, N. Goya, S. k. Tripathi, *Effect of phase transition on the optical properties of In_xSe_{1-x} thin films*, J. Optoelectron. Adv. Mat. **9** 3210 (2007)
- [145] B. Kobbi, D. Ouadjaout, N. Kesri, *Growth and characterization of In-Se films*, Vacuum **62** 321 (2001)
- [146] A. F. Qasrawi, *Temperature dependence of the band gap, refractive index and single-oscillator parameters of amorphous indium selenide thin films*, Optical Materials **29** 1751 (2007)
- [147] H.M. Pathan, S.S. Kulkarni, R.S. Mane, C.D. Lokhande, *Preparation and characterization of indium selenide thin films from a chemical route*, Materials Chemistry and Physics **93** 16 (2005)
- [148] S. A. Fayek, *Optical and electrical properties of thermally evaporated In₁₀Se₉₀ and In₂₄Se₇₆ films*, Materials Science and Engineering B **98** 116 (2003)

- [149] K. Singh, N. S. Saxena, O. N. Srivastava, D. Patidar, T. P. Sharma, *Energy band gap of $Se_{100-x}In_x$* , Chalcogenide Letters **3** 33 (2006)
- [150] N. El-Kabnay, E. R. Shaaban, N. Afify and A. M. Abou-shely, *Optical and physical properties of different composition of In_xSe_{1-x} thin films*, Physica B **403** 31 (2008)
- [151] S.M. El-Sayed, *Space-charge-limited current, trap distribution and optical energy gap in amorphous ($In_{13}Se_{87}$ and $In_{20}Se_{80}$) thin films*, Vacuum **65** 177 (2002)
- [152] S.M. El-Sayed, *Optical investigations of the indium selenide glasses*, Vacuum **72** 169 (2004)
- [153] J.A. Reyes-Retana and Ariel A. Valladares, *Structural properties of amorphous selenium: An ab initio molecular-dynamics simulation*, Computational Materials Science **47** 934 (2010)
- [154] J. Harris, *Simplified method for calculating the energy of weakly interaction fragments*, Phys. Rev. B **31** 1770 (1985)
- [155] B. Delley, *An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules*, J. Chem. Phys. **92** (1990) 508, B. Delley, *From molecules to solid with DMol³ approach*, J. Chem. Phys. **113** 7756 (2000). DMol³ is implemented in the Materials Studio suite ©.
- [156] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B **136** 864 (1964).
- [157] W. Kohn and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*, Phys. Rev. A **140** 1133 (1965)
- [158] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Accurate spin-electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*, Can. J. Phys. **58** 1200 (1980)
- [159] Z. Lin and J. Harris, *A localized-basis scheme for molecular dynamics*, J. Phys. Condens. Matter **4** 1055 (1992)
- [160] MATLAB 7.1, The MathWorks Inc., Natick, MA, 2004
- [161] H. Okamoto, *Ge-Se (Germanium-Selenium)*, J. Phase Equilibria, **21** 313 (2000)
- [162] H. Okamoto, *In-Se (Indium-Selenium)*, J. Phase Equilibria and Diffusion, **25** 201 (2004)

- [163] http://www.verticalnews.com/premium_newsletters/Computer-Business-Week/2010-04-01/68552COW.html