



Universidad Nacional Autónoma de México
Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales
Facultad de Ciencias

**“Estudio Computacional de Aleaciones Amorfas
Basadas en Silicio-Carbono y Silicio-Germanio”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales

PRESENTA:

M. en C. Luis Martín Mejía Mendoza

TUTOR:

Dra. Renela María Valladares Mc Nelis
Facultad de Ciencias

México D.F.

Junio 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Índice General

| | | |
|--|-------|-------------|
| Índice General | | iii |
| Lista de publicaciones | | vii |
| Agradecimientos | | xiii |
| Resumen | | xv |
| Abstract | | xvi |
| | | |
| Capítulo 1 | | |
| Definiciones y Antecedentes | | |
| Experimentales | | 1 |
| 1.1 Estructura cristalina | | 1 |
| 1.2 Sólidos Amorfos | | 6 |
| 1.2.1 Caracterización de la estructura: La función de distribución radial | | 7 |
| 1.2.2 Oscilaciones atómicas: La densidad de estados vibracionales | | 13 |
| 1.3 Antecedentes | | 17 |
| 1.3.1 Elementos puros amorfos: C, Si, Ge | | 17 |
| 1.3.2 Aleaciones a-Si _{1-x} C _x | | 26 |
| 1.3.4 Aleaciones a-Si _{1-x} Ge _x | | 29 |
| | | |
| Capítulo 2 | | |
| Fundamento Teórico | | 33 |
| 2.1 Teoría de Funcionales de la Densidad | | |
| 2.1.1 Esquemas de Hohenberg-Kohn y Kohn-Sham | | 33 |
| 2.1.2 Energía de Correlación e Intercambio: Aproximación Local de la Densidad | | 39 |
| 2.1.3 Cálculo de la energía del estado base del sistema vía la funcional de Harris | | 40 |
| 2.2 Dinámica molecular (DM) | | 41 |
| 2.2.1 El proceso de DM | | 42 |
| 2.2.2 El método de Lin-Harris | | 44 |
| | | |
| Capítulo 3 | | |
| Resultados para los elementos puros | | 46 |
| 3.1 Resultados estructurales | | 46 |
| 3.1.1 Resultados a-C | | 46 |
| Supercelda de 108 átomos | | 46 |
| Supercelda de 256 átomos | | 64 |
| 3.1.2 Resultados a-Si | | 70 |

| | |
|---|------------|
| 3.1.3 Resultados a-Ge | 79 |
| 3.2 Conclusiones del bloque de los elementos puros amorfos C, Si y Ge | 86 |
| a-C | 86 |
| a-Si | 87 |
| a-Ge | 88 |
| Capítulo 4 | |
| Resultados para el bloque a-Si_{1-x}C_x | 90 |
| 4.1 Aleación a-Si _{0.25} C _{0.75} | 91 |
| 4.1.1 RDF y Distribución de ángulos planos | 91 |
| 4.1.2 Densidad de estados electrónicos (DOS) y densidad de estados vibracionales (VDOS) | 100 |
| 4.2 Aleación a-Si _{0.5} C _{0.5} | 106 |
| 4.2.1 RDF y Distribución de ángulos planos | 106 |
| 4.2.2 Densidad de estados electrónicos (DOS) y densidad de estados vibracionales (VDOS) | 118 |
| 4.3 Aleación a-Si _{0.75} C _{0.25} | 124 |
| 4.3.1 RDF y Distribución de ángulos planos | 124 |
| 4.3.2 Densidad de estados electrónicos (DOS) y densidad de estados vibracionales (VDOS) | 133 |
| 4.4 Análisis | 138 |
| 4.4.1 RDF y números de coordinación totales y parciales | 138 |
| 4.4.2 Densidades de estados: Electrónicos y Vibracionales e ingeniería de la brecha óptica | 143 |
| 4.5 Conclusiones del bloque que corresponde al grupo de aleaciones a-Si _{1-x} C _x | 149 |
| a-Si _{0.25} C _{0.75} | 149 |
| a-Si _{0.5} C _{0.5} | 150 |
| a-Si _{0.75} C _{0.25} | 151 |
| Capítulo 5 | |
| Resultados para el bloque a-Si_xGe_{1-x} | 153 |
| 5.1 Aleación a-Si _{0.25} Ge _{0.75} | 154 |

| | |
|--|------------|
| 5.1.1 RDF y Distribución de ángulos planos | 154 |
| 5.1.2 Densidad de estados electrónicos (DOS) y densidad de estados vibracionales (VDOS) | 163 |
| 5.2 Aleación a-Si _{0,5} Ge _{0,5} | 168 |
| 5.2.1 RDF y Distribución de ángulos planos | 168 |
| 5.2.2 Densidad de estados electrónicos (DOS) y densidad de estados vibracionales (VDOS) | 178 |
| 5.3 Aleación a-Si _{0,75} Ge _{0,25} | 183 |
| 5.3.1 RDF y Distribución de ángulos planos | 183 |
| 5.3.2 Densidad de estados electrónicos (DOS) y densidad de estados vibracionales (VDOS) | 192 |
| 5.4 Análisis | 197 |
| 5.4.1 RDF y números de coordinación totales y parciales | 197 |
| 5.4.2 Densidades de estados: Electrónicos, vibracionales e ingeniería de la brecha óptica | 202 |
| 5.5 Conclusiones del bloque que corresponde al grupo de aleaciones a-Si _x Ge _{1-x} | 208 |
| a-Si _{0,25} Ge _{0,75} | 208 |
| a-Si _{0,5} Ge _{0,5} | 209 |
| a-Si _{0,75} Ge _{0,25} | 210 |
| Capítulo 6 | |
| Sumario y conclusiones | 213 |
| Apéndice A | 216 |
| Apéndice B | 220 |
| Apéndice C | 227 |
| Referencias | 228 |

Lista de Publicaciones:

Publicadas:

- 1.- E.Y. Peña, M. Mejía, J. Reyes, R. M. Valladares, Fernando Álvarez, Ariel A. Valladares, Amorphous Alloys of $C_{50}Si_{50}$, $Si_{50}Ge_{50}$ and $In_{50}Se_{50}$: atomic topology, Journal of Non-Crystalline Solids, **338-340**, 258-261 (2004).
- 2.- L. M. Mejía-Mendoza, R.M. Valladares, Ariel A. Valladares, Simulating the structure of amorphous $Si_{0.5}C_{0.5}$ using Lin-Harris molecular dynamics, Molecular simulation, **34**, 989-995 (2008).
- 3.- Ariel A. Valladares, Juan A. Díaz-Celaya, Jonathan Galván-Colín, L. M. Mejía-Mendoza, Jose A. Reyes-Retana, R. M. Valladares, A. Valladares, F. Álvarez, Dongdong Qu and Jun Shen, New Approaches to the computer simulation of amorphous alloys: A Review, Materials, doi:10.3390/ma4040716 (2011).
- 4.- C. U. Santiago-Cortés, L. M. Mejía-Mendoza, R. M. Valladares, A. Valladares, A. Valladares, Computational alternatives to generate amorphous nanoporous structures using *ab initio* molecular dynamics, Journal of Non-Crystalline Solids, **358**, 596-603 (2012).

En proceso:

- 5.- J. Galván-Colín, A. A. Valladares, L. M. Mejía-Mendoza, R. M. Valladares, *Ab Initio* Methods in generating and characterizing amorphous semiconductors. *En preparación*.
- 6.- L. M. Mejía-Mendoza, R. M. Valladares, A. A. Valladares, Optical gap Engineering in amorphous Silicon Carbide using *ab initio* molecular dynamics. *En preparación*.
- 7.- L. M. Mejía-Mendoza, R. M. Valladares, A. A. Valladares, Structural and vibrational study of $a-Si_xGe_{1-x}$ from first principles. *En preparación*.
- 8.- L. M. Mejía-Mendoza, R. M. Valladares, A. A. Valladares, Understanding atomic coordination of Si and Ge in $a-Si_xGe_{1-x}$ alloys; an *ab initio* study. *En Preparación*.



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^a, M. Mejía^a, J.A. Reyes^a, R.M. Valladares^b,
Fernando Álvarez^c, Ariel A. Valladares^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Apartado Postal 70-360, México, DF 04510, Mexico

^b Facultad de Ciencias, UNAM, Ciudad Univer., Apartado Postal 70-542, México, DF 04510, Mexico

^c Prog. de Ing. Mol., IMP, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, México, DF, Mexico

Available online 2 April 2004

Abstract

Using a recently developed ab initio molecular dynamics method based on the Harris functional to amorphize structures of semiconducting elements starting from 64 atom, periodic, diamond-like supercells, we have generated the amorphous structures corresponding to the $C_{0.5}Si_{0.5}$, $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ and $In_{0.5}Se_{0.5}$ alloys. We report the atomic topology of the three samples and show that for the $C_{0.5}Si_{0.5}$ a few homonuclear bonds are observed; for $Si_{0.5}Ge_{0.5}$ a large number of homonuclear bonds appear, whereas for $In_{0.5}Se_{0.5}$ each Se is bonded to three In and each In is tetrahedrally bonded to at least three Se.
© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.43.Dq; 61.43.Bn

1. Introduction

Car–Parrinello molecular dynamics (CPMD) and quenching from the melt of periodically-continued supercells with no more than 125 atoms has been the standard procedure for producing amorphous structures of semiconductors from first principles. These have several generic shortcomings: radial distribution functions (RDFs) that reproduce, at best, the first two peaks of the experimental results; structures with an excess of defects, both dangling and floating bonds; and samples without electronic and/or optical gaps when they are expected, just to mention the most relevant. However, the pioneering ab initio work of Car and Parrinello has been a landmark and undoubtedly has permeated all efforts during the past 15 years.

Their methods were first applied to amorphous silicon [1], a semiconductor that has been thoroughly studied for the last three decades, both experimentally and theoretically [2]. They were used to generate amorphous carbon [3]. Carbon is versatile due to the

multiplicity of its bonding which ranges from sp^1 to sp^3 and its structure depends on the percentage of sp^1 , sp^2 and sp^3 bonds. Consequently, since the density of amorphous carbon depends on the percentage of the different bonds present [4] the atomic random network of amorphous carbon depends on the density. Work on Ge based on CPMD has been less successful and results obtained do not agree as well with experiment [5]. Finally, no simulational studies of the CPMD type applied to indium or selenium have been reported to date.

Of the alloys considered in this work, carbon-silicon is the most extensively studied and a revision of the situation up to 1992 is given in Ref. [6]. The CPMD approach was applied to CSi alloys [7] and no sign of chemical ordering was found, whereas the application of classical methods (Tersoff potentials) [8] did reveal signs of chemical ordering. Studies of the energy gaps, using amorphous clusters have been reported [9]. Various structural studies (see Ref. [10] and references contained therein) propose different kinds of chemical order, ranging from random order to nearly complete chemical ordering. More recent experiments seem to indicate that the structure of these alloys is not chemically ordered [11] but that it contains both heteronuclear and homonuclear bonds [12].

* Corresponding author. Tel./fax: +52-55 5622 4636.
E-mail address: valladar@servidor.unam.mx (A.A. Valladares).

Simulating the structure of amorphous $\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ using Lin–Harris molecular dynamics

L.M. Mejía Mendoza^a, R.M. Valladares^b and Ariel A. Valladares^{a*}

^aInstituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México, Mexico; ^bFacultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, México, Mexico

(Received 31 January 2008; final version received 4 September 2008)

We have amorphised $\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ by *ab initio* generating random networks with the experimental density of 2.75 g/cm^3 . Two types of crystalline supercells were used at the start: one was a diamond-like periodic supercell of 64 atoms, containing 32 carbons and 32 silicones, chemically ordered, amorphised using Fast Structure[®], and the other was an fcc crystalline periodic supercell with 108 atoms, 54 carbons and 54 silicones, chemically ordered, amorphised using DMol³ from the suite in Materials Studio 3.2[®]. The amorphisation is made by heating the periodic samples to just below the melting point (the undermelt–quench approach), and then cooling them down to 0 K. Then the structures are relaxed by annealing and quenching, and finally a geometry relaxation is carried out. Our simulations show that Cerius^{2®} and Materials Studio 3.2 give equivalent results in general: atoms of one kind are almost completely surrounded by the atoms of the other kind. We also find that the two codes lead to total and partial radial distribution functions such that after weighting them with the corresponding experimental structure factors yield curves that are similar and comparable with experiment. Also C–C bonds with an average bond length of 1.35 \AA are found.

Keywords: amorphous silicon carbide; *ab initio* molecular dynamics; radial distribution functions

1. Introduction

Recently, we have developed a thermal procedure to generate structures of pure and hydrogenated silicon [1], carbon [2], silicon–nitrogen [3] and carbon–nitrogen [4], and preliminary studies of silicon–germanium, indium–selenium and silicon–carbon have been carried out [5]. All these were generated using Fast Structure (Fast for short) (a code from the Cerius^{2®} suite), an *ab initio* Harris functional-based program developed by Molecular Simulations, Inc. [6]; our results agree quite well with the experimental data, whenever the comparison is possible. This method has been applied to a low-density (1.8 g/cm^3) sample of $\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ successfully [5]; there it was found that silicon atoms tend to form linear chains while carbon atoms tend to form rings and that this low-density sample has a tendency to form homonuclear bonds. Now, in order to investigate the adequacy of the new codes in the Materials Studio 3.2[®] suite we used DMol³, with the simulated annealing option, to perform an amorphisation of an fcc supercell of $\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ to be compared with a previous calculation of a diamond-like structure of $\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ done using Fast. The density used in both simulations is the experimental value reported by Ishimaru and co-workers [7,8], 2.75 g/cm^3 .

Several experimental works concerning the characterisation of the structure of a- $\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ can be found in the literature [9], and the general conclusion is that only C–Si (heteronuclear) bonds exist in their samples. However, Meneghini et al. [10] have shown that a small percentage

of C–C bonds exist although there is a tendency to chemical order for concentrations in the vicinity of a- $\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$. More recently, Ishimaru and co-workers [7], performing heavy ion bombardment (Ar^+ with energies of 200 keV) on a crystalline wafer of silicon carbide, have produced the amorphous structure of silicon carbide and have studied it using transmission electron microscopy and molecular dynamics simulations. They have shown that the number of heteronuclear bonds increases as the structure of the sample is relaxed; that is, chemical order increases as the annealing progresses. Later on, Ishimaru [8] performed Xe^+ bombardment at 300 keV on a crystalline wafer of silicon carbide originally at 120 K in order to obtain an amorphous layer on the wafer. He characterised this material using transmission electron microscopy and concluded that both homonuclear and heteronuclear bonds exist.

Theoretical studies have been performed in order to understand the atomic topology of this alloy. Kelires [11] has carried out several works using continuous space Monte Carlo and the Tersoff potential [12], and concludes that a- $\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ presents some chemical order, C–C homonuclear bonds and threefold coordinated carbon. Similar conclusions were reached by Tersoff [12] who finds that amorphous silicon carbide presents moderate chemical order. Finocchi et al. [13] pointed out that a- $\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ has no chemical order at all. However, Tersoff [12] argued that 15% of C atoms in the simulation of Finocchi et al. were

*Corresponding author. Email: valladar@servidor.unam.mx

Review

New Approaches to the Computer Simulation of Amorphous Alloys: A Review

Ariel A. Valladares ^{1,*}, Juan A. Díaz-Celaya ¹, Jonathan Galván-Colín ¹, Luis M. Mejía-Mendoza ², José A. Reyes-Retana ¹, Renela M. Valladares ², Alexander Valladares ², Fernando Alvarez-Ramirez ³, Dongdong Qu ⁴ and Jun Shen ⁴

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Apartado Postal 70-360, Mexico, D.F. 04510, Mexico;

E-Mails: celaya@iim.unam.mx (J.A.D.-C.); terabyte_14@hotmail.com (J.G.-C.); amorpho@gmail.com (J.A.R.-R.)

² Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Apartado Postal 70-542, Mexico, D.F. 04510, Mexico; E-Mails: pedronavajas@gmail.com (L.M.M.-M.); renela6@yahoo.com (R.M.V.); avalladarm@unam.mx (A.V.)

³ Programa de Ingeniería Molecular, IMP, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Mexico, D.F. 07730, Mexico; E-Mail: falvarez@imp.mx

⁴ School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China; E-Mails: dqu2mse@yahoo.com.cn (D.Q.); junshen@hit.edu.cn (J.S.)

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: valladar@unam.mx; Tel.: +52-55-5622-4636; Fax: +52-55-5622-4636.

Received: 12 March 2011 / Accepted: 2 April 2011 / Published: 13 April 2011

Abstract: In this work we review our new methods to computer generate amorphous atomic topologies of several binary alloys: SiH, SiN, CN; binary systems based on group IV elements like SiC; the GeSe₂ chalcogenide; aluminum-based systems: AlN and AlSi, and the CuZr amorphous alloy. We use an *ab initio* approach based on density functionals and computationally thermally-randomized periodically-continued cells with at least 108 atoms. The computational thermal process to generate the amorphous alloys is the *undermelt-quench* approach, or one of its variants, that consists in linearly heating the samples to just *below* their melting (or liquidus) temperatures, and then linearly cooling them afterwards. These processes are carried out from initial crystalline conditions using short and long time steps. We find that a step four-times the default time step is adequate for most of the simulations. Radial distribution functions (partial and total) are calculated and compared whenever possible with experimental results, and the agreement is very



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Computational alternatives to generate amorphous nanoporous structures using *ab initio* molecular dynamics

C.U. Santiago-Cortés^a, L.M. Mejía-Mendoza^b, R.M. Valladares^b, A. Valladares^b, Ariel A. Valladares^{a,*}^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70–360, México, D. F. 04510, Mexico^b Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70–542, México, D. F. 04510, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 August 2011

Received in revised form 14 October 2011

Available online 21 November 2011

Keywords:

Amorphous-nanoporous;

Ab initio molecular dynamics;

Expanding lattice;

Dealloying

ABSTRACT

We present two approaches to generate amorphous nanoporous structures based on the geometrical handling of crystalline supercells and *ab initio* molecular dynamics. The first approach has been partially reported previously and consists in expanding a crystalline supercell (the *expanding lattice* approach) by lengthening the edges (proportionally increasing the interatomic distance) to obtain the desired porosity (density). Then, molecular dynamics is applied at diverse constant temperatures to allow the atoms to rearrange and create the corresponding atomic topology. The other one, inspired by the experimental process called *dealloying* is similar to that process which is used to generate porous metals by etching away one or several of the elements of an alloy. Both processes are applied to semiconducting (carbon, silicon) and metallic (copper, silver) materials and the results compared. Pair distribution functions are obtained in order to show that although both techniques may be similar, the dealloying technique seems to be more adequate when dealing with alloy systems. An interesting byproduct is that pair distribution functions tend to values lower than 1 for intermediate-to-long range distances in a region commensurate with the pore size.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Nano-materials, nano-particles, nano-films, nanostructures... all these are common terms representing the “nano-age” as some researchers worldwide call it [1]; nano-age, where nano-science and technological developments are built at the nanometer scale; developments which have as a primary target the efficient production of energy, new chemicals and materials [1]. As part of this nano-science, nanoporous materials—which have outstanding properties due to the large surface-to-volume ratios they display—are used in catalysis, in ionic interchange, in production/storage of “clean energy”, in insulating biological molecules, in purifiers, etc. [2].

In a recent issue of the *Materials Research Society (MRS) Bulletin* [3] a selection of papers on hard materials with tunable porosity was published and a review of the present situation of some technologically relevant areas was given. Among these areas catalytic and optical applications were considered, formation of nanoporous metals by alloy corrosion was reviewed, methods of formation of meso- and macroporous ceramics was presented, and most important for our line of work, modeling methods of amorphous porous materials were dealt with. To avoid unnecessary repetitions we refer the technologically minded reader to that issue. For the computationally minded reader we can say that in the paper on modeling materials

contained therein no *ab initio* methods are cited, which shows the difficulty of incorporating these concepts into the computer modeling of amorphous and porous materials. Most proposals reported in the literature are what we are going to call “descriptive”, since they use the experimental results to then construct an approach to describe (find) the structure designed in the laboratory; therefore these methods need the experimental input and are preferentially based on the Monte Carlo approach. Two widespread lines of work are mentioned frequently in the literature: one is the so called *reconstructive* simulations method; the other is the *mimetic* simulations approach. The methods we present here are neither, so we identify them as *transferable* approaches since in principle we claim them to be useful for diverse materials and several formation processes rather than for a specific one; in this sense these methods are more predictive than descriptive and it is herein that their advantage resides; however, the limitations are clear. Being *ab initio* we cannot handle too large a sample and therefore in general the supercells used (the features studied) usually involve no more than 500 atoms if a non self-consistent option is utilized. Another limitation that should be kept in mind is that up to now we can generate porous structures that are amorphous but polycrystalline porous samples are not yet covered by these methods.

From the essential view point one needs to know the atomic structure of the material before one can attempt to understand, calculate and predict its properties. Characterizing the porous materials so generated demands the study and analysis of an extensive variety of parameters like pair distribution functions (PDFs), plane angles, tetrahedral angles, pore sizes, chemical bonding, nearest neighbors,

* Corresponding author. Tel.: +52 55 5622 4636; fax: +52 55 5622 4636.
E-mail address: valladar@unam.mx (A.A. Valladares).

Agradecimientos:

A mis padres, Luis y Lucrecia, ya que sin ellos no estuviera en este mundo. Aceptando el hecho de que me concibieron, sin ellos no hubiera tenido los medios de llegar hasta este punto.

A mi amada esposa Karen Lorena, ya que sin su amor, paciencia, apoyo, financiamiento, comprensión, regaños, besos y ánimos, este trabajo no hubiese tomado forma nunca. ¡Gracias por ayudarme a darle bases a nuestros sueños!

A mi tutor, la Dra. Renela María Valladares Mc Nelis por su magnífica guía a lo largo de la estructuración y escritura de este trabajo.

A mi comité tutorial, Dr. Ariel Alberto Valladares y Dr. Pablo de la Mora, por la guía y paciencia mostradas a lo largo de este largo proceso.

A los distinguidos miembros del clan valladares, Zaahell, Titi, Ulises, ... por esos “escasos” momentos de diversión; por esas frustrantes horas de discusiones y por sufrir hombro a hombro, el asintótico periodo de escritura de Tesis.

Al CONACyT, que gracias a la beca 199334 me dio un *modus vivendi* como estudiante de doctorado en el PCeIM de la UNAM..

A la Universidad Nacional Autónoma de México, gracias a ella soy lo que soy y pude ser acreedor a la beca mencionada en el punto anterior. Específicamente se agradece a DGAPA-UNAM por apoyar los proyectos IN101798, IN100500, IN119105, IN119908 y IN112211. Así mismo se extiende este agradecimiento al centro de super-cómputo DGTIC-UNAM por darme acceso a los equipos KANBALAM y NES.

Resumen:

Se aplica un proceso térmico simulacional denominado *undermelt-quench* desarrollado por A.A. Valladares [54] para la generación de materiales semiconductores amorfos. Este proceso simulacional incorpora una herramienta de dinámica molecular *ab initio* y ha demostrado su aplicabilidad en semiconductores puros a-C, a-Si y a-Ge. El éxito obtenido en los semiconductores puros, lleva a aplicar este proceso a aleaciones semiconductoras de la familia IV de la Tabla Periódica, $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ y $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ con $x = 0.25, 0.5$ y 0.75 ; esto con el fin de establecer este procedimiento de simulaciones numéricas como una herramienta efectiva en la generación y caracterización de semiconductores amorfos.

Para mostrar la aplicabilidad de este método, se hacen cálculos de las funciones de distribución radiales, totales y parciales (RDF y RDFp), densidades de ángulos planos, densidades de estados vibracionales (VDOS), densidades de estados electrónicos (DOS) y estimaciones de la brecha óptica. Los resultados de las RDF puras y de la aleación $a\text{-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$, así como las VDOS de a-C y a-S se comparan favorablemente con sus contrapartes experimentales. La ingeniería de las brechas para los sistemas $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ y $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ se reporta con un carácter predictivo, ya que no fue posible hacer comparación con los experimentos porque las muestras generadas en este trabajo no contienen hidrógeno.

Abstract:

A simulational thermal process identified as the *undermelt-quench* developed by A. A. Valladares [54] for generating amorphous semiconductor materials is used. This simulational process embodies an *ab initio* molecular dynamics approach and has proven its applicability in pure amorphous semiconductors such as a-C, a-Si and a-Ge. The success achieved simulating the amorphous structure of pure semiconductors, led us to apply this process to semiconducting alloys belonging to group IV of the Periodic Table; namely, a-Si_{1-x}C_x and a-Si_xGe_{1-x} with $x = 0.25, 0.5$ y 0.75 in order to establish this numerical simulation method as an effective tool in the generation and characterization of amorphous semiconductors.

To illustrate the applicability of this approach, the radial distribution functions, total (RDF) and partial (RDFp), plane angles distributions, vibrational densities of states (VDOS), electronic densities of states (DOS) and estimates of the optical gap of the various samples are calculated. The results for the pure RDFs, for the alloy a-Si_{0.5}C_{0.5} and for the VDOS of a-C and a-Si compare favorably with experiment. The engineering of the band gaps for a-Si_{1-x}C_x and a-Si_xGe_{1-x} are predictive since there are no experiments to compare with since the samples generated in this work do not contain hydrogen.

Capítulo 1

Definiciones y Antecedentes Experimentales

Definiciones:

No se puede concebir el concepto de tecnología si no se considera la manipulación directa de nuestro entorno; el conocimiento y uso de los materiales que la naturaleza provee ha venido siendo la base del desarrollo de las civilizaciones a lo largo de la historia. Actualmente, el conocimiento de los materiales ha ido más lejos de lo que nuestros sentidos pueden percibir, esto es, ya no basta con pruebas de resistencia estructural, resistencia a la corrosión, etc., si no que ahora contamos con teorías –como la mecánica cuántica– que nos permiten explorar la estructura atómica, y más importante aún, que actualmente somos capaces de controlar las propiedades electrónicas, como función de defectos atómicos sustitucionales, de vacante o inclusive defectos de enlace.

Gracias a la teoría cuántica y el posterior desarrollo del estado sólido basado en la ecuación de Schrödinger, se ha podido llegar a una distinción puntual entre un aislante, un semiconductor y un metal, todo esto en términos de la estructura de bandas en el material. En la primera parte de este capítulo se definirá lo que es un cristal y que conlleva el hecho de tener una estructura periódica en términos de la energía total de los electrones; esto con el fin de poder tener un punto de comparación al momento de definir un sólido amorfo, el cuál carece de estructura periódica traslacional.

1.1 Estructura cristalina

Un cristal (sólido periódico) en tres dimensiones según [1] es un arreglo infinito de puntos equidistantes que se puede representar como la traslación infinita en las tres direcciones espaciales de una unidad fundamental, la misma que se conoce como *celda unitaria primitiva*, y esta contiene a un solo punto de este arreglo discreto conocido como *red*. La expresión matemática del párrafo anterior se puede escribir como sigue.

Considérese como celda unitaria primitiva a la celda formada por conjunto de tres vectores que no pertenecen al mismo plano, \mathbf{a}_j que definen a la red, así mismo, existen tres números enteros (positivos o negativos) n_j , de tal forma que la red espacial¹ queda representada por:

$$\mathbf{R} = \sum_{j=1}^3 \mathbf{a}_j n_j . \quad (1.1)$$

Esta relación implica que todos los puntos son equivalentes entre sí, por tanto la extensión de esta red es infinita, ya que el conjunto de los n_j se extiende en todo el conjunto de los enteros. La ec. (1.1) es la representación matemática del concepto de un

¹ Red espacial o red de Bravais. En tres dimensiones solo existen 14 celdas de Bravais, para hacer la descripción de los sólidos cristalinos.

sólido cristalino; a pesar de que la extensión de la red es infinita, esta resulta ser una representación adecuada de un sólido cristalino ya que la extensión de este último en términos de la distancia definida por los vectores \mathbf{a}_j , es muy grande. De hecho, la ecuación (1.1) puede representar a un cristal infinito tomando en cuenta que: $0 \leq n_j \leq N_j$, donde N_j es un número grande pero finito, por lo tanto el número total de sitios en la red finita es: $N = N_1 N_2 N_3$.

En este trabajo, se considerará una red finita sujeta a condiciones de frontera cíclicas de *Born-von Kármán*, definidas para este trabajo de la siguiente forma: Considérese una estructura cristalina formada por un paralelepípedo cuyas aristas se encuentren en $N_1 \mathbf{a}_1$, $N_2 \mathbf{a}_2$, $N_3 \mathbf{a}_3$, siendo las N_j números enteros y las \mathbf{a}_j los vectores de traslación; este paralelepípedo es un múltiplo del paralelepípedo que forma la celda unitaria primitiva. Supongamos que se tiene una función f evaluada en los vértices de esta estructura cristalina, entonces las condiciones cíclicas se definen como:

$$f(N_1 \mathbf{a}_1, N_2 \mathbf{a}_2, N_3 \mathbf{a}_3) = f(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3). \quad (1.2)$$

Esta ecuación significa que todo lo que pasa en el paralelepípedo desplazado N veces desde la celda origen, es equivalente a todo lo que ocurre en la celda origen. Este concepto nos permite construir una celda origen con un número suficiente de átomos dentro de ella², llamada *supercelda*.

Teniendo en mente a la periodicidad o en su defecto, a una red finita con condiciones periódicas, se puede definir la forma de las soluciones de la ecuación de Schrödinger usando el operador de traslación. De manera general se sabe que el operador Hamiltoniano conmuta con cualquier operador unitario y además, cualquier operador unitario, $U^+(\alpha_1) = U^{-1}(\alpha_1)$, tiene la siguiente representación [2]:

$$U(\alpha_1 + \alpha_2) = U(\alpha_1)U(\alpha_2), \quad (1.3)$$

donde las α_i son parámetros arbitrarios. Si se toma en cuenta el principio de correspondencia, se demuestra en [2] que una representación general de un operador unitario en términos de un operador A hermitiano es:

$$U(\alpha) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \alpha A\right). \quad (1.4)$$

² Por un número suficiente se entiende que es un número grande de átomos, de tal manera que la estructura amorfa se encuentre dentro de la supercelda generada. esta será nuestra unidad fundamental en donde, aplicando un proceso posteriormente descrito, obtendremos la estructura amorfa de la estructura inicial.

Concentrando la atención en el operador unitario de traslación espacial, y teniendo en cuenta que el producto de operadores simultáneos³ genera un conjunto de funciones propias que son soluciones de las ecuaciones de valores propios para cada operador de forma individual. Se muestra en [1] que las funciones propias del operador de traslación $T_{\mathbf{a}}$ que son también funciones propias de un Hamiltoniano con un potencial periódico $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{a})$, siendo \mathbf{a} un vector de desplazamiento constante, son:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_n(\mathbf{r}), \quad (1.5)$$

donde la $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ es una función propia del operador de traslación y del Hamiltoniano, las $\psi_n(\mathbf{r})$ se conocen como funciones de Bloch y tienen la misma periodicidad que el potencial. Entonces, la simetría de traslación no solo permite conocer a los valores de la energía, sino también la forma de las funciones propias del operador Hamiltoniano, Antes de seguir con la discusión de por qué la forma de estas funciones, es importante hacer la definición del espacio recíproco, ya que la \mathbf{k} de la ec. 1.5 representa vectores de onda (estados de energía) en dicho espacio.

Ashcroft *et al.* [1] comienzan la discusión de la definición de espacio recíproco de la siguiente forma. En la ec. (1.5) se tiene que al inspeccionar la forma que tiene la onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, es claro que si los valores de \mathbf{k} son arbitrarios, no necesariamente la ec. (1.5) es una solución del Hamiltoniano. Lo que hace que dicha onda plana sea solución, son los valores específicos que \mathbf{k} puede tener. Se dice entonces que la ec. (1.5) es solución del Hamiltoniano siempre y cuando el conjunto de vectores \mathbf{k} generen a ondas planas que tienen la periodicidad del potencial y por tanto tengan la periodicidad de una red espacial o de Bravais definida (*cf.* nota al pie 1). Considérese la siguiente expresión,

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.6)$$

donde, si $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$ con \mathbf{R} los vectores de alguna red espacial válida en 3 dimensiones, entonces el conjunto de vectores \mathbf{K} es un conjunto de vectores recíprocos a \mathbf{R} , con \mathbf{R} una red espacial válida en 3 dimensiones. En [1] también se demuestra que la red de vectores \mathbf{K} , es una red recíproca, implicando que en dicho espacio recíproco también se puede concebir una celda unitaria llamada *primera zona de Brillouin*. Al igual que la definición de red espacial en la ec. (1.1), la red recíproca se puede definir como:

$$\mathbf{K} = \sum_{j=1}^3 \mathbf{b}_j k_j, \quad (1.7)$$

³ Si $[A,B]=0$, para A y B operadores hermitianos, se dice que estos operadores son simultáneos.

los números k_j son enteros positivos. De las ecuaciones (1.1), (1.6) y (1.7) se tiene que $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = \exp\left[i\sum_{j,i=1}^3 k_j n_i \mathbf{b}_j \cdot \mathbf{a}_i\right] = 1$, donde k_j y n_i son enteros, por lo tanto, la manera más sencilla de definir al producto entre los vectores de la red recíproca y la red real es:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (1.8)$$

La definición de los vectores de la red recíproca \mathbf{b}_i se pueden encontrar en cualquier texto de estado sólido y no son incluidos aquí debido a que esta tesis no es acerca de la estructura cristalina, sin embargo esta sección se considera introductoria y de referencia para la subsecuente definición de dispersión de ondas electromagnéticas en materiales amorfos.

Regresando a la ec. (1.5), se dijo que esta era solución de la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico de la forma $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{a})$. Esto es posible cuando se hace una representación del potencial periódico en el espacio recíproco utilizando el conjunto de vectores \mathbf{K} del sistema descrito por dicho potencial. En [1] se muestra que al substituir $\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_n}$ y $V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_n}$ en la ecuación de Schrödinger, se llega a la siguiente expresión:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}q^2 - \varepsilon\right)c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} V_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} = 0, \quad (1.9)$$

donde \mathbf{k} representa a un vector recíproco en la primera zona de Brillouin, de tal forma que $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$ con \mathbf{K} siendo un vector recíproco arbitrario. Si se considera un \mathbf{k} fijo, entonces la ec. (1.9) representará soluciones acopladas a los coeficientes $c_{\mathbf{k}}$, $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$, ... teniendo que si existen en total N valores para los vectores \mathbf{k} , se tendrán N ecuaciones desacopladas. Por lo tanto, reescribiendo a la función de onda tomando en cuenta que el vector \mathbf{q} solo asume los valores \mathbf{k} , $\mathbf{k}-\mathbf{K}$, $\mathbf{k}-\mathbf{K}^2$, ... nos da:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi_n(\mathbf{r}), \quad (1.10)$$

que no es más que el teorema de Bloch. El subíndice n en las funciones de onda periódicas viene del hecho que para una \mathbf{k} fija, existen n soluciones independientes en la ec. (1.9); dando lugar a la siguiente interpretación para las funciones propias y los valores propios:

$$\begin{aligned} \psi_{n,\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) &= \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ \varepsilon_{n,\mathbf{k}+\mathbf{K}} &= \varepsilon_{n,\mathbf{k}} \end{aligned}, \quad (1.11)$$

esto se describe textualmente en [1] como la descripción de los niveles de energía de un electrón en un potencial periódico en términos de las familias de funciones $\varepsilon_{n,k}$, cada una de ellas con la periodicidad de la red recíproca. La información obtenida de dichas funciones, se conoce como *estructura de bandas*.

De la estructura de bandas de un sólido cristalino se puede sacar mucha información. Por ejemplo, el germanio cristalino tiene una estructura tipo diamante donde cada germanio tiene una hibridación sp^3 y en principio tiene satisfechos los 4 enlaces posibles. La estructura de bandas $\varepsilon_{n,k}$, así como la *densidad de estados electrónicos*, DOS (Density of states por sus siglas en inglés) correspondiente a este sistema se muestra en la figura 1.1, la cual se extrajo de la referencia [3]. En (a) se muestra una estructura calculada mediante un Hamiltoniano de Weaire y Thorpe (WT) [3], el cual no considera defectos de enlace, mientras que en (b) se muestra una estructura de bandas donde se utiliza teoría de pseudopotenciales⁴. En (c) y (d) se muestran las DOS para el modelo de pseudopotenciales y para el modelo de WT; en las cuatro gráficas se tiene que la energía de Fermi⁵ se encuentra en 0, esto es, las DOS se grafican en términos de $E-E_f$, esto es, de la energía relativa.

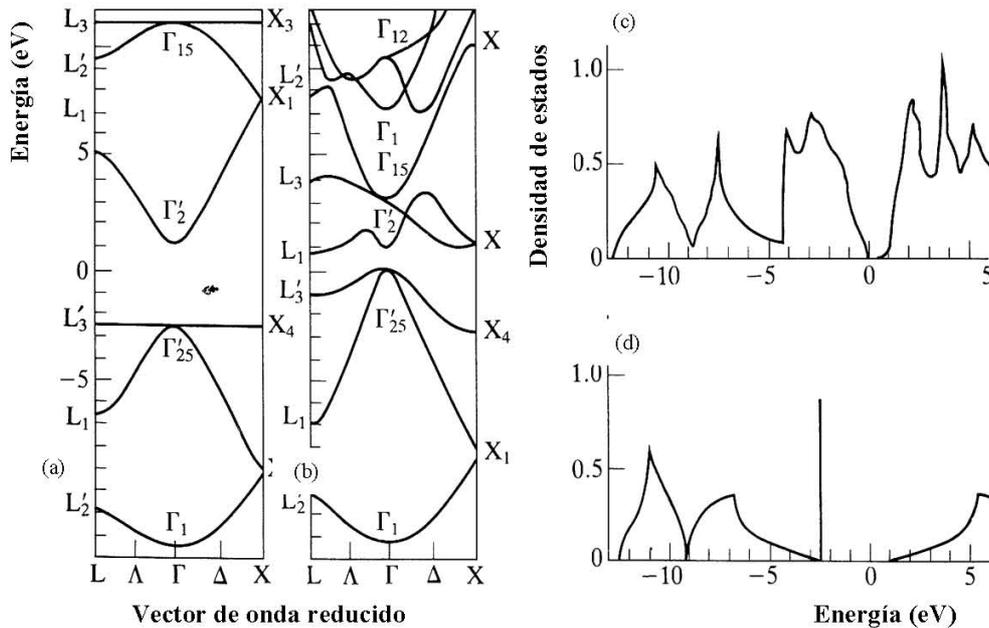


Figura 1.1: Estructura de bandas del Ge cristalino, (a) con el potencial de WT, (b) Con pseudopotenciales. (c) y (d) son las DOS para las bandas de (a) y (b) respectivamente. Esta figura fue tomada de la referencia [3].

Las DOS de las figuras 1(c) y 1(d) son un tanto parecidas en la banda de valencia, esto es, entre -13eV y 0eV, sin embargo existe una brecha prohibida en (c) de ~ 0.7 eV,

⁴ Pseudopotencial se refiere a la introducción de un potencial suave en regiones donde la función de onda sufre cambios abruptos, ver por ejemplo el “empty core pseudopotential” en [4], pag. 152.

⁵ La energía de Fermi se define como la energía del último nivel ocupado.

mientras que en (d) la brecha es $\sim 3.2\text{eV}$, lo cual es incorrecto. Para la banda de conducción, no hay similitudes aparentes. Cabe mencionar que la DOS es una característica presente en sólidos amorfos y en sólidos cristalinos. La *densidad de estados vibracionales* (VDOS por sus siglas en inglés) también es una característica que puede ser medida tanto en sólidos amorfos como en cristalinos. En la sección 1.2.2 se verán con detalle estos puntos.

1.2 Sólidos amorfos

En la sección pasada se trató el concepto de sólido cristalino y de como gracias a la simetría de traslación (periodicidad) se puede conocer tanto la forma de las funciones de onda, que dependen de la forma del potencial, como las energías, que dependen también de la periodicidad (operador de traslación). Esa es la ventaja de la simetría traslacional. En esta sección se definirá a un sólido amorfo como un arreglo sólido que carece de simetría traslacional, lo que hace que el poder resolver la ecuación de Schrödinger, sea prácticamente imposible. Así mismo, no se tiene una expresión global de la energía como en el caso de los sólidos cristalinos. A continuación se hará una introducción a la forma de caracterizar la estructura de un material amorfo, con una definición previa de los posibles tipos de desorden en una estructura sólida.

Hablar de desorden en un sólido puede implicar muchas cosas. Por ejemplo en el libro de Elliot [3] se discuten las definiciones de desorden topológico, de espín, substitucional y vibracional. A continuación se resumen dichas definiciones.

Desorden Topológico: Si recordamos la estructura de un cristal, ahí el concepto fundamental es la red espacial, por desorden topológico se puede entender la falta de esta red, es decir, este tipo de desorden se refiere al desorden de los puntos con respecto al símil cristalino, el cual tiene un ordenamiento dado en términos de los puntos de dicha red espacial. Un sólido que carece de red espacial se cataloga como *sólido amorfo* y a pesar de que no tiene un ordenamiento de largo alcance (ya que no hay periodicidad), conserva un *orden de corto alcance*, SRO (Short range order por sus siglas en inglés) que está íntimamente ligado al enlace atómico local. Por ejemplo, el Ge cristalino tiene (idealmente) los cuatro enlaces satisfechos definiendo así el *poliedro de coordinación*⁶, de tal manera como primera aproximación, el SRO en el Ge amorfo (a-Ge) uno lo podría pensar como una estructura donde dichos poliedros se encuentran desordenados de tal manera que el orden a largo alcance se pierda, dando lugar así a un sólido amorfo tetraedral. Obviamente en un sólido amorfo real, existen defectos de enlace, de tal forma que los poliedros de coordinación se defroman, logrando que el ambiente local atómico se distorsione, sin embargo este último se mantiene en promedio cercano al ambiente atómico local cristalino. Esto se verá con más detalle en la definición de la función de distribución radial.

⁶ En los vértices de dicho poliedro se encuentran los primeros vecinos correspondientes al átomo que se encuentra en el centro geométrico del mismo. Por ejemplo, en la red covalente para el enlace sp^3 el poliedro de coordinación es un tetraedro.

Desorden de Espín: Se puede presentar en un sólido cristalino (periódico), policristalino⁷ o inclusive en un sólido amorfo. Por desorden de espín o magnético se entiende la carencia de dominios magnéticos en el material. Este tipo de desorden se puede encontrar en aleaciones metálicas donde la especie magnética se encuentra presente entre el rango de 0.1 a 10% at. [3] de forma diluída.

Desorden substitucional: Este tipo de desorden se puede encontrar en redes cristalinas, donde no existe una distribución uniforme de elementos de, por ejemplo, una aleación.

Desorden vibracional: Es fácil de visualizar si consideramos una red espacial donde en cada punto de la red se encuentra un átomo, entonces idealmente, estos átomos están fijos en la red. Eso no es cierto en realidad, debido a que los átomos vibran alrededor de los puntos de equilibrio ya que se encuentran excitados por energía - generalmente- térmica.

El tipo de desorden que nos va a interesar a lo largo de esta Tesis es el desorden topológico, debido a que se generaron estructuras desordenadas, tanto de elementos puros como de aleaciones. Teniendo en mente que el desorden topológico se caracteriza por la ausencia de una red espacial, es necesario entender –de manera general- los mecanismos para caracterizarlos, esto es, para poder hacer una descripción del SRO en dichos materiales. Con este fin, a continuación se hará una descripción de las técnicas más comunes de caracterización en sólidos.

1.2.1 Caracterización de la estructura: La función de distribución radial

Al hacer incidir una onda electromagnética en un sólido, sea este cristalino o no, dicha onda es dispersada por la estructura atómica del sólido. ¿Qué dispersa a esta onda? Lo primero que uno argumenta es que dicha dispersión se debe a la interacción de la onda incidente con una densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Esta densidad electrónica se puede expresar si se conocen las funciones propias del Hamiltoniano como $|\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = n(\mathbf{r})$, donde estas funciones de onda pueden ser las funciones de onda periódicas contenidas en la ec. (1.9) o pueden ser funciones de onda de un Hamiltoniano no periódico⁸. En esta sección se mostrará la teoría de dispersión de ondas electromagnéticas en un sólido.

Al considerar luz incidente a un material con un vector de onda \mathbf{k} , este es dispersado a una dirección arbitraria por una densidad electrónica $n(\mathbf{r})$. Dicha onda dispersada tiene ahora un vector de onda \mathbf{k}' , entonces el *factor de estructura atómico* para un punto dispersor, se define [1,3,5] como:

⁷ Una definición de policristal es: Aquel sólido conformado por diversos monocristales, los cuales no se encuentran orientados en la misma dirección.

⁸ Se verá en el capítulo 2 que el obtener funciones de onda de un sólido desordenado es prácticamente imposible.

$$f_j = \int d\mathbf{r} n_j(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.12)$$

donde el vector $\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \Delta\mathbf{k}$ se reconoce como el vector de dispersión. En un cristal, este tiene que ser igual a un vector de la red recíproca, mientras que en un amorfo, dicho vector es arbitrario. Al tomar en cuenta todas las contribuciones de los factores de estructura atómicos se define la *amplitud de dispersión* como:

$$S(\Delta\mathbf{k}) = \sum_m f_m e^{i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.13)$$

aquí las f_m se representan mediante la ec. (1.12). La ec. (1.13) se refiere a todas las contribuciones de los puntos dispersores de la muestra, tomando en cuenta todas las densidades electrónicas, sitio a sitio. De nuevo, si el sólido se tratase de un cristal, la $\Delta\mathbf{k}$ debería de ser un vector \mathbf{G} de la red recíproca; de tratarse de un material amorfo este vector $\Delta\mathbf{k}$ es un vector arbitrario en el espacio de los vectores de onda. ¿Cómo es el producto $\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$? Para ver dicho producto escalar, se hará referencia a la explicación dada en [3]. Considérese el diagrama de la figura 1.2, ahí se puede ver la relación entre los vectores incidente (\mathbf{k}_0) y de dispersión ($\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \Delta\mathbf{k}$) de la onda electromagnética con la que se pretende caracterizar la muestra. Si se considera que todos los vectores son normalizados, el producto entre el vector de dispersión y el vector de posición al cual se mide dicha dispersión \mathbf{r} es:

$$\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| |\mathbf{r}| \cos \phi = r |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| \cos \phi = 2r \sin \theta \cos \phi, \quad (1.14)$$

ya que:

$$|\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| = (\mathbf{k}^2 + \mathbf{k}_0^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}_0)^{1/2} = (1 + 1 - 2\cos 2\theta)^{1/2} = (2(1 + 2\sin^2 \theta - 1))^{1/2} = 2\sin \theta. \quad (1.15)$$

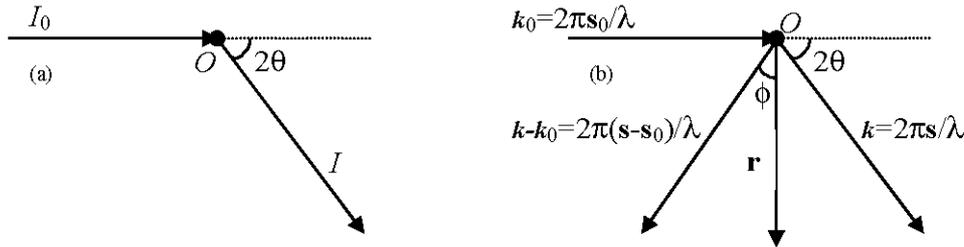


Figura 1.2: (a) Diagrama que representa la dispersión, en términos de intensidades, de un punto O , a un ángulo de 2θ . (b) Relación entre el vector inicial \mathbf{k}_0 y el vector de dispersión $\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$. Este diagrama fue tomado de la referencia [3].

Esta forma de intensidad de dispersión se conoce como la ecuación de Debye [3, 5, 6]. Dicha expresión se refiere a la forma en cómo un grupo de átomos distribuidos de manera desordenada (por eso el promedio sobre una esfera) dispersan un tren de ondas electromagnéticas. En otras palabras, se ven las contribuciones de los factores de dispersión (ec. (1.12)) de un grupo de puntos dispersores acomodados de forma irregular. Siguiendo con la discusión hecha por Elliot en [3], consideraremos un grupo

monoatómico de átomos dispersores, que a su vez cumplen con que los valores de los factores de estructura atómicos sean independientes de la posición ya que en un sólido (sea cristalino o amorfo) los átomos mantienen la misma posición en promedio.

Con las consideraciones del último párrafo, la ec. (1.17) se reescribe como:

$$I = \sum_m f^2 + \sum_m \sum_{n \neq m} f^2 \frac{\sin(kr_{mn})}{kr_{mn}}, \quad (1.16)$$

donde $f_m = f_n = f$. Si se considera que la suma en n denota a la densidad de sitios dispersores alrededor de los sitios m , donde el índice n corre a lo largo de todos los sitios dispersores en la muestra, se puede hacer la siguiente aproximación. Primeramente, la suma sobre n en el segundo término de la ec. (1.16) se reemplaza por la integral de la función $\rho_m(\mathbf{r})$ que representa a la densidad numérica radial de puntos dispersores a partir de un sitio m , además tomando en cuenta de que no existe una dirección preferencial de dispersión, dicha función $\rho_m(\mathbf{r})$ se promedia esféricamente en términos del radio constante R , dando lugar a:

$$\sum_{n \neq m} \frac{\sin(kr_{mn})}{kr_{mn}} \rightarrow \left\langle \int_V \rho_m(\mathbf{r}) \frac{\sin(kr_{mn})}{kr_{mn}} d\mathbf{r} \right\rangle = \int_R 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr. \quad (1.17)$$

Si se considera a la densidad numérica macroscópica de tal forma que $\lim_{r \rightarrow R} \rho(r) \cong \rho_0$, donde R se puede considerar como el tamaño macroscópico del sólido, entonces la ec. (1.16) se puede reescribir como:

$$I = Nf^2 + Nf^2 \int_0^R 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\sin(kr)}{kr} dr + Nf^2 \int_0^R \rho_0 4\pi r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} dr. \quad (1.18)$$

El tercer término representa según la referencia [5], el patrón de difracción de un objeto macroscópico con densidad homogénea, implicando que la contribución de este término es solo vista a ángulos muy pequeños [3, 5, 6]; para un amorfo resulta despreciable. Para el segundo término, el límite superior bien puede ser infinito ya que en este límite: $\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(r) = \rho_0$, de tal forma que $\rho(r) - \rho_0$ es igual a cero fuera de una región pequeña comparada con el tamaño del objeto macroscópico. Por lo tanto la ec. (1.18) se puede reescribir para un sólido amorfo como [3]:

$$F(k) = \frac{k}{f^2} \left(\frac{I}{N} - f^2 \right) = \int_0^\infty 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\sin(kr)}{r} dr. \quad (1.19)$$

El factor definido en la ec. (1.19) se conoce como la *intensidad reducida de dispersión* y se refiere a la manera como la distribución de N puntos dispersores generan un patrón de difracción. De esta intensidad podemos sacar la distribución promedio de la

posición de los puntos dispersores en el espacio de posiciones (configuración) notando que en el integrando de la ecuación (1.19) se tiene que,

$$4\pi r \rho(r) - 4\pi r \rho_0 = \frac{J(r)}{r} - 4\pi r \rho_0 = G(r), \quad (1.20)$$

donde la función $G(r)$ se define como la *función de distribución radial reducida* [3], mientras que la $J(r)$ es conocida como *función de distribución radial (Radial Distribution Function, RDF)*, misma que está normalizada a la parábola $4\pi r^2 \rho_0$. La función $G(r)$ se conoce a partir de la transformada de Fourier de la intensidad reducida de dispersión. Además de saber la distribución atómica promedio con la $J(r)$, el área bajo el primer pico de esta nos permite conocer al número de coordinación promedio, esto es:

$$\int_0^{r_c} 4\pi r^2 \rho(r) dr = N_c, \quad (1.21)$$

al valor r_c se le denomina radio de corte y es el mínimo del primer pico de la RDF. A la función $\rho(r)$ se le nombrará de aquí en adelante como la *función de correlación de pares atómicos*, y tomaremos en cuenta a la RDF normalizada a uno como: $g(r) = \rho(r) / \rho_0$. Como ejemplo, se muestran las tres definiciones dadas para la función de distribución radial para una muestra de silicio amorfo (a-Si) en la figura 3. Notar que en la $G(r)$ y en la $J(r)$ se muestra explícitamente el valor de la densidad numérica ρ_0 .

El tratamiento para la RDF de una aleación es similar al realizado para un sólido monoatómico. La función de correlación de pares atómicos de átomos j alrededor del conjunto de átomos i , se expresa como: $\sum_j \omega_{ij} \rho_j(r) = \rho^{ij}(r)$, donde los *números de concentración* ω_{ij} se representan por: $\omega_{ij} = \frac{x_i x_j f_i f_j}{\langle f \rangle^2}$. Al sustituir esta densidad en la ec.

(1.18) considerando de nuevo que el tercer término se puede despreciar, la intensidad reducida de dispersión se puede escribir como:

$$\frac{k}{\langle f \rangle^2} \left[\frac{I}{N} - \langle f^2 \rangle \right] = \int_0^\infty 4\pi r^2 (\rho^{ij}(r) - \rho_0) \frac{\sin(kr)}{kr} dr, \quad (1.22)$$

donde x_i, x_j son las concentraciones de especies atómicas i y j , f_i y f_j son los factores de estructura atómicos para las especies i y j , $\langle f \rangle^2 = \left(\sum_i x_i f_i \right)^2$ y $\langle f^2 \rangle = \sum_i x_i f_i^2$ y la función $\rho^{ij}(r)$ representa a la función de correlación de pares atómicos parcial. Los índices i y j corren a lo largo de las especies atómicas que componen al material. Por lo tanto, la expresión para la función de distribución radial, ec. (1.20) queda escrita como:

$$4\pi r \rho^{ij}(r) - 4\pi r \rho_0 = \frac{J^{ij}(r)}{r} - 4\pi r \rho_0 = G^{ij}(r), \quad (1.23)$$

o equivalentemente, $g^{ij}(r) = \rho^{ij}(r) / \rho_0$. El número de coordinación parcial queda descrito por:

$$\int_0^{r_c^{ij}} 4\pi r^2 \rho^{ij}(r) dr = N_C^{ij}. \quad (1.24)$$

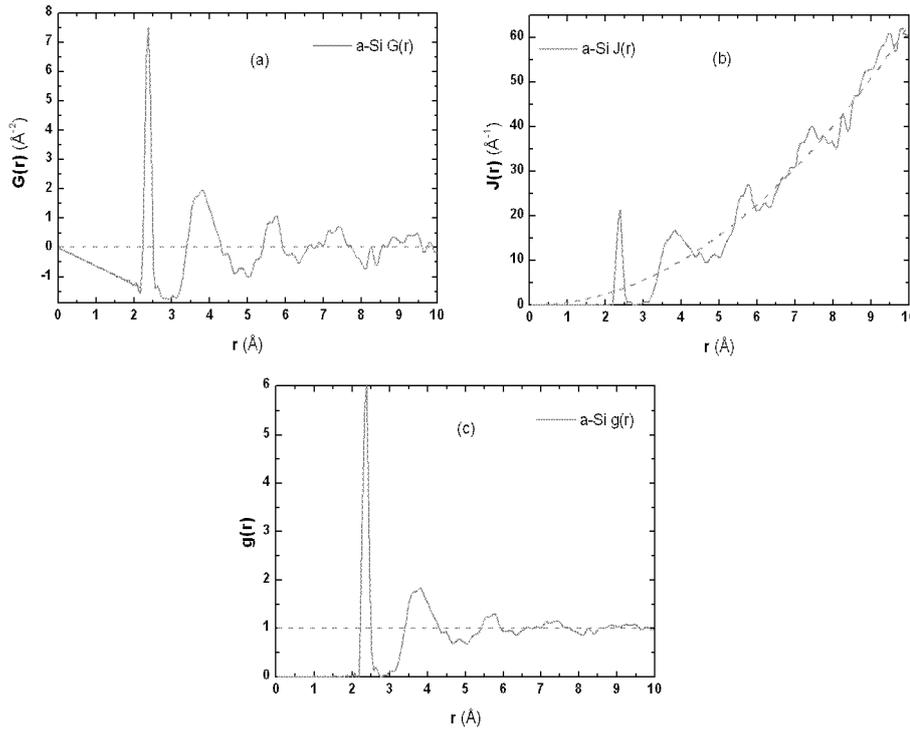


Figura 1.3: Funciones de distribución radiales para a-Si generado en este trabajo, con densidad de 2.33g/cm^3 ($\rho_0=0.04995$). (a) RDF reducida, se puede observar que la pendiente de la recta donde $J(r)$ vale cero, es $-4\pi\rho_0$. (b) $J(r)$ normalizada a la parábola $4\pi^2\rho_0g(r)$. Esta RDF es importante debido a que el área bajo la curva del primer pico nos da el número de coordinación. (c) $g(r)$ normalizada a 1. Esta es la RDF que se utilizará a lo largo de este trabajo.

Estos números de coordinación parciales son las áreas bajo el primer pico de las funciones de distribución parciales; este primer pico se define hasta el mínimo r_c^{ij} . Si se trata de una aleación binaria, que son precisamente las aleaciones que se presentarán en este trabajo, la RDF total quedará descrita en términos de las parciales como:

$$g^{ij}(r) = \frac{x_i^2 f_i^2}{\langle f \rangle^2} g^{ii}(r) + \frac{2x_i x_j f_i f_j}{\langle f \rangle^2} g^{ij}(r) + \frac{x_j^2 f_j^2}{\langle f \rangle^2} g^{jj}(r), \quad (1.25)$$

donde, las $g^{ij}(r)$ representan a las funciones de distribución radial parciales (RDFp).

La pregunta obligada en este momento es, ¿dónde está el SRO? Como puede verse de la figura 1.3, la RDF es una función oscilante, que en el caso de la $g(r)$, tiende a 1 conforme r crece. A valores pequeños de la distancia ($r < 1 \text{ \AA}$) la RDF vale cero, esto se interpreta como la no existencia de átomos a distancias menores a 1 \AA , lo cual es correcto si tenemos en cuenta que la muestra de la fig. 1.3 es silicio; la distancia esperada entre silicios es aproximadamente la distancia que se tiene en el cristal, o sea 2.35 \AA . A este pico cuyo mínimo se localiza aproximadamente en 2.7 \AA , se le conoce como la *primera zona de coordinación* y representa al poliedro de coordinación (nota al pie 6). La segunda zona de coordinación está representada por el segundo pico que se extiende hasta $\sim 5.8 \text{ \AA}$, cuyo máximo valor se encuentra en $\sim 3.75 \text{ \AA}$. Con estas distancias de primeros (2.35 \AA) y segundos vecinos (3.75 \AA) se puede calcular el ángulo plano entre ambos enlaces. El desarrollo es el siguiente:

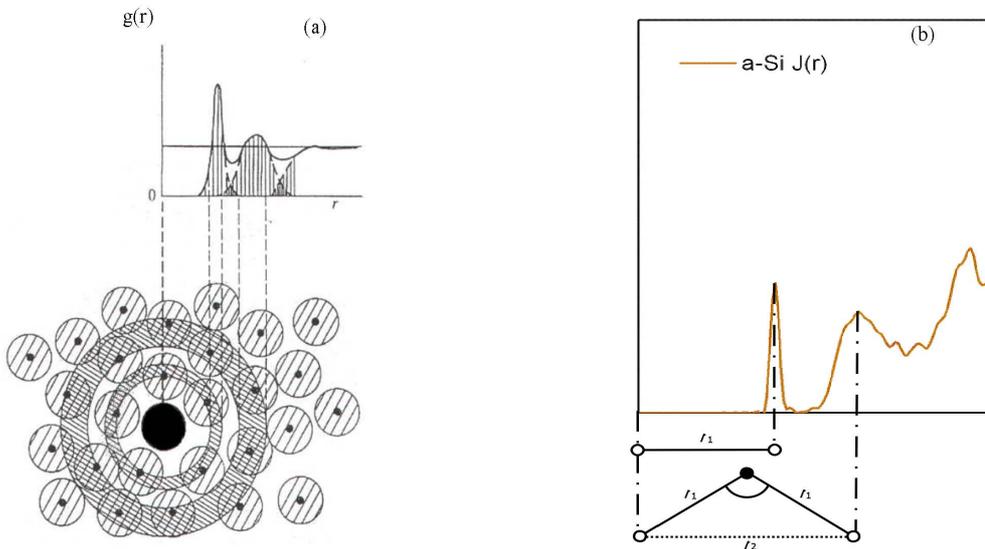


Figura 1.4: a) Representación de la $g(r)$ en términos de la primera y segunda zona de coordinación. b) Información de las primeras dos zonas de coordinación. Para la primera zona se tiene la distancia promedio del enlace, mientras que la segunda zona, se tiene la distancia promedio a segundos vecinos y el ángulo plano para el enlace. Figuras tomadas con base a la información de la referencia [3].

Primero tomemos las distancias de los dos primeros máximos en la $J(r)$, esto es la distancia de primeros, r_1 , y segundos vecinos, r_2 , de la figura 1.4 b) al utilizar la ley de cosenos se obtiene:

$$r_2^2 = r_1^2 + r_1^2 - 2r_1r_1 \cos(\theta), \quad (1.26)$$

para obtener así una expresión para el ángulo definido entre las dos distancias de enlace, la ecuación (1.26) se reduce a:

$$\sin(\theta/2) = \left(\frac{r_2}{2r_1} \right), \quad (1.27)$$

donde θ es el ángulo plano entre dos enlaces. De la misma figura 1.4 se puede observar también que el segundo pico de la RDF representa la distancia promedio entre los segundos vecinos r_2 .

1.2.2 Oscilaciones atómicas: La densidad de estados vibracionales.

Es claro los átomos constituyentes de un sólido amorfo o cristalino, no se mantienen en una posición constante, estos tienen una movilidad cuando el sólido se encuentra a una temperatura superior al cero absoluto debida a fluctuaciones en la temperatura. Más aún, cuando el sólido se encuentre a 0 K, existirían vibraciones atómicas del punto cero, debida a la naturaleza cuántica de los átomos al ser confinados por un potencial. ¿Cuál es la naturaleza de estas vibraciones? Para empezar [1], se considera que los desplazamientos totales de los átomos son muy pequeños comparados con la distancia interatómica, si se considera a un cristal, se considera que las vibraciones ocurren alrededor de la posición promedio representada por un punto en la red.

A continuación se hará una breve descripción de la forma utilizada en este trabajo para el cálculo de la densidad de estados vibracionales (VDOS por sus siglas en inglés), esto es, la teoría armónica. Además se discutirán en general algunas de las técnicas más utilizadas para la medición experimental de la VDOS y qué importancia tiene para el estudio de los materiales amorfos.

Para hacer una discusión del concepto de los modos normales de vibración, se hará uso de la cadena unidimensional monoatómica utilizando la aproximación armónica, ya que la simetría del problema permite hacer un análisis claro y práctico. Este concepto es aplicable a arreglos policristalinos en tres dimensiones, e inclusive a materiales amorfos; en este trabajo se reportarán los modos normales de vibración para las estructuras amorfas generadas.

La aproximación armónica consiste en tomar el potencial de interacción y considerar la ley de Hooke, esto se puede hacer expandiendo en series de Taylor alrededor de la posición de equilibrio (por simplicidad se toma la posición 0),

$$U = U_0 + \left(\frac{dU}{dx} \right) \Big|_0 x + \left(\frac{d^2U}{dx^2} \right) \Big|_0 x^2 + \dots, \quad (1.28)$$

si la fuerza es proporcional al desplazamiento x , esto es, solo se consideran desplazamientos pequeños comparados con la distancia interatómica, el potencial de interacción se escribe como:

$$U = \left(\frac{d^2U}{dx^2} \right) \Big|_0 x^2 + o(x^3), \quad (1.29)$$

éste es el potencial armónico.

Si se considera una cadena unidimensional con N masas sujetas por un resorte sin masa con una constante restitutiva Λ donde las masas están separadas por una distancia a , la expresión de la energía potencial a vecinos próximos es [1]:

$$U_{armónica} = \frac{\Lambda}{2} \sum_n (u_n - u_{n+1})^2, \quad (1.30)$$

donde las u_n representan los desplazamientos espaciales de los átomos centrados en na . Estos desplazamientos deben ser muy pequeños comparados con la distancia interatómica a de tal forma que la aproximación armónica o el potencial de la ec. (1.30) sea válido. Derivando este potencial se determina la siguiente ecuación diferencial que satisface la segunda ley de Newton:

$$m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = - \sum_n \frac{\Lambda}{2} \frac{\partial}{\partial u_n} (u_{n+1} - u_n)^2 = \Lambda [(u_{n+1} - u_n) + (u_{n-1} - u_n)]. \quad (1.31)$$

Esta ecuación diferencial tiene como solución para el sitio n ésimo a la función $u_n = A e^{i(qna - \omega t)}$, substituyendo en la ec. (1.31) se obtiene la siguiente ecuación para ω :

$$\omega^2 A = 4 \frac{\Lambda}{m} \sin^2 \left(\frac{qa}{2} \right) A \equiv DA, \quad (1.32)$$

donde D se conoce como la *matriz dinámica* (en una dimensión). Utilizando las condiciones a la frontera de Born-von Kármán en la relación de valores propios o bien la *relación de dispersión fonónica* (1.32), se tiene que $\omega(q) = \omega(q + G_n) \Rightarrow G_n = 2n\pi / a$, lo que implica que la primera zona de Brillouin está descrita por el intervalo $[-\pi/a, \pi/a]$. Es claro que al tener N átomos (masas) en la cadena, se cuenta con N modos normales de vibración, esto es con N soluciones del tipo $u_n = A e^{i(qna - \omega t)}$.

Al igual que en el caso de la estructura electrónica, solo para estructuras cristalinas el vector de onda \mathbf{k} (\mathbf{q} en esta notación) en un vector periódico de la red recíproca. Para el caso de un amorfo, el vector \mathbf{q} no tiene ninguna preferencia, por lo tanto no es posible encontrar una función $\omega(\mathbf{q})$ que represente a una relación de dispersión fonónica. Sin embargo, al igual que en el caso de la densidad de estados electrónicos, la densidad de estados vibracionales (VDOS) es una cantidad que puede determinarse también en un material amorfo. En la figura 1.5 se muestra la relación de dispersión del problema de la cadena unidimensional así como la VDOS del mismo.

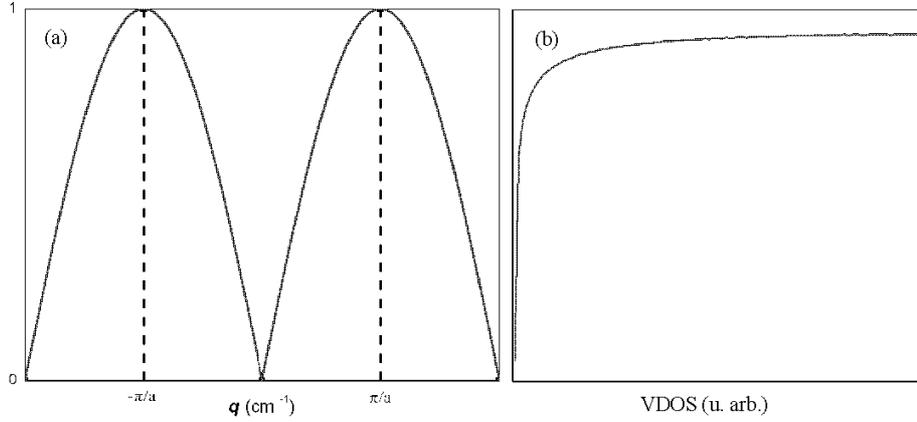


Figura 1.5: a) Relación de dispersión fonónica para la cadena unidimensional de N masas separadas una distancia a . Se puede ver que la primera zona de Brillouin está definida entre $-\pi/a$ y π/a . b) Densidad de estados vibracional (VDOS) de la cadena unidimensional, cabe mencionar que dicha densidad de estados es medida en la primera zona. Por esto, conforme la $\omega(q)$ va de 0 a 1, la VDOS crece de manera asintótica.

Este ejemplo fue para un cristal monoatómico unidimensional, para un arreglo cristalino monoatómico, tridimensional, el potencial de interacción se escribe como [1, 3, 8]:

$$U_{armónica} = \frac{1}{2} \sum_{n\alpha i} \sum_{n'\alpha' i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} u_{n\alpha i} u_{n'\alpha' i'} \quad (1.33)$$

aquí, n corre en las N celdas recíprocas, α corre sobre todos los sitios atómicos, i corre sobre alguna de las tres direcciones cartesianas y $u_{n\alpha i}$ son los desplazamientos instantáneos de los átomos con respecto a su posición de equilibrio. La matriz $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$ es la matriz de fuerza constante, la cuál es cuadrada con $3N\alpha$ filas y columnas. De este potencial, se puede sacar un conjunto de ecuaciones análogo a la ecuación (1.33), donde se tienen $N\alpha$ modos normales por cada dirección, esto es, se cuenta con $3N\alpha$ modos de vibración. La relación de dispersión fonónica queda descrita por [1, 3, 8]:

$$\omega^2 u_{n\alpha i} = \sum_{n'\alpha' i'} \frac{\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} u_{n'\alpha' i'} = \sum_{n'\alpha' i'} D_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} u_{n'\alpha' i'} \quad (1.34)$$

donde, M_α es la masa del α -ésimo átomo y $D_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$ es una matriz simétrica real, con $3N\alpha$ valores propios. De hecho, el hecho de que esta matriz sea simétrica implica que es invertible, por lo tanto es diagonalizable [3]. Para un material amorfo, no es posible encontrar a una función $\omega(\mathbf{q})$ ya que no existen vectores de onda \mathbf{q} que cumplan con una simetría de traslación, sin embargo, siempre es posible construir una matriz dinámica $D_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$ que es diagonalizable (en la aproximación armónica) de tal forma que se pueden conocer las $3N$ frecuencias características de los modos de vibración de dicho sólido, por

lo tanto es posible conocer la VDOS de un material amorfo en función de la diagonalización de esta matriz.

En el cristal tridimensional, la relación de dispersión (1.34) se puede graficar en términos de la primera zona de Brillouin al igual que en la cadena unidimensional; en un cristal es posible diferenciar al conjunto de modos *acústicos* y *ópticos*. Estos primeros corresponden a desplazamientos en un mismo sentido; los átomos se mueven en fase hacia el mismo sentido. Los modos ópticos corresponden al desplazamiento contrario entre átomos. En un material amorfo, no existe esta distinción, debido a que si se considera que la celda unitaria tiene una extensión infinita, se tiene que el vector de onda ya no es un número cuántico adecuado para enumerar a los modos de vibración ya que $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, como se dijo en párrafos anteriores. Por lo tanto, para un amorfo, no se puede hablar de fonones; no se puede hacer una descripción de la función $\omega(\mathbf{q})$; solo podremos saber la forma que tiene la densidad de estados vibracionales. En el siguiente capítulo se hablará acerca del modelo computacional con el que las vibraciones son calculadas.

Por el lado experimental, se toma en consideración, que cuando los átomos presentan vibraciones, estos provocan un momento dipolar \mathbf{M} . Esto se puede inducir mediante la absorción de un fotón $h\nu$, que se encuentra en el infrarrojo, que produce una excitación del modo de vibración $2\pi\nu$. Dicho momento dipolar se puede escribir a primer orden, en términos de los desplazamientos atómicos u_i de la siguiente forma:

$$\mathbf{M} = 2 \sum_i \left(\sum_j C_{ij} \right) \left(\sum_k \mathbf{r}_{ik} \right), \quad (1.35)$$

con $C_{ij} = (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \cdot \mathbf{r}_{ij}$, que representa al término de compresión del enlace, esto es, mientras el enlace se distorsiona, se provoca un momento dipolar debido al cambio de posición de las cargas. Los \mathbf{u}_i representan al desplazamiento del átomo en la posición i , y los \mathbf{r}_{ij} representan las posiciones de los átomos i y j relativas a un origen. En general, este \mathbf{M} en el caso de cristales donde se tienen solo 2 átomos en la celda unitaria es cero, ya que el término $\sum_{ij} \mathbf{r}_{ij} = 0$ [3], por lo tanto se dice que estos cristales no son activos al infrarrojo (IR-activos). Sin embargo en un material amorfo, la falta de periodicidad da como consecuencia, que en principio, siempre existan modos infrarrojos. A muy grandes rasgos, al cambio del momento dipolar debido a la absorción de un fotón infrarrojo, y posterior emisión, se le conoce como espectro infrarrojo (IR).

Otro tipo de interacción para conocer las características vibracionales de un sólido es el método de espectroscopía Raman. Este consiste en irradiar a una muestra con un láser con una frecuencia ν_L , la cual no es absorbida por los átomos de la muestra y se encuentra en un rango entre la frecuencia característica del IR y la energía necesaria para la transición electrónica, de tal forma que hay difracción isotrópica. Esta energía difractada se conoce como espectro Raman y se relacionan con los niveles vibracionales de la muestra.

¿Qué pasa con la interacción del fotón y los niveles electrónicos de la muestra? Si el fotón sufre una colisión elástica, esto es, ni el fotón ni el átomo involucrado cambian su energía, se tiene una dispersión de Rayleigh. Si en la colisión, el átomo de la muestra decae a el primer nivel vibracional excitado, ν_{j1} , implica que este absorbe una fracción de la energía del fotón, por lo tanto, la frecuencia del fotón dispersado es $\nu_S = \nu_L - \nu_{j1}$. A este proceso se le conoce dispersión de Stokes. Similarmente, si el sistema se encuentra en un nivel vibracional excitado, ν_{j2} , al ocurrir la colisión el átomo puede perder energía y regresar al estado base vibracional, dando lugar a que el fotón dispersado sea $\nu_S = \nu_L + \nu_{j2}$. Este proceso es la dispersión anti-Stokes. La línea de Stokes es generalmente más intensa que la línea anti-Stokes, debido a que a temperatura ambiente los estados vibracionales, generalmente, se encuentran en el estado base. Es importante mencionar que la absorción del fotón $h\nu_L$ y la emisión del fotón $h\nu_S$ es simultánea.

La importancia de Raman en los materiales amorfos es que nos brinda información de la estructura. Por ejemplo, en los materiales tetrahedrales amorfos, el ancho del pico correspondiente a la región del modo vibracional TO, nos brinda información de los esfuerzos inducidos en la estructura.

1.3 Antecedentes Experimentales:

En la literatura existen muchas referencias experimentales acerca de la estructura amorfa de películas delgadas del tipo $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ y $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, sin embargo me enfocaré al estudio topológico y de estructura (VDOS), así como propiedades opto-electrónicas de dichas aleaciones sin hidrógeno.

1.3.1 Elementos puros amorfos: C, Si y Ge.

En la literatura se cuenta con un gran número de artículos (experimentales y simulacionales) acerca de las estructuras amorfas de C, Si y Ge, las cuales se denotarán como a-C, a-Si y a-Ge, respectivamente. En este apartado daré un resumen de los trabajos más significativos para dichas aleaciones.

Carbono amorfo (a-C):

Para el caso del a-C, me referiré primeramente a la referencia de 1990 de F. Li y J. S. Lannin [29]. En este trabajo se construyen películas delgadas de a-C utilizando la técnica de espurreo al alto vacío (high vacuum sputtering), donde la cámara tuvo una presión de alrededor de 10^{-7} Torr. El proceso de espurreo se realizó con una potencia de 400 W en una atmósfera de Ar a 8 mTorr y depositadas en sustratos de Cu, el cual se encuentra en contacto con un plato metálico enfriado con Ni líquido. Las películas son removidas del sustrato y caracterizadas para encontrar la cantidad de H; dicha cantidad se encuentra alrededor del 3% at. De estas muestras es calculada la RDF (ec. 1.21), de esta se concluye que la primera esfera de coordinación se encuentra centrada en 1.46 Å, la distribución de

ángulos planos cuenta con un valor promedio de 117.0° y la densidad de la muestra se estima en 2.44 g/cm^3 .

En 1991, P. H. Gaskell *et al.* [30] preparan películas de carbono amorfo tetraedral (ta-C), producido mediante deposición de arco de plasma. Estas muestras no son libres de hidrógeno, los autores reportan una concentración de H alrededor de 11 at. %, sin embargo, incluyo el trabajo de P. H. Gaskell *et al.* en esta tesis debido a que los autores generan una película de a-C que tiene una estructura predominantemente tetraedral; el 86% de los átomos de la muestra son tetra-coordinados. La densidad estimada por los autores para la película de a-C es de 0.153 \AA^{-3} (3.05 g/cm^3). La primera esfera de coordinación se encuentra alrededor de 1.52 \AA y se le estima un número de coordinación de 3.93.

En 1995, K. W. R. Gilkes *et al.* [31] realizan crecimiento de películas de a-C. En este trabajo se genera una estructura de carbono amorfo al cual los autores se refieren como carbono amorfo tetraedral (ta-C, por sus siglas en inglés), ya que esta muestra de carbono tiene alrededor del 80% de átomos tetra-coordinados. La muestra de ta-C fue preparada mediante deposición en sustratos vítreos [31] sin embargo las muestras de ta-C se obtienen en forma de un polvo fino debido a la pobre adhesión de la película y el sustrato. La densidad de la muestra obtenida por Gilkes *et al.* es de 0.15 \AA^{-3} (3.00 g/cm^3). Es importante mencionar que el contenido de hidrógeno en esta muestra se encuentra dentro del error experimental del aparato de medición [31], por ello, los autores concluyen que se trata de una muestra de ta-C puro. En este trabajo se reporta la función de distribución radial reducida (ec. 1.21), $G(r)$, la cuál es calculada mediante la inversión de la transformada de Fourier de la intensidad reducida de dispersión (ecs. 1.20 y 1.21) de un estudio de dispersión de neutrones con una energía máxima de 500 nm^{-1} . De esta $G(r)$ los autores reportan que la primera esfera de coordinación se encuentra alrededor de 1.52 \AA , con un número de coordinación de 3.90.

El trabajo de Gilkes *et al.* compara la $G(r)$ con funciones de distribución radiales obtenidas por distintas simulaciones computacionales. Cabe mencionar que estas simulaciones son realizadas con potenciales empíricos. Una de las características resaltadas por los autores es que la muestra de ta-C generada posee un fracción del 84% de carbonos tetra-coordinados, esto lo estiman mediante un ajuste de gaussianas centradas en las posiciones características del grafito (1.42 \AA) y del diamante (1.54 \AA); de este ajuste se tiene que el número de coordinación de la muestra es de 3.90, como ya se dijo en el párrafo anterior.

Para el año de 1997, Merkulov *et al.* [32] generaron muestras de ta-C, con distintas concentraciones de enlaces sp^3 que van desde el 6% hasta el 75%. Estas muestras se generan mediante una técnica de deposición llamada “vacuum arc method”. En este trabajo se realiza un estudio Raman en el UV, en donde se muestra que, para muestras ricas en enlaces sp^2 , el máximo en la intensidad de dispersión se encuentra en 1400 cm^{-1} , mientras que para muestras ricas en sp^3 , el máximo de la intensidad de dispersión se

encuentra alrededor de 1150cm^{-1} . Este tipo de comportamiento, se discutirá en el capítulo 3 con las muestras de carbono generadas en este trabajo.

En 1999, H. Hirari *et al.* [33], aseguran haber formado una muestra de carbono amorfo tetraedral que cuenta con casi el 100% de carbonos con cuatro enlaces, de hecho, los autores nombran a estas muestras como “diamantes amorfos”, debido a la alta concentración de átomos con enlace sp^3 presentes; este estimado lo pueden concluir mediante el valor de la brecha prohibida que se encuentra entre el rango entre 3.5 y 4.5 eV⁹; esto es posible mediante la técnica EELS (electron energy loss spectroscopy) [36]. En este trabajo, Hirari *et al.* calculan la RDF para el diamante amorfo. Dicha RDF se caracteriza por tener la distancia de vecinos próximos alrededor de 1.52 Å, la distancia para los segundos vecinos se localiza alrededor de 2.53 Å. Los autores hacen especial énfasis en una pequeña estructura alrededor de 3.12 Å que es atribuida a la distancia presente entre un C centrado en un tetraedro y los vértices de los tetraedros vecinos.

Para el año 2000, K. J. Koivusaari *et al.* [35] generan películas delgadas vía la técnica de deposición por laser pulsado¹⁰. Dichas muestras son sometidas a un estudio de microscopía por transmisión (scanning transmission microscopy) mostrando posiciones de estados electrónicos en la banda de conducción que son reproducidos en la densidad de estados electrónicos calculados con una muestra de 64 átomos de a-C formada usando la Funcional de Harris [37]. Este artículo es importante para este trabajo, debido a que se usa la funcional de Harris para generar muestras de carbono amorfo. Esto se explicará en el capítulo 2.

Para el año 2002, Ivanov-Omskiĭ *et al.* [38] generan muestras de carbono mediante la técnica de espurreo asistida con magnetron (dc magnetron sputtering) depositado en un sustrato de dióxido de silicio, una atmósfera de Ar y una presión dentro de un rango de 8-9 mTorr. Por un tiempo de 40 minutos y una potencia del magnetron de 0.36kW, se obtienen capas de a-C con un espesor de 770 Å. En este trabajo se realiza la medida de las constantes dieléctricas (real e imaginaria) usando técnicas de elipsometría¹¹ y cálculos teóricos considerando al carbono amorfo como nanocristales orientados de manera aleatoria; esto permite utilizar un modelo óptico de transición electrónica entre un nivel base y otro excitado. Haciendo esto, los autores argumentan, que el valor de la brecha óptica que hace un mejor ajuste a los datos experimentales en su modelo teórico, es de 2.97 eV.

⁹ El porcentaje de enlaces sp^3 se puede calcular a partir del máximo de la intensidad en la región plasmónica. Para más detalles, consultar [35].

¹⁰ Se utilizó un láser de excimeros XeCl con una longitud de onda de 308 nm, operando con una intensidad de $\sim 10^9\text{ Wcm}^{-2}$ y pulsos de 20ns. Este láser es disparado a un ángulo de 45° sobre una muestra de grafito pirolítico (estructura grafitica con cierto porcentaje de estructura tipo diamante), la deposición se realiza a temperatura ambiente con una presión alrededor de 10^{-3} Pa .

¹¹ Por la naturaleza de esta tesis, no es indispensable profundizar en la caracterización del índice de refracción por elipsometría, sin embargo se puede consultar [37] para ver detalles.

Para el año 2007, [39] G. Kopidakis *et al.* realizan la simulación computacional, bajo un esquema de amarre fuerte (tight binding), del comportamiento de la interfase de diamante con carbono amorfo. Estas simulaciones constan de una supercelda inicial de diamante con 600 átomos orientados en el plano (100), 576 átomos en el plano (110) y 600 átomos en el plano (111). Los autores toman “la mitad” de las superceldas (11-13 Å) para ser amorfizadas mediante un proceso térmico que consta en calentar a las muestras a una temperatura de 12000 K. Los autores comentan que se manejaron dos rampas de enfriamiento; la primera de ellas consiste de un tiempo de 13.125ps dando una rampa de enfriamiento de 914 K/ps, mientras que la otra, tiene un tiempo de 26.25 K/ps, esto es, una rampa de 457 K/ps. La interfase amorfa adopta varias densidades, en particular me concentraré en la densidad de 3.47 g/cm³, ya que esta es la que se aproxima a la densidad del diamante (3.55g/cm³) que es la usada en este trabajo. Los autores reportan la densidad de estados electrónicos de la muestra amorfa, comentan que el sustrato cristalino no tiene una contribución importante a dicha DOS.

Silicio Amorfo (a-Si)

Primeramente me referiré al artículo de N. Maley *et al.* [40] que en el año de 1984 generan estructuras amorfas de silicio, libres de hidrógeno, mediante la técnica de “enfriamiento” por láser (laser-quench technique); esta técnica consiste en disparar un láser en pulsos de 700 ps y una longitud de onda de 3567 Å sobre una oblea cristalina de silicio, para “fundir” la estructura y obligar a que exista una limitada movilidad de los átomos, resultando en una estructura amorfa sobre la estructura cristalina del Si.

Esta estructura es sometida a un estudio de espectroscopía Raman despolarizado (depolarized Raman [41]) de donde se hace un análisis de las frecuencias de vibración de esta muestra. Los resultados son comparados con una muestra de a-Si crecida mediante deposición química de vapor (chemical vapour deposition) y se concluye que la región de baja frecuencia ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$) es prácticamente la misma en las dos muestras; la estructura promedio de corto alcance es prácticamente la misma en las dos muestras. Para la parte óptica (modo TO $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$) existe una buena coincidencia, sin embargo los autores atribuyen las pequeñas diferencias a la presencia de estructura cristalina en la muestra formada por la técnica de enfriamiento por láser.

También en el año de 1984, W. A. Kamitakahara [42] *et al.*, generaron muestras de a-Si y a-Si:H mediante la técnica de espurreo asistido por radio frecuencia, miden las propiedades vibracionales mediante colisiones inelásticas de neutrones. Para el a-Si, los autores reportan que la región correspondiente en el cristal a la banda de los modos transversal-acústicos (centrada en 20 meV) sufre un ensanchamiento, provocando que el pico en el extremo de la banda, que en el cristal es $\sim 27 \text{ meV}$, desaparezca. El máximo de la frecuencia cristalina correspondiente a los modos longitudinal-acústico, que en el cristal se encuentra en 40 meV, en el amorfo decrece a 35 meV. Para la región correspondiente a los modos longitudinal-óptico y transversal-óptico, que para el cristal se encuentran centradas en 50 y 60 meV respectivamente, se tiene que para el a-Si esta región es muy reducida en tamaño, e incluso, la altura de la región óptica (40-50 meV) es

menor en tamaño a la altura de la región acústica (0-40 meV). Este hecho se discutirá en la sección de resultados.

En 1989, J. Fortner y J. S. Lannin [43] miden la RDF para películas de a-Si. El método utilizado para la fabricación de dichas películas es mediante espurreo asistido con radio frecuencia (rf sputtering) con una atmósfera de Ar a una presión de 10 mTorr y una temperatura de sustrato de aproximadamente 100 °C. Las muestras generadas y separadas del sustrato son caracterizadas mediante un experimento de dispersión de neutrones, posteriormente, las muestras son sometidas a un recocido a una temperatura de 600 °C.

Como se dijo en el párrafo anterior, las muestras son sometidas a un estudio de difracción de neutrones. Las RDFs, calculadas a partir de la transformada de Fourier desde el espacio recíproco al espacio real arroja como resultado que la muestra depositada sin recocido tiene un número de coordinación de 3.55, mientras que la muestra recocida, cuenta con un número de coordinación de 3.90, ambos números de coordinación fueron calculados a partir de las RDF (ec. 1.21), cuyos máximos están centrados en 2.30 Å; la posición promedio de la segunda esfera de coordinación se encuentra alrededor de 3.9 Å.

Para el año de 1997, M. Ishimaru *et al.* [44] utilizando dinámica molecular y el potencial de Tersoff [11], generan superceldas de silicio amorfo con densidad cristalina (2.33 g/cm³) con 216, 512 y 1000 átomos. La amorfización consta de calentar la supercelda, que inicialmente se encuentra en posiciones cristalinas (celada tipo zincblenda), a una temperatura de 3500 K, estabilizar y enfriar a 500 K a una razón de enfriamiento de $\sim 10^{12}$, 10^{14} y 10^{16} K/s. El tiempo por paso utilizado en estas simulaciones fue de 2.0 fs. Los autores concluyen que las estructuras amorfas tetraedrales de a-Si se forman para tasas de enfriamiento del orden de 10^{12} K/s, mientras que para la tasa de 10^{16} K/s se tienen estructuras líquidas de silicio.

Para el año de 1999 K. Laaziri *et al.* [45] generan muestras de a-Si mediante la implantación de iones de silicio (Si⁺) sobre obleas de Si cristalino, el espesor de la “capa” de silicio amorfo es de aproximadamente 12 μm. La energía de los iones varía en un rango de 0.5-27 MeV y la dosis de irradiación por unidad de área varía dentro de un rango de $5 \times 10^{15} - 9 \times 10^{15}$ iones de Si/m². La película amorfa, formada sobre las obleas, es desprendida mediante la técnica conocida como *etching* que consiste en atacar la superficie químicamente (con KOH al 20%) a una temperatura de 80 °C, utilizando un mezclador magnético (magnetic stirrer); las películas desprendidas del sustrato cristalino tienen un espesor de ~ 12 μm. Las películas amorfas son sometidas a un recocido durante una hora a una temperatura de 600 °C; de estas muestras se mide mediante dispersión de rayos-X, con esto se construye la RDF y se concluye que para la muestra implantada, sin recocido, la primera esfera de coordinación está centrada en 2.351 Å y tiene un número de coordinación de 3.79. Cuando las muestras son recocidas, se tiene que la distancia de la primera esfera de coordinación se encuentra centrada en 2.356 Å y tiene un número de

coordinación de 4.02. Esta discrepancia, según los autores, se debe al reacomodo de los defectos sub-coordinados en la muestra de alrededor del 2%, debido al recocido.

Para el año 2001, P. M. Voyles *et al.* [46], generan muestras computacionales de Si *paracristalino*. Los autores definen la fase paracristalina como un aglomerado de granos cristalinos, cuyos enlaces se encuentran distorsionados, estos tienen un tamaño menor a 30 Å, y estos se encuentran dentro de una matriz desordenada de átomos de Si. En este trabajo, los autores utilizan el potencial de Stillinger-Weber [47] para modelar las distorsiones de los enlaces del silicio en distintas fases. Las simulaciones consisten en llevar las muestras de Si a una temperatura de 3000 K, dejando pequeñas zonas frías, esto es, zonas que no son sujetas al calentamiento. Dichas zonas actúan como semillas y son rotadas en ángulos aleatorios y se dejan depositar átomos que tienen velocidades del fundente, este sistema se estabiliza por 1000 pasos de simulación en donde el tiempo por paso es de 2 fs. Una vez realizada la estabilización, se enfría el fundente a 1000 K y se deja enfriar lentamente con un algoritmo de dinámica molecular a presión constante.

En este trabajo se calculan las funciones de distribución radial, así como densidades de estados electrónicos y vibracionales, estas últimas muestran que existe cierta cristalinidad en la muestra; los autores argumentan que esto es debido a la naturaleza de las mismas.

En 2001, R. L. C. Vink *et al.* [48], realizan una modificación al potencial de Stillinger-Weber para el a-Si. Los autores aumentan en un 50% el término de interacciones a terceros vecinos, esto con el fin de disminuir la gran cantidad de Si penta-enlazados que son producidos en el potencial original de Stillinger-Weber. Los autores utilizan un método llamado *técnica de activación-relajamiento (ART)* [49], que básicamente consiste en definir puntos (eventos) en el espacio de la energía de un sistema desordenado, primero se lleva al sistema que se encuentra en un mínimo local de energía hasta un punto silla en la vecindad de este, después esta nueva configuración es relajada hasta un nuevo mínimo local; con este proceso los autores argumentan que se pueden superar barreras energéticas que con métodos estándar resultaría imposible. Mediante este método y partiendo de una muestra de a-Si, obtenida mediante la sucesiva aplicación del método ART y permitiendo que los Si interactúen mediante el potencial de Stillinger-Weber. Se reporta la RDF y la densidad de estados vibracionales, ambas comparadas con la RDF de Laaziri *et al.* [49] y la VDOS de Kamitakahara *et al.* [42], respectivamente.

Para el año 2002, P. Biswas [50] realiza una simulación utilizando el enfoque de amarre fuerte combinado con dinámica molecular Monte Carlo y un potencial de átomo embebido [51] para calcular la estructura amorfa de a-Si. Las estructuras amorfas se generan mediante dinámica molecular Monte Carlo, partiendo de la densidad cristalina del silicio (2.33 g/cm^3). En este trabajo se reporta la densidad de estados vibracionales, la cual se compara con los resultados de Kamitakahara *et al.* [42].

En el año de 2004 P. Biswas *et al.* [52] generan una muestra de 500 átomos con una densidad de 2.33 g/cm^3 mediante la técnica conocida como Monte Carlo invertido

(Reverse Monte Carlo) y hacen una caracterización de la estructura electrónica utilizando la funcional de Harris [37] y la aproximación local de la densidad, estas serán discutidas en el capítulo 2. En este trabajo se presenta la densidad de estados electrónicos así como el factor de estructura para el silicio amorfo.

Para el año de 2006 N. Bernstein *et al.* [53], generan superceldas amorfas mediante un modelo de amarre fuerte con orbitales sp^3d^5 , que consta de una función s , tres funciones p y cinco funciones d [54], se utiliza también un potencial repulsivo para evitar que los átomos entren en contacto durante la simulación. Para construir la estructura amorfa recocida de silicio se hace lo siguiente: i) se construye un modelo a partir del algoritmo modificado de Wooten-Weaire-Winer [55] y se aplica el método de amarre fuerte descrito en [54] ii) se asignan velocidades de forma aleatoria correspondientes a una temperatura de 1300 K iii) se realiza un recocido a energía constante durante 1.2 ns, donde el tiempo por paso de la simulación es de 1 fs para posteriormente enfriar hasta una temperatura de 600 K con recocidos intermedios de 35 pasos de simulación. En este trabajo se muestra la $g(r)$, distribución de ángulos planos y densidades de estados electrónicos; se concluye que la estructura es confiable, sin embargo, la $g(r)$ no coincide en la altura del primer pico de Si-Si y la VDOS no representa de forma adecuada la región óptica (50-80 meV).

En el mismo año, A. Valladares *et al.* [56] estudian las propiedades vibracionales del a-Si utilizando el método *undermelt-quench* que consiste en calentar una muestra de silicio ($\rho = 2.33 \text{ g/cm}^3$) de 300 K a una temperatura de 1680 K, que es menor que la temperatura de fusión [57], para después someter a la muestra a un enfriamiento hasta 0 K. Posterior a esto la muestra se somete a una serie de recocidos que constan en 30 pasos de dinámica molecular a temperatura constante de 300 K con pasos intermedios de templado a 0 K. La estructura final es optimizada para llevar la muestra a un mínimo local en la energía. En este trabajo se muestra la $g(r)$ para una celda de 64 y de 216 átomos. A la muestra de 216 átomos se le calcula la VDOS con la funcional de Harris [37] y con el potencial de Tersoff [18]; ambas VDOS se comparan bien al resultado experimental de Kamitakahara [42].

Para el año de 2009, B. A. Gillespie y H. N. G. Wadley [58] realizan un estudio computacional de la estructura amorfa del silicio. Para este fin, se utiliza un potencial empírico denominado *bond order potential* [59], que consiste en un modelo de amarre fuerte con parámetros ajustados a partir de cálculos hechos con teoría de la funcional de la densidad. Este trabajo consta en simular el crecimiento de una película delgada de silicio cristalino con 1152 átomos acomodados en 32 capas orientadas en la dirección (010). La película amorfa sobre el sustrato cristalino se genera sometiendo las 24 capas superiores a un proceso de dinámica molecular a una temperatura constante de 2000 K durante 50 ps; las 8 capas restantes se mantienen a 500 K durante estos 5 ps para generar una interfase cristal-líquido. Este sistema es templado durante un tiempo de 50 ps, posteriormente se realiza un recocido a 500 K durante 5 ns para obtener un sistema amorfo sobre un sustrato cristalino en el cuál aparece también una interfase cristal-amorfo.

De este trabajo se concluye para la fase amorfa que la posición de los primeros vecinos se encuentra alrededor de 2.35 Å, donde los autores reportan un 4 % de Si bi-coordinados, 19% son tri-coordinados, 37% son tetra-coordinados, 31% son penta-coordinados y 9% hexa-coordinados.

Germanio amorfo (a-Ge):

Para el año de 1975, E. P. Donovan *et al.* [60], investigan la generación de películas delgadas de Si y Ge amorfas. Las películas de a-Ge obtenidas mediante el bombardeo de iones de Ar acelerados dentro de un rango de energías de 0.36 a 2.5 MeV, tienen un grosor promedio de 2.5 µm. A estas muestras se les practica un estudio de calorimetría en el cuál se mide que la temperatura de fusión del material se estima en 1210 K; esta temperatura es medida mediante el cálculo de la diferencia de la energía libre de Gibbs entre la fase amorfa y la fase cristalina.

En el año de 1984 M. C. Payne *et al.* [61] reportan la medición de electrones de tunelaje a través de barreras aislantes, mediante colisiones inelásticas que excitan a los modos vibracionales de la muestra. Este proceso inelástico es visible en el aumento de la corriente de tunelaje y esto se refleja como picos en la función d^2I/dV^2 vs. voltaje de polarización (bias) V . En este trabajo los autores construyen una película de óxido de germanio sobre un electrodo de aluminio, en donde garantizan el haber obtenido una interfase de germanio puro. Se mide una corriente de tunelaje entre la junta de Al y la superficie de a-Ge a una temperatura de 1 K, obteniendo información para ajustar en un modelo teórico basado en interacciones de 2 y tres miembros para la obtención de la VDOS. Todo esto a partir de la ecuación:

$$g(\omega)|M(\omega)|^2 = \frac{d^2I}{dV^2}, \quad (1.36)$$

donde $g(\omega)$ es la VDOS, $|M(\omega)|^2$ es el módulo de las componentes de la matriz de acoplamiento electrón-fonón y $\frac{d^2I}{dV^2}$ es la función medida experimentalmente. La forma del módulo de los elementos de la matriz de acoplamiento según Payne *et al.* es:

$$|M(\omega)|^2 \propto \frac{(1+1.1(\omega/\omega_{\max})^2)}{\omega},$$

donde la ω_{\max} representa la máxima frecuencia de vibración medida en el experimento.

Para el año de 1987, N. Maley y J. S. Lannin [62] realizan experimentos de dispersión de neutrones y dispersión Raman en dos tipos de especímenes de germanio amorfo denominados: germanio amorfo altamente ordenado y germanio amorfo altamente desordenado. De estos estudios se concluye que en los modos de baja frecuencia (0~15 meV) hay discrepancia en ambas muestras; para el altamente ordenado, se tiene que el pico acústico tiene una menor contribución que el pico óptico, mientras que, para la muestra altamente desordenada, ambos picos se encuentran casi a la misma altura.

En 1988 A. M. Bouchard *et al.* [63] presentan un trabajo computacional en el cuál se utiliza un potencial interatómico de dos y tres cuerpos [64] que es capaz de simular defectos de enlace en dichas muestras; estas constan de 512 Si. En este trabajo se utiliza el potencial Keating [64] y en palabras de los autores, este potencial no cuenta con parámetros adecuados para determinar la correcta interacción entre vecinos próximos. Cabe mencionar que en este trabajo se simula la estructura vibracional de aleaciones de $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$, donde $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1$. Los autores concluyen que la estructura vibracional del a-Ge es escalable a la estructura vibracional del a-Si.

También en 1988, N. Maley *et al.* [65], realizan mediciones del espectro Raman de películas de a-Si y a-Ge, generadas con espurreo asistido por radio frecuencia, todo a una temperatura de 300 K. Se mide la polarización de la luz dispersada vertical-horizontal y horizontal-horizontal. Mediante estas mediciones, se determinan las densidades de estados vibracionales para muestras altamente ordenadas y altamente desordenadas, según los autores. Para las muestras altamente desordenadas, resulta que la región óptica (31 a 40 meV) presenta estructura definida; un pico centrado alrededor de 33 meV.

Para el año 2004 M. Ishimaru [66] *et al.* realizan una dinámica molecular basada en el potencial de Tersoff [18] en donde, partiendo de superceldas de 1000 átomos cuyas posiciones iniciales son aleatorias, se simula la formación de la fase amorfa mediante el enfriamiento desde el fundente de Ge. El tamaño de la celda es $(5a_0)^3$, donde $a_0 = 5.6576$ Å. Para esto se prepara un fundente a 3500 K con un algoritmo basado en reescalamiento de velocidades, esto durante 100 ps. El siguiente paso es enfriar el fundente hasta 300 K con una tasa de enfriamiento proporcional a 10^{12} K/s. Enfriadas las muestras, se someten a un recocido con un algoritmo NVT con una temperatura de 1400 K durante 10 ns, finalmente las muestras se enfrían hasta alcanzar 300 K con la misma tasa de enfriamiento previa al recocido. En este trabajo se reporta un número de concentración igual a 4^{12} para el a-Ge, también se presenta la desviación estándar de la distribución de ángulos planos, dando como resultado que la desviación estandar en grados para a-Ge es alrededor de 15.2 °. En este trabajo también se presenta la VDOS en donde la región óptica (TO según la notación en [66]) es más alta en el número de cuentas que la región

¹² El número de coordinación es 4 ya que el potencial de Tersoff utilizado no representa correctamente los defectos de enlace que se puedan presentar por la generación térmica de las estructuras amorfas.

TA, lo que sugiere que la muestra prácticamente carece de defectos de enlaces. Este hecho se discutirá a lo largo de los resultados generados en este trabajo.

1.3.2 Aleaciones a-Si_{1-x}C_x

Existen varios trabajos acerca de la estructura de las aleaciones a-Si_{1-x}C_x, en particular del carburo de silicio amorfo (a-Si_{0.5}C_{0.5}) [9-13, 14-17]. El trabajo de Finocchi *et al.* [15] es el primero en aplicar la dinámica molecular *ab initio* al estudio de la topología del carburo de silicio amorfo. En dicho trabajo se utiliza la aproximación local de la densidad para modelar las interacciones entre átomos; utilizando el esquema autoconsistente de Car-Parrinello simulan celdas de 54 átomos químicamente ordenados¹³. El procedimiento de esta simulación consiste en calentar la muestra hasta llevarla al fundente (4000 K en este caso) y después enfriarse súbitamente hasta una temperatura cercana a la temperatura ambiente (500 K en este caso). En este artículo se muestran las RDFP. Lo interesante de este trabajo es que se utiliza un método cuántico (*ab initio*) para el cálculo de la energía total del sistema, pero las muestras generadas tienen un número pequeño de átomos (54). Esto ocasiona que la RDF no sea representativa de la estructura de corto alcance de la aleación. La RDF (construida utilizando las RDFP y la ec. (1.26)) se muestra en la figura 1.6.

El trabajo de Ivashenko *et al.* [9] contiene la RDF total y la RDFP simuladas mediante un modelo de dinámica molecular basado en un modelo de amarre fuerte (Tight-binding) con orbitales sp^3s^* , así como un cálculo de la densidad de estados electrónicos. En este trabajo, utilizan un potencial clásico de interacción entre pares que toma en cuenta las interacciones entre los iones. En dicho potencial se tienen parámetros determinados mediante cálculos de energía *ab initio* correspondientes a las fases cristalinas del silicio, carbono (diamante y grafito) y de la estructura del carburo de silicio tipo diamante y tipo cloruro de sodio. En este trabajo, al igual que en la referencia [15], el material se calienta y se estabiliza a una temperatura correspondiente al fundente (4000 K y 8000 K, respectivamente) durante 2 ps, para después enfriar con una tasa $\approx 5 \times 10^{14}$ K/s hasta una temperatura de 300K. Los autores [9] reportan diversas simulaciones utilizando dinámica molecular con el potencial de Tersoff [11, 18] para la estructura de la aleación amorfa de carburo de silicio; hacen hincapié en el hecho de que utilizan el potencial [11] para la estructura de carbono tipo diamante con una temperatura de 4000K en el fundente y para la estructura de carbono tipo grafito 8000 K en el fundente. Se menciona que la estructura amorfa final es dependiente de la estructura precursora. En este trabajo [9] se muestran las funciones de distribución parciales y la total, para las celdas con 216 átomos (108 C y 108 Si); estas se muestran en la figura 1.6.

¹³ El orden químico se define [16] como la disposición atómica que maximiza el número de enlaces heteronucleares.

En [12] se realiza una dinámica molecular que involucra un potencial de interacción de dos y tres cuerpos¹⁴, de tal manera que se modelan las interacciones coulombianas y se incluyen términos para modelar la interacción de los enlaces covalentes, en este trabajo solamente se realiza un estudio topológico¹⁵ de la aleación a-Si_{0.5}C_{0.5}. En dicho trabajo se simula el calentamiento lento hasta alcanzar un fundente a 3800 K para después enfriar lentamente hasta una temperatura de 900 K. En este punto, se realiza un recocido por un tiempo de 300 ps, después la estructura es enfriada hasta 300 K para obtener así una estructura de mínima energía. En este trabajo se amorfizaron superceldas de 10648 átomos (5324 C y 5324 Si). La forma de aproximar el potencial de interacción entre átomos no es una forma de primeros principios, por tal motivo fue posible realizar simulaciones con tal número de átomos. Rino *et al.* mencionan que no observan enlaces de ningún tipo menores a 2.1 Å lo que implica que la existencia de estructuras tipo sp² (grafito) y sp³ (diamante) para el caso del carbono es nulo, en contraste con las referencias existentes [9-13, 14-17] y el trabajo realizado en [19]. Este hecho sugiere la existencia de orden químico local en las estructuras generadas por Rino *et al.* La RDF de [12] se muestra en la figura 1.6.

En [13] se realiza un proceso de amorfización utilizando una simulación basada en un algoritmo Monte Carlo [25] de espacio continuo; usando además un potencial semi-empírico de Tersoff [11, 18] para modelar las interacciones entre carbonos y silicios. Se simula un calentamiento lento de una celda tetraedral (tipo diamante) hasta llegar al fundente (5000 K), para dejarlo enfriar hasta temperatura ambiente (300 K). El autor hace un análisis topológico de las muestras calculadas y predice que la estructura amorfa generada es una red no tetraedral, debido a que se encuentran alrededor de la mitad de carbonos enlazados con 3 vecinos. El número de átomos de la supercelda utilizada por Kelires es de 216 átomos (108 C y 108 Si). La RDF de [13] se muestra en la figura 1.6.

El trabajo de Ishimaru *et al.* [14] tiene parte experimental y parte simulacional para la aleación a-Si_{0.5}C_{0.5}. Por la parte experimental se realiza una amorfización de una oblea de carburo de silicio cristalino hexagonal (c-Si_{0.5}C_{0.5}) con una densidad inicial de 3.21 g/cm³ mediante implantación de iones de Ar⁺ con una energía de 150 keV, la densidad de la fase amorfa que se presenta después de la implantación de iones es de 2.75 g/cm³. En este trabajo se menciona que algunas de las muestras son sometidas a un recocido durante 2 horas a una temperatura de 800 °C, esto se hace para liberar la mayor cantidad de Ar⁺ y decir así que se tiene una muestra de a-Si_{0.5}C_{0.5} puro.

¹⁴ El potencial es de la forma $V = \sum_{i < j} V_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} V_{ijk}^{(3)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$, donde i, j y k corren desde 1 hasta N. El primer término del lado derecho representa el potencial de interacción de dos cuerpos, mientras que el segundo representa el potencial de interacción de tres cuerpos. Para ver en detalle la utilización de dicho potencial consultar [12].

¹⁵ Por análisis topológico es hacer el cálculo de las funciones de distribución radial parciales y total, así como la distribución de ángulos planos y distribución de anillos.

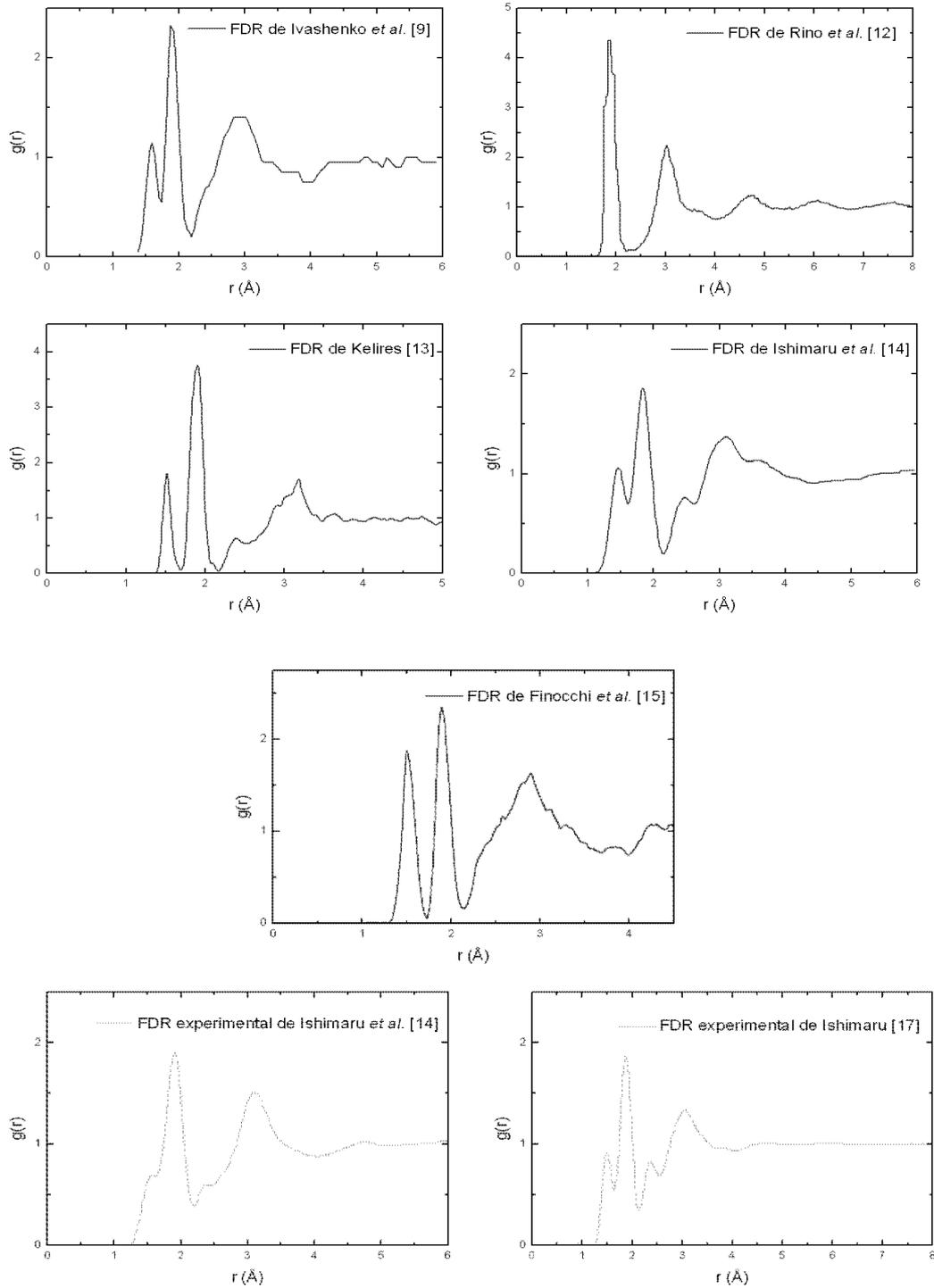


Figura 1.6: RDFs correspondientes al $\alpha\text{-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$, las gráficas en azul corresponden a reportes simulacionales mientras que las verdes corresponden a reportes experimentales.

Los autores observan que con el recocido de la muestra se incrementa la cantidad de enlaces entre carbonos y silicios como primeros vecinos, haciendo que la estructura presente una mayor cantidad de enlaces de carbono y silicio como primeros vecinos.

Sin embargo, amorfizar una superficie cristalina mediante la técnica de implantación de iones no es la manera más adecuada de generar un material amorfo debido a que solo se induce una estructura desordenada en la superficie del material, haciendo que la cristalinidad del resto (del bulto) influya al momento de la caracterización de la estructura amorfa mediante técnicas de dispersión. La estructura fue determinada mediante dispersión de electrones, donde la energía del haz de electrones incidente fue de 200 kV. Se menciona que se tuvo una resolución en el vector de dispersión de $\sim 220 \text{ nm}^{-1}$. Los autores garantizan que la estructura de esta aleación generada mediante el método descrito [16] está libre de hidrógeno.

Para la parte simulacional, Ishimaru *et al.* [14] utilizan el potencial de Tersoff [11, 18] generando un fundente de carburo de silicio a una temperatura de 4500 K para enfriar después a una temperatura de 300 K con una tasa de enfriamiento de 10^{12} K/s . Una vez realizada la amorfización, la muestra es sometida a un recocido a una temperatura de 2000 K; esto lo realizan para liberar esfuerzos en el material. En dicho estudio, Ishimaru *et al.* presentan únicamente la función de distribución radial total. Las RDF (simulacional y experimental) de [14] se muestran en la figura 1.6.

Ishimaru en [17] muestra un trabajo experimental de amorfización por medio de implantación de iones pesados de Xe, con una técnica muy similar a la reportada en [16]. La diferencia es que ahora la preparación del material se da en condiciones descritas por el autor como criogénicas (170 K). En este trabajo se presenta la RDF total, la cuál se muestra en la figura 1.6.

1.3.3 Aleaciones a-Si_xGe_{1-x}

Para el caso de las aleaciones del tipo a-Si_xGe_{1-x}, existe un gran número de referencias concernientes aleaciones con hidrógeno, sin embargo –como se dijo al inicio de la sección- este trabajo se enfocará a las aleaciones sin hidrógeno. En este rubro existen un par de referencias experimentales [20, 21] y en el campo simulacional se cuenta con diversas referencias [22, 23, 24] con distintos métodos que se describirán a continuación.

Un trabajo experimental concerniente a la aleación a-Si_{0.5}Ge_{0.5} se muestra en la referencia [20]. En dicho trabajo se generan las muestras amorfas mediante la técnica de espurreo (*sputtering* en inglés) en una atmósfera rica en Ar a una presión de 4 mTorr, en un sustrato de cobre, el cual se encuentra a una temperatura ambiente. El tiempo total de deposición de las muestras generadas fue de 17 horas, en donde la tasa de deposición fue de aproximadamente $1 \mu\text{m/h}$. Estas muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X; midiendo la intensidad de dispersión se calculó la función de distribución radial total de la muestra definida como $J(r)$. Shevchik *et al.* calculan la densidad promedio del

material, ρ_0 , a partir de la función $G(r) = J(r)/(r - 4\pi r \rho_0)$, estableciendo que el valor de dicha densidad es de 3.8 g/cm^3 . La RDF de [20] se muestra en la figura 1.7.

Laaziri [21] *et al.* miden la densidad de bulto de las aleaciones a-Si_xGe_{1-x} con $x \geq 0.15$. Dichas aleaciones fueron generadas mediante bombardeo de iones de Si y Ge con energía del orden de MeV sobre una muestra cristalina de silicio germanio. Se considera la profundidad de la parte superficial hasta donde penetran los iones como h , mientras que la anchura del bulto cristalino se denota como d , entonces los autores afirman que durante el proceso de bombardeo al material se añade estructura mediante implantación (tasa que es medida como p) y se pierde material mediante espurreo (tasa que es medida como s). En este trabajo se encuentra que la densidad de la fase amorfa de dichas aleaciones obedece la relación:

$$\rho_c = \rho_a \left(1 + \frac{(h - p + s)}{(d - p + s)} \right),$$

donde los subíndices en la densidad c y a denotan cristalino y amorfo respectivamente. En este trabajo no se reportan RDF.

En la referencia [22] Kim *et al.* generan estructuras amorfas de Si_{1-x}Ge_x con $x \geq 0.15$ mediante un estudio de dinámica molecular utilizando un esquema auto consistente [26] y la aproximación local de la densidad. La forma de producir el material amorfo es mediante el enfriamiento desde el fundente hasta 300 K; la tasa de enfriamiento utilizada es $\approx 10^{14} \text{ K/s}$. Se presenta la RDF de las aleaciones generadas, así como la distribución de ángulos planos y se presenta también la densidad de estados fonónicos para las concentraciones con $x = 0.15$, $x = 0.5$ y $x = 0.8$. La RDF se muestra en la figura 1.7.

En [23], Ko *et al.* generan estructuras de Si_{0.5}Ge_{0.5} líquidas y amorfas mediante un procedimiento de dinámica molecular *ab initio* con superceldas de 64 átomos. La densidad de la fase amorfa reportada en este trabajo es de 3.95 g/cm^3 . Aquí generan dos tipos de estructura, una para la fase líquida y una para la fase amorfa. La forma de preparación de la muestra amorfa consta en calentar al sistema hasta una temperatura de 4000K y mantener al sistema en dicha temperatura por 1.4 ps para después enfriar en un intervalo de 2.1 ps a una temperatura de 1473 K, esto es para eliminar memoria de la cristalinidad, según los autores. Posteriormente el sistema es enfriado de 1473 a 15 K en un intervalo de tiempo de 5.7 ps. Ko *et al.* mencionan que volviendo a aplicar el proceso de amorfización a la estructura amorfa obtenida, la estructura final es prácticamente la misma a la inicial, por tanto concluyen que no existe dependencia entre la estructura inicial (cristalina, aleatoria, etc.) y la estructura final (amorfa). En este trabajo se presenta la RDF y la distribución de ángulos planos, así como propiedades ópticas de dicha aleación.

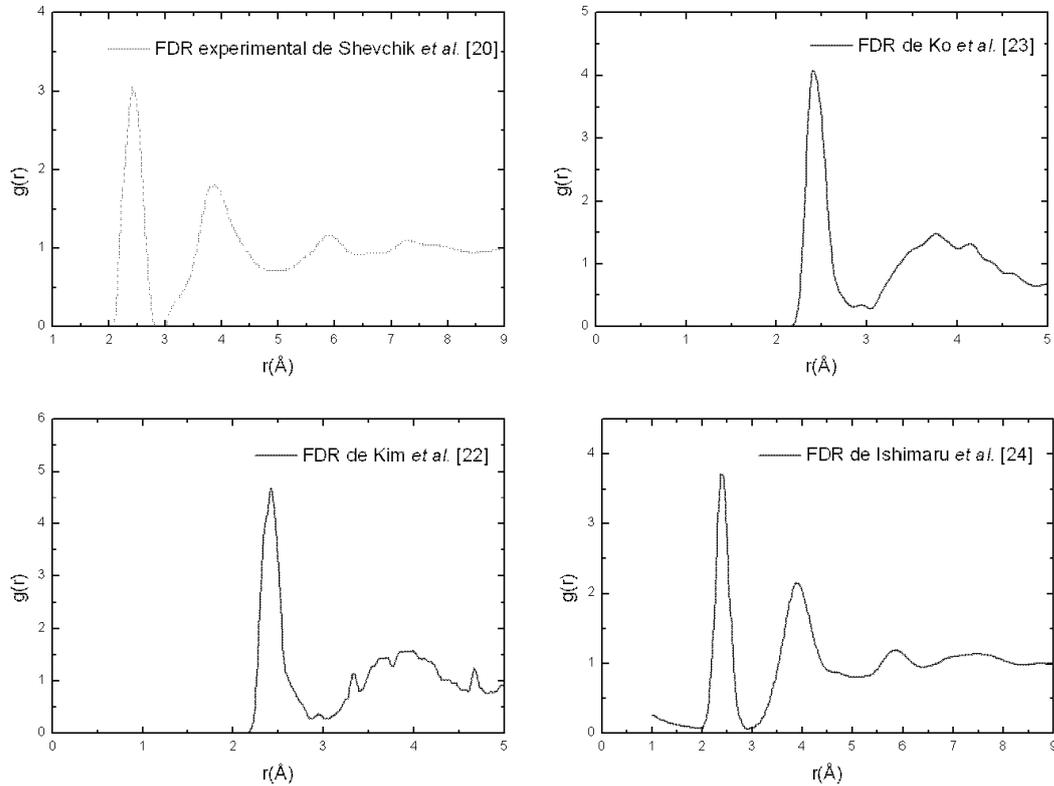


Figura 1.7: RDFs correspondientes al $a\text{-Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$. Las gráficas en azul corresponden a reportes simulacionales, mientras que la de color verde corresponde a un reporte experimental. Las RDF de [20] y [24] fueron calculadas a partir de las $J(r)$ reportadas en dichas referencias.

Ishimaru *et al.* [24] generan aleaciones $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ con x aumentando como múltiplos enteros de $\frac{1}{4}$ ($x=0,0.25,0.5,0.75,1$). En este trabajo se utiliza un esquema de dinámica molecular NVT que utiliza el potencial de Tersoff, en donde el calentamiento se hace mediante un reescalamiento de velocidades¹⁶; el procedimiento de amorfización es enfriar desde el fundente. Se calienta la muestra hasta una temperatura en el fundente de 3500 K y se enfría con una tasa de $\approx 10^{12}$ K/s hasta una temperatura de 300 K. En dicho trabajo se presentan las RDF para cada muestra con $x=0,0.25,0.5,0.75,1$ y las RDFP para las muestras con $x=0.25,0.5,0.75$. También se muestra la distribución de ángulos planos y se hace un estudio vibracional (densidad de estados fonónicos) para todas las muestras. La RDF se muestra en la figura 1.7.

Como se ha visto en esta revisión bibliográfica, la técnica común por excelencia en los trabajos simulacionales de generación de estructuras amorfas es enfriar desde el

¹⁶ El reescalamiento de velocidades será el esquema utilizado en este trabajo. Una breve descripción se encuentra en el siguiente capítulo.

fundente, lo cual conlleva a que la estructura amorfa pueda presentar memoria del fundente [27]. Por ese motivo este trabajo pretende generar estructuras amorfas confiables (que no dependan de la estructura precursora) que sean generadas calentando hasta justo por debajo de la temperatura de fusión.

En la figura 1.7, que corresponde a la aleación $a\text{-Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ se puede ver que existen diferencias entre las RDF simuladas [10, 12, 13, 15, 17] y las RDF experimentales [14, 17]; más aún, las RDF experimentales no coinciden entre ellas. En la figura 1.7 ($a\text{-Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$) se tiene un comportamiento similar; al hacer una comparación de las RDF simuladas [22, 23] con la experimental [20], se ve que no ajustan las posiciones de los picos. Estas discrepancias es una de las motivaciones para la realización de este trabajo [28].

En esta parte se concluye el capítulo de introducción, el cual tiene por objeto el dar una visión general al concepto de sólido amorfo y la manera en que este puede ser caracterizado. Las herramientas principales con las que se cuenta para poder hacer dicha caracterización son: La función de distribución radial, $g(r)$, la distribución de ángulos planos, la densidad de estados vibracionales y la densidad de estados electrónicos. Todas estas herramientas de caracterización se utilizan ampliamente en la literatura para poder caracterizar el orden a corto alcance, como se ha visto en la revisión bibliográfica realizada en la última parte de este capítulo.

Será claro en los capítulos de resultados, el cómo se utilizan estas herramientas para poder validar las estructuras generadas a lo largo de este trabajo, de tal manera que el método *ab initio* con el que se generan las estructuras de este trabajo se considere como una poderosa herramienta para poder hacer estudios atómicos de semiconductores amorfos, particularmente aleaciones entre Si-C y Si-Ge. Este trabajo pretende mostrar la gran utilidad del modelo de dinámica molecular de Lin y Harris para la “producción” de materiales amorfos basados en semiconductores del grupo IV. El siguiente capítulo consta en explicar el como funciona esta herramienta de cálculo basada en DFT; por tal motivo se dará una visión general del método utilizado a lo largo de este trabajo.

Capítulo 2

Fundamento Teórico

2.1 Teoría de funcionales de la densidad

2.1.1 Esquemas de Hohenberg-Kohn y Kohn-Sham

Este trabajo se basa en simulaciones computacionales de dinámica molecular *ab initio* (de primeros principios) implementando la *teoría de funcionales de la densidad* (DFT por sus siglas en inglés), se consideran a los observables o valores esperados como funciones de una función: la densidad electrónica del sistema. En este capítulo se discutirá brevemente el desarrollo histórico de la DFT, así como la manera en que se aplica en el método de dinámica molecular desarrollado por Lin y Harris [67]. En esta sección, se usará el lenguaje de la referencia [70] para derivar el formalismo de la DFT.

El problema fundamental es poder resolver un sistema de muchos electrones interactuantes vía la ecuación de Schrödinger con el siguiente hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i>j} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_i)\rho(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j + \sum_i v_{e_i}(\mathbf{r}_i), \quad (2.1)$$

donde el primer término corresponde a la energía cinética de las partículas interactuantes en las posiciones i , el segundo término corresponde a la energía de Coulomb¹⁷ entre las partículas interactuantes, ya que estamos tratando con sistemas de átomos y sus componentes¹⁸. El tercer término es el *potencial externo* que corresponde principalmente a la interacción de los núcleos con sus electrones y a algún potencial externo al sistema conocido. La ecuación de Schrödinger construida con este hamiltoniano, es insoluble, por lo que una solución aproximada es la única vía para poder describir a un sistema interactuante de muchas partículas.

En 1964 P. Hohenberg y W. Kohn [68] establecen un teorema para poder determinar la energía del estado base de un sistema de electrones interactuantes y sujetos a un potencial externo $v_e(\mathbf{r})$, como función de la densidad electrónica del sistema. Para lograr esto se considera a un conjunto de electrones confinados en un gran volumen estático. El Hamiltoniano del sistema se considera evaluado en términos de la función de onda del estado base $\psi(\mathbf{r})$, la energía total se puede escribir como [68]:

$$E = \langle \psi(\mathbf{r}) | \hat{H} | \psi(\mathbf{r}) \rangle = \langle \psi(\mathbf{r}) | \hat{T} | \psi(\mathbf{r}) \rangle + \langle \psi(\mathbf{r}) | \hat{U} | \psi(\mathbf{r}) \rangle + \langle \psi(\mathbf{r}) | \hat{v}_e | \psi(\mathbf{r}) \rangle, \quad (2.2)$$

¹⁷ También conocido en la literatura como término de Hartree [68-70].

¹⁸ Núcleos y electrones, de hecho, el potencial de Coulomb tiene un término asociado electrón-electrón, núcleo-núcleo y núcleo-electrón.

donde la densidad electrónica del sistema se representa como $n(\mathbf{r}) = \sum_n^N |\psi_n(\mathbf{r})|^2$, las funciones de onda $\psi_n(\mathbf{r})$ representan los niveles ocupados del sistema, \hat{T} es la energía cinética total, \hat{U} es el potencial de Coulomb y N representa el número total de electrones. En este sistema, el estado base se considera como *no degenerado*. Los componentes de la ec. (2.2) explícitamente son:

$$\begin{aligned} \langle \psi(\mathbf{r}) | \hat{T} | \psi(\mathbf{r}) \rangle &= T = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \nabla \psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \langle \psi(\mathbf{r}) | \hat{v}_e | \psi(\mathbf{r}) \rangle &= v_e = \int \hat{v}_e(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \langle \psi(\mathbf{r}) | \hat{U} | \psi(\mathbf{r}) \rangle &= U = \iint \frac{e^2 \psi^*(\mathbf{r}') \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r})}{2|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\ &= \iint w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}') \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

donde la energía cinética T , se puede escribir de esta forma integrando por partes la expresión original, considerando que el valor esperado del momento lineal es cero para este sistema. En [68] se comenta que la densidad del sistema es una función única del potencial $v_e(\mathbf{r})$, ya que los orbitales monoelectrónicos se obtienen al resolver las ecuaciones de Schrödinger con dicho potencial externo. Para mostrar que la densidad $n(\mathbf{r})$ está definida únicamente por el potencial externo $v_e(\mathbf{r})$, considérese una cuya densidad está definida por dos potenciales $v_e(\mathbf{r})$ y $v'_e(\mathbf{r})$. Se considera a $\psi_n(\mathbf{r})$ y $\psi'_n(\mathbf{r})$ como funciones distintas ya que son generadas por hamiltonianos distintos: $E = H = T + U + v_e$ y $E' = H' = T + U + v'_e$. Si se considera que la energía del estado base es la mínima posible, vía el carácter variacional de la energía en función de la densidad, se obtienen las siguientes desigualdades:

$$\begin{aligned} E' &= \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H | \psi \rangle + \langle \psi | v'_e - v_e | \psi \rangle \\ E &= \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi' | v_e - v'_e | \psi' \rangle, \end{aligned} \quad (2.4)$$

si se suman ambas, desigualdades se llega a:

$$E + E' < E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle + \langle \psi | H | \psi \rangle = E' + E, \quad (2.5)$$

lo cual es una contradicción. Por lo tanto se concluye que la densidad electrónica (del estado base) del sistema es unívocamente descrita por el potencial externo $v(\mathbf{r})_e$. Este es un hecho muy importante, ya que gracias a ello, la densidad electrónica se convierte en

una variable válida para describir la energía del estado base del sistema estacionario de N electrones interactuantes.

Haciendo una inspección de la forma de la funcional¹⁹ de la energía, la ec. (2.1) se puede reescribir como:

$$E[n(\mathbf{r})] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_e | \psi \rangle = F[n(\mathbf{r})] + \int \hat{V}_e(r) n(r) dr, \quad (2.6)$$

donde $F[n(r)]$ se considera como una funcional universal válida para cualquier número de electrones [68] y es universal por que contiene a la energía cinética y a la energía de interacción Coulombiana, ya es la misma para todos los sistemas electrónicos. La funcional de la energía $E[n(r)]$ tiene un carácter variacional, en el sentido de que si la densidad $n(r)$ corresponde a la densidad del estado base $n_0(r)$, entonces la funcional de la energía será la correspondiente al estado base. Esto se expresa en la siguiente ecuación:

$$E[n(\mathbf{r})] \geq E_0[n_0(\mathbf{r})] \quad \text{si } n(\mathbf{r}) \geq n_0(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

En [68] se comenta la forma de esta funcional universal para un sistema electrónico no interactuante y para un sistema poco interactuante. También se dice en dicha referencia, que la ecuación (2.6) es válida para cualquier sistema electrónico. Como dije al inicio de esta sección, el potencial externo contiene la interacción de los electrones con algún potencial dado, que, puede ser un potencial debido a los iones que forman a un sólido. Desafortunadamente la funcional universal $F[n(r)]$ no es explícita para un potencial externo arbitrario, lo que implica que no se cuenta con una forma general para describirla, haciendo que se tenga que modelar para cada sistema particular.

En 1965 W. Kohn y L. J. Sham [69] desarrollan un método autoconsistente para poder dar una expresión de la funcional universal. Este método consta en tomar en cuenta a un sistema de N electrones *no-interactuantes*. A este sistema se le conoce como *auxiliar* [32] y está descrito por el hamiltoniano:

$$\langle \psi | \hat{H}_s | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_s | \psi \rangle, \quad (2.8)$$

donde, de acuerdo con el esquema de Hohenberg y Kohn, la funcional que representa a la energía se puede escribir en términos de la funcional universal (que es sólo energía cinética) como $E_s[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int V_s(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$, que también es una funcional variacional. La consideración principal de la aproximación de Kohn y Sham es: *Para cualquier sistema de electrones interactuantes, existe un potencial efectivo por partícula*

¹⁹ Una funcional es una función de funciones, el ejemplo más general de una funcional que depende de una función $\phi(r)$ en forma integral es: $F[\phi(r)] = \int f(\phi(r), r) dr$, tal que esta funcional, en este trabajo, tiene valores en los reales.

$V_s(\mathbf{r})$, tal que la densidad del estado base del sistema interactuante $n_0(\mathbf{r})$ es igual a la densidad del estado base del sistema auxiliar $n_{s_0}(\mathbf{r})$, esto es: $n_{s_0}(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$. El poder usar un sistema auxiliar, recae en el carácter variacional de las funcionales de la energía del sistema auxiliar y el sistema interactuante. Una implicación de este hecho es el poder concebir a la densidad del estado base del sistema interactuante en función de las funciones de onda del sistema no interactuante, esto es:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.9)$$

donde, las funciones de onda se obtienen de las N ecuaciones de Schrödinger desacopladas:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

aquí, los niveles de energía están ordenados, esto es, $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots$. La energía cinética del sistema no interactuante es:

$$T_s[n(\mathbf{r})] = \sum_i^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.11)$$

¿Por qué motivo es importante el modelo auxiliar? En [70] se hace una discusión de cómo este sistema se emplea en el tratamiento de un sistema interactuante arbitrario. Considérese un sistema interactuante con un potencial externo $v_e(\mathbf{r})$ y un estado base $n_0(\mathbf{r})$ tal que podemos siempre tomar un sistema auxiliar con un potencial a determinar $V_{e,0}(\mathbf{r})$, entonces utilizando el argumento dado en párrafos anteriores, la densidad del estado base del sistema interactuante quedará descrita en términos de las funciones de onda del sistema auxiliar, las cuales son propuestas y satisfacen las ecuaciones,

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_{i,0}(\mathbf{r})|^2 = \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{e,0}(\mathbf{r}) \right) \psi_{i,0}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_{i,0}(\mathbf{r}),$$

donde, la densidad del estado base, aparte de ser descrita por los orbitales del sistema auxiliar, también es descrita por la función de onda del estado base del sistema interactuante. Escribiendo a la energía como una funcional de la densidad $n(\mathbf{r})$ y del potencial externo al sistema interactuante $V_e(\mathbf{r})$ y, además, considerando la energía cinética del sistema no interactuante más el término de Coulomb (Hartree) del sistema interactuante, se tiene:

$$E_{V_0} [n(\mathbf{r})] = (T[n(\mathbf{r})] + U[n(\mathbf{r})]) + \int d\mathbf{r} V_e(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + (T_s[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})]) \\ + \left(\int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) - \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \right), \quad (2.13)$$

donde, el primer paréntesis corresponde a la funcional universal $F[n(r)]$ (energía cinética y de interacción) del sistema interactuante, el segundo término corresponde al potencial externo del sistema auxiliar, el tercer y cuarto paréntesis son cero, pero representan a la energía cinética y el potencial de coulomb del sistema no interactuante, combinando todos estos términos, se tiene que la funcional de la energía se expresa como:

$$E_{V_0} [n(\mathbf{r})] = T_s [n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} V_e(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \\ + \left\{ F[n(\mathbf{r})] - T_s [n(\mathbf{r})] - \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \right\} \quad (2.14) \\ = T_s [n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} V_e(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{xc} [n(\mathbf{r})],$$

en esta ecuación se puede ver la definición entre llaves, al menos formal, de la energía de *correlación e intercambio* $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$. Lo importante de la ecuación (2.14) es que la energía depende de la densidad generada, según el teorema de Hohenberg y Kohn, por el potencial externo $V_e(\mathbf{r})$ y contiene, al menos en principio, cantidades modeladas por el sistema no interactuante. Sin embargo, no existe una forma analítica para la energía de intercambio y correlación, en secciones subsecuentes se hablará de cómo se pueden hacer aproximaciones para esta energía.

¿Quién es la densidad $n(\mathbf{r})$? Utilizando la ec. (2.7) es claro que la ecuación (2.14) cumple con $E_{V_0} [n(\mathbf{r})] \geq E_{V_0,0} [n_0(\mathbf{r})]$ si $n(\mathbf{r}) \geq n_0(\mathbf{r})$. Entonces la energía del estado base es aquella que se obtiene al minimizar a la densidad electrónica, haciendo la variación de la energía²⁰ con respecto a la densidad se tiene que:

$$0 = \delta E_{V_0} [n(\mathbf{r})] = \delta T_s [n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \delta n(\mathbf{r}) \left\{ V_e(\mathbf{r}) + \int 2n_0(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) d\mathbf{r}' \right\} + \delta E_{xc} [n(\mathbf{r})], \quad (2.15)$$

donde, la variación de la energía de intercambio y correlación se puede escribir como [69- 71]:

$$\delta E_{xc} [n(\mathbf{r})] = \left. \frac{\delta E_{xc} [n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0(\mathbf{r})}. \quad (2.16)$$

El potencial de correlación e intercambio, ec. (2.16), se expresa en términos de la derivada funcional de la energía de intercambio y correlación, evaluada en la densidad del estado base. La energía de intercambio y correlación se expresa, formalmente, como

²⁰Ver apéndice A.

la funcional de Hohenberg y Kohn sin las contribuciones de la energía cinética y la energía de interacción (energía de Hartree) de partículas independientes, como se puede ver en la ec. (2.14).

La ventaja de tener la energía cinética de partículas no interactuantes, es una gran ventaja debido a que es posible resolver la variación de dicha energía, en términos del sistema auxiliar. En el libro de Dreizler *et al.* [70] se muestra que la variación de la energía cinética con respecto a la densidad electrónica queda en términos del potencial auxiliar, esto es:

$$\delta T [n(\mathbf{r})] = - \int d\mathbf{r} V_{e,0}(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}), \quad (2.17)$$

por lo tanto, se tiene que al hacer la variación de la funcional de Kohn y Sham, se obtiene el valor del potencial auxiliar en términos de la energía de interacción, del potencial externo y del potencial de intercambio y correlación, en el estado base, esto es:

$$V_{s,0}(\mathbf{r}) = V_e(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) + \left. \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0(\mathbf{r})}. \quad (2.18)$$

Este es el método de Kohn y Sham. Recapitulando, el ciclo autoconsistente es:

-Vía la ecuación (2.14) se da la expresión de la energía en términos de la densidad electrónica, para un potencial arbitrario $V_e(\mathbf{r})$, el cuál es un potencial analítico y externo al sistema de electrones interactuantes. Si se tratase, por ejemplo, de un sólido, el potencial externo bien podría ser el potencial efectivo que sienten los electrones debido a la presencia de los núcleos.

-Para construir la densidad en el estado base del sistema se utiliza la ec. (2.12), donde en la ecuación de Schrödinger, se utiliza al potencial auxiliar, construido a partir de la variación de la energía total con respecto a la densidad del estado base, esto es, usando la ec. (2.14).

-Las funciones de onda obtenidas de las ecuaciones monoeléctricas se utilizan para volver a construir la densidad electrónica del estado base vía la ecuación (2.12).

-Si la densidad inicial, con la que se construye el potencial del sistema auxiliar, y la densidad construida a partir de las funciones de onda de la ecuación de Schrödinger coinciden, entonces se tiene la expresión de la densidad del estado base y, por lo tanto, se tiene la funcional de la energía del estado base para el sistema arbitrario. Si las densidades de onda no son iguales, esto quiere decir que el potencial auxiliar no es el que minimiza a la densidad, por lo tanto, esta densidad se resuelve de forma iterativa mediante la ec (2.12) hasta que el potencial auxiliar genera a los orbitales adecuados para describir a la densidad del estado base.

Hasta este punto no se ha hecho ninguna consideración acerca de la forma de la energía de correlación e intercambio $E_{xc}[n(r)]$. En este trabajo utilizamos la aproximación local de la densidad (LDA por sus siglas en inglés). A continuación se hará una breve descripción.

2.1.2 Energía de correlación e intercambio: Aproximación Local de la Densidad

Como se vio en la sección anterior, el problema de aproximar la funcional universal $F_{HK}[n(r)]$, se traslada al problema de calcular el término de la energía de intercambio y correlación $E_{xc}[n(r)]$ que incluye al término de la energía cinética de las partículas no interactuantes. El problema de la formulación de Kohn y Sham es que el término $E_{xc}[n(r)]$ no es explícito, por lo tanto, el esquema autoconsistente no nos permite conocer ni la energía total del sistema ni la densidad del mismo, si no se conoce dicha energía de correlación e intercambio.

Existen varias aproximaciones para encontrar dicha energía, como por ejemplo la *aproximación de espín no local* (NLSDA por sus siglas en inglés), *corrección de gradiente generalizado* (CGG) y *aproximación local de la densidad* (LDA). Esta última es la más comúnmente utilizada para aproximar sistemas con densidad suavemente variable. La aproximación vía LDA para la energía de correlación e intercambio se expresa como:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

donde $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ es la energía de correlación por partícula en un gas uniforme de electrones de densidad $n(\mathbf{r})$ [71]. El potencial de correlación e intercambio es la derivada funcional de la energía definida por Thomas, Fermi y Dirac [72]:

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] + \frac{\delta \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.20)$$

por lo tanto, las ecuaciones monoeléctricas (ec. (2.12)) quedan como:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{e,0}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.21)$$

Esta ecuación define el esquema de aproximación local de la densidad de Kohn-Sham (KS-LDA). Sin embargo la LDA no nos da la forma explícita de la energía de correlación e intercambio $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$, por lo que el problema se traslada a aproximar

dicho término. Tomando en cuenta la aproximación hecha por Thomas-Fermi-Dirac [72, 73], se tiene una aproximación de la energía de intercambio que puede expresarse como:

$$\varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(n(\mathbf{r})), \quad (2.22)$$

donde el potencial de la energía de intercambio esta dado por:

$$v_x^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} E_x[n(\mathbf{r})] = -\frac{4}{3} C_x n^{4/3}(\mathbf{r}), \quad (2.23)$$

con $C_x = 0.7386$. La energía de correlación se modela con la aproximación de Vosko, Wilk y Nusair (VWN) [74], la cuál es una aproximación para un gas de electrones homogéneo con espín polarizado, esto es todas las partículas tienen el mismo espín. Para ver detalles de esta aproximación se puede referir al capítulo 7 de [70]. Se utiliza la VWN debido a que el costo computacional de dicha aproximación es relativamente bajo, en comparación de las aproximaciones no locales. Cabe mencionar también que esta aproximación ha dado resultados buenos que se han reportado en varios artículos [28].

2.1.3 Cálculo de la energía del estado base del sistema vía la Funcional de Harris

Debido a que el esquema de Kohn y Sham es un método autoconsistente, el costo computacional es alto, por ese motivo en 1985 J. Harris [71] desarrolla un método para calcular de forma aproximada la energía del estado base del sistema. Esta aproximación consta del cálculo de la energía de densidades electrónicas poco interactuantes mediante una aproximación lineal al esquema autoconsistente de Kohn y Sham.

Se considera a la densidad $n(\mathbf{r})$ como la suma de las densidades de dos átomos interactuantes más un término de corrección $\delta n(\mathbf{r})$, de tal manera que este último término se supone pequeño, *i.e.*:

$$n(\mathbf{r}) = n_{1+2}(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

donde $n_{1+2}(\mathbf{r}) = n_1(\mathbf{r}) + n_2(\mathbf{r})$. Los potenciales de Coulomb y de intercambio y correlación son evaluados en términos de la densidad total del sistema $n_{1+2}(\mathbf{r})$ [75]. Sabiendo que la ecuación monoeléctronica a resolver en el esquema de Harris es:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \tilde{V}_{eff}(n_{1+2}(\mathbf{r})) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \tilde{\varepsilon}_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.25)$$

donde el potencial efectivo es ahora [71]:

$$\tilde{V}_{eff} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' n_{1+2}(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho_{1+2}(\mathbf{r})]}{\delta n_{1+2}(\mathbf{r})} + V_e(\mathbf{r}) \quad (2.26)$$

y el potencial externo está dado principalmente por la interacción entre los núcleos, se tiene que la energía del sistema descrito por la densidad (2.24) es [71]:

$$E_H[n(\mathbf{r})] = \sum_n \tilde{\epsilon}_n - \int d\mathbf{r}' n_{1+2}(\mathbf{r}') \left[\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n_{1+2}(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n_{1+2}(\mathbf{r})]}{\delta n_{1+2}(\mathbf{r})} \right] + E_{xc}[n_{1+2}(\mathbf{r})], \quad (2.27)$$

Harris en 1985 hace notar el carácter variacional de esta funcional [71]; además señala que no se debe considerar esta funcional como una sustitución de $n_{1+2}(\mathbf{r})$ en el esquema de Kohn y Sham, ya que el potencial de la ec. (2.27) no es generado por la densidad de prueba.

El proceso que más consume tiempo de cómputo es el de determinar las soluciones de las ecuaciones (2.27). Para ello se expande cada orbital $\psi_i(\mathbf{r})$ en una base de orbitales atómicos $\{\chi_i(\mathbf{r})\}$ que pueden tener simetría esférica. Dada esta representación, el problema de resolver una ecuación diferencial se reduce al problema algebraico de encontrar los eigenvalores de una ecuación secular²¹ que involucra matrices de traslape [71].

La energía de Harris $E_H[n(\mathbf{r})]$ es una aproximación a la energía de Kohn y Sham ya que $E_H[n_0(\mathbf{r})] = E_{KS}[n_0(\mathbf{r})]$ en la densidad del estado base $n_0(\mathbf{r})$. Además de que la densidad de prueba $n_{1+2}(\mathbf{r})$ es arbitraria, por lo que dicha densidad no es en general la misma densidad generada por la ec. (2.25), es decir dicha densidad no es generada por el potencial $\tilde{V}_{eff}(\mathbf{r})$ y por lo tanto no es un método autoconsistente.

2.2 Dinámica molecular (DM)

Como se dijo al principio de este capítulo, la dinámica molecular (DM) se concentra en hacer una aproximación al cálculo de la interacción de muchos cuerpos. Este es un proceso determinista en el sentido de que es necesario conocer las posiciones de las partículas en el tiempo para así conocer su evolución.

²¹ Dicha ecuación secular es de la forma: $\{H_{ij} - \tilde{\epsilon}_n O_{ij}\} C_n^j = 0$, donde $H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{T} + \tilde{V}_{eff} | \psi_j \rangle$, $O_{ij} = \langle \psi_i | \psi_j \rangle$. Además C_n^j son los coeficientes que resuelven dicha ecuación.

2.2.1 El proceso de DM

Se entiende por un proceso de DM la simulación numérica que describe la evolución temporal y espacial de un conjunto de átomos mediante la integración de las ecuaciones de movimiento que lo rigen. Para este fin es necesario considerar a los grados de los núcleos atómicos independientemente de los grados de libertad de los electrones. Por tanto se considera la aproximación de Born-Openheimer que consiste en separar los grados de libertad de los electrones de los grados de libertad de los núcleos. Debido a este tratamiento independiente la función de onda total del sistema puede ser escrita como un producto de la función de onda electrónica $\Psi^e(\mathbf{r})$ y de la función de onda nuclear $\Psi^n(\mathbf{r})$:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi^e(\mathbf{r})\Psi^n(\mathbf{r}), \quad (2.28)$$

ésta aproximación es válida debido a que la masa de los núcleos es mucho mayor que la masa de los electrones, estos últimos responden casi instantáneamente a los movimientos del núcleo. Entonces para cada conjunto de posiciones nucleares se puede resolver la ecuación de Schrödinger determinando la contribución energética electrónica, que junto con la repulsión entre los núcleos atómicos determina la energía del sistema. Por lo tanto se tendrá una superficie energética $V(\mathbf{r})$ para cada configuración de núcleos atómicos, a partir de la cuál se pueden determinar las fuerzas que actúan sobre los mismos.

Para determinar las fuerzas interatómicas, se considera al sistema como un sistema conservativo que cumple con las ecuaciones de movimiento de Newton para resolver las posiciones de los núcleos atómicos, esto es:

$$F = m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = -\nabla V(\mathbf{r}), \quad (2.29)$$

en donde la fuerza F se obtiene de la superficie energética $V(\mathbf{r})$. Esta ecuación diferencial se puede resolver numéricamente para determinar las trayectorias de los núcleos en la superficie energética. Como se puede ver de la ec. (2.29), la obtención de dichas fuerzas está directamente relacionada con la forma de la superficie energética $V(\mathbf{r})$. Existen principalmente tres formas de obtener las fuerzas interatómicas a partir de dichas superficies de energía:

- i) Utilizando aproximaciones analíticas a la forma de $V(\mathbf{r})$ basados en formas de funcionales clásicas *ad hoc*.
- ii) Utilizando aproximaciones analíticas de $V(\mathbf{r})$ derivadas de la mecánica cuántica que contienen parámetros empíricos por determinar.
- iii) Fuerzas obtenidas directamente de cálculos mecánico-cuánticos de la estructura electrónica que no requiere la determinación de parámetros empíricos.

El procedimiento más comúnmente usado en i) y ii) es el de elegir alguna forma funcional y ajustar los parámetros con base en algunas propiedades del sistema o con base en cálculos *ab initio*. Por su parte iii) elimina la necesidad de elegir una forma funcional, pero generalmente requiere de más recursos computacionales además de tener que elegir algunos otros parámetros atómicos²². El enfoque de iii) es el utilizado en este trabajo.

Una vez determinadas las fuerzas interatómicas en el sistema, el problema principal es transformar una ecuación diferencial, ec. (2.29), en una ecuación de diferencias finitas que pueda ser resuelta iterativamente. El tiempo es discretizado en una red finita en la que a la distancia entre puntos consecutivos se le conoce como *tiempo por paso de simulación* (ts por sus siglas en inglés) Δt . A continuación se dan unos pasos básicos para resolver la ec. (2.29):

Se expande $\mathbf{r}(t + \Delta t)$ en series de Taylor alrededor de Δt muy pequeño:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \sum_n \frac{1}{n!} \frac{\partial^{(n)}}{\partial t^{(n)}} \mathbf{r}(t) (\Delta t)^n = \mathbf{r}(t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}(t) + \frac{(\Delta t)^2}{3} \mathbf{a}(t) + O(\Delta^3 t) \quad (2.30)$$

después, se despeja la aceleración de la ecuación anterior y se sustituye en la ecuación (2.29):

$$F = m\mathbf{a}(t) = \frac{3m}{(\Delta t)^2} \left[\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t) - \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}(t) \right] \quad (2.31)$$

reacomodando términos se tiene:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}(t) + \frac{(\Delta t)^2}{3m} F \quad (2.32)$$

Así, dada la fuerza F , la velocidad y la posición actual es posible determinar la posición al tiempo $t + \Delta t$. Mediante un proceso iterativo, la evolución temporal del sistema se puede seguir para tiempos largos. Este tipo de aproximaciones trabaja de mejor manera para ts pequeños, los cuales son típicamente del orden de 1 a 10 fs.

Una vez establecida la dinámica del sistema, el siguiente punto a considerar es que esta dinámica refleje los procesos de interés real. Uno de los problemas más comunes en la DM es el de determinar la temperatura asociada a un termostato. Por medio del teorema de equipartición de la energía, se tiene que por grado de libertad se asigna el valor $kT/2$ (donde k es la constante de Boltzmann), entonces:

²² Como por ejemplo, el tipo de bases atómicas a usar.

$$E_K = \frac{3}{2}kT$$

$$E_K = \frac{1}{2} \sum_i m_i \langle \mathbf{v}_i \rangle^2 \quad (2.33)$$

Por lo anterior, la función principal de un termostato es agregar o mover calor al sistema lo cual se puede lograr mediante el proceso de reescalamiento de las velocidades que incrementa o decrementa la temperatura, pudiéndose llevar a cabo en cada paso de simulación.

2.2.2 El método de Lin-Harris

El método utilizado en este trabajo fue desarrollado por Z. Lin y J. Harris (LH) [67] en 1992. Dicho método emplea una expansión de orbitales moleculares esféricos de la densidad electrónica y además utiliza la funcional de Harris, ec. (2.25), la cual puede ser desarrollada por una densidad de prueba arbitraria. La dinámica del sistema se introduce mediante un Lagrangiano que depende de los grados de libertad iónicos y electrónicos, además si se denota como λ_i al conjunto de parámetros de la densidad electrónica pertenecientes al sitio i , entonces dicho Lagrangiano es:

$$L[\mathbf{R}_i, \dot{\mathbf{R}}_i, \lambda_i, \dot{\lambda}_i, \alpha_i, \dot{\alpha}_i] = \frac{1}{2} \sum_i [M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - M_{\lambda_i} \dot{\lambda}_i^2 + M_{\alpha_i} \dot{\alpha}_i^2] - E_H(\mathbf{R}_i, \lambda_i, \alpha_i). \quad (2.34)$$

El carácter adiabático (esto es utilizando la aproximación Born-Oppenheimer) durante el proceso de DM se obtiene al tratar los parámetros λ_i y α_i como variables dinámicas, las cuales son asociadas a sus respectivas masas. Resolviendo este Lagrangiano, se obtienen las ecuaciones dinámicas del sistema:

$$M_i \ddot{\mathbf{R}}_i = -\nabla_{\mathbf{R}_i} E_H$$

$$M_{\lambda_i} \ddot{\lambda}_i = \frac{\partial E_H}{\partial \lambda_i} \quad (2.35)$$

$$M_{\alpha_i} \ddot{\alpha}_i = -\frac{\partial E_H}{\partial \alpha_i},$$

este esquema permite reflejar en forma simultánea todos los grados de libertad involucrados en el sistema, al conocer tanto las fuerzas reales (sobre los iones \mathbf{R}_i) como las ficticias (sobre los parámetros λ_i y α_i). De esta manera es posible, en el marco de la DM, actualizar las fuerzas de los iones atómicos, dadas las coordenadas de estos en cada paso. Para este esquema, se dan primeramente las coordenadas iniciales –como por ejemplo- las coordenadas de las posiciones de la maya de un cristal conocido. Posteriormente se evalúa la funcional de Harris E_H , para después calcular las fuerzas de

los cuerpos interactuantes, esto es, la ec. (2.34). Los iones se mueven en la dirección de las fuerzas durante un tiempo Δt hasta llegar a las nuevas coordenadas, donde se reinicia el proceso.

Capítulo 3

Resultados para los elementos puros

En este capítulo presento los resultados estructurales y vibracionales de los elementos puros que son analizados en este estudio. Dichos resultados se presentan conforme a los parámetros de simulación utilizados y se hace notar las diferencias entre conjuntos de parámetros. Por la parte estructural, se muestran las funciones de distribución radiales totales (RDF) y parciales (RDFp), se muestra también las distribuciones de ángulos planos y se discute la relevancia de estos en estructuras amorfas y covalentes.

Por la parte vibracional se reportan las densidades de estados vibracionales totales (VDOS) y parciales según el tipo de enlace presente. En las aleaciones se hace énfasis en como los enlaces entre silicios y carbonos dominan la estructura de la parte óptica (altas frecuencias) del espectro.

3.1 Resultados estructurales

3.1.1 Resultados para a-C

Supercelda de 108 átomos

El carbono ha sido estudiado ampliamente desde el punto de vista de las simulaciones computacionales [28]. En esta sección se presenta un estudio de la estructura amorfa de carbono a una densidad de 3.55 g/cm^3 , que es la densidad correspondiente al diamante cristalino y también se muestra una estructura de carbono con una densidad de 2.24 g/cm^3 , que corresponde a una densidad para carbono grafitico. En esta sección muestro a la función de distribución radial, número de coordinación, distribución de ángulos planos y por último a la densidad de estados vibracionales.

Las simulaciones que se presentan en este trabajo se hicieron utilizando superceldas cristalinas amorfizadas mediante un proceso de fundido-enfriado-recocido denominado proceso *undermelt-quench* [28]. Este proceso se utiliza para todas las amorfizaciones de este trabajo y se define, en general, de la siguiente manera:

1.- Se toma la supercelda cristalina y se comienza a una temperatura de 300 K, de ahí se hace un calentamiento lineal, con pendiente constante, durante 100 pasos de simulación, hasta una temperatura menor que la temperatura de fusión del material (t_{um} , *um* se refiere a *under-melt*). Este panel, define la magnitud de la pendiente de calentamiento/enfriamiento del proceso. Este es el panel de calentamiento, la pendiente se calcula en función de la t_{um} de cada sistema.

2.- Una vez en la t_{um} , se enfría el material con una pendiente negativa de igual magnitud que la pendiente de calentamiento, este enfriamiento se realiza desde la t_{um} hasta cero. Este es el panel de enfriamiento (*quench*).

3.- Concluido el enfriamiento, la supercelda se calienta en 2 pasos hasta una temperatura de recocido, donde se mantiene a la misma temperatura en 30 pasos para posteriormente enfriar con la misma pendiente negativa con la del panel de enfriamiento hasta cero. Este procedimiento se realiza 6 veces [28, 78, 79] debido a que se ha mostrado que es un número adecuado para semiconductores. En la figura 3.1 se muestra este proceso de forma general.

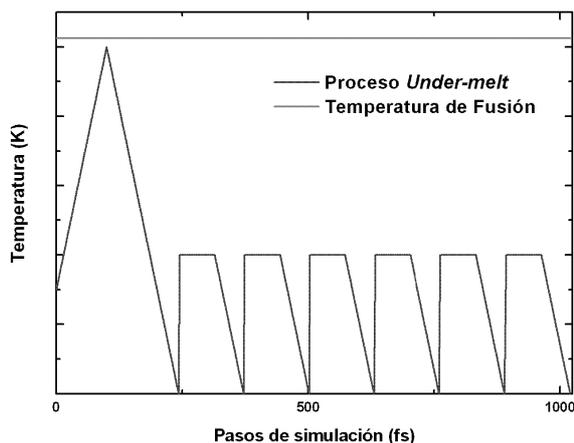


Figura 3.1: Proceso de amorfización denominado *undermelt-quench*. Se puede apreciar que la temperatura máxima del primer panel es cercana a la temperatura de fusión del material en cuestión. La magnitud de las pendientes de enfriamiento en todos los paneles son iguales. El número de los pasos de simulación dependen del tiempo por paso de cada sistema.

El número de pasos de simulación es variable para cada muestra. Recordando lo que se dijo en el capítulo 2, el tiempo por paso es aquel tiempo que se requiere para que los núcleos interactúen según la fuerza derivada de la energía electrónica. Cada paso de simulación corresponde a ese tiempo por paso discretizado.

Un parámetro importante para la caracterización de un sólido amorfo es el número de coordinación. Este cuantifica el número promedio de vecinos próximos que cuenta un átomo del material. ¿Por qué es útil este número de coordinación? Zallen [80] explica que la función $J(r)$ representa el número promedio de partículas en un cascarón esférico de radio r que exhibe un carácter oscilatorio. Esta función presenta un pico prominente para un sólido amorfo, este se encuentra entre la posición de los primeros y segundos vecinos cristalinos. Al contabilizar el área comprendida de este primer pico, para un sólido amorfo, se obtendrá el número promedio de átomos más cercanos a un átomo cualquiera de este sistema. por ejemplo, al tener una red de silicio construida con el método de Wooten-Weaire-Winer [81], en donde todos los átomos de la muestra presentan enlace tetraedral, el número de coordinación será 4; una red de silicio amorfo que presenta defectos de enlace, tendrá un número de coordinación alrededor de 4 debido a la presencia de silicios sub-coordinados y super-coordinados.

Según el enfoque de Waseda [82], el número de coordinación se puede calcular de manera general, como:

$$n_c = \int_0^{r_c} J(r) dr = \int_0^{r_c} 4\pi r^2 \rho g(r) dr, \quad (3.1)$$

donde la función $J(r)$, como se dijo en el capítulo 1, se refiere a la función de distribución radial (RDF) que es una manera adimensional de cuantificar la distribución espacial de los átomos dentro de un sistema gaseoso, líquido, amorfo o cristalino. La importancia del número de coordinación radica en que, en promedio, se tiene un valor para el número de vecinos próximos; de esta manera se puede estimar la naturaleza del enlace desde un enfoque estructural.

Para generar las estructuras amorfas de carbono, se parte de superceldas cristalinas de 108 átomos con una densidad de 2.24g/cm^3 (grafito) y 3.55g/cm^3 (diamante). La temperatura máxima en los dos primeros paneles para el proceso *undermelt-querch* de la celda de 2.24g/cm^3 es de 3800 K, al igual que para la muestra de densidad diamante [83]. Esta temperatura se escoge debido a que la temperatura de sublimación del grafito se encuentra alrededor de 4900 K a una presión de 0.25MPa [83-85], para el diamante, la temperatura de fusión a presión atmosférica es de 4800 K [83]; todas las muestras generadas en este trabajo son independientes de la presión.

Para la generación de las estructuras amorfas, se utilizó el código computacional DMol³ [86], el cuál es un código basado en la teoría de funcionales de la densidad. Este código es capaz de manejar la aproximación de gradientes generalizados (GGA) y la aproximación local de la densidad (LDA); en este trabajo se utilizó la LDA en todas las estructuras generadas [28] con la funcional de correlación de Vosko-Wilk-Nusair [74], así como el esquema no auto-consistente de Lin-Harris [67] para el cálculo de la energía variacional del sistema.

Estas estructuras amorfas de carbono se generaron considerando la interacción de todos los electrones de la supercelda, esto es, no se utilizó ningún pseudopotencial. Se consideró a la base *doble numérica* (DN) por razones de costo-beneficio computacional. Este conjunto base DN, significa que se asocia un par de funciones de onda numéricas a cada orbital ocupado. Estas funciones corresponden a una parte radial numérica²³ y al armónico esférico correspondiente a la especie atómica en cuestión [87], por ejemplo, para el carbono la parte angular de la base DN corresponde a la función $Y_{1,m}(\theta, \phi)$, con $m_l = -1, 0$ y 1 . La base para la densidad de carga, se toma como una solución esférica de la ecuación de Poisson, este hecho es un justificante del uso de la aproximación LDA ya que la densidad es constante.

²³ Esta solución radial numérica, consta en la solución auto-consistente del átomo aislado utilizando una malla de integración numérica de aproximadamente 300 puntos radiales desde el centro del núcleo, hasta una distancia de $10a_0$ ($\sim 5.3\text{ \AA}$).

Un parámetro importante de la simulación es la *mallada de integración* con la que se resuelven las integrales de interacción. Los elementos de matriz del Hamiltoniano del sistema quedarán escritos como [87,88]:

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}(\mathbf{r}_i) &= \left\langle \chi_{\mu}(\mathbf{r}_i) \left| -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V_N(\mathbf{r}_i) - V_e(\mathbf{r}_i) + V_{xc}(\mathbf{r}_i) \right| \chi_{\nu}(\mathbf{r}_i) \right\rangle \\ S_{\mu\nu}(\mathbf{r}_i) &= \left\langle \chi_{\mu}(\mathbf{r}_i) \left| \chi_{\nu}(\mathbf{r}_i) \right\rangle, \end{aligned} \quad (3.2)$$

donde $\chi_{\mu}(\mathbf{r}_i)$ y $\chi_{\nu}(\mathbf{r}_i)$ representan orbitales electrónicos en los sitios μ y ν , al resolver estas integrales de manera numérica, se tiene que:

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}(\mathbf{r}_i) &\equiv \sum_i \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_i) H_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_i) \omega(\mathbf{r}_i) \\ S_{\mu\nu}(\mathbf{r}_i) &\equiv \sum_i \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_i) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_i) \omega(\mathbf{r}_i), \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde, $-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V_N(\mathbf{r}_i) - V_e(\mathbf{r}_i) + V_{xc}(\mathbf{r}_i) = H_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i)$ y $\omega(\mathbf{r}_i)$ representa una función de peso asociada a cada punto de la mallada de integración para garantizar la rápida convergencia de la integración, la función que generalmente es escogida para este fin tiene la forma [87]:

$$\omega(\mathbf{r}_i) = \rho_{\mu}(r) / r,$$

donde $r = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\mu}|$ y $\rho_{\mu}(r)$ es una función de partición que evita las cúspides de la función de onda cerca del núcleo. Al incrementar el número de puntos de integración de la mallada, aumenta la precisión con la cual se calculan las integrales (3.3), sin embargo, el aumento en la precisión de la mallada implica un aumento en el tiempo de cálculo.

La forma cómo se distribuyen los puntos de la mallada de integración es esférica, alrededor de un núcleo a una distancia aproximada de 5.5 Å. DMol³ utiliza un esquema logarítmico para la distribución de puntos radiales, y el número de puntos radiales se describe como: $N_R = 14(Z + 2)^{1/3}$. En cada punto radial se utiliza un esquema de cuadraturas para asignar una distribución de puntos angulares, esto para cada número cuántico de momento angular [88]. Según el manual de DMol³, el número de puntos de integración por átomo no sobrepasa los 1000 puntos para una mallada de integración fina. En nuestro caso, todas las superceldas de 108 átomos se corrieron con una mallada de integración media, ya que esta arrojó buenos resultados estructurales (se verá en lo subsecuente de este trabajo), sin embargo, la mallada de integración utilizada para las celdas de 256 átomos fue fina por cuestiones de convergencia.

Otro parámetro de simulación utilizado es el radio de corte espacial. Este se define como la extensión espacial de los orbitales atómicos en un sistema. Este es importante en el sentido de que un radio de corte grande, implica un aumento significativo en el cálculo

de las energías de interacción. En este trabajo se muestran resultados para radios de corte finos, ya que con estos se obtuvieron buenos resultados estructurales.

| a) Parámetros (108 átomos) | a-C (2.24 g/cm ³) | a-C (3.55 g/cm ³) |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Volumen | 882.80 Å ³ | 606.763 Å ³ |
| Temperatura de amorfización | 3800 K | 3800 K |
| Temperatura de recocido | 600 K | 600 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica | doble numérica |
| Electrones internos | todos los electrones | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo | monopolo |
| Malla de integración | media | media |
| Radio de corte espacial | 3.7 Å | 3.7 Å |
| Tiempo por paso de simulación | 3.0 fs | 3.0 fs |

Tabla 3.1: a) Parámetros físicos y electrónicos de simulación para las superceldas de 108 átomos de carbono para las densidades de 2.24 g/cm³ y 3.55g/cm³.

En la tabla 3.1 se muestran los parámetros de simulación para las muestras con 108 átomos de 3.55 g/cm³ y 2.24 g/cm³. Con los parámetros de simulación descritos, se presentan los resultados estructurales para carbono amorfo, con densidades de 2.24 g/cm³ y 3.55g/cm³. En la figura 3.1, se muestra una comparación de la estructura cristalina de la supercelda inicial y se muestra también la supercelda amorfizada, esto para las densidades antes descritas.

Cabe mencionar que se hizo un estudio computacional de la forma cómo el número de coordinación cambia en función de la densidad de la muestra de carbono. Esto se realiza con el fin de poder tener un criterio estructural (en términos de la distancia de enlace) para las posibles hibridaciones presentes en el carbono, ya que en el momento en el que se describan las estructuras de carbono con silicio, se observará que la dependencia del enlace estará descrita, principalmente, por la densidad de la muestra. En la tabla 3.2 se muestran densidades, distancias de primeros vecinos y números de coordinación para las superceldas generadas partiendo de una densidad de 1.83 g/cm³ hasta 3.55 g/cm³. Es importante notar que el número de coordinación, si bien va creciendo desde 2.35, este no llega hasta 4 implicando la existencia de enlaces menores que 4 aún en las muestras con alta densidad. En la figura 3.2 se muestran las RDF de las estructuras con densidades correspondientes al grafito (2.24 g/cm³) y al diamante (3.55 g/cm³). Los parámetros de simulación para todas estas muestras se fijaron a los valores de la tabla 3.1.

En la figura 3.1, se muestra de manera explícita como se genera la supercelda cristalina como una celda fcc de carbono que se triplica en las tres direcciones espaciales.

| Densidad (g/cm ³) | Posición de primer pico (Å) | Número de coordinación |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| 1.83 | Bimodal, 1.16 y 1.32 | 2.35 |
| 1.94 | 1.32 | 2.73 |
| 2.24 | 1.32 | 2.83 |
| 2.33 | 1.4 | 3.06 |
| 2.72 | Bimodal, 1.32 y 1.48 | 3.19 |
| 3.11 | 1.4 | 3.42 |
| 3.5 | 1.48 | 3.73 |
| 3.55 | 1.48 | 3.75 |

Tabla 3.2: Distancias de los primeros vecinos y número de coordinación del carbono para densidades que van de 1.83 a 3.55 gm/cm³, calculadas con los parámetros de la tabla 3.1.

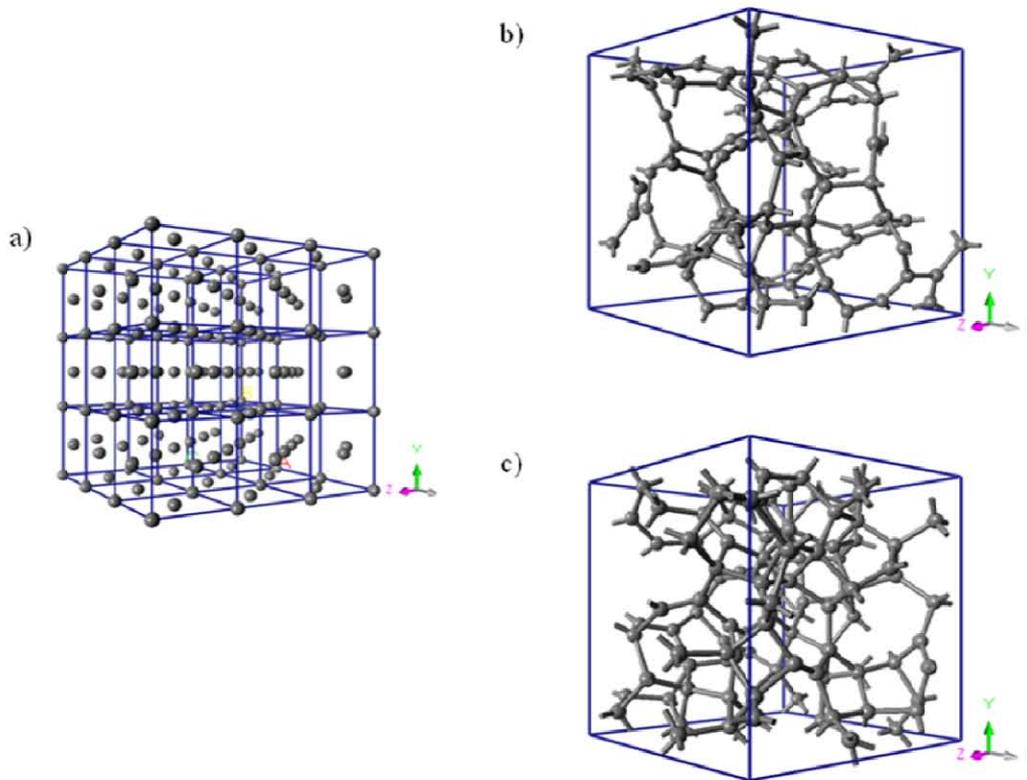


Figura 3.1: a) Supercelda de 108 átomos de carbono generada triplicando espacialmente una celda fcc. Esta en particular tiene una densidad de 2.24 g/cm³. b) Supercelda amorfa de carbono de densidad 2.24g/cm³. c) Supercelda amorfa de carbono con densidad de 3.55 g/cm³.

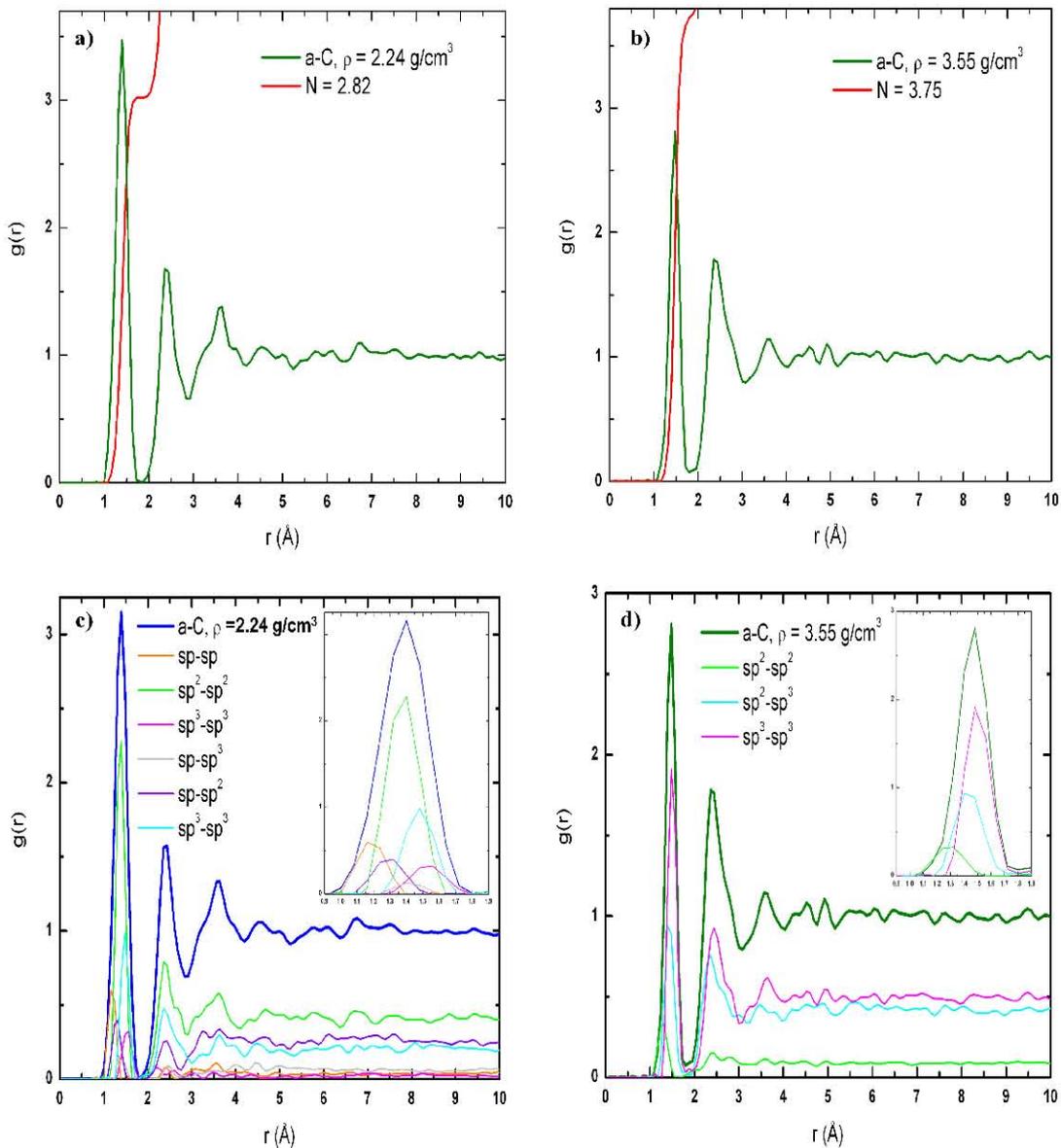


Figura 3.2: RDF para carbono para celdas de 108 átomos. a) Carbono de baja densidad, la posición del máximo se encuentra en 1.32 Å; se observa un pequeño pico centrado en 2.04 Å. En 2.44 Å se encuentra el máximo correspondiente a los segundos vecinos. b) Carbono de alta densidad, la posición del máximo se encuentra en 1.48 Å; en 2.5 Å se encuentra el máximo correspondiente a los segundos vecinos. c) RDF parcial para los enlaces entre carbonos sp , sp^2 y sp^3 , el enlace predominante es entre carbonos sp^2 , implicando que la posición promedio de los primeros vecinos sea 1.32 Å. d) RDF parciales entre carbonos sp^2 y sp^3 donde el enlace predominante es entre carbonos sp^3 , implicando que la posición promedio es 1.48 Å.

A partir de la estructura amorfa, se muestra en a) y b) las celdas amorfizadas y optimizadas para las densidades correspondientes al grafito (2.24 g/cm^3) y al diamante (3.55 g/cm^3), respectivamente. Tomando en cuenta la tabla 3.2 y la figura 3.3, se puede

observar que para la muestra con densidad de 2.24 g/cm^3 el primer pico se encuentra centrado alrededor de 1.32 \AA y cuenta con un número de coordinación de 2.83, lo que sugiere que, en promedio, dichos carbonos tienen una distribución de vecinos similar a carbonos con enlace sp^2 [87, 97], mientras que la muestra de carbono con densidad de 3.55 g/cm^3 , la primera esfera de coordinación se encuentra centrada en 1.48 \AA y con un número de concentración de 3.75, indicando que el enlace predominante es el sp^3 [87, 97].

Esto se puede observar de una manera más clara en las figuras 3.2 c) y 3.2 d). En estas, lo que se hizo fue una proyección²⁴ de la $g(r)$ total con respecto a los enlaces entre átomos de carbono; esto es, si un carbono sp^2 está enlazado con un carbono sp^3 , entonces la RDF parcial que se observa es la sp^2-sp^3 , etc. La proyección correspondiente para la densidad gráfica, la figura 3.2 c), muestra las RDF parciales $sp-sp$, sp^2-sp^2 , sp^3-sp^3 , $sp-sp^2$, $sp-sp^3$ y sp^2-sp^3 . También se muestra la contribución de estas al primer pico; los carbonos sp enlazados mutuamente se encuentran a una distancia promedio de 1.22 \AA , los carbonos $sp-sp^2$ enlazados entre sí se encuentran a una distancia promedio de 1.30 \AA . Para los carbonos $sp-sp^3$ se encuentran enlazados a una distancia de 1.40 \AA . Para los sp^2 se tiene que la distancia sp^2-sp^2 es 1.43 \AA y la distancia sp^2-sp^3 es 1.48 \AA . Para sp^3-sp^3 dicha distancia es 1.52 \AA . Al superponer estas RDF parciales, se obtiene el valor 1.32 \AA .

Para la RDF correspondiente a la densidad de 3.55 g/cm^3 , correspondiente a la figura 3.2 d), las posiciones de las RDF parciales, son: sp^2-sp^2 : 1.28 \AA , sp^2-sp^3 : 1.44 \AA y sp^3-sp^3 : 1.53 \AA . Al superponer estas RDF parciales, el primer pico de la RDF para la densidad del diamante da un valor de 1.48 \AA .

¿Cómo poder determinar el tipo de enlace con información estructural? Si consideramos la distribución de ángulos planos, es posible determinar estructuras características presentes en el material, por ejemplo, en el artículo de Hutter *et al* [89], se discuten estructuras lineales y anillos para carbono utilizando DFT. En dicho trabajo se encuentra que para una estructura rómbica formada por dos estructuras triangulares; la distancia entre primeros es 1.46 \AA , mientras que los ángulos planos de dicha configuración se encuentra alrededor de 62° . Este resultado es importante para el presente trabajo debido a que al calcular la distribución de ángulos planos usando ISAACS [90] para el carbono de baja densidad se muestra un conteo centrado en 60° , lo que sugiere anillos triangulares dentro de la estructura; así mismo se ve que en la distribución de ángulos planos se observan cuentas desde 160 hasta 178° que corresponden a anillos grandes y estructuras lineales [89]. El presente trabajo se apoyará en los resultados de Hutter *et al*. En la figura 3.4 se muestra la comparación entre ángulos planos y las configuraciones atómicas para las densidades de carbono de 2.24 y 3.55 g/cm^3 .

²⁴ $g(r) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{x_i x_j}{\langle x_i + x_j \rangle^2} g_{ij}(r) \right)$, donde x_i y x_j representan los números de coordinación para las especies

i y j , m y n no necesariamente son iguales.

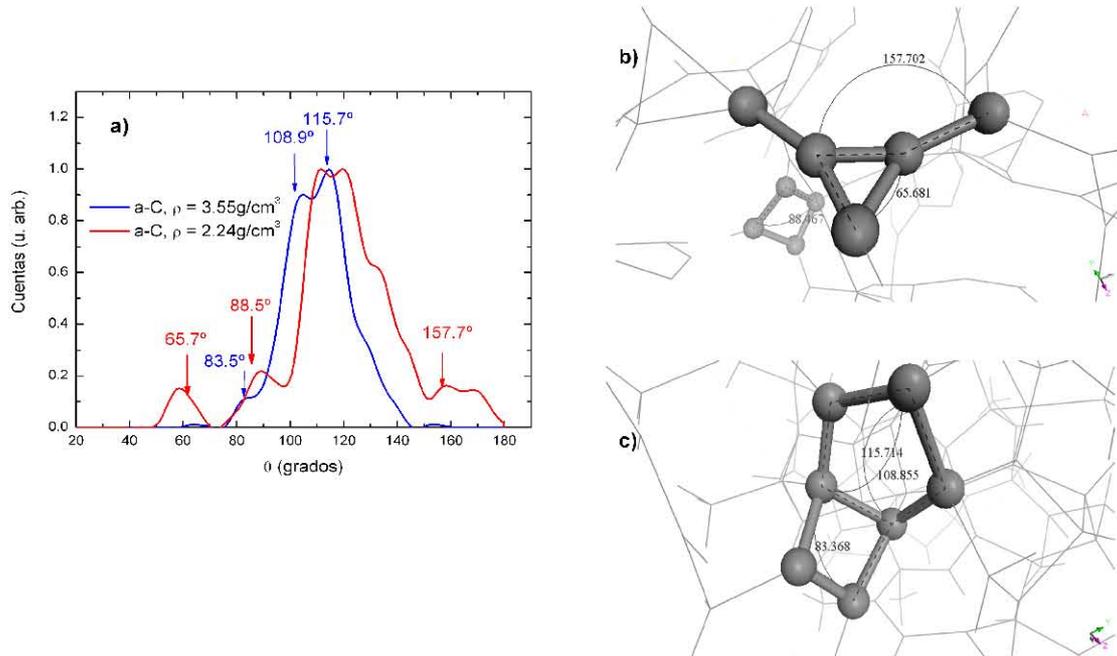


Figura 3.3: a) Distribución de ángulos planos en las estructuras de carbono con densidades de 2.24 y 3.55 g/cm^3 en color rojo y azul, respectivamente. b) Anillos triangulares en carbono responsables de los conteos de ángulos alrededor de 60° y 160° ; anillos de cuatro miembros que son responsables de los conteos de 89° en la muestra de $2.24 \text{ g}/\text{cm}^3$. c) Anillos pentagonales responsables de las cuentas en 108° y 115° ; anillos cuadrados distorsionados son los responsables de los ángulos alrededor de 83° , para la muestra de $3.55 \text{ g}/\text{cm}^3$.

En la figura 3.3 a), la línea de color rojo representa el conteo de ángulos planos de la muestra con densidad de $2.24 \text{ g}/\text{cm}^3$. El primer pico en esta estructura corresponde, como se puede ver en la fig. 3.3 b) ($sp-sp$), a anillos triangulares de carbono; apoyándose en la RDF de la figura 3.2 c) es claro que los anillos triangulares son responsables de las distancias alrededor de 1.31 \AA . Siguiendo esta curva, se presenta un pequeño pico centrado alrededor de 85° , esta estructura se debe a los ángulos internos de anillos rómbicos de carbono; la distancia promedio de estos anillos rómbicos entre primeros vecinos está alrededor de 1.45 \AA indicando la posibilidad de que se trate de enlace resonante, otra vez con apoyo de la RDF 3.2 c) (sp^2-sp^2).

Los valores comprendidos entre 90° y 110° , en la figura 3.3 a) para la densidad de $2.24 \text{ g}/\text{cm}^3$, corresponden a ángulos interiores de anillos de 5 y 6 miembros; las distancias promedio entre primeros vecinos para este ángulo es de 1.31 \AA , el máximo de la RDF para este sistema es 1.32 \AA que correspondería a la distancia de enlace triple entre carbonos [87, 97], sin embargo, el promedio de las distancias de enlace presente en los anillos de 5 y 6 miembros, nos indica que lo que estamos observando es un enlace sp^2 donde uno de los enlaces es faltante; esta información sugiere que el tipo predominante de enlace presente en esta muestra es sp^2 donde alguno de los tres enlaces es suelto. Esta información se puede corroborar con la RDF de la figura 3.2 c); aquí se tiene una

superposición de contribuciones de la RDF parcial $sp-sp^2$ y sp^2-sp^2 para la distancia correspondiente a 1.32 Å.

Los valores entre 110° y 115° corresponden a ángulos interiores en anillos octagonales; las distancias promedio de estas estructuras es de 1.48 Å (fig. 3.2 c)) y también se muestran átomos con dos, tres y 4 enlaces, indicando la existencia de enlaces sueltos. De hecho, el número de coordinación de esta muestra, según la tabla 3.2, es 2.83, 5.67% menor que el número de coordinación correspondiente a una estructura de grafito (sp^2), que es 3.

Entre los valores de 130° y 140° hay un pequeño pico debido a los anillos de 8 miembros distorsionados, cuyas distancias en la RDF para los primeros vecinos se encuentran alrededor 1.47 Å. Cabe mencionar que en artículo de Hutter *et al* [88], se muestra que la distancia promedio de primeros vecinos en anillos de carbono octagonales, se encuentra alrededor de 1.45 Å.

Finalmente, existe una estructura bimodal en el conteo de ángulos planos en el rango de 155 a 180°, que representa estructuras de anillos grandes de carbono [88], las distancias de estas estructuras varían en el intervalo [1.32, 1.53] Å teniendo un promedio de 1.43 Å, sugiriendo que se tienen anillos de al menos 8 carbonos en la estructura.

La línea azul de la figura 3.3 a), que corresponde a la estructura de 3.55 g/cm³, en esta se tiene al primer pico en 83.5°, indicando la existencia de anillos de carbono de cuatro miembros con distancias promedio de 1.44 Å. El máximo en esta gráfica es un pico bimodal que tiene valores alrededor de 110 y 120°, estos pertenecen a anillos hexagonales distorsionados (110°-120° [87, 97]). La distancias de estas estructuras se encuentran dentro del rango [1.42, 1.55] Å; donde los enlaces para estas distancias pertenecen a átomos tricoordenados y tetracoordenados lo cual indica la presencia de defectos de enlace; de hecho el número de coordinación es de 3.67.

El conteo de ángulos planos nos da información acerca del ambiente atómico para los primeros vecinos, que, en combinación con la RDF nos da un panorama más completo de la forma que tienen los átomos de enlazarse dentro material. ¿Será posible entonces poder estimar el tipo de hibridación sin necesidad de un cálculo de densidad de carga? En lo subsecuente trataré de dar una respuesta afirmativa a esta pregunta. A continuación presentaré las propiedades vibracionales de esta estructura, tratando de explicar el como estas pueden dar información útil acerca del ambiente atómico local, mediante el análisis de la región óptica de las estructuras de la densidad de estados vibracionales (VDOS) subsecuentes.

Según Zallen [91], “en un sólido amorfo, toda la densidad de estados vibracionales contribuye a los procesos de primer orden en el infra-rojo y en el espectro Raman”, también es claro que en los sólidos amorfos el orden de corto alcance es primordial para establecer la forma de la VDOS, por ello es necesario vincular las distancias de enlace y la VDOS que calculamos via DMol³. Para este fin se realizó un

programa basado en el artículo de Bouchard *et al.* [63] en colaboración con el Dr. Cesar Ulises Santiago Cortés. Dicho programa consiste en calcular la proyección de la VDOS total sobre los enlaces presentes en la estructura. La definición del enlace químico se realizó mediante la distancia interatómica, esto es, se consideró al carbono como enlazado hasta una distancia de 1.55 Å. Los detalles técnicos del programa se pueden consultar en el apéndice B.

La motivación principal de este programa es el poder observar la estructura vibracional del sistema en función de las contribuciones de los enlaces presentes en la estructura; el criterio para definir los enlaces en las estructuras de carbono fue el siguiente:

- Enlace debido a hibridación sp : Distancias interatómicas desde 1.20 Å hasta 1.40 Å [92].
- Enlace debido a la hibridación sp^2 : Distancias interatómicas desde 1.40 Å hasta 1.48 Å [92].
- Enlace debido a la hibridación sp^3 : Distancias interatómicas desde 1.48 Å hasta 1.55 Å [92].

A grandes rasgos, este programa toma las distancias de enlace antes mencionados y cuantifica los valores de los desplazamientos atómicos en la supercelda en términos de los enlaces presentes, esto es:

$$g_{xy}(\omega) = \sum_n \delta(\omega - \omega_n) \frac{\sum_{ij}^{xy} (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \cdot (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)}{\sum_{i \neq j}^{xy} (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j) \cdot (\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j)}, \quad (3.4)$$

donde los índices i y j representan carbonos con cualquier tipo de hibridación, xy representa la distancia de enlace según el tipo de hibridación de los átomos involucrados, \mathbf{u}_i (\mathbf{u}_j) corresponden a los desplazamientos de cada átomo con respecto a sus posiciones de equilibrio, estos son del orden de 10^{-2} Å. El resultado de la ecuación 3.4 para una n dada corresponde a la altura de la VDOS parcial correspondiente al enlace xy . Por ejemplo, si x es un carbono sp y y es un carbono sp^2 , las sumas se harán entre los carbonos sp - sp^2 para los desplazamientos \mathbf{u}_i de dichos tipos de enlace. Cuando se realizan las sumas para los 324 modos normales, ω_n , el resultado de las $g_{xy}(\omega)$ para cada enlace, es la VDOS parcial para dicho tipo de enlace. Al sumar las $g_{xy}(\omega)$ resultantes para todos los enlaces, se recupera la VDOS total del sistema.

Este criterio de las VDOS parciales será útil para poder definir el tipo de enlace encontrado en las estructuras estudiadas. Ubicando el valor de las frecuencias correspondientes de los modos ópticos y utilizando las distancias de enlace, podré estimar

la hibridación presente de los átomos del sólido. Al igual que el caso de las RDFs sólo mostraré los resultados de la densidad de grafito y diamante para las VDOS.

En la tabla 3.3 se muestran los RDF para la muestra de 2.24 y 3.55 g/cm³ para 108 átomos sólo que en esta ocasión, estas RDF están pesadas en términos de la concentración de los carbonos con enlaces sp , sp^2 y sp^3 . Esta información es de gran utilidad ya que estas proporciones entre los enlaces sirven para pesar las VDOS de estos sistemas. Esta tabla nos indica que, si la densidad es alrededor de 2.24 g/cm³ entonces la hibridación predominante es la sp^2 , mientras que si la densidad es cercana a 3.55 g/cm³, entonces la hibridación predominante es sp^3 , lo que es congruente con las contrapartes cristalinas.

| Densidad (g/cm ³) | Enlace $sp-sp$ (%) | Enlace sp^2-sp^2 (%) | Enlace sp^3-sp^3 (%) | Enlace $sp-sp^2$ (%) | Enlace $sp-sp^3$ (%) | Enlace sp^2-sp^3 (%) |
|-------------------------------|--------------------|------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| 1.83 | 45.69 | 9.91 | 0.01 | 42.56 | 1.25 | 0.58 |
| 1.94 | 11.12 | 36.22 | 0.42 | 40.12 | 4.32 | 7.80 |
| 2.24 | 0.54 | 63.41 | 1.68 | 11.80 | 1.92 | 20.65 |
| 2.33 | 1.68 | 49.52 | 2.78 | 18.24 | 4.32 | 23.46 |
| 2.72 | 0.14 | 57.65 | 4.15 | 5.62 | 1.51 | 30.93 |
| 3.11 | 0 | 37.35 | 15.12 | 0 | 0 | 47.53 |
| 3.50 | 0 | 11.12 | 44.44 | 0 | 0 | 44.44 |
| 3.55 | 0 | 8.78 | 49.52 | 0 | 0 | 41.70 |

Tabla 3.3: Relación de los porcentajes de enlaces entre carbonos con hibridación arbitraria presentes en las muestras amorfas.

En la figura 3.4 se muestran las VDOS totales y parciales para las muestras de 2.24 y 3.55 g/cm³. En la figura 3.4 a) podemos ver las proyecciones de los distintos enlaces presentes en el a-C para la densidad de 2.24 g/cm³. Como se puede observar, el mayor peso para la estructura vibracional es el enlace entre los carbonos con hibridación sp^2 , esto es, la mayoría de los carbonos presentes en el material tienen una hibridación de este tipo.

Es importante destacar en la figura 3.4 a) que en la estructura de la VDOS total (en color azul) guarda una ligera semejanza con la estructura vibracional del grafito. Del trabajo de Wang *et al.* [93] y del cálculo hecho por Niclow *et al.* [94], podemos ver que la “estructura vibracional grafitica” tiene picos característicos de la región acústica alrededor de 20, 60 y 95 meV; para la región óptica se tiene un pico alrededor de 200 meV. En la figura 3.4 a), se observa que en la región alrededor de 35 meV, se tiene el primer pico que se puede empatar con las posiciones reportadas en [92, 93]. Dicho pico consta, primordialmente, de carbonos con hibridación sp^2 enlazados entre sí, y carbonos enlazados donde la hibridación sp^2 es la predominante. El rango de frecuencias centradas alrededor de 90 meV, corresponde a enlaces sp^2 y una cúspide en el número de enlaces

entre átomos con hibridación sp ; el máximo de la VDOS total se debe a modos acústicos de los enlaces ente átomos sp^2-sp^2 , sp^2-sp^3 , así como $sp-sp$, $sp-sp^2$ y, en menor medida, $sp-sp^3$. Esto puede verse en la superposición de los enlaces sp , sp^2 y sp^3 con la VDOS gráfica de [92] en la figura 3.4 b). El modo de vibración correspondiente a 190 meV, es un modo en donde los anillos pentagonales y hexagonales están constituidos por átomos sp^2 enlazados entre sí y átomos sp^2 y sp^3 enlazados. Las cuentas entre el rango 250 a 300 meV corresponden a modos ópticos, donde la principal contribución es el enlace entre carbonos sp y sp^2 . Dichos modos son modos longitudinales, ya que la dirección de propagación de estos es a lo largo del enlace.

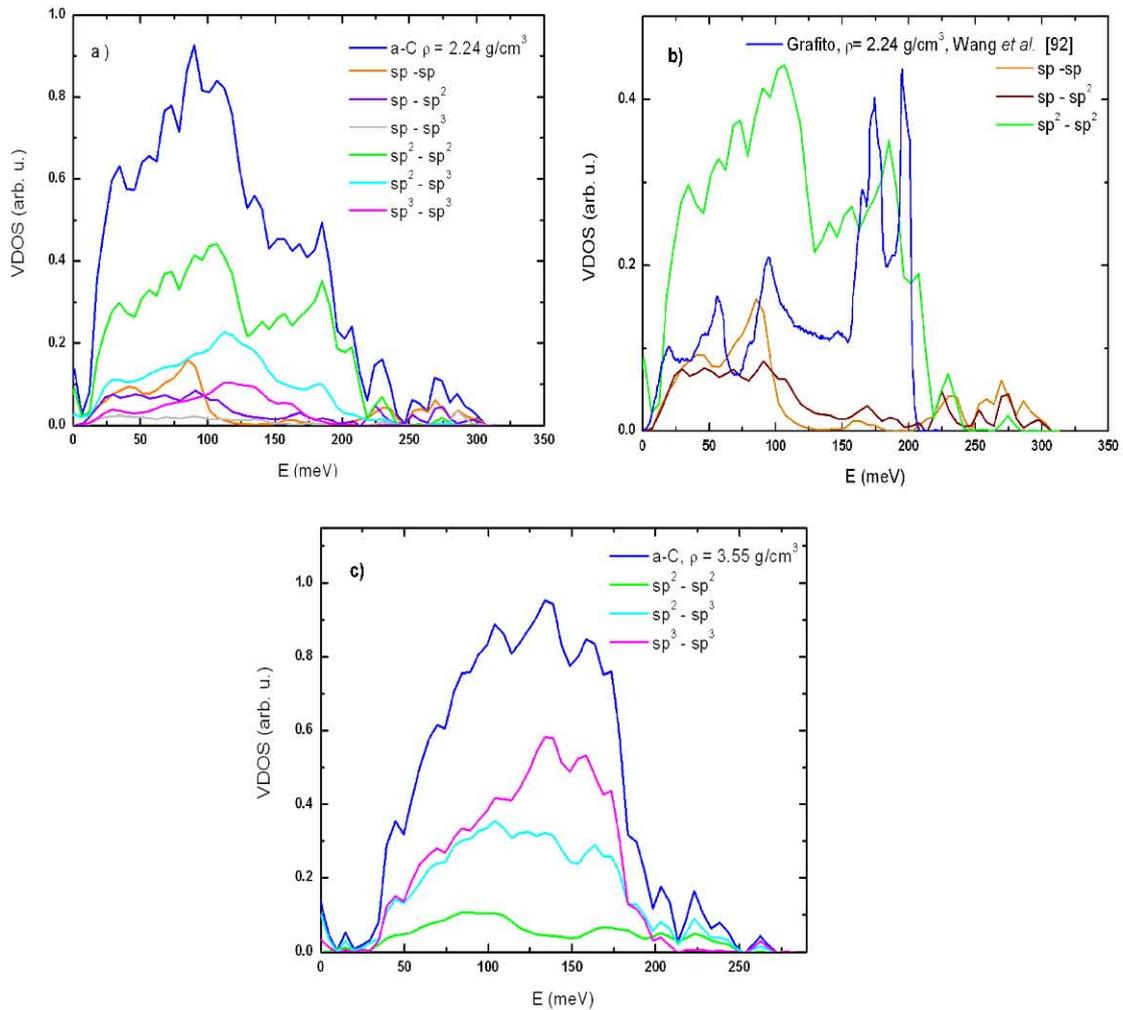


Figura 3.4: a) VDOS de la muestra de carbono de 2.24 g/cm^3 , donde las VDOS parciales se muestran para las diferentes distancias de enlace entre carbonos enlazados correspondientes a sus distintas hibridaciones. b) Comparación entre VDOS parciales sp y sp^2 con VDOS de grafito de Wang et al [92]. c) VDOS de la muestra de carbono de 3.55 g/cm^3 , donde las VDOS parciales se muestran para las distancias de enlace entre carbonos enlazados con sus distintas hibridaciones. Todas estas corresponden a superceldas de 108 átomos.

Para la figura 3.4 c) se muestra la VDOS del carbono amorfo con densidad de 3.55 g/cm^3 . Aquí se puede observar que los enlaces presentes corresponden a aquellos que están entre carbonos sp^2-sp^2 , sp^2-sp^3 y sp^3-sp^3 . Con la información de la tabla 3.3 y la figura 3.4 se tiene que el 8.78 % de los enlaces presentes son entre carbonos sp^2 , el 49.52 % es entre carbonos sp^2-sp^3 y el 41.70 % son carbonos sp^3 enlazados entre sí.

La VDOS total presenta un bajo conteo de modos en el rango entre 0 y 20 meV, indicando que los modos con esas frecuencias sólo afectan a un pequeño grupo de átomos en el material. Para el rango de 50 a 100 meV se tiene que la contribución principal es debida a los enlaces sp^3-sp^3 y sp^2-sp^3 y, en menor medida, el enlace sp^2-sp^2 . El máximo de la VDOS total corresponde al máximo de la VDOS parcial del enlace sp^3-sp^3 . Para el valor 174 meV, que es un modo característico de la región de los modos ópticos en un sistema cristalino, se nota un marcado decrecimiento que es debido, principalmente, a las VDOS parciales para los enlaces sp^2-sp^3 y sp^3-sp^3 . Cabe mencionar que las frecuencias vibracionales para el grafito cristalino presentan un pico pronunciado para la energía de 199 meV, que corresponde a los modos longitudinal y transversal óptico [93].

Es claro de la figura 3.4 c), que corresponde a la densidad de 3.35 g/cm^3 , que después del modo con energía de 200 meV, existen modos vibracionales ópticos que dependen exclusivamente de los enlaces sp^2-sp^2 y sp^2-sp^3 . Estos modos se pueden categorizar como ópticos-longitudinales, debido a que en estas frecuencias los desplazamientos se dan a lo largo del enlace y de manera contigua, esto es, los átomos contiguos acortan y alargan sus distancias. Algo importante que hay que notar aquí es la región de baja energía para las VDOS de ambas densidades. Para la densidad 2.24 g/cm^3 es claro que hay conteos en la energía desde cero, esto es, existe excitación de la muestra a energías muy bajas. En [95] se menciona que la sub-coordinación atómica es responsable de la propagación de modos de baja energía. Para la muestra de 3.55 g/cm^3 , se tiene, prácticamente, una región energética que llega hasta 20 meV donde el conteo de estados es muy bajo, así como la presencia de enlaces sp^2-sp^2 (8.78 % según la tabla 3.3).

De los resultados presentados se puede inferir, a grandes rasgos, lo siguiente: Al aumentar la densidad del material, es claro que existe una tendencia a aumentar la concentración de carbonos sp^3 , sin embargo, cuando se llega a la densidad del diamante, no se tiene un 100% de carbonos sp^3 , dando lugar a un número de coordinación menor que 4 (3.69) y dando lugar a modos vibracionales con energías en el rango de 200 a 300 meV, debidos a los enlaces entre carbonos con hibridaciones diferentes a la sp^3 .

Las VDOS de la densidad de grafito y carbono se comparan con los resultados del artículo de revisión de Robertson [96], en donde se reportan los valores de las frecuencias vibracionales utilizando la técnica de absorción de luz infra-roja (IR) que se obtienen de varios reportes experimentales de a-C:H.

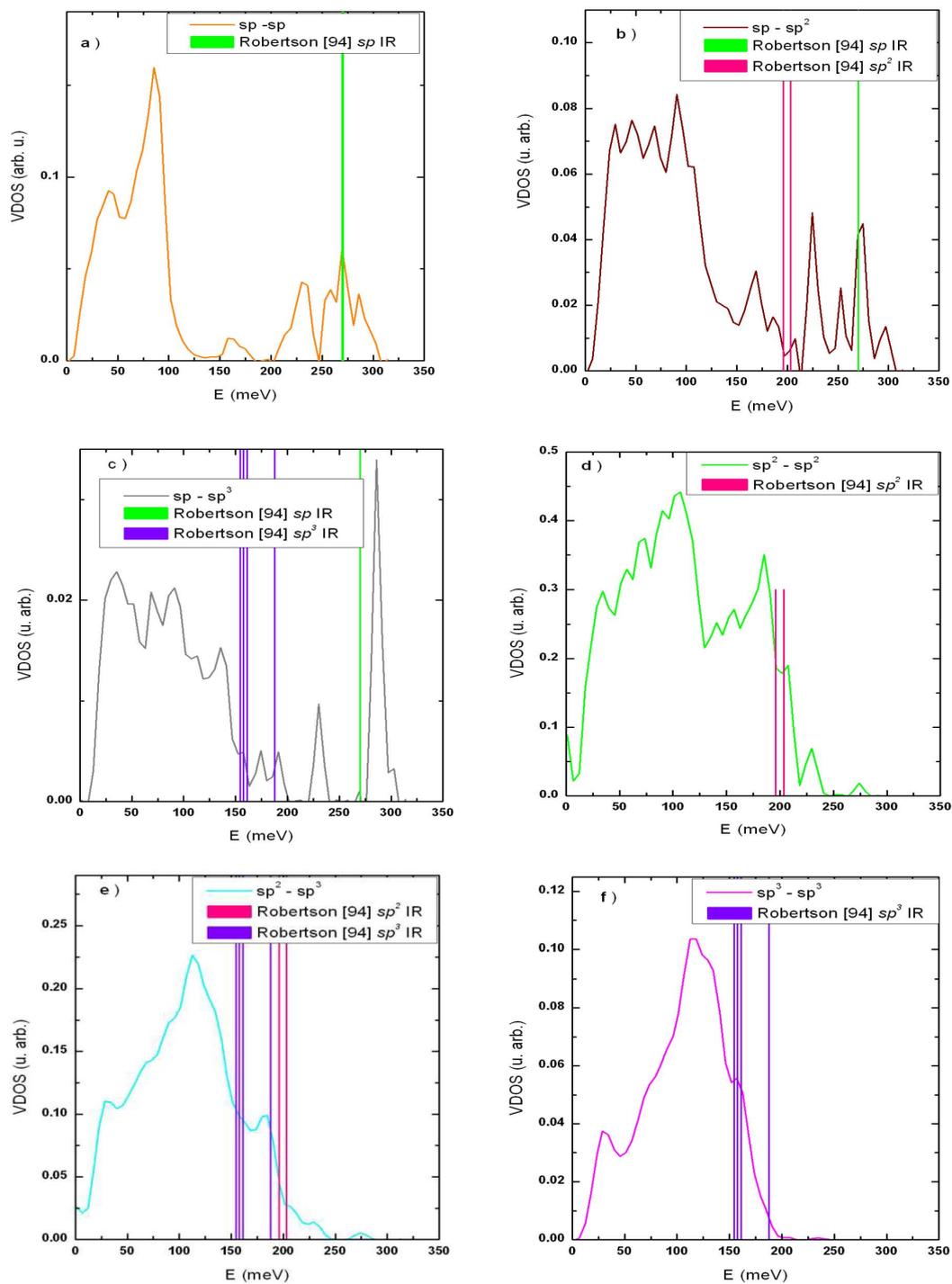


Figura 3.5: Comparación de las VDOS parciales de la muestra de 2.24 g/cm^3 con los datos reportados en artículo de revisión de Robertson [96]. Estas 6 gráficas corresponden a las VDOS parciales vistas previamente en la figura 3.5 a).

Se puede ver en la figura 3.5 a) que para la VDOS parcial del enlace entre carbonos sp , la frecuencia correspondiente a la energía 270 meV en [96] (en color verde), que corresponde a un modo de estiramiento (stretching mode) IR activo entre carbonos sp enlazados; en esta misma figura se tienen modos de la misma naturaleza en posiciones de ~ 232 , ~ 258 y ~ 286 meV, estos se observan en la estructura generada simulacionalmente. El modo 232 meV corresponde a estiramiento de anillos triangulares en la muestra, así como secciones de anillos en donde el enlace entre carbonos sp está presente. El modo 258 meV corresponde a modos de estiramiento de estructuras lineales (cadenas) de carbono; es aquí donde la mayor concentración de enlaces $sp-sp$ se encuentra. El modo con energía 270 meV, se debe a modos de estiramiento de enlaces tipo $sp-sp$ (carbonos a una distancia ~ 1.3 Å) entre anillos conectados. Por último, el modo con energía cercana a 286 meV corresponde a un modo transversal de una estructura lineal donde el enlace $sp-sp$ es predominante.

La figura 3.5 b) muestra las energías de los modos reportados en [96] para los enlaces entre carbonos sp^2 (en color rosa), siendo estos IR activos, que son: 195.92 y 203.36 meV. Alrededor de estos valores experimentales, dentro de las estructuras generadas, se localizan modos en los valores 186 y 208 meV correspondientes a la supercelda de densidad 2.24 g/cm³, y estos corresponden a modos de estiramiento dentro de anillos de 4, 5 y 7 miembros, donde el enlace $sp-sp^2$ está presente; para el modo 208 meV, se tiene también un comportamiento transversal en estructuras lineales, donde el enlace es $sp-sp^2$. En esta misma figura, la VDOS simulada tiene un modo en 225 meV que corresponde a modos transversales de cadenas y modos de estiramiento en anillos de 8 miembros. El modo con energía de 253 meV corresponde a un modo transversal, donde el enlace $sp-sp^2$ es presente (1.42 Å). El modo con 272 meV, corresponde a un modo de estiramiento de un anillo triangular, donde el enlace presente tiene una longitud de 1.33 Å. Por último, el modo con energía 297 meV corresponde a un modo transversal de una cadena que conecta con un anillo triangular, el enlace $sp-sp^2$ tiene una longitud de 1.43 Å.

La figura 3.5 c) contiene a los modos sp^3 IR activos reportados por Robertson [96] (en color violeta) los cuales tienen una energía de 154, 157, 161 y 187 meV, así como el modo correspondiente a carbonos sp (en color verde) en 270 meV. Los tres primeros modos para sp^3 son caracterizados en la VDOS simulada $sp-sp^3$ con la energía 157.8 meV que corresponden a modos transversales de enlaces de ~ 1.5 Å conectados a carbonos que tienen una hibridación sp^3 . El modo 191.3 meV, que es el más cercano al modo reportado en [96], corresponde a un modo de estiramiento para anillos de 7 miembros. Finalmente, en la energía 286 meV se encuentra el modo de estiramiento de un enlace de un carbono sp^3 a un anillo triangular, donde el tipo de enlace de los carbonos es $sp-sp^2$.

La figura 3.5 d) se tienen los resultados de [96] para los enlaces sp^2 (196 y 203 meV, en color rosa) y la VDOS parcial correspondiente a los enlaces entre átomos sp^2-sp^2 . La VDOS calculada, tiene un máximo relativo alrededor de 185 meV, que corresponde a un conjunto de modos longitudinales de estiramiento para anillos de 4, 5 y 7 miembros y modos transversales para enlaces que conectan con anillos triangulares. Alrededor de 207 meV, se tiene un pequeño “hombro” que corresponde exclusivamente a

modos transversales de enlaces de tamaño ~ 1.5 Å que son parte de anillos de 5 y 6 miembros. En el valor de 230 meV, se tiene un modo transversal donde actúan enlaces desde 1.42 a 1.55 Å. Finalmente, el modo con energía 275 meV corresponde a un enlace de un anillo cuadrado cuya longitud es 1.54 Å.

Se puede observar en la figura 3.5 e) los cuatro valores experimentales en la energía para enlaces entre átomos sp^3 [96] (154, 157, 161 y 187 meV) y las dos energías correspondientes a los enlaces sp^2 (196 y 203 meV). El modo más cercano en la VDOS calculada es 179.5 meV, el cual corresponde a modos de estiramiento de un enlace que conecta a un carbono tricoordenado, el tamaño de este enlace es 1.4 Å. De hecho este valor de la energía está entre los valores de las energías para los sp^3 y los sp^2 , según [96]. En nuestra VDOS, se encuentra un pequeño pico en la energía en el valor 230 meV, correspondiente a modos transversales en estructuras lineales, donde el enlace presente es sp^2-sp^3 .

La figura 3.5 f) corresponde a los carbonos sp^3 enlazados entre sí, donde los valores experimentales que aparecen son 154, 157, 161 y 187 meV. Podemos observar que para las tres primeras energías de [96] se tiene un pico de la VDOS centrado en 157 meV, este corresponde a un modo transversal para el cuál los enlaces sp^3-sp^3 tienen movimiento. Después de este modo de vibración, la VDOS calculada sufre un rápido decaimiento, de tal manera que para la energía de 200 meV, la VDOS sp^3-sp^3 se extingue.

Los resultados experimentales de Robertson [96] se comparan con la supercelda de 3.55 g/cm^3 , esto en la figura 3.6 a) se muestran los valores de los enlaces sp^2 (196 y 203 meV) de [96]. La VDOS calculada tiene un pico coincidente con la frecuencia 203 meV; este modo corresponde a modos de estiramiento en enlaces sp^3-sp^3 dentro de anillos pentagonales. Alrededor de la energía de 226 meV, se localiza un modo que pertenece a modos de estiramiento en anillos hexagonales tipo silla. Por último, en la energía 243 meV, se encuentra un modo que pertenece al estiramiento de enlaces sp^2-sp^2 dentro de anillos cuadrados, donde la distancia de dichos enlaces es ~ 1.34 Å.

La figura 3.6 b) contiene las frecuencias reportadas por [96] para los enlaces de los carbonos sp^2 y sp^3 . En la VDOS calculada se puede observar que los cuatro valores experimentales para los enlaces sp^3 están próximos al valor de 163 meV en la VDOS simulada, esta energía corresponde a modos vibracionales que son una mezcla de ópticos y acústicos, en donde los enlaces sp^2-sp^3 son los que presentan un estiramiento. Para el valor experimental de 187 meV, la VDOS calculada tiene un máximo relativo en la posición 188.5 meV; este modo corresponde al estiramiento de enlaces que están en el interior de anillos de 7 miembros, en donde la longitud de estos se encuentra alrededor de 1.32 Å. El segundo modo sp^2 que reporta Robertson (203 meV), coincide con nuestra VDOS en un pico cuyo modo vibracional corresponde a modos de estiramiento en anillos pentagonales (como ya se dijo).

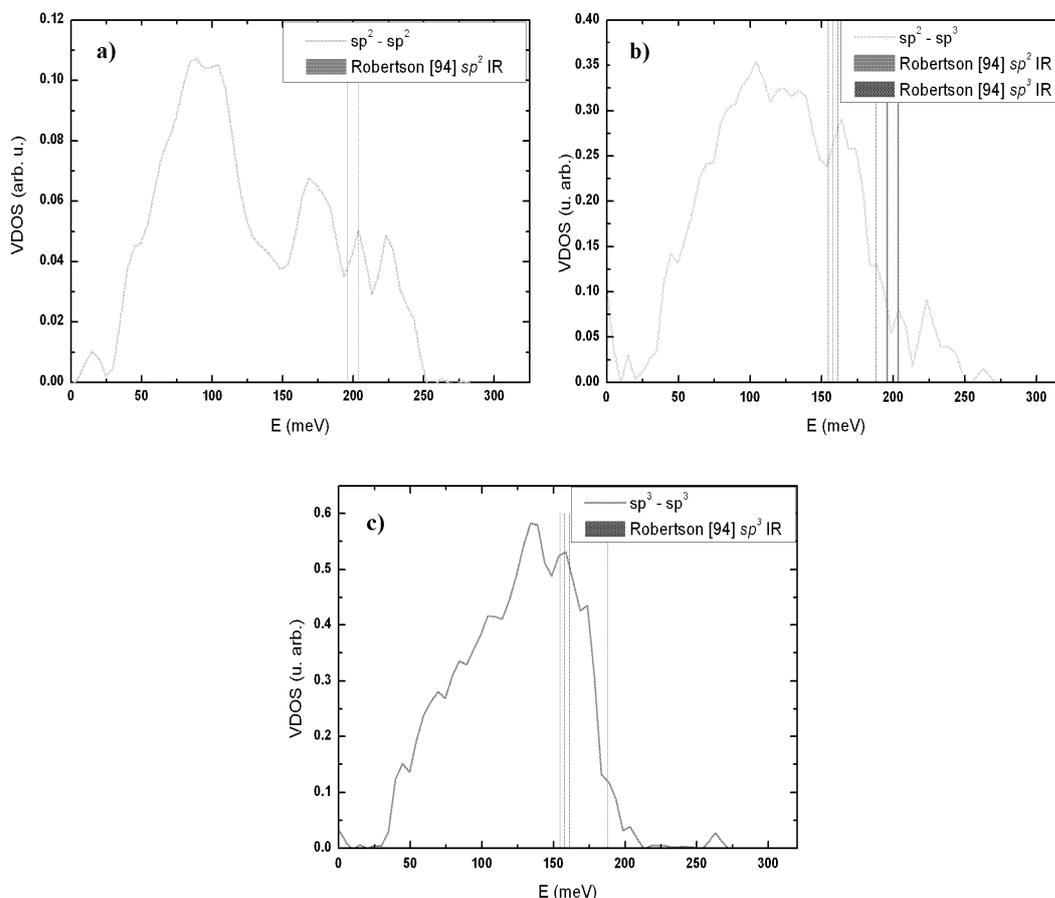


Figura 3.6: Comparación de las VDOS parciales de la muestra de 3.55 g/cm^3 con los datos reportados en artículo de revisión de Robertson [96]. Estas 3 gráficas corresponden a las vistas previamente en la figura 3.5 b).

Esta VDOS presenta un pico en 223 meV, que corresponde a modos de estiramiento en los enlaces de carbonos tricoordinados (sp^2), enlazados con carbonos tetraenlazados (sp^3). Finalmente, en la energía 263 meV, se encuentra un pico que corresponde a un modo de estiramiento de cadena lineal donde los carbonos involucrados tienen hibridaciones sp^2 y sp^3 .

Para la figura 3.6 c) se tienen los valores reportados en [96] para los enlaces en donde se involucran carbonos sp^3 (154, 157, 161 y 187 meV). Cabe mencionar que las primeras tres energías de [96] describen un pico en la VDOS calculada que se encuentra centrado en 159 meV, el cuál corresponde a una combinación de modos transversales y longitudinales donde los enlaces involucrados contienen carbonos sp^3 . Para el modo 189 meV, se tiene un pequeño pico que corresponde a modos de estiramiento de los enlaces del tipo sp^3-sp^3 .

Supercelda de 256 átomos.

Hasta este momento se han presentado los resultados para los cálculos realizados para muestras de 108 átomos. La idea es cotejar estos resultados con muestras de mayor tamaño, con el fin de observar si el tamaño de la muestra afecta notoriamente la naturaleza de dichos resultados. Se verá a continuación que un tamaño adecuado para poder hacer caracterizaciones de los elementos puros y aleaciones entre estos es de 256 átomos.

Para el carbono con densidad diamante (3.55 g/cm^3), los parámetros de simulación se muestran en la tabla 3.4. La estructura, RDF y VDOS se muestran en la figura 3.7. En 3.7 a) se muestra la supercelda amorfizada de 256 átomos de la densidad correspondiente al diamante. La figura 3.7 b) corresponde a la RDF, el primer pico está centrado en 1.48 \AA y tiene un número de coordinación de 3.84, la posición del segundo pico se encuentra en 2.44 \AA . La figura 3.7 c) muestra las contribuciones de los enlaces²⁵ entre carbonos con distintas hibridaciones, para la RDF parcial para el enlace sp^2-sp^2 se encuentra a una distancia promedio de 1.28 \AA , la distancia de enlace para los carbonos sp^2-sp^3 es 1.44 \AA . La distancia entre carbonos sp^3 es 1.52 \AA .

| Parámetros (256 átomos) | a-C (2.24 g/cm^3) | a-C (3.55 g/cm^3) |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Volumen | 2092.58 \AA^3 | 1452.11 \AA^3 |
| Temperatura de amorfización | 3800 K | 3800 K |
| Temperatura de recocido | 600 K | 600 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica | doble numérica |
| Electrones internos | todos los electrones | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo | monopolo |
| Malla de integración | extra fina | extra fina |
| Radio de corte espacial | 3.7 \AA | 3.7 \AA |
| Tiempo por paso de simulación | 3.0 fs | 3.0 fs |

Tabla 3.4: a) Parámetros físicos y electrónicos de simulación para las superceldas de 256 átomos de carbono para las densidades de 2.24 g/cm^3 y 3.55 g/cm^3 .

Los valores de la RDF de 256 y de 108 átomos son prácticamente los mismos, la diferencia recae en el hecho de que la RDF de 256 presenta fluctuaciones que tienden a 1 de forma más rápida que la estructura de 108 átomos, sin embargo el orden de corto alcance que se pueda analizar en la RDF, es muy semejante. La variación del número de concentración entre la muestra de 108 átomos y la de 256 es de 0.09, esto es, el número

²⁵ La tolerancia del enlace se define como $Tol = \frac{r_c}{(r_1 + r_2)}$, donde r_c corresponde al mínimo del primer pico de la RDF, r_1 y r_2 corresponden a los radios covalentes de la especie atómica 1 y la especie 2.

de coordinación de la muestra de 108 átomos es un 2.34 % menor que la que se calcula para la muestra de 256 átomos, por lo tanto se puede decir que ambas RDF son equivalentes.

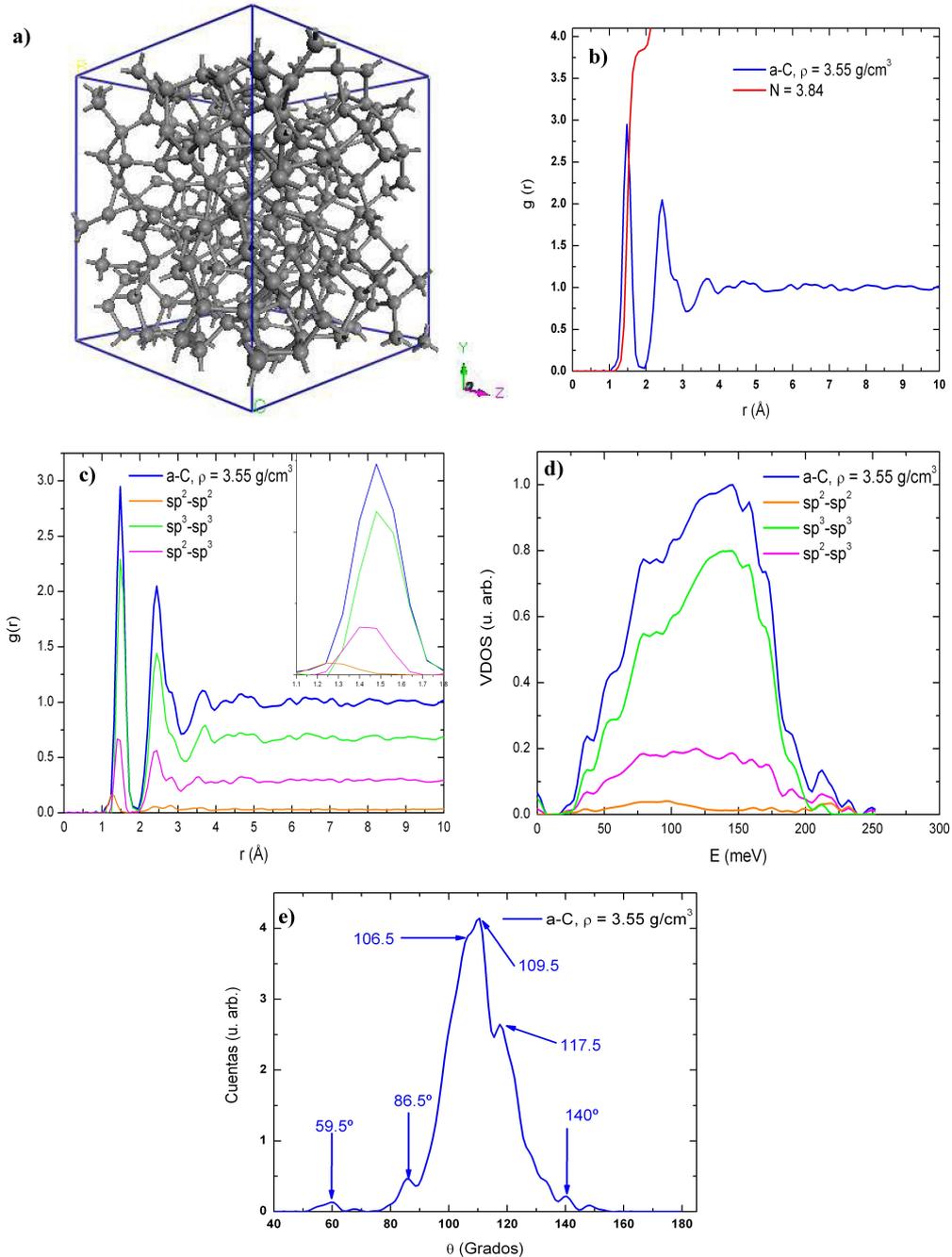


Figura 3.7: a) Estructura amorfa obtenida de la supercelda con densidad de 3.55 g/cm^3 . b) RDF total y parciales con respecto al tipo de hibridación presente en el material. c) RDF con número de concentración igual a 3.84. d) VDOS para la muestra de 256 átomos. e) Ángulos planos de la estructura de carbono correspondiente a la densidad del diamante, mostrando las posiciones angulares características del ambiente atómico local para carbono.

La figura 3.7 d) corresponde a la VDOS del carbono amorfo con densidad de 3.55 g/cm³ para la supercelda de 256 átomos. Es notorio que la mayor contribución a la VDOS total es por parte de la VDOS que representa a los carbonos sp^3 enlazados entre sí, que corresponden al 67.93% (contra 49.52 % en la de 108). En segundo término se tiene la VDOS parcial que corresponde a los carbonos sp^2 enlazados con sp^3 , donde el porcentaje de enlaces sp^2-sp^3 presentes en la muestra es 28.98 % (vs. 41.70 % en la de 108). Finalmente, la VDOS parcial para los carbonos sp^2 enlazados entre sí es la que menos contribuye a la VDOS total, el porcentaje de estos carbonos enlazados en la muestra es de 3.09 % (vs. 8.78 % para la de 108); el número de carbonos sp^2 aumenta para la supercelda de 256 átomos.

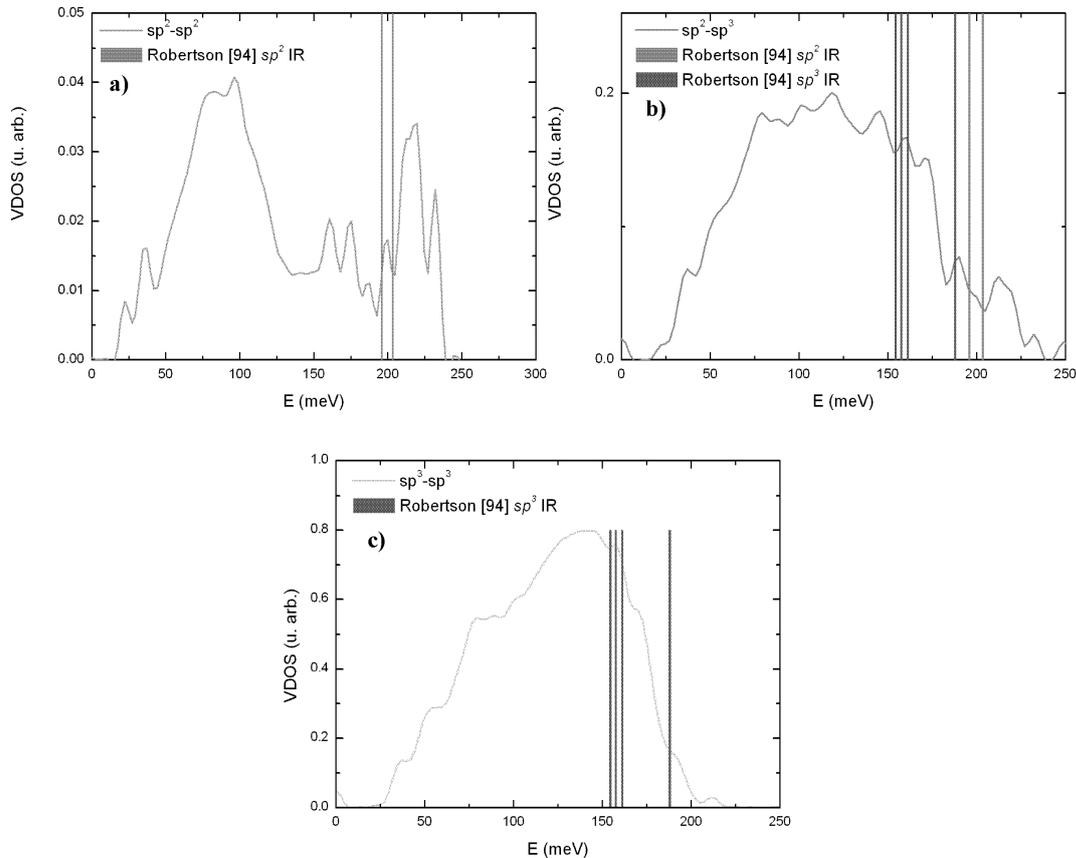


Fig. 3.8: Comparativo de las VDOS parciales del α -C, densidad de 3.55 g/cm³ y supercelda de 256 átomos. a) VDOS sp^2-sp^2 con los valores IR activos de [96] para enlaces sp^2 (rosa). b) VDOS sp^2-sp^3 comparado con los valores IR activos de [96] para enlaces sp^2 (rosa) y sp^3 (violeta). c) VDOS sp^3-sp^3 comparado con los valores IR activos de [96] para valores sp^3 (violeta).

La figura 3.7 e) corresponde a la distribución de ángulos planos de la muestra de 256 átomos. Se pueden ver las posiciones marcadas que corresponden a las estructuras ya comentadas para la supercelda de 108 átomos. En esta figura se nota que alrededor de 60 grados existen cuentas que corresponden a anillos triangulares que, si bien no cuenta con enlaces sp , esta estructura tiene enlaces sp^2-sp^2 y sp^2-sp^3 . Para la cuenta alrededor de 90°,

se tiene que las estructuras responsables son debidas a anillos cuadrados que en su interior contienen enlaces entre carbonos sp^2-sp^3 y sp^3-sp^3 . Las estructuras alrededor de 106° y 110° corresponden a anillos pentagonales y hexagonales; enlaces sp^3-sp^3 en su mayoría. Ángulos correspondientes a 120° corresponden a estructuras gráficas, en el sentido de enlaces sp^2-sp^2 mezclados con sp^2-sp^3 . Los ángulos alrededor de 140° corresponden a anillos de 8 miembros en donde el enlace predominante es sp^3-sp^3 .

Finalmente, se hace un comparativo de los resultados experimentales del artículo de revisión de Robertson [96] con las VDOS parciales del a-C, densidad de 3.55 g/cm^3 y supercelda de 256 átomos, de la figura 3.8 se puede decir lo siguiente. Para la VDOS sp^2-sp^2 , fig. 3.8 a), se tiene que los valores de [96] (195 y 203 meV) describen una región óptica que corresponde a modos vibracionales que son debidos a modos de estiramiento para este tipo de enlaces, presentes en los anillos triangulares, de igual manera que en el caso de 108 átomos. Así mismo, para la energía 190 meV, se tiene un modo de estiramiento para estructuras de anillos que no se alcanzan a cerrar, donde el mismo enlace está presente. Hay que notar que el número de estados (cuentas) es muy pequeño en comparación de la escala de la VDOS total (0.05 vs. 1).

En la fig. 3.8 b) se muestra la VDOS sp^2-sp^3 comparada con los valores de [96] para sp^2 (195 y 203 meV) y sp^3 (154, 157, 161 y 187 meV). De manera similar a la estructura de 108 átomos, los modos sp^3 describen a un pico en la VDOS calculada que describe una combinación de movimientos longitudinales en anillos hexagonales y pentagonales, así como movimientos transversales en prácticamente toda la supercelda. Los modos correspondientes a los sp^2 de [96] describen modos de estiramiento en anillos cuadrados, que es en donde se encuentran los enlaces sp^2-sp^3 .

Para la figura 3.8 c) se tiene la comparación de la VDOS sp^3-sp^3 con los valores para sp^3 de Robertson [96]. Aquí se observa que los tres primeros valores, 154, 157, 161 meV, representan en nuestra VDOS un pico que esencialmente corresponde a modos de estiramiento dentro de anillos hexagonales, este está ubicado en 158 meV en la VDOS simulada, el último valor de [94], 188 meV, representa un modo de estiramiento en enlaces que conectan anillos hexagonales y anillos de menor tamaño, esto es, cuadrados y pentagonales está alrededor de 192 meV en la VDOS simulada. Finalmente el pequeño pico ubicado en 214 meV se debe a modos de estiramiento de enlaces que conectan a un carbono en un anillo triangular y un carbono sp^3 .

Tomando en cuenta la información de las figuras 3.6 y 3.8 se puede ver en la tabla 3.5, donde se muestran los valores medidos para las frecuencias asociadas a los valores experimentales de Robertson [96]. De esta tabla, se puede observar que la comparación con la estructura de la supercelda de 256 átomos se ajusta de mejor manera con los resultados experimentales compilados en el artículo de revisión de [96]. Esto puede deberse a que las VDOS parciales de la estructura de 256 átomos tienen mayor número de modos vibracionales ya que cuenta con un número mayor de átomos. Sin embargo las superceldas recuperan los modos IR activos reportados en la referencia de revisión de Robertson [96].

| a-C VDOS $\rho = 3.55 \text{ g/cm}^3$ | sp^2-sp^2 (meV) | sp^2-sp^3 (meV) | sp^3-sp^3 (meV) |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| 108 átomos | 203 (195 [96]) | 163 (161 [96]) | 159 (157 [96]) |
| | 226 (203 [96]) | 189 (187 [96]) | 189 (187 [96]) |
| | 243 | 223 (203 [96]) | 195 |
| 256 átomos | 190 (195 [96]) | 162 (161 [96]) | 162 (157 [96]) |
| | 203 (203 [96]) | 185 (187 [96]) | 188 (187 [96]) |
| | 226 | 220 (203 [96]) | 192 |

Tabla 3.5: Comparación de frecuencias características en las VDOS simuladas y los valores Raman IR reportados en la referencia experimental de Robertson [96], entre paréntesis, para las superceldas de 108 y 256 átomos para la densidad de 3.55 g/cm^3 .

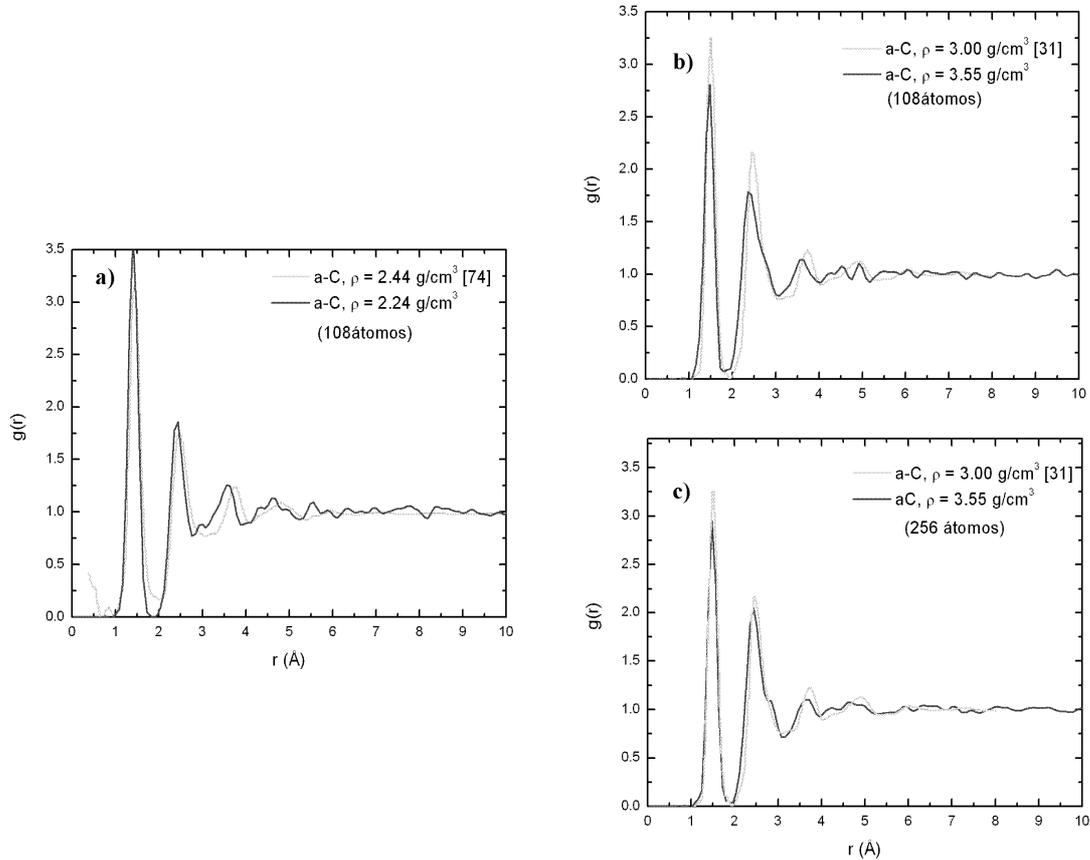


Figura 3.9: Comparación de la RDF calculadas con resultados experimentales. a) RDF de la supercelda de 108 átomos con densidad de 2.24 g/cm^3 comparada con la RDF de Lanin et al. b) y c) Coparación de la RDF del artículo de Gaskell et al con las RDF con densidad de 3.55 g/cm^3 para 108 y 256 átomos, respectivamente.

Finalmente, en la figura 3.9 se presenta la comparación de la RDF calculada en este trabajo para una supercelda de 108 átomos, con la RDF de Lanin et al. [77], para la densidad de 2.24 g/cm^3 debido a que la densidad en la muestra del trabajo de [77] es de

2.44 g/cm³; la RDF de [77] se calcula por medio de difracción de neutrones a una muestra de a-C generada por medio de espurreo. Las muestras generada con densidad de 3.55 g/cm³, 108 y 256 átomos, es comparada con el trabajo de Gaskell *et al.* [31], debido a que esta tiene una densidad de 3.0 g/cm³. En la figura 3.9 a) se puede ver que el primer máximo experimental se encuentra en 1.46 Å; el máximo en la RDF calculada se encuentra en 1.32 Å. Esta discrepancia se debe, primordialmente, a la diferencia de densidades.

La figura 3.9 b) y c) muestra la comparación entre la RDF de la supercelda con densidad de 3.55 g/cm³, con 108 y 256 átomos, respectivamente. Estas son comparadas con la RDF de Gilkes *et al.* [31], la cual tiene al primer pico centrado en 1.52 Å, mientras que el pico en la RDF de 108 átomos es 1.48 Å, que es el mismo valor para la supercelda de 256 átomos. Entre estas dos figuras, las RDF de las superceldas calculadas comparten la misma posición del primer pico; los números de coordinación, 3.75 para 108 átomos y 3.84 para 256 átomos, difieren en un 2.34 %.

Hasta aquí llega la información recabada para el carbono amorfo, este estudio se realizó con el objetivo de estudiar al carbono dentro de una matriz de silicio, para poder hacer un análisis de las propiedades estructurales de las aleaciones SiC y de las brechas ópticas para este sistema de aleaciones. En el capítulo concerniente a las aleaciones amorfas de carburo de silicio, se tocará el tema de las densidades de estados electrónicos.

3.1.2 Resultados para a-Si

En esta sección, se discutirá la topología atómica del silicio puro con densidad de 2.33 g/cm^3 . También se discutirán las propiedades vibracionales de esta estructura y se harán comparativos con resultados experimentales, de tal manera que validen los resultados obtenidos en este trabajo.

El proceso *undermelt-quench* para la estructura de silicio, de 108 y 256 átomos, constó de 100 pasos de calentamiento desde 300 K hasta 1680 K, que se localiza justo por debajo de la temperatura de fusión (1687 K) [89, 97]. Posteriormente, la muestra excitada es sometida a un proceso de enfriamiento en 122 pasos de simulación, donde el tiempo por paso es 10 fs; dando lugar a una tasa de enfriamiento de $7.63 \times 10^{15} \text{ K/s}$, que está dentro del rango reportado en [44]. El recocido del proceso *undermelt-quench* se realiza a una temperatura de 300 K durante un lapso de 324 pasos, o bien, 3.24 ps. El proceso, así como los parámetros de simulación para la supercelda de 108 átomos se muestran en la tabla 3.5 y los parámetros para la supercelda de 256 átomos se muestran en la tabla 3.6.

| Parámetros (108 átomos) | a-Si (2.33 g/cm^3) |
|-------------------------------|--------------------------------|
| Volumen | 2162.25 \AA^3 |
| Temperatura de amorfización | 1680 K |
| Temperatura de recocido | 300 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | MEDIA |
| Radio de corte espacial | 5.0 \AA |
| Tiempo por paso de simulación | 10.0 fs |

Tabla 3.5: Parámetros de simulación para la estructura amorfa de silicio con 108 átomos y una densidad de 2.33 g/cm^3 .

| Parámetros (256 átomos) | a-Si (2.33 g/cm^3) |
|-------------------------------|--------------------------------|
| Volumen | 5123.94 \AA^3 |
| Temperatura de amorfización | 1680 K |
| Temperatura de recocido | 300 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | XFINA |
| Radio de corte espacial | 5.0 \AA |
| Tiempo por paso de simulación | 10.0 fs |

Tabla 3.6: Parámetros de simulación para la estructura amorfa de silicio con 256 átomos y una densidad de 2.33 g/cm^3 .

Para la supercelda de 108 átomos, la combinación del cálculo con todos los electrones, el radio de corte de 5 Å, base doble numérica, malla de integración media, densidad electrónica monopolo y funcional de intercambio y correlación VWN se escoge debido a que los resultados previos obtenidos han sido satisfactorios [19, 28, 79]. El tiempo por paso de 10 fs, para las dos superceldas, es el que se ha escogido a través de los estudios documentados en [28, 78, 79].

Para la supercelda de 256 átomos, se escogen los parámetros utilizados para la muestra de 108 átomos, con excepción de la malla de integración que se escoge como ultrafina por motivos de la convergencia. Estos parámetros han sido comprobados en [73, 79]. Es sabido que el silicio tiende a tener hibridaciones estables del tipo sp^3 , sp^3d y sp^3d^2 [98]. En muy raras ocasiones se puede encontrar la silicio formando enlaces sp [99] y sp^2 [100] (2.06 Å y 2.14-2.19 Å, respectivamente). Para el enlace sp , se explica en [101] que para poder estabilizar al enlace triple, el silicio tuvo que ser enlazado a dos grupos funcionales trimetilfenil. Para el alquino ($C\equiv C$), es claro que la estructura para el triple enlace es plana (180°) mientras que para el enlace triple en el silicio, el ángulo encontrado en [98] es de 137.44° . En [100, 101] se explica que los enlaces dobles de silicio (hibridación sp^2) se pueden presentar a temperatura ambiente pero con atmósferas no reactivas como el argón, por ejemplo; al momento de tener una atmósfera rica en oxígeno, el enlace doble se pierde de tal forma que los silicios adquieren un oxígeno cada uno. El punto de fusión para este enlace es de 368 K, por lo que se considera inestable.

Se verán a continuación las estructuras generadas de a-Si para las superceldas de 108 y 256 átomos, ambas con una densidad de 2.33 g/cm^3 . La figura 3.10 a) muestra la estructura amorfizada para la supercelda de 108 átomos amorfizada mediante el proceso *undermelt-quick* con los parámetros descritos en la tabla 3.5 para 108 átomos y 3.6 para 256 átomos. De esta figura se desprende la RDF que se muestra en 3.10 b), donde la posición del primer pico se encuentra alrededor de 2.36 Å, la cuál es muy cercano al valor de la distancia interatómica de silicio en el cristal (2.35 Å) además, el número de coordinación es, prácticamente, 4. Cabe mencionar que la estructura amorfa generada tiene, en promedio, todos los enlaces saturados de los silicios con hibridación sp^3 . Es claro en la RDF, que no existen posiciones en 2.06 Å ni en el intervalo de 1.19 Å a 2.14 Å, por lo que se puede inferir que no tenemos hibridaciones de silicio diferentes a sp^3 , por lo tanto, se tomará como cierto que la hibridación presente en esta muestra es sp^3 . Esto también se puede notar en la forma delgada del primer pico; el rango de este va de 2.2 Å a 2.68 Å. La posición del segundo pico de esta RDF es 3.76 Å que es muy cercano a la posición del cristal, que es de 3.81 Å.

La figura 3.10 c) corresponde a la distribución de ángulos planos, en donde podemos encontrar cuentas alrededor de 80° y 95° , que corresponden a anillos de cuatro miembros, donde no se tiene una geometría regular en estos, es decir, los anillos cuadrados presentes no son regulares; las variaciones en la distancia de las aristas de estos anillos varía desde 2.33 hasta 2.54 Å. Uno de esos anillos se puede observar en la figura 3.10 d).

La estructura de ángulos planos comprendida entre 95 y 110° corresponde a los ángulos interiores de anillos pentagonales y hexagonales; el rango comprendido entre 95 y 105° principalmente corresponden a anillos pentagonales –no planos– y el rango 106° a 110° corresponde a anillos hexagonales. La cuenta alrededor de 115° corresponde a anillos pentagonales planos, como se puede observar en la figura 3.10 e), así mismo la cuenta alrededor de 130° corresponde a anillos “grandes”, presumiblemente, de 7 miembros, del cual se puede observar una sección en la figura 3.10 e).

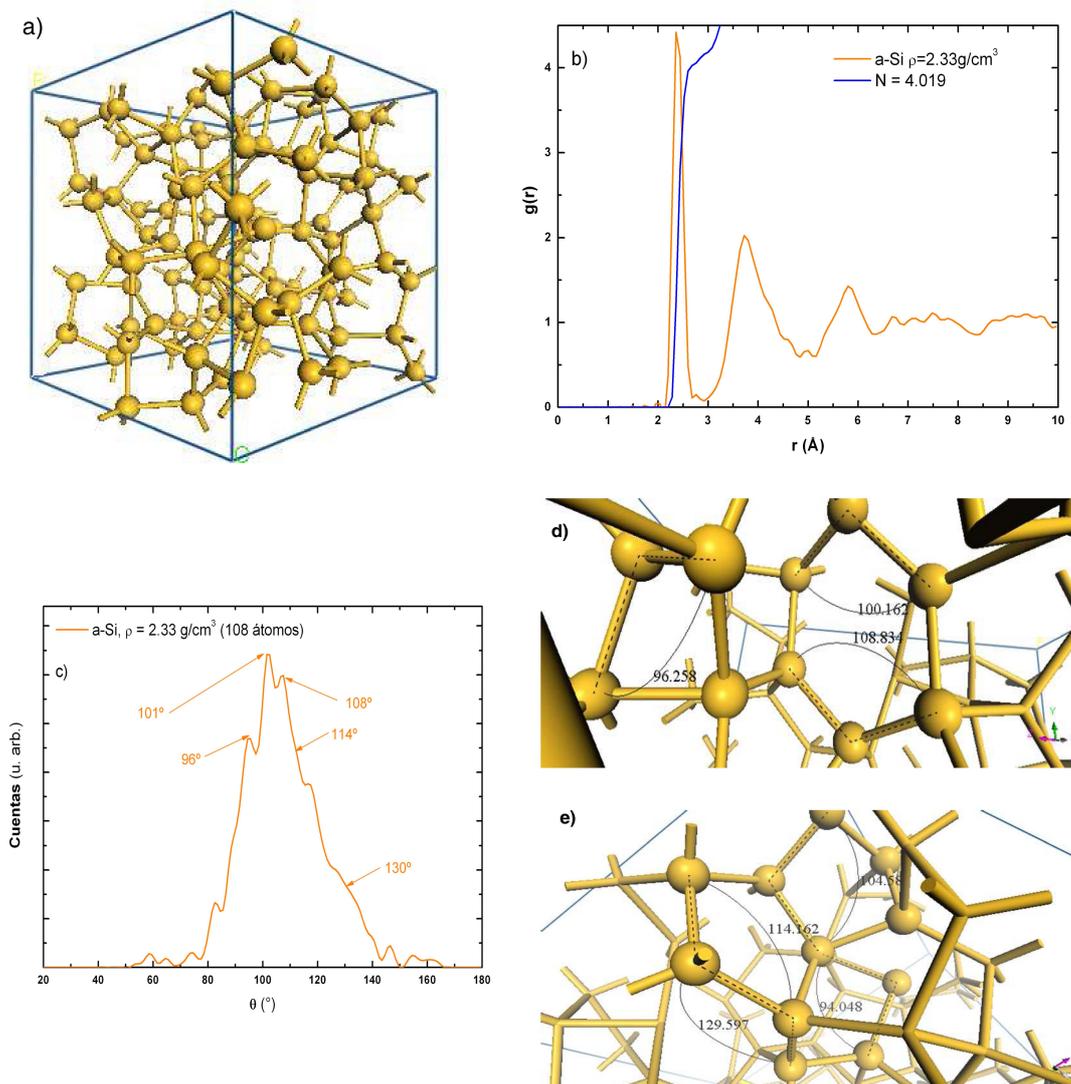


Figura 3.10: Estructura amorfa del silicio con densidad de 2.33 g/cm^3 para la supercelda de 108 átomos. a) Supercelda amorfizada de silicio con el número de átomos y densidad antes descritos. b) RDF con número de coordinación de 4.0. c) Distribución de ángulos planos donde se muestran estructuras características de anillos de 4, 5 y 6 miembros, los cuales se observan en las figuras d) y e).

En la figura 3.11 se muestra la RDF en términos de los silicios tri, tetra y penta coordinados, así como la VDOS total y parciales, para la estructura de 108 átomos. En la figura 3.11 a) se puede ver la RDF para la muestra de 108 átomos, donde ahora dicha función está en términos de la superposición de las RDF parciales para los silicios tricoordinados, tetracoordinados y pentacoordinados. Se puede observar también la VDOS en la figura 3.11 b).

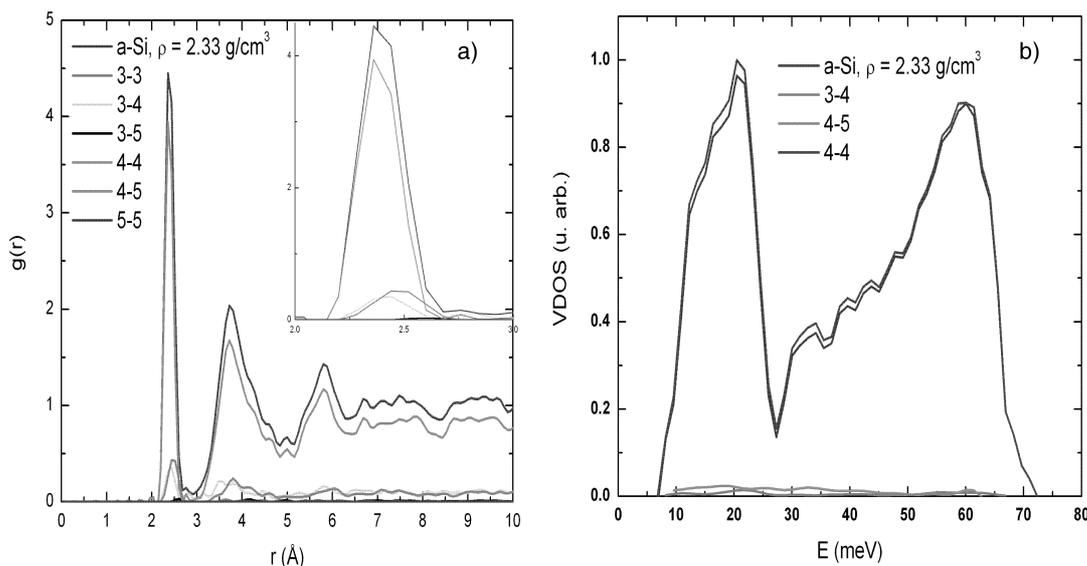


Figura 3.11: a) RDF del silicio amorfo para 108 átomos, pesada en términos de los silicios tri (3), tetra (4) y penta (5) coordinados. b) VDOS para a-Si de 108 átomos, pesada en términos de los enlaces entre silicios tricoordinados, tetracoordinados y pentacoordinados.

La RDF parcial que contribuye en mayor medida a la RDF total es la correspondiente a los silicios tetra-coordinados, que representan el 89.81 % de los silicios de la muestra. En el *inset* de la figura 3.11 a), es claro que el primer pico está constituido por las contribuciones de los silicios tetra-coordinados (4) enlazados entre sí, los tri-coordinados (3) enlazados a los tetra-coordinados (4) y los tetra-coordinados (4) enlazados con los penta-enlazados (5). De aquí se puede inferir que no existen silicios tri-coordinados como primeros vecinos, tampoco penta-coordinados enlazados entre sí. En la figura 3.11 b) se muestra la VDOS total construida en términos de las VDOS parciales para silicios 3-4, 4-4 y 4-5; los silicios tri-coordinados no están enlazados entre sí, como muestra la RDF de 3.11 a). Queda claro que la mayor contribución para la VDOS total está dada en términos del enlace Si4-Si4. Se puede observar que no existen cuentas por debajo de la energía de 8meV, además de no haber átomos bi-enlazados, el porcentaje de átomos tri-enlazados entre sí es 0.31 % indicando que la sub-coordinación de los silicios tiene poca contribución.

En la figura 3.12 se muestra la comparación entre la VDOS calculada para la muestra de 108 átomos y la VDOS experimental, calculada mediante la técnica de

dispersión inelástica de neutrones, utilizando un “espectrómetro de tiempo de vuelo” (*time of flight* por sus siglas en inglés) con un haz incidente de neutrones con una energía de 3.6 meV para medir la ganancia en energía cinética de los neutrones. El tiempo de análisis de la muestra fue de 6 horas. Este estudio, realizado por Kamitakahara, *et al.* [42], explica que las regiones de 20, 40, 50 y 60 meV se pueden relacionar con los picos TA (transversal acústico), LA (longitudinal acústico), LO (longitudinal óptico) y TO (transversal óptico), si es comparado con la VDOS del sistema cristalino. En la VDOS calculada en este trabajo se nota que en la región entre 0 y 6 meV, no existen modos vibracionales, esto es debido a que la concentración de enlaces entre átomos trienlazados es despreciable (del orden de 0.31 %) sólo se puede observar como un hombro en la posición de 15 meV.

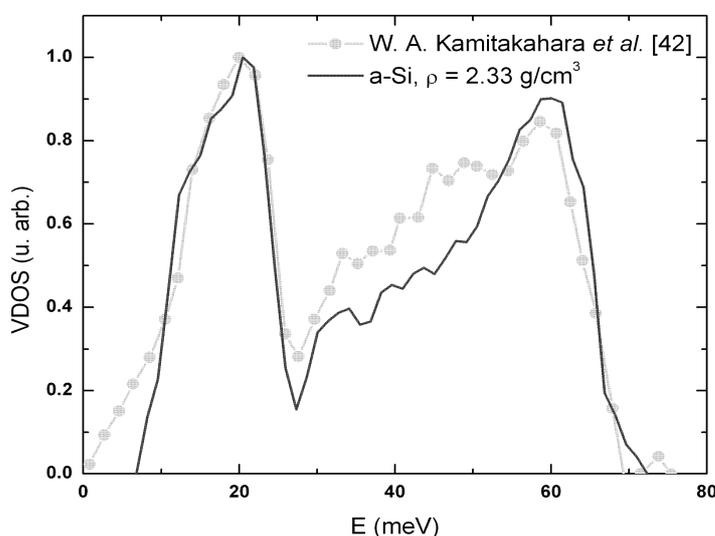


Figura 3.12: Comparación entre la VDOS calculada en este trabajo para la muestra de 108 átomos de Si con una densidad de 2.33 g/cm³ en color azul. En color verde se muestra la VDOS calculada en [42] mediante la técnica de dispersión de neutrones. Ambas curvas fueron normalizadas a 1.

El modo centrado en 20 meV (TA) coincide con el experimento de Kamitakahara, *et al.*; la mayoría de los silicios son excitados con la energía correspondiente al modo TA. De hecho, el pico centrado en 20 meV de nuestro cálculo, se ajusta al pico en el resultado experimental. La VDOS experimental alrededor de 40 meV, según los autores, presenta una reducción del modo LA de 40 meV en el cristal a 35 meV en el amorfo; nosotros también encontramos dicha reducción. La región alrededor de 50 meV, que representa el LO, aparece en las dos VDOS, en la nuestra con una menor intensidad. Los autores comentan que la región TO, es mucho más pequeña en amplitud que la región original en el cristal, la VDOS calculada por nosotros también exhibe ese comportamiento. Algo que hay que aclarar aquí es que en el amorfo yo no puedo hablar de picos TA, LA, LO y TO como tales debido a que no tengo una dirección de simetría en el material; no puedo conocer las curvas de dispersión de fonones ni para el a-Si ni para ningún otro amorfo. La relación de estos picos con las regiones mostradas

en las VDOS, simplemente es para ubicar las energías a las cuales el sólido presenta un cierto tipo de modo de vibración.

En la figura 3.13 a), se muestra la estructura generada a partir de la supercelda de 256 átomos de Si con una densidad de 2.33 g/cm^3 , utilizando los parámetros de simulación de la tabla 3.6. En la figura 3.13 b) se muestra la RDF para esta muestra con un número de coordinación de 3.99, lo cual nos indica que, en promedio, los silicios de esta muestra cuentan con un enlace tetraedral. La posición del primer pico en esta RDF es de 2.4 \AA , mientras que el segundo pico se encuentra centrado en 3.7 \AA .

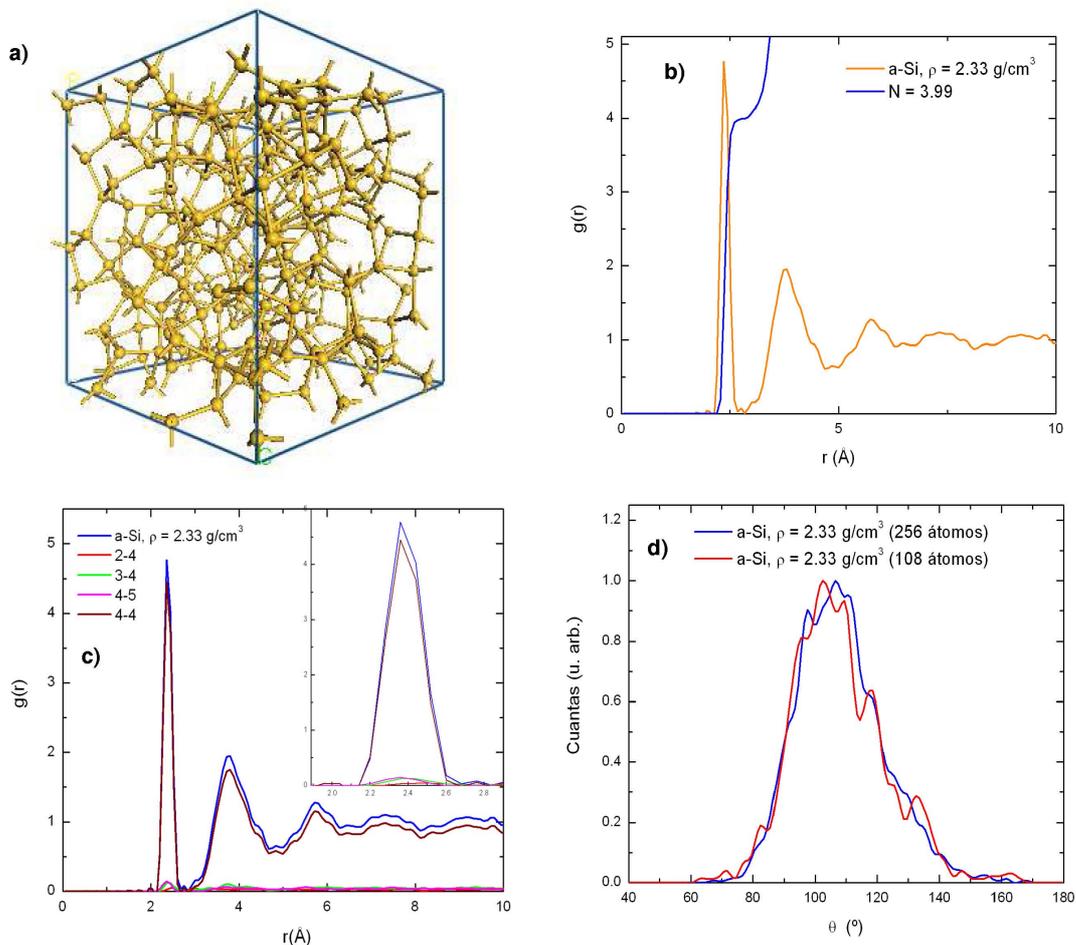


Figura 3.13: Estructura amorfa de silicio con una densidad de 3.33 g/cm^3 para una supercelda de 256 átomos. a) Estructura amorfa, b) RDF con número de coordinación de 3.99; prácticamente enlace tetraedral. c) RDF pesada en términos de silicios bi, tri, tetra y penta-enlazados. d) Distribución de ángulos planos, comparada con los ángulos planos de la muestra de 108 átomos.

En la figura 3.13 c) se muestra la RDF pesada en términos de RDF's correspondientes a enlaces bi, tri, tetra y penta enlazados; el porcentaje de estos silicios enlazados es 1.56 %, 2.34 %, 94.14 % y 1.96 %, respectivamente. En el detalle del primer

pico de esta figura se tiene que las contribuciones de las RDF correspondientes a 4-4 es de 88.62 %; la contribución de la 2-4 es 2.94 %; para la 3-4 es de 4.41 % y finalmente, para la RDF correspondiente a 4-5 la contribución es del 3.68 %. Las contribuciones de las RDF para la primera esfera de coordinación que no se muestran en esta gráfica son: para la 2-3, 0.07% y para la 3-5, 0.09 %. Lo que se demuestra con estos resultados es que el enlace entre silicios tetra-coordinados es el predominante. La posición de la primera esfera de coordinación es 2.36 Å.

En la figura 3.13 d) se muestra la comparación de la distribución de ángulos planos para las superceldas de 108 y 256 átomos. La estructura alrededor de 96°, correspondiente a anillos cuadrados para la supercelda de 108 átomos, se encuentra también en la de 256, sólo que con mayor peso, esto es, se tiene un mayor número de estas estructuras. La región entre 100 y 110° corresponde, al igual que la supercelda de 108 átomos, a anillos hexagonales distorsionados [43] que son un reflejo de los anillos hexagonales característicos de la estructura tipo diamante. Debido al mayor número de átomos, las fluctuaciones en la estructura de ángulos planos, así como en las RDF, presentan un decremento; esto es claro a lo largo de la distribución de ángulos planos de la supercelda de 256 átomos. La región entre 120 y 130° corresponde a ángulos internos de anillos de 7 y 8 miembros.

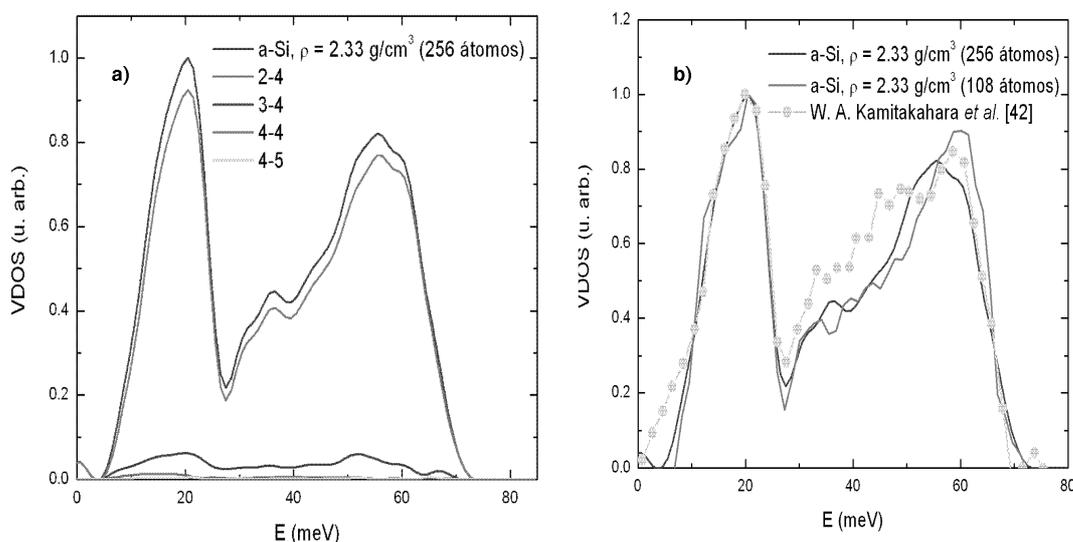


Figura 3.14: VDOS de la estructura a-Si de 2.33 g/cm³ para una supercelda de 256 átomos. a) VDOS pesada en términos de los silicios bi, tri, tetra y penta-coordinados, la mayor contribución la hace la parcial calculada para los Si tri y tetra-coordinados enlazados entre sí. b) En color azul se observa la VDOS para la supercelda de 256 átomos, en rojo para 108 átomos y en verde, el resultado experimental de Kamitakahara et al. [42].

En la figura 3.14 a) se observan las contribuciones a la VDOS de los silicios bi y tri-coordinados mutuamente enlazados (2-3), de los 3-4, 4-4 y 4-5; de conformidad con la información aportada por la RDF mostrada en la figura 3.13 c). Es claro de esta figura

que la mayor contribución la hacen los Si tetra-coordinados que se encuentran enlazados entre sí. La VDOS total se encuentra descrita casi en su totalidad por las parciales 4-4 y 3-4. Sin embargo, para la región de 0 a 20 meV (todavía en la región acústica) se tiene una pequeña contribución a la VDOS correspondiente a la parcial 2-4; esta misma vuelve a presentarse en el intervalo entre 30 y 50 meV. La parcial 3-4 tiene contribuciones prácticamente en todo el espectro de la VDOS total, sin embargo, alrededor de 68 meV presenta un pequeño pico que se refleja como un sutil hombro en la VDOS total. Finalmente, la VDOS parcial 4-5, presenta un pico desde 0 hasta 25 meV y vuelve a tener una contribución hasta 65 meV. Esto significa que los silicios tetra-coordinados enlazados con los penta-coordinados generan un modo de estiramiento que es perceptible en la región centrada en 70 meV.

La figura 3.14 b) muestra en color azul la VDOS total para la supercelda de 256 átomos, en rojo se muestra la VDOS para la supercelda de 108 átomos y finalmente se muestra el resultado experimental, en verde, de Kamitakahara *et al.* [42]. El pico prominente de la región acústica, que está centrado alrededor de 20 meV, es descrito por la VDOS de la supercelda de 256 átomos en el rango de energías comprendido entre 10.5 y 26 meV. Cabe mencionar también que se observa un cercano seguimiento de la curva experimental de nuestra VDOS de 256 átomos en el intervalo comprendido entre 62.5 a 72 meV, que corresponde a la región óptica del espectro.

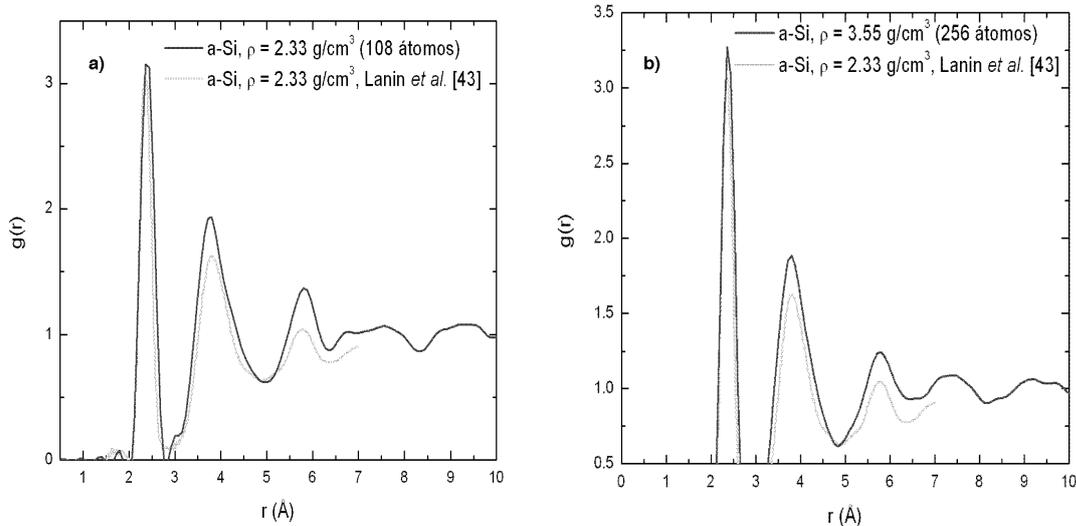


Figura 3.15: RDF simuladas vs. RDF experimental. a) comparación de la RDF experimental con la RDF de la supercelda de 108 átomos, b) comparación de la RDF experimental con la de la supercelda de 256 átomos. En ambos casos se tiene concordancia con los tres picos principales de la RDF experimental.

Finalmente se hace un comparativo entre las RDF simuladas de 108 y 256 átomos con la RDF experimental de Lanin *et al.* [43]. En la figura 3.15 se muestra la comparación de la RDF de la muestra de 108 y 256 átomos con la RDF experimental recocida, calculada en [43], y esta tiene una densidad de 2.325 g/cm^3 . La figura 3.15 a) es el comparativo entre la RDF de la supercelda de 108 átomos y la RDF calculada en [43];

la figura 3.15 b) es el comparativo de la RDF experimental y la de la supercelda de 256 átomos. La primera esfera de coordinación para la curva experimental se encuentra en 2.3 Å, mientras que para nuestra RDF dicha posición se encuentra alrededor de 3.4 Å en ambas superceldas. Los tres primeros picos principales de la RDF experimental, se describen por ambas RDF. El número de coordinación para la RDF experimental es 3.9, mientras que para la curva de 108 átomos dicho valor es 4.02 y para la de 256 átomos es 3.99; *i.e.* 3.08 % y 2.31 % más grandes, respectivamente.

Hasta aquí termino con el estudio del silicio puro, a continuación se presentan los resultados correspondientes al germanio amorfo puro.

3.1.3 Resultados para a-Ge

En esta sección se presentan los resultados para la estructura amorfa del germanio puro utilizando una supercelda de 108 átomos y una de 256 átomos. La densidad de las muestras para la amorfización es de 5.33 g/cm^3 [97] en ambos casos. Se presentan también las distribuciones de ángulos planos para ambas superceldas y las VDOS totales y parciales en términos de los números de enlace que los germanios realizan entre sí. Este estudio tiene como fin validar las estructuras amorfas obtenidas mediante el proceso *undermelt-quick*, que se explica al principio de este capítulo. Este proceso consta en calentar de manera lineal las muestras desde 300 hasta una temperatura de 1201 K [102] que es una temperatura que se encuentra justo por debajo de la temperatura de fusión (1211 K); para dar pie enseguida al templado que consta en enfriar la muestra a lo largo de 133 pasos de simulación de manera lineal ($\sim 2 \text{ ps}$), dando lugar a un tasa de enfriamiento de $6 \times 10^{14} \text{ K/s}$. El recocido consta de seis ciclos de 30 pasos de dinámica molecular a temperatura constante (NVT) y 33 pasos de enfriamiento hasta cero con la misma tasa del templado, dando lugar a un recocido que tiene una duración de 390 pasos de simulación (5.85 ps).

Los parámetros utilizados en las simulaciones para las superceldas de 108 y 256 átomos, se muestran en las tablas 3.7 y 3.8, respectivamente.

| Parámetros (108 átomos) | a-Ge (5.33 g/cm^3) |
|-------------------------------|--------------------------------|
| Volumen | 2444.44 \AA^3 |
| Temperatura de amorfización | 1201 K |
| Temperatura de recocido | 300 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | MEDIA |
| Radio de corte espacial | 5.0 \AA |
| Pseudopotencial | DSPP |
| Tiempo por paso de simulación | 12.0 fs |

Tabla 3.7: Parámetros de simulación para la estructura amorfa de germanio con 108 átomos y una densidad de 5.33 g/cm^3 .

En estas tablas se puede observar que, en ambos casos, se utiliza un pseudo-potencial denominado DSPP [86, 103], que [86] es “un pseudo-potencial basado en el ajuste relativista de a los niveles electrónicos más internos en los átomos y conservan la norma”, el formalismo teórico de este potencial se encuentra en [103]. Esto se realiza con el fin de agilizar el cálculo de energía para la funcional de Harris (capítulo 2, ec. 2.27) garantizado que el resultado sea del orden del resultado del cálculo con todos los electrones. Este pseudo-potencial reemplaza a los electrones más internos y sólo deja el cálculo para 4 electrones de valencia interactuantes. Al final de la amorfización de la

celda se hace una optimización de la geometría para minimizar la energía de la celda, cabe mencionar que todas las minimizaciones se realizan utilizando el algoritmo BFGS [104], en el apéndice D se da una descripción de este.

| Parámetros (256 átomos) | a-Ge (5.33 g/cm ³) |
|-------------------------------|--------------------------------|
| Volumen | 5794.26 Å ³ |
| Temperatura de amorfización | 1201 K |
| Temperatura de recocido | 300 K |
| Base de orbitales atómicos | dobles numérica |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | XFINA |
| Radio de corte espacial | 5.0 Å |
| Pseudopotencial | DSPP |
| Tiempo por paso de simulación | 12.0 fs |

Tabla 3.8: Parámetros de simulación para la estructura amorfa de germanio con 256 átomos y una densidad de 5.33 g/cm³.

La estructura amorfa del germanio obtenida mediante la aplicación del proceso *undermelt-quench* a la supercelda de 108 átomos, se muestra en la figura 3.16 a), de esta se desprende la RDF total con número de coordinación de 4.08, mostrada en la figura b). De aquí se puede observar que la primera esfera de coordinación se encuentra centrada en 2.52 Å, el segundo pico se encuentra centrado en 3.96 Å. Es claro que la RDF total no presenta un mínimo hasta cero, esto es debido a las contribuciones de los germanios penta-enlazados.

La fig. 3.16 c), d) y e) muestran a la RDF en términos de las RDF parciales debidas a las distintas coordinaciones atómicas en los germanios del material. Las RDF parciales se distribuyen en tres figuras debido a que aglutinarlas en una sola figura causa confusión. Para la figura 3.17 c), la única contribución al primer pico es debida al pico bimodal de la RDF parcial 3-5 (1.46 %), germanios tri-coordenados enlazados a germanios penta-coordenados, las posiciones observadas son 2.6 y 2.84 Å, lo que contribuye a no tener un mínimo después de 2.6 Å. Las demás RDF parciales, no tienen contribuciones para distancias menores a 3 Å.

En la figura 3.16 d) se observa la contribución de las RDF parciales 4-4 (68.06%), 4-5 (24.49 %) y 4-6 (2.88 %) a la RDF total; las dos primeras contribuyen de manera notoria al total. El pico de la RDF 4-4 se encuentra centrado en 2.48 Å, el pico de la RDF 4-5 se encuentra en 2.52 Å y finalmente el pico de la RDF 4-6 se encuentra en 2.68 Å. Aquí las RDF parciales para los germanios penta-enlazados y hexa-enlazados, al superponerse, generan una estructura diferente de cero en la RDF total después de 2.6 Å.

En la figura 3.16 e) se muestran las contribuciones de las RDF parciales 5-5 (2.48%) 5-6 (0.59 %) y 6-6 (0.03 %), donde las posiciones de los picos son: 2.6 Å, 2.68 Å y 2.84 Å, respectivamente. La RDF parcial que más peso tiene en esta serie es la de los germanios penta-coordinados mutuamente enlazados. De estos resultados se puede concluir que la presencia de silicios penta-coordinados es la responsable de que el mínimo en la RDF total esté ausente.

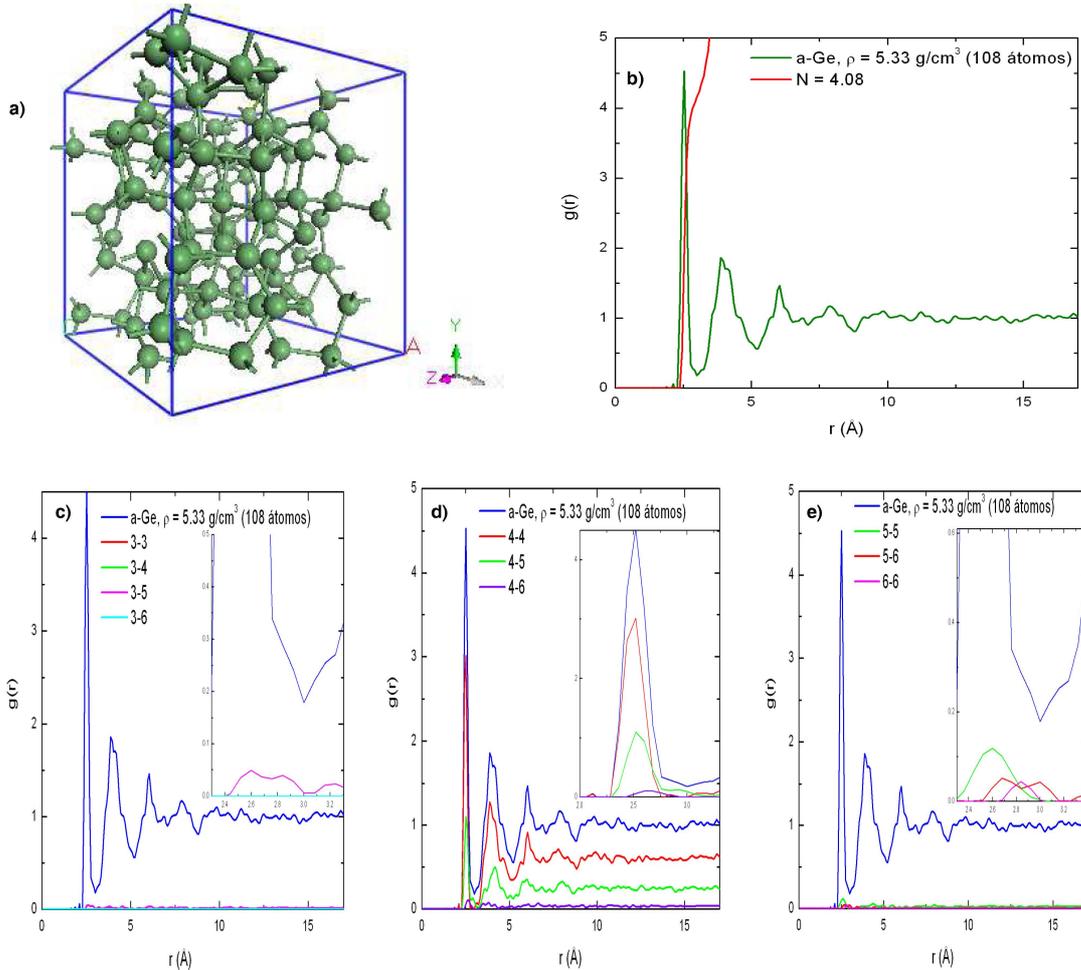


Figura 3.16: Estructura amorfa generada mediante una supercelda de 108 átomos cuya densidad es de 5.33 g/cm^3 . a) Muestra la estructura amorfa, b) es la RDF de esta muestra, de donde se calcula un número de coordinación de 4.08. c) RDF total donde se muestra que la única RDF parcial que contribuye al primer pico es la 3-5. d) RDF total que muestra las contribuciones de las RDF parciales 4-4, 4-5 y 4-6. e) RDF total mostrando que la contribución al primer pico la da la RDF parcial 5-6.

La distribución de ángulos planos se muestra en la figura 3.17 a), mientras que la VDOS total en términos de las VDOS parciales para el tipo de enlace se muestra en la figura 3.17 b). Para la distribución de ángulos planos, fig. 3.17 a), se muestran ángulos alrededor de 90° que corresponden a anillos cuadrados (al igual que en el caso del silicio). En la parte superior de esta distribución se aprecia un comportamiento bi-modal

correspondiente a 100° y 110° ; la estructura correspondiente a 100° se debe a anillos de cuatro miembros dispuestos en forma de paralelogramo, mientras que para 110° se tienen anillos de 6 miembros distorsionados, similares a los anillos tipo bote de la estructura cristalina. El rango de medidas de 120° a 140° corresponde a anillos de 7 y 8 miembros, de manera similar a lo que se observó en silicio.

Para la VDOS total, fig. 3.17 b), se tiene que la mayor contribución la da la VDOS parcial para los germanios tetra-coordinados que se encuentran enlazados entre sí. Las contribuciones de las VDOS que contienen Ge penta-enlazados es mayor para la región acústica (0-16 meV) que representan modos de vibración transversales. Cabe mencionar que para la VDOS 3-3, la mayor contribución de esta a la distribución total la hace en la región comprendida entre 0 y 15 meV, esto es, la sub-coordinación contribuye a modos de baja energía. Sin embargo esta VDOS parcial, tiene poco peso con respecto a las demás, debido a que sólo el 4.63 % de la muestra son Ge tri-coordinados. Las VDOS parciales que contienen germanios penta-enlazados contribuyen en la región comprendida entre 25 y 35 meV con modos de estiramiento de enlaces entre tetra y penta-coordinados, principalmente.

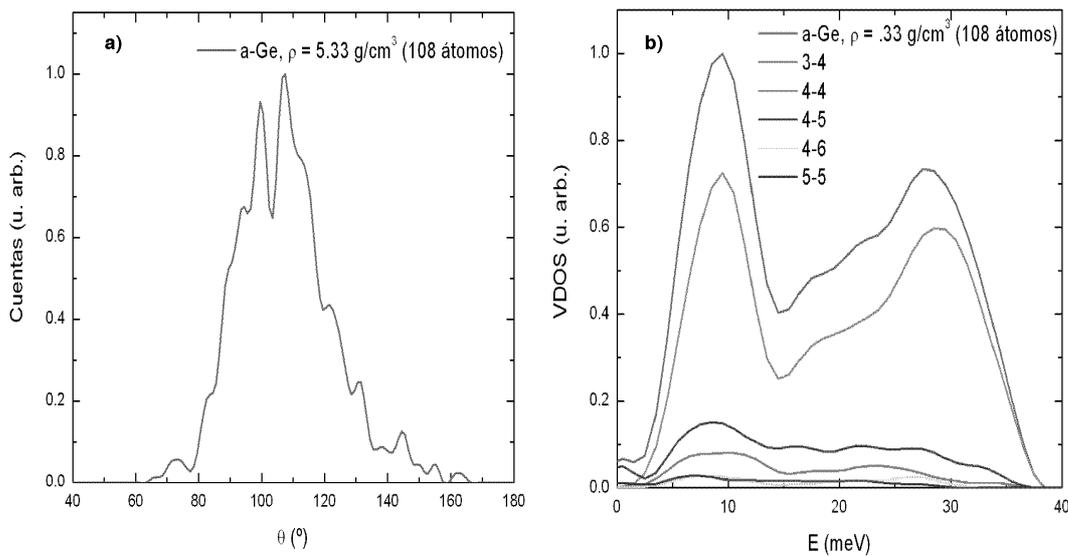


Figura 3.17: Distribución de ángulos planos y VDOS para a-Ge a partir de una celda de 108 átomos. a) Ángulos planos, mostrando estructuras bien definidas en 100° y 110° . VDOS total en color verde construida a partir de la superposición de las VDOS parciales 3-4, 4-4, 4-5, 4-6 y 5-5.

Los resultados de la estructura amorfa de germanio obtenida de la supercelda de 256 átomos, se muestra en la figura 3.18. En la figura 3.18 a) se muestra la estructura amorfa generada a partir de la supercelda de 256 átomos con una densidad de 5.33 g/cm^3 . En el inciso b) de esta figura se observa la RDF total donde la primera esfera de coordinación está centrada en 2.47 \AA y tiene un número de coordinación de 3.96, el segundo pico de esta RDF se encuentra localizado en 3.92 \AA . La mayor contribución a

esta RDF la realiza la RDF parcial 4-4, que significa la distribución espacial de los germanios tetra-coordinados.

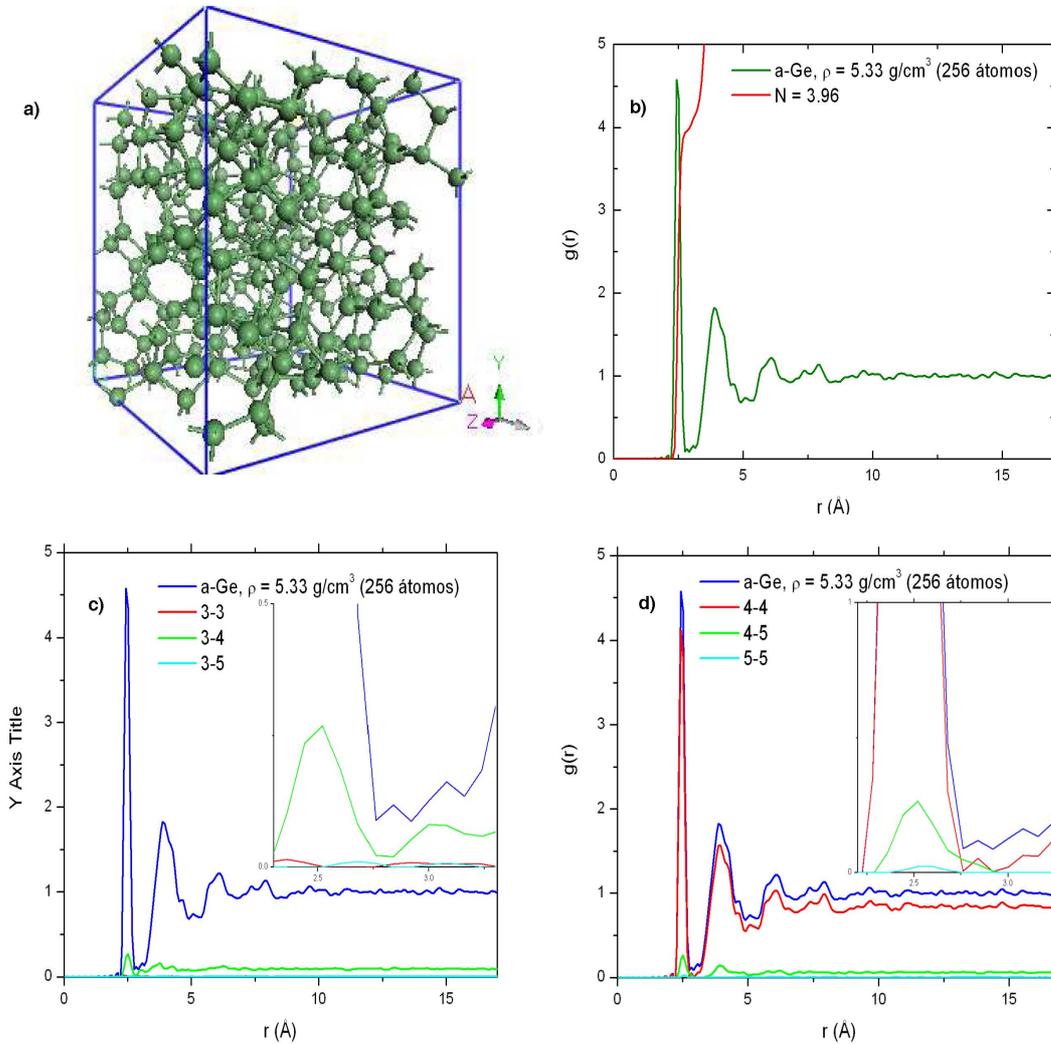


Figura 3.18: Estructura de germanio amorfo con densidad de 5.33 g/cm^3 . a) Supercelda amorfizada de 256 átomos. b) RDF mostrando un número de coordinación de 3.96. c) RDF total con el primer conjunto de RDF parciales, 3-3, 3-4 y 3-5; el mínimo en la total se ve alterado por los segundos vecinos tetra-coordinados. d) RDF total con el segundo conjunto de RDF parciales, 4-4, 4-5 y 5-5; el mínimo de la total se ve aumentado por la presencia de germanios penta-coordinados.

En el inciso c) de la figura 3.18, se muestra el primer conjunto de tres RDF parciales que forman a la total. La RDF correspondiente a 3-3 (germanios tri-coordinados) cuenta con un máximo en 2.36 \AA , sin embargo el peso de esta RDF es muy bajo, ya que corresponde al 0.22 % de la RDF total. La RDF 3-4 (tri-coordinados con tetra-coordinados) representa el 9.32 % de la curva total; tiene el primer pico centrado en 2.52 \AA . Esta pico presenta un mínimo hasta 2.86 \AA lo que implica que el mínimo en la

RDF total incremente su valor. Finalmente la RDF parcial 3-5 (tri-coordinados y penta-coordinados) representa el 0.29 % y tiene un máximo en 2.68 Å. A pesar de que este máximo ocupa el lugar del mínimo de la RDF total, el peso de esta parcial es prácticamente despreciable.

La figura 3.18 d) se muestra el segundo conjunto de RDF parciales que contribuyen a la total. La RDF parcial 4-4 contribuye con un 84.27 % de la RDF total. El máximo de esta se encuentra en 2.48 Å y es la RDF que modela el comportamiento de la RDF total, i. e., el comportamiento de los tetra-coordinados es el que en promedio domina a la RDF total. La RDF parcial 4-5 contribuye con el 5.74 % y tiene un máximo centrado en 2.52 Å; esta tiene un mínimo que se prolonga hasta 2.9 Å indicando que esta contribuye al aumento en el valor del mínimo de la RDF total. Finalmente, la parcial 5-5 contribuye con apenas 0.1 %, a pesar de que esta parcial posee un máximo alrededor de 2.6 Å, el peso de esta en la RDF total es, para fines prácticos, imperceptible.

Los resultados mostrados en la figura 3.18 nos permiten inferir que el mínimo de la RDF total no llega a cero debido a la presencia de átomos penta-enlazados.

La distribución de ángulos planos y la densidad de estados vibracionales se muestran en la figura 3.19. El inciso a) muestra la VDOS total para el germanio amorfo a partir de la supercelda de 256 átomos, en esta figura se ve que la VDOS parcial 4-4 (tetra-coordinados enlazados entre sí); este enlace contribuye con un 85.60% del total. El primer pico de la región acústica, centrado alrededor de 10 meV es modelado por las VDOS 4-4, 4-5, 3-4 y en menor medida por la parcial 3-3; los enlaces 3-3 contribuyen con un 0.22 % del total de la estructura. Las otras parciales contribuyen de manera uniforme al pico centrado en 10 meV, para el pico centrado en 20 meV, correspondiente a un modo longitudinal acústico (22.3 meV para el cristal [105]) contribuyen la RDF 4-4, 3-4 y 4-5. El pico óptico centrado en 32.5 meV (34.7 meV para el cristal) está formado por la VDOS 4-4 y la 4-5, casi en su totalidad.

La figura 3.19 b) muestra las densidades de ángulos planos para las muestras de 108 y 256 átomos, en verde y azul, respectivamente. La bimodalidad observada en la distribución de la muestra de 108 átomos en la región entre 90 y 115° ya no es apreciable en la distribución de 256 átomos. Un motivo de esto puede ser el número de átomos; al incrementar este se incrementa la estructura entre picos, la curva con mayor número de átomos resulta ser más suave. Este comportamiento se puede observar en la comparación de las RDF de 108 y 256 átomos para el a-Ge, fig. 3.19 c); la curva que corresponde a la supercelda con un mayor número de átomos tiene la RDF más suave.

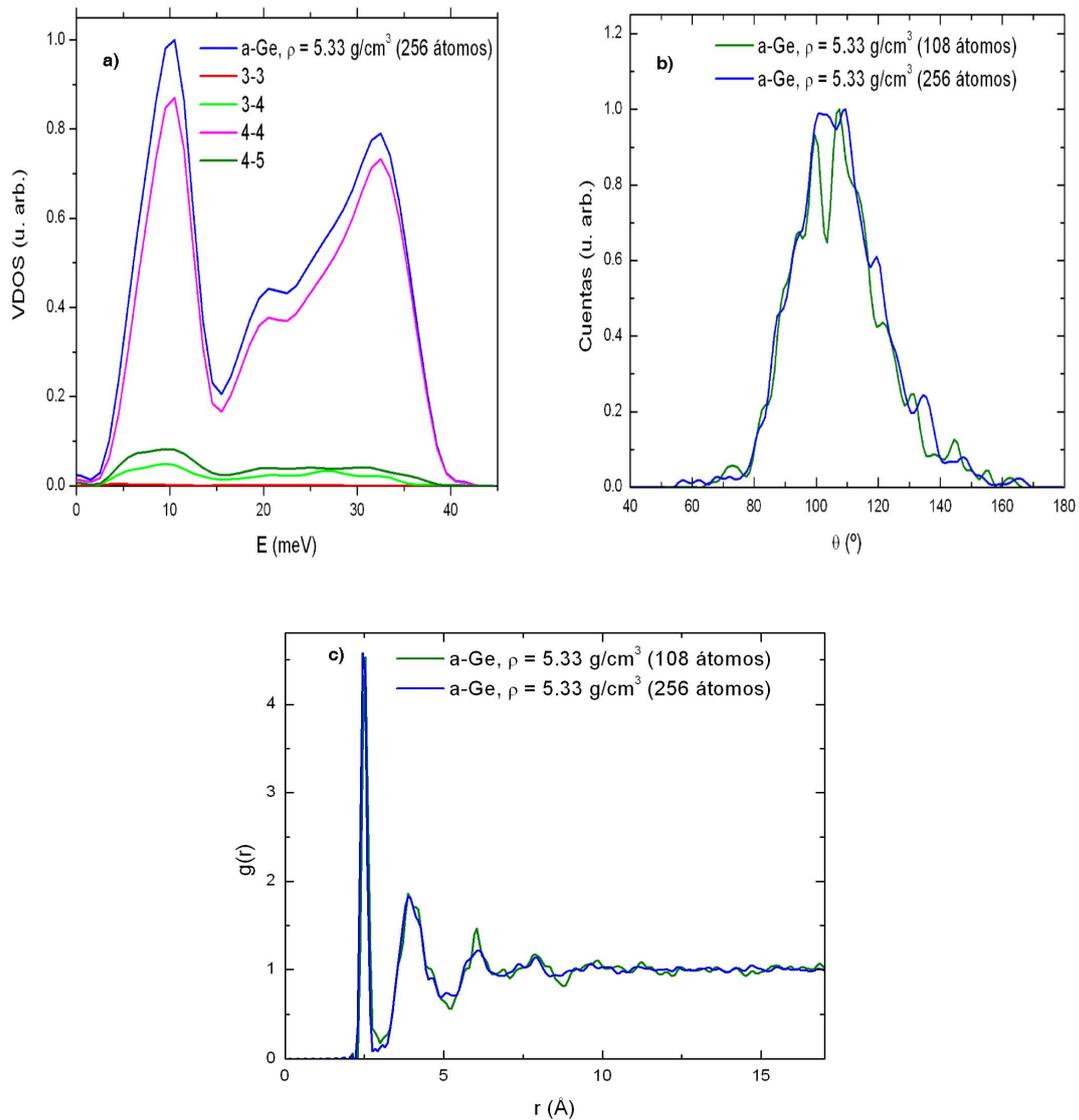


Figura 3.19. VDOS total y parciales y distribución de ángulos planos para el a-Ge para la celda de 256 átomos con densidad de 5.33 g/cm^3 . a) VDOS total y Parciales, b) Distribución de ángulos, comparación entre 108 y 256 átomos en azul y verde, respectivamente. c) Comparación entre RDF total con 108 y 256 átomos.

3.2 Conclusiones del bloque de los elementos puros amorfos C, Si y Ge

A continuación se presentan las conclusiones correspondientes a los resultados de las RDFs, densidades de ángulos planos y VDOS correspondientes a los elementos puros.

a-C:

- Para las estructuras generadas para el carbono se establece como la causa de que la distancia de enlace promedio C-C para una muestra de carbono amorfo con una densidad de 3.55 g/cm^3 sea 1.48 \AA , la presencia de carbonos con hibridaciones sp^2 , sp^3 y sp^4 y la forma que estos tienen de enlazarse. También la presencia de modos ópticos de estiramiento en anillos triangulares de carbono, explica la existencia de modos vibracionales en 250 meV para C de alta densidad.
- La distancia de enlace para los carbonos fue establecida como sigue: enlace debido a carbonos sp comprende rangos de longitud desde 1.2 hasta 1.4 \AA ; para enlace entre carbonos sp^2 se tiene el rango desde 1.4 hasta 1.48 \AA . Finalmente para el enlace sp^3 se tiene el rango desde 1.48 hasta 1.55 \AA . Con estas distancias se puede establecer la cantidad de carbonos con hibridaciones específicas; para la supercelda de 108 átomos con densidad de 2.44 g/cm^3 se mide que el porcentaje de átomos mono-enlazados es 0.94% , el porcentaje de átomos bi-enlazados es 23.13% , para los tri-enlazados el porcentaje es del 71.31% y finalmente los tetra-enlazados contribuyen con un 4.63% .
- La distribución de ángulos planos se puede ver que la estructura amorfa de carbono de baja densidad, 2.44 g/cm^3 , muestra estructuras triangulares de átomos de carbono donde los carbonos involucrados tienen hibridación sp y sp^2 . En la muestra con densidad 3.55 g/cm^3 no muestra estructuras que se consideren anillos triangulares, los anillos más pequeños observados son los anillos cuadrangulares.
- La comparación de los modos vibracionales calculados para el carbono amorfo de alta densidad (3.55 g/cm^3) en este trabajo con respecto al trabajo de Robertson *et al.* [94], confirma la existencia de enlaces entre carbonos con hibridaciones sp^2 - sp^2 y sp^2 - sp^3 , y esto se coteja con el trabajo experimental citado en [94]. Esto es punto importante de este trabajo debido a que con esta herramienta simulacional es posible hacer un análisis y caracterización de la estructura **real** del material. Este resultado se confirma para las dos superceldas utilizadas; la de 108 y la de 256 átomos.
- Las Densidades de Estados Vibracionales (VDOS) para las muestras de carbono con densidades de 2.24 y 3.55 g/cm^3 muestran que para una estructura con densidad grafitica, existen modos vibracionales de muy baja energía (cerca de 0 meV) mientras que en el caso de la VDOS para la muestra con densidad diamante, existe un gap de $\sim 8 \text{ meV}$. La muestra de carbono de baja densidad cuenta con el

0.549 % de carbonos sp mutuamente enlazados, así como todas las combinaciones de enlaces entre carbonos sp , sp^2 y sp^3 . La densidad de diamante cuenta con el 8.78 % de carbonos sp^2 mutuamente enlazados y el 41.7 % de carbonos sp^2 y sp^3 mutuamente enlazados. Mientras sea mayor la sub-coordinación menor será el gap que exista en los modos vibracionales de baja energía.

- El trabajo de Robertson [94] mide mediante absorción de luz infrarroja (IR); los modos IR activos que son los que se comparan las VDOS calculadas para la muestra con densidad grafito y densidad diamante. Para la muestra de grafito de baja densidad se localiza el modo 265 meV que corresponde a un modo óptico para el enlace $sp-sp$. El modo 200 meV que Robertson asocia a un modo óptico entre carbonos sp^2 , coincide con un máximo en la VDOS parcial para los carbonos sp^2 . Para la muestra de densidad diamante, la VDOS de los carbonos sp^2 enlazados, muestra un pico alrededor del modo 200 meV, mientras que en la VDOS parcial para los carbonos enlazados mediante un enlace sp^3 se tienen experimentalmente modos localizados en el rango 155 a 165 meV que corresponden a un pico centrado en 160 meV en la VDOS parcial correspondiente a los carbonos sp^3 mutuamente enlazados.

a-Si:

- Para las simulaciones de silicio amorfo, se tiene que la distancia de enlace más pequeña observada es igual a 2.33 Å y corresponde al enlace entre silicios con hibridación sp^3 ; los enlaces existentes entre silicios no corresponden a silicios sp^2 ; los silicios sub-coordinados presentan enlaces sueltos, mientras que los silicios super-coordinados presentan enlaces flotantes. Los porcentajes de enlaces sueltos para la muestra de 108 átomos es de 2.77 % y corresponde a silicios tri-coordinados, mientras que el porcentaje de silicios penta-coordinados es del 2.77 %. Para la celda de 256 átomos se tiene que el porcentaje de silicios sub coordinados es: 0.39 % para mono enlazados, 0.39 % para bi-enlazados y 1.95 % para tri enlazados. Por el otro lado, el porcentaje de silicios sobre coordinados es de 1.56 % y corresponde a silicios penta-coordinados.
- La distribución de ángulos planos descritos para las superceldas de 108 y 256 átomos muestran estructura correspondiente a anillos de cuatro miembros que presentan ángulos internos de $\sim 90^\circ$, dichos anillos están conformados por silicios tri y tetra-coordinados. Ambas distribuciones son comparables, salvo por fluctuaciones en de la distribución de 108 átomos. Cabe mencionar que la información recabada en la RDF y en la densidad de ángulos planos para las celdas de 108 y 256 átomos permite concluir que la hibridación existente en los silicios de las muestras es únicamente sp^3 . Tanto la muestra de 108 átomos como la muestra de 256 cuentan con el 89.81 % y el 94.14 % de silicios tetra coordinados, respectivamente.

- La comparación entre las RDF de ambas celdas de silicio se realiza con el trabajo experimental de Lanin et al. [43]. La posición de la esfera de coordinación experimental es 3.2 Å mientras que esta posición en ambas superceldas se localiza en 2.4 Å. Esto se debe a que en nuestras simulaciones existe la presencia de átomos penta-enlazados, 4.63 % en la supercelda de 180 átomos y 1.96 % para la celda de 256 átomos, provocan un ensanchamiento del pico Si-Si. Además la RDFp Si4-Si4 para ambas muestras (figuras 3.11 a) y 3.13 c)) presenta dos máximos, uno en 2.36 Å y otro en 2.44 Å, dando un valor promedio para la distancia de primeros vecinos Si-Si igual a 2.4 Å. Ya que en [43] no se explica el origen de la posición del pico Si-Si, esta se puede deber al número de silicios sobre-coordinados que provocarían un corrimiento a la derecha. La segunda esfera de coordinación se localiza en 3.9 Å tanto en la RDF experimental, cómo en las simuladas.
- La VDOS es comparada con la VDOS experimental de Kamitakahara et al. [42] para las superceldas de 108 y 256 átomos. La región comprendida entre 0 y 6 meV en las VDOS resultantes de las dos superceldas carecen de valores, debido a la ausencia de átomos sub-coordinados mutuamente enlazados; los bi-enlazados y tri-enlazados siempre tienen enlace con tetra coordinados. La región de modos acústicos comprendida entre 6 y 24 meV se ajusta con la forma de la estructura experimental de [42]. La región óptica, comprendida entre 55 y 70 meV presenta discrepancias entre las VDOS de cada supercelda; la celda de 108 átomos se aproxima mejor a la forma experimental de lo que lo hace la VDOS correspondiente a la celda de 256 átomos debido a la presencia de enlaces entre los silicios penta y tetra-coordinados. El porcentaje de silicios con coordinación 5 en la celda de 108 átomos es 4.63 %, mientras que en la supercelda de 108 átomos este porcentaje corresponde al 1.96 %. Recordemos que la parte óptica de la VDOS es muy sensible a las variaciones del ambiente atómico local.

a-Ge:

- Las RDF totales simuladas no presentan un mínimo hasta cero debido a la existencia de enlaces entre germanios sub-coordinados y sobre-coordinados, específicamente entre germanios tri y tetra-coordinados y germanios penta y tetra-coordinados. El porcentaje de germanios tetra enlazados corresponde al 68 % para la muestra de 108 átomos y el 85.6 % en la muestra de 256 átomos.
- La distribución de ángulos planos muestra estructura alrededor de 90° y corresponde a anillos de cuatro miembros, también se tiene un máximo bi-modal en 100 y 120° que corresponde a anillos pentagonales y hexagonales, respectivamente. Finalmente la estructura de las densidades de ángulos planos muestra cuentas alrededor de 140° y corresponde a anillos de 7 miembros.
- Las VDOS son modeladas principalmente por la contribución de los enlaces entre germanios tetra coordinados, sin embargo es claro que la región correspondiente

a los modos acústicos, entre 0 y 15 meV, tiene contribuciones importantes de los enlaces entre germanios tri y tetra-coordinados, así como entre germanios tetra y penta-coordinados.

Capítulo 4

Resultados para el Bloque a-Si_{1-x}C_x

Uno de los principales objetivos de este trabajo es simular la estructura atómica de las aleaciones de silicio y carbono. Para este fin se aplica el método *undemelt*, descrito en el capítulo 3, en donde la densidad de las superceldas de las aleaciones va variando conforme a la fórmula:

$$\rho(c) = 3.55 - 1.98c + 0.76c^2, \quad (4.1)$$

el valor c representa la concentración de silicio en la aleación, c toma valores entre 0 y 1. Esta fórmula es el resultado de la interpolación cuadrática de las densidades correspondientes al carbono en fase diamante (3.55 g/cm^3), la aleación Si_{0.5}C_{0.5} reportada en [14] (2.75 g/cm^3) y la densidad con la que el silicio fue amorfizado (2.33 g/cm^3). Las aleaciones tratadas en este trabajo son Si₂₅C₇₅, Si₅₀C₅₀ y Si₇₅C₂₅. La temperatura de estas aleaciones, se tomo como límite la temperatura de la línea del Liquidus en el diagrama de fase de esta aleación [106].

Como resultados se muestran las funciones de distribución radiales (RDF) totales de las muestras, así como las RDF parciales para cada elemento de la aleación, se muestran en estas curvas los números de coordinación parciales y el total y se presentan las distribuciones de ángulos planos por aleante y totales. Esto es para hacer una mejor descripción del orden a corto alcance de este grupo de aleaciones. Al igual que en los elementos puros, se presentan resultados para superceldas tipo FCC con 108 y 256 átomos.

También se presentan resultados vibracionales de estas aleaciones, presentando resultados parciales para cada elemento de la aleación y como estos generan a la VDOS total. En este estudio se pretende vislumbrar estructuras en la VDOS total, que son características de los enlaces de carbono con carbono y silicio con silicio, mostrando que no hay un orden químico absoluto.

Los resultados electrónicos se muestran al final de los resultados en las RDF y las VDOS para las aleaciones; se comparan las densidades de estados electrónicos (EDOS) y con estas se establecen los valores de las brechas ópticas de las aleaciones y de los extremos puros. Para lograr esto, se analizará la curva de emisión óptica mediante excitación y des-excitación de electrones en las bandas de valencia y conducción, obtenidas de las EDOS correspondientes. Los cálculos de las brechas se realizan mediante un programa llamado “absorción” que es autoría del Dr. Ulises Santiago Cortés [110].

4.1 Aleación a-Si_{0.25}C_{0.75}

4.1.1 RDF y distribución de ángulos planos

La aleación correspondiente al Si_{0.25}C_{0.75} es generada mediante una supercelda de 108 átomos y una de 256 átomos, ambas con densidad de 3.10 g/cm³, calculadas con la fórmula 4.1, y una temperatura de 3710 K, donde la temperatura de la línea de Liquidus para esta concentración se estima alrededor de 3900 K [106, 107], por lo tanto nuestra temperatura de amorfización, en principio, se localiza por debajo de la temperatura de fusión de la aleación. El proceso *undermelt-quench* se aplicó a una supercelda de 108 átomos, 27 de Si y 81 de C y una de 256 átomos con 64 Si y 192 C. Estas se calientan de manera lineal de 300 K hasta 3710 K en 100 pasos de 3.5 fs; el tiempo total de este calentamiento es 0.35 ps. Inmediatamente después del calentamiento se realiza un templado en 109 pasos para llevar a la estructura a la temperatura 0 K (computacionalmente), con una tasa de 9.7×10¹⁵ K/s. Inmediatamente después se realiza el panel de recocido que consta de 30 pasos de dinámica molecular a temperatura constante y 18 pasos de enfriamiento a la misma tasa del templado. En la tabla 4.1 se muestran los parámetros de simulación electrónicos y espaciales para esta aleación para superceldas de 108 y 256 átomos.

La base de orbitales atómicos se escoge como doble numérica ya que esta base de orbitales resultó en estructuras amorfas confiables para el silicio y el carbono. La funcional de intercambio y correlación utilizada es la funcional de Vosko-Wilk-Nusair [74], la densidad de carga inicial es descrita en términos de una expansión monopolar, ya que se trata de densidades de carga uniformes. La malla de integración se escoge fina, debido a que el código así lo demandó para la amorfización. Los radios de corte espaciales se escogieron de igual manera que para el caso de los elementos puros, 3.7 Å para el carbono y 4.6 Å para el silicio. Finalmente el tiempo por paso de simulación corresponde al elemento más ligero, en este caso el carbono.

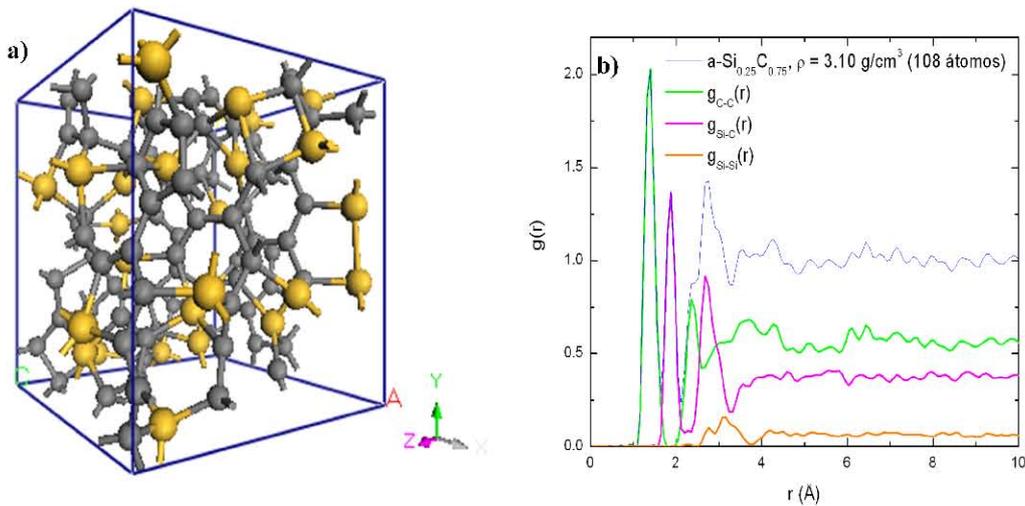
Para esta aleación también se calcula la estructura amorfa a partir de una supercelda de 256 átomos aplicando también el proceso *undermelt-quench* con los parámetros electrónicos descritos en la tabla 4.1 b). El conjunto de parámetros electrónicos son los mismos, con excepción en la malla de integración; esta depende del tamaño de la muestra. La malla de integración se escoge como extrafina, ya que para este tamaño de supercelda el cálculo solo convergió con malla extrafina. El resto de los parámetros fueron establecidos con base en los parámetros electrónicos de las muestras puras de 256 átomos, ya que en estas se obtuvieron resultados congruentes con los resultados experimentales mencionados en el capítulo pasado.

La aplicación del proceso *undermelt-quench* con los parámetros de la tabla 4.1, dan como resultado muestras amorfas de la aleación a-Si_{0.25}C_{0.75} con una densidad de 3.1 g/cm³. A estas se les calcula la RDF total y las parciales C-C, Si-C y Si-Si, también se calculan los números de coordinación total y parciales, así como la VDOS como una superposición de las VDOS parciales para los tipos de enlace C-C, Si-C y Si-Si.

| a) Parámetros (108 átomos) | $a\text{-Si}_{0.25}\text{C}_{0.75}$ (3.10 g/cm^3) |
|-------------------------------|---|
| Volumen | 927.32 \AA^3 |
| Temperatura de amorfización | 3710 K |
| Temperatura de recocido | 600 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | fina |
| Radio de corte espacial: | |
| C | 3.7 \AA |
| Si | 4.6 \AA |
| Tiempo por paso de simulación | 3.5 fs |

| b) Parámetros (256 átomos) | $a\text{-Si}_{0.25}\text{C}_{0.75}$ (3.10 g/cm^3) |
|-------------------------------|---|
| Volumen | 2198.099 \AA^3 |
| Temperatura de amorfización | 3710 K |
| Temperatura de recocido | 600 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | extrafina |
| Radio de corte espacial: | |
| C | 3.7 \AA |
| Si | 4.6 \AA |
| Tiempo por paso de simulación | 3.5 fs |

Tabla 4.1: Parámetros electrónicos de simulación de la aleación $a\text{-Si}_{0.25}\text{C}_{0.75}$ con una densidad de 3.10 g/cm^3 para a) una supercelda de 108 átomos y b) una supercelda de 256 átomos.



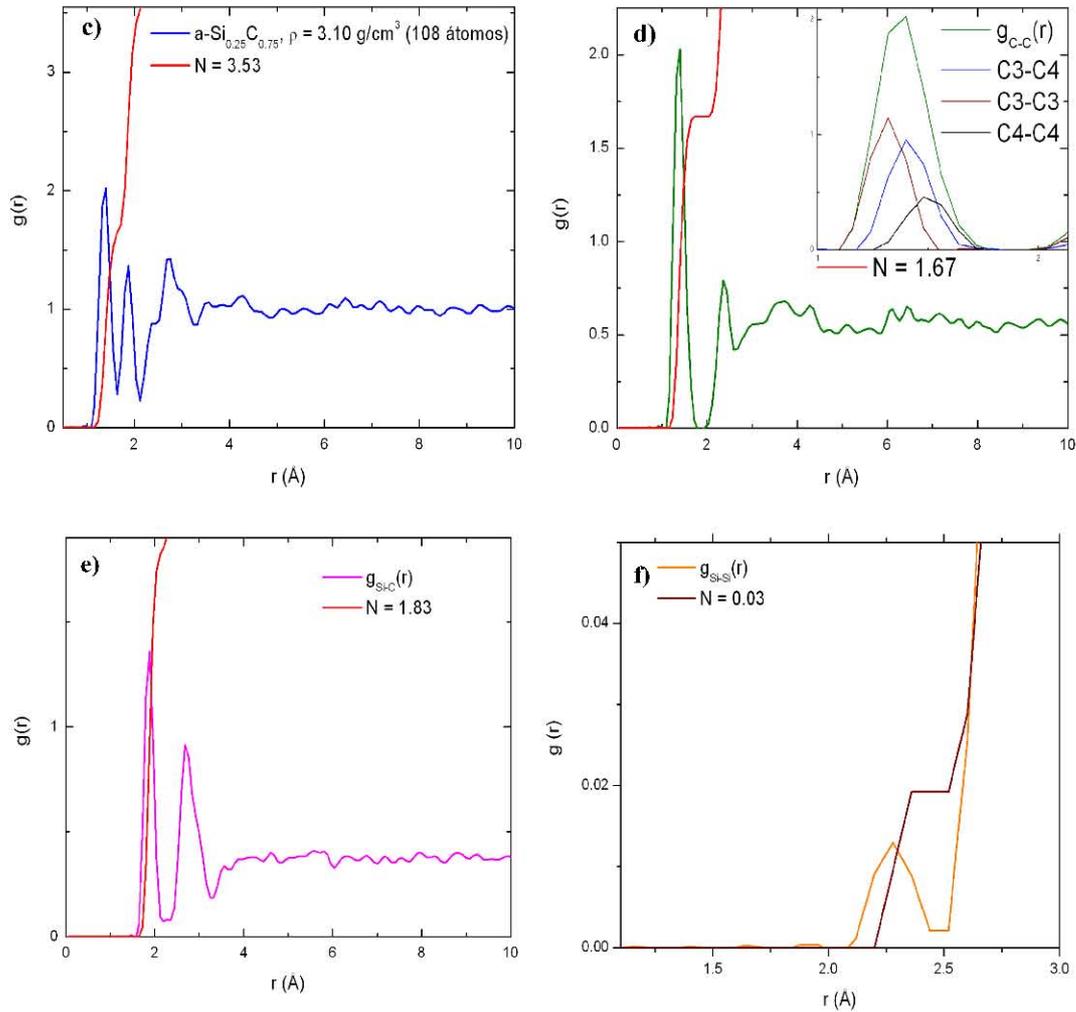


Figura 4.1: a) Estructura generada con el proceso undermelt-quench para la aleación a-Si_{0.25}C_{0.75} con 108 átomos y una densidad de 3.1 g/cm³. b) RDF total construida mediante las RDF parciales de C-C, Si-C y Si-Si. c) RDF total con número de coordinación total igual a 5.53. d) RDF parcial C-C mostrando número de coordinación parcial N y posiciones de los picos correspondientes a carbonos tri y tetra enlazados. e) y f) RDF parciales Si-C y Si-Si con número de coordinación parcial.

A continuación se muestran las RDF total y parciales para la superceldas de 108 y 256 átomos; también se muestran los números de coordinación, totales y parciales: La figura 4.1 contiene: en a) la estructura amorfa de la aleación a-Si_{0.25}C_{0.75} para la supercelda de 108 átomos, cuya densidad es de 3.10 g/cm³. En 4.1 b) se aprecia la RDF total construida mediante la superposición de las RDF parciales C-C (verde), Si-C (morado) y Si-Si (naranja). De esta figura se puede observar que los dos primeros picos de la RDF total corresponden a máximos de las RDF parciales; el primer pico se debe a los enlaces entre carbonos mientras que el segundo pico existe por los enlaces entre silicios y carbonos. Las RDF parciales C-C, Si-C y Si-Si están pesadas en términos de las concentraciones atómicas de los elementos descritos, esto es, la RDF parcial C-C tiene un

factor de peso igual a 0.0625; el factor de la parcial Si-C es 0.375 y finalmente para la Si-Si dicho factor es 0.5625. En esta figura se puede observar que la posición del pico correspondiente a los primeros vecinos de C, se encuentra en 1.4 Å, el segundo pico, correspondiente a la distancia de enlace silicios y carbonos es 1.88 Å. Se tiene un hombro entre las posiciones 2.36 y 2.44 Å corresponde, principalmente, a la distancia de los segundos vecinos para la parcial C-C, y los primeros vecinos en la parcial Si-Si.

En la figura 4.1 c) se puede observar a la RDF total de esta aleación con un número de coordinación igual a 3.53. Este se calcula mediante la integración de la curva $J(r)$ (ec. 1.21) hasta el valor de 2.12 Å, que representa el primer mínimo de la RDF total.

En las figuras d), e) y f) se muestran los cálculos de los números de coordinación parciales (ec. 1.25) mediante el cálculo del área bajo la curva de las RDF parciales. Para la RDFp C-C al integrar la $J_{C-C}(r)$ hasta el mínimo de esta curva, situado en 1.8 Å dando como resultado 1.67. Como ya se dijo, el pico de la RDF C-C está centrado en 1.4 Å. Esta posición nos hace suponer que el enlace predominante entre los carbonos es del tipo sp^2 . Sin embargo, el acercamiento a la RDF C-C nos permite ver que este primer pico está compuesto por la superposición de los picos correspondientes a los carbonos tricoordinados enlazados entre sí (sp^2-sp^2) y representan el 32.25% de los carbonos enlazados, los carbonos tri y tetracoordinados (sp^2-sp^3) que son el 47.68 % de los carbonos enlazados y finalmente los tetracoordinados enlazados mutuamente (sp^3-sp^3) y representan el 20.07 %. Cabe mencionar que el resto de los carbonos se encuentran enlazados a silicios, estos representan el 44.34 %. Las posiciones de los máximos que generan al primer pico de la RDF pC-C son: Para los carbonos sp^2-sp^2 la posición se encuentra alrededor de 1.32 Å; la posición promedio de los sp^2-sp^3 está en 1.44 Å; la posición promedio que corresponde a la distancia de enlace sp^3-sp^3 es 1.52 Å.

La figura 4.1 e) tiene a la RDF parcial Si-C, mostrando un número de coordinación parcial de 1.83; el mínimo en esta RDF es 2.20 Å. La gráfica resultante del análisis de la coordinación de los silicios y carbonos se omite aquí debido a la presencia de silicios tri y tetra-coordinados que se enlazan con carbonos tri y tetra-coordinados generarán una RDF compuesta de 5 gráficas, resultando en confusión. Sin embargo, es importante mencionar que de dicho análisis el mínimo de esta RDF no es cero debido a la superposición de las contribuciones de las diferentes RDF. También se puede decir que la mayor cantidad de enlaces Si-C corresponden a carbonos tri-enlazados y silicios tetra-enlazados, siendo estos un 14.99 % del total de Si-C.

Finalmente, en la figura 4.1 f) se muestra la RDF parcial Si-Si, haciendo una amplificación al pico que corresponde a los primeros vecinos de Si-Si, donde el pico está centrado en 2.28 Å. El número de coordinación de estos es 0.03; sólo el 7.41 % de los silicios presentes están enlazados entre sí; dicho enlace es entre silicios tri-coordinados.

La medición del orden químico en las aleaciones fue hecho mediante el método descrito en [49], en donde se denomina como *medida de desorden* al número definido como:

$$\chi = \frac{n_{C-C}}{n_{Si-C}}, \quad (4.2)$$

donde los números n_{C-C} y n_{Si-C} representan los números de coordinación sin peso correspondientes carbono-carbono y silicio-carbono, respectivamente. En [49] se explica que el valor de χ se encuentra en el intervalo de 0 a 1, $\chi = 0$ representa orden químico total, mientras que $\chi = 1$ implica un desorden químico total. Para la muestra amorfa a-Si_{0.25}C_{0.75} de 108 átomos, tenemos que la medida del desorden es 0.61; esta aleación se puede considerar como altamente desordenada.

La figura 4.2 a) muestra la supercelda de 256 átomos con una densidad de 3.10 g/cm³, los carbonos se muestran en color gris y los silicios en color amarillo. En la figura 4.2 b) se muestra la RDF total en términos de las RDF parciales C-C (verde), Si-C (magenta) y Si-Si (naranja). El primer pico de la RDF total se encuentra centrado en 1.4 Å; el segundo pico está en 2.44 Å. El segundo pico de la RDF total pertenece a la distancia de enlace Si-C, esta tiene un valor de 1.84 Å. El tercer pico de la RDF total corresponde a la superposición de los primeros vecinos de la parcial Si-Si (2.36 Å), los segundos vecinos de la parcial C-C (2.44 Å) y a los segundos vecinos de la parcial Si-C (2.76 Å). Los pesos de las RDF parciales fueron: 0.5625 para la C-C, 0.375 para la Si-C y 0.0625 para la Si-Si.

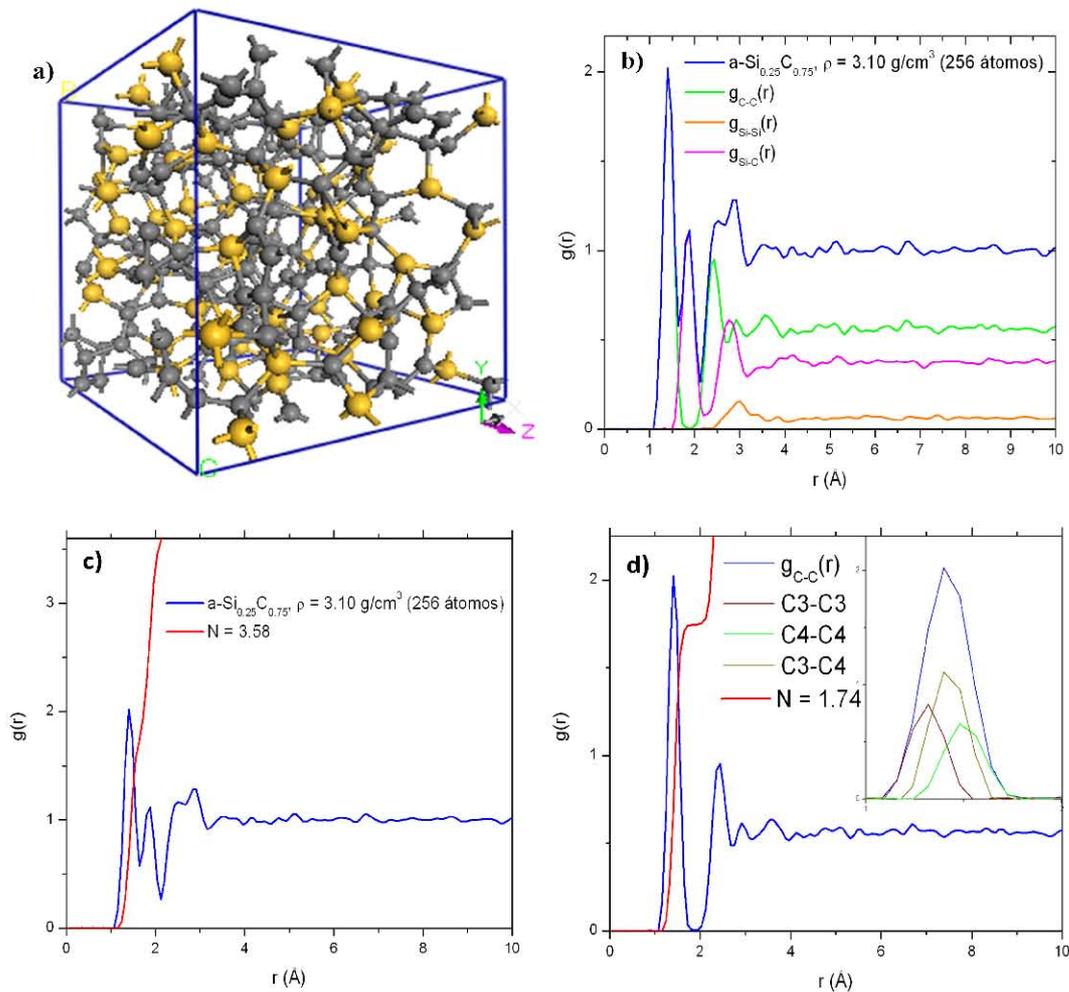
La figura 4.2 c) muestra la RDF total y el número de coordinación, que es igual a 3.58, esto es, a cada átomo del material le corresponden cerca de 3.6 átomos como número de vecinos. Para aclarar este resultado, se calculan los vecinos próximos de las RDF parciales y se comenta el tipo de enlace predominante en cada una de estas.

Para la RDF parcial C-C hay que observar la figura 4.2 d) donde se observa también el número de coordinación parcial y la superposición de las RDF correspondientes a las RDF de carbonos tricoordinados (sp^2-sp^2) tri y tetracoordinados (sp^2-sp^3) y tetracoordinados (sp^3-sp^3). La posición del pico de los carbonos sp^2-sp^2 está centrado en 1.32 Å y corresponde a un 24.48 % de los carbonos mutuamente enlazados. El enlace correspondiente a los carbonos sp^2-sp^3 tiene una distancia promedio de 1.44 Å y corresponden al 49.48 % de los carbonos mutuamente enlazados. Finalmente, el pico correspondiente al enlace entre carbonos sp^3-sp^3 se encuentra centrado en 1.52 Å y corresponde al 26.04 % de los carbonos que se encuentran enlazados de manera mutua. De esta figura es claro que la posición del pico de la parcial C-C se encuentra centrada alrededor de 1.4 Å ya que esta es la mayor contribución de los tipos de carbonos en la primera esfera de coordinación. El número de coordinación parcial para la RDF C-C es de 1.74.

La figura 4.2 e) muestra la RDF parcial Si-C con un número de coordinación parcial de 1.82. De igual manera que en el caso de 108 átomos, el número total de curvas que generan a la RDF parcial Si-C es 5, por ese motivo no se presentan estos resultados en la figura. Sin embargo, las RDFs correspondientes a los carbonos sp^3 enlazados con

los silicios sp^3 y a los carbonos sp^2 enlazados con los silicios sp^3 ; la Csp^3 - $Sisp^3$ corresponde al 27.35 % de los Si-C enlazados y tiene el máximo en 1.88 Å mientras que la Csp^2 - $Sisp^3$ equivale al 27.06 % y tiene el máximo centrado en 1.8 Å.

Finalmente, la figura 4.2 f) se muestra la RDF parcial Si-Si, donde se tiene un número de coordinación de 0.02; sólo el 9.37 % de los silicios presentes en la aleación están mutuamente enlazados. La medida de desorden químico para esta supercelda, calculándolo mediante la ecuación (4.2) es 0.64, esto es, que la muestra presenta un desorden químico del orden que la supercelda de 108 átomos.



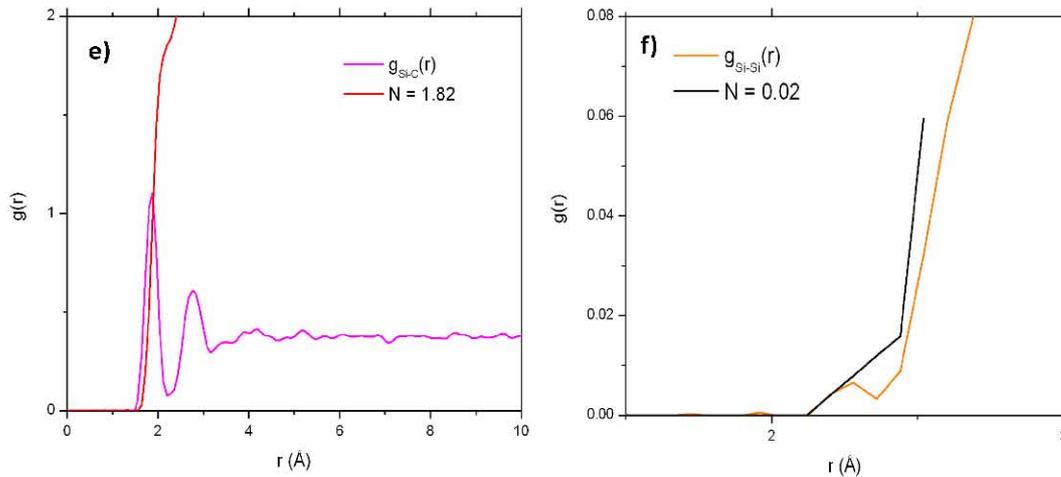


Figura 4.2: Supercelda de 256 átomos amorfizada de Si_{0.25}C_{0.75} con densidad de 3.10 g/cm³. a) Supercelda amorfizada, b) RDF total en términos de las RDF parciales C-C, Si-C y Si-Si. c) RDF total con número de coordinación igual a 3.58. d) RDF parcial C-C con número de coordinación parcial de 1.74, el primer pico muestra las contribuciones de los enlaces sp²-sp², sp²-sp³ y sp³-sp³. e) RDF parcial Si-C con número de coordinación parcial de 1.82. f) RDF parcial Si-Si, mostrando que el número de coordinación de los silicios mutuamente enlazados es 0.02.

En la figura 4.3 a) y b) se muestran las distribuciones de ángulos planos para las superceldas de 108 y 256 átomos respectivamente. En la figura 4.3 a) se muestra la distribución de ángulos planos como la superposición de las distribuciones parciales C-C-C, C-C-Si, C-Si-C, C-Si-Si y Si-C-Si. Estas iniciales corresponden a ángulos medidos para los enlaces C-C-C, etc. Esta figura muestra pequeños picos alrededor de 40° y 57°, debidas a la parcial C-C-C; estos conteos corresponden a anillos de 4 miembros. El pico de la distribución total en 85.5° es debido a la superposición de las cuentas de las parciales C-C-Si, Si-C-Si y C-C-C; este corresponde a anillos de cuatro miembros.

Alrededor de 91° se encuentra un pico que resulta de la superposición de Si-C-Si y C-C-Si, se trata de anillos de 4 miembros. En 105.5° se tiene un pico que corresponde a anillos pentagonales, que en su estructura contienen los fragmentos Si-C-Si, C-C-Si y C-C-C. En 111.5° se tiene la mayor cuenta de la distribución, esta corresponde a anillos de seis miembros; Aquí contribuyen las parciales Si-C-Si, C-C-Si y C-C-C. El pico centrado en 116° corresponde a anillos bencénicos distorsionados, de hecho, para la parcial C-C-Si se tiene un claro decremento en dicha posición; no hay anillos planos de carbono contaminados con silicio. Para la parcial C-C-C, es claro el incremento en este valor; se puede hablar de la presencia de anillos planos de carbono. Cabe notar que para este valor de la distribución total, la parcial Si-C-Si tiene un valor igual a cero; no existen anillos planos con el fragmento Si-C-Si. Finalmente esta figura presenta un pico importante en 133.5° correspondiente a anillos de ocho miembros. En esta posición se tiene la contribución de todas las densidades parciales, esto implica que para anillos de más de 6 miembros todos los fragmentos contribuyen, como era de esperarse.

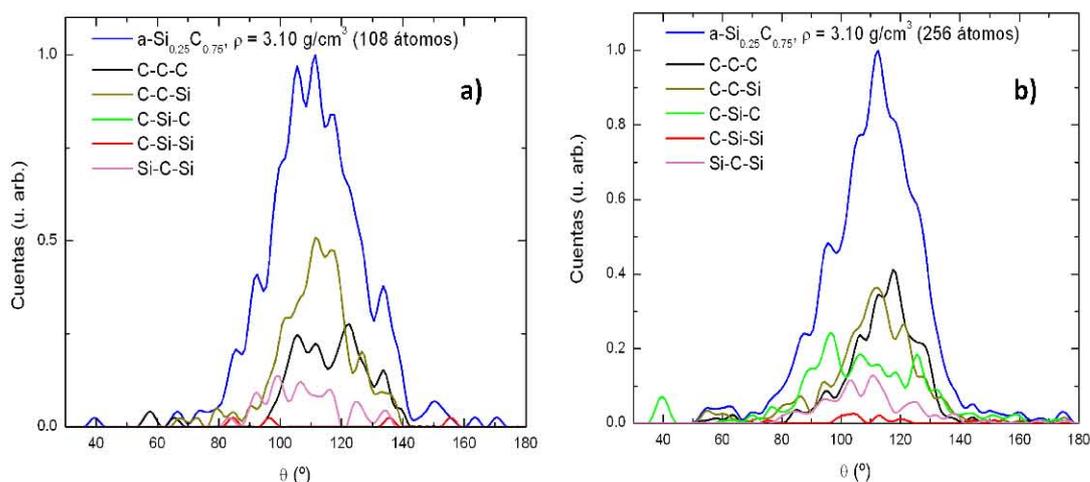


Figura 4.3: a) Distribución de ángulos planos total para la supercelda de 108 átomos, vistos como una superposición de las distribuciones parciales en términos de los fragmentos: C-C-C, C-C-Si, C-Si-C, C-Si-Si y Si-C-Si. b) Distribución de ángulos planos total para la supercelda de 256 átomos, vistos como una superposición de las distribuciones parciales en términos de los fragmentos: C-C-C, C-C-Si, C-Si-C, C-Si-Si y Si-C-Si.

La figura 4.3 b) muestra la distribución de ángulos planos para la supercelda de 256 átomos, esencialmente la distribución de ángulos planos de la celda de 256 átomos tiene los mismos rasgos que la distribución para la celda de 108 átomos. En esta figura se puede observar el conteo de 40° visto en la distribución de la celda de 108 átomos; la estructura es suave hasta llegar a un máximo centrado en 112° que corresponde a anillos hexagonales con longitudes distorsionadas.

Los resultados de la RDF de ambas superceldas son congruentes; las posiciones de los picos correspondientes a C-C está en 1.4 Å, para Si-C se tiene 1.84 Å y para Si-Si se tiene en 2.34 Å. Los números de coordinación totales para ambas RDF son 3.53 para la de 108 y 3.58 para la de 256. Una discrepancia en las comparaciones de las RDF totales se da en la posición de 2.54 Å, en la RDF de 108 átomos el pico es apenas notorio, mientras que para la RDF de 256 átomos, este sufre un considerable aumento debido a la RDF parcial Si-C. En cuanto a la cantidad de carbonos tri-coordinados y tetra-coordinados, así como el número de silicios tri-coordinados, tetra-coordinados y penta-coordinados, se mantiene en la misma proporción para ambos sistemas, para esto ver figuras 4.1 para 108 átomos y 4.2 para 256 átomos. La comparación de estas RDF se muestra en la figura 4.4 a).

La comparación entre las distribuciones de ángulos planos de la aleación, el ángulo centrado en 40° tiene las mismas características en ambas superceldas y corresponde a fragmentos C-Si-C dentro de anillos cuadrangulares. El pico correspondiente a fragmentos Si-C-Si dentro de anillos de 5 miembros se encuentra en 111° en la supercelda de 108 átomos y en 107.5° en la celda de 256 átomos. La estructura correspondiente a fragmentos Si-C-Si en anillos hexagonales se localiza en 111.5° en la

celda de 108 átomos, mientras que en la celda de 256 átomos este pico se localiza en 113.5°. Finalmente en el ángulo de 130° es más notorio en la celda de 108 átomos y es debido a la superposición de los fragmentos C-C-C y C-C-Si. La comparación entre ángulos planos se observa en 4.4 b).

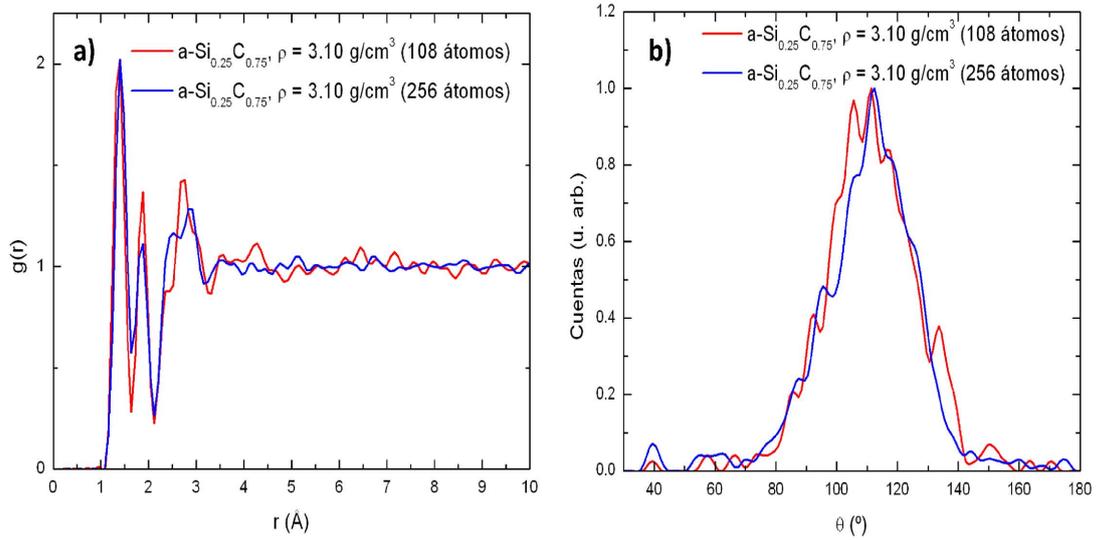


Figura 4.4: Función de distribución radial y distribución de ángulos planos de la aleación $a\text{-Si}_{0.25}\text{C}_{0.75}$ con una densidad de 3.10 g/cm^3 . a) Comparación entre RDF totales para las superceldas de 108 y 256 átomos. b) Comparación entre distribución de ángulos planos.

Finalmente, se muestran las coordinaciones para la aleación $a\text{-Si}_{0.25}\text{C}_{0.75}$ en la figura 4.5 pesadas en términos de la cantidad de átomos de carbono y silicio existentes en cada supercelda. Esto se realiza con el fin de analizar la naturaleza de las coordinaciones de los silicios y carbonos para cada aleación.

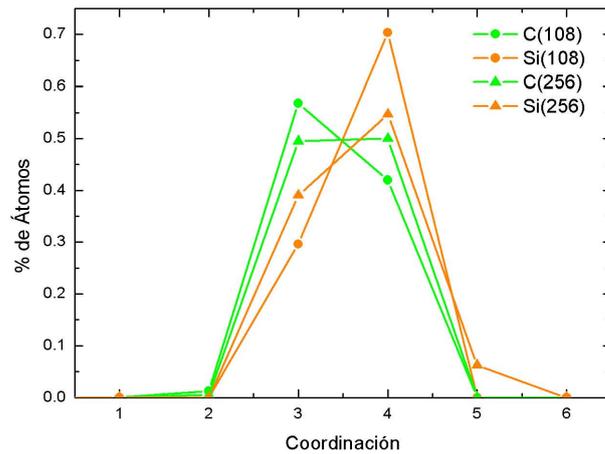


Figura 4.5: Coordinaciones de los átomos presentes en la aleación $a\text{-Si}_{0.25}\text{C}_{0.75}$. En naranja se muestra la coordinación del silicio y en verde la coordinación del carbono. Los círculos denotan la celda de 108 átomos y los triángulos la celda de 256 átomos.

De la celda de 108 átomos se puede observar lo siguiente: el porcentaje de carbonos con coordinación 2 es 1.23 %, para los carbonos tri-enlazados se tiene el 56.79 % y los carbonos tetra-enlazados son el 41.98 % de total de átomos de carbonos presentes en la muestra. Esto reafirma el hecho de que el pico que representa a la distancia C-C se encuentre centrado en 1.4 Å. Para la misma supercelda de 108 átomos, la información del silicio es la siguiente: El total de silicios en esta aleación corresponde al 29.63 % de Si tri-coordinados, mientras que el 70.38 % corresponde a silicios tetra-coordinados. La posición del pico correspondiente a Si-Si para la supercelda de 108 átomos es 2.28 Å.

Para la supercelda de 256 átomos se observa lo siguiente: El 0.52 % de carbonos es bi-coordinado, el 49.48 % es tri-coordinado y el 50 % de los carbonos presentes es tetra-coordinado. Para el caso del silicio en esta muestra se tiene: El 39.06 % de silicios de la muestra es tri-coordinado, el 54.69 % es tetra coordinado y el 6.25 % es penta-coordinado.

4.1.2 Densidad de estados electrónicos (DOS) y densidad de estados vibracionales (VDOS)

En esta sección se mostrarán los resultados para las densidades de estados electrónicos y vibracionales de la aleación a-Si_{0.25}C_{0.75} con una densidad de 3.10 g/cm³ para las superceldas de 108 y 256 átomos. La densidad de estados electrónicos (DOS) se muestra en la figura 4.6. En la figura 4.6 a) se muestra la Dos para la supercelda de 108 átomos; hay que notar que los valores graficados en la energía corresponden a la energía de Fermi trasladada al cero; los valores de E_F son -7.73 eV y -7.32 eV para las superceldas de 108 y 256 átomos, respectivamente.

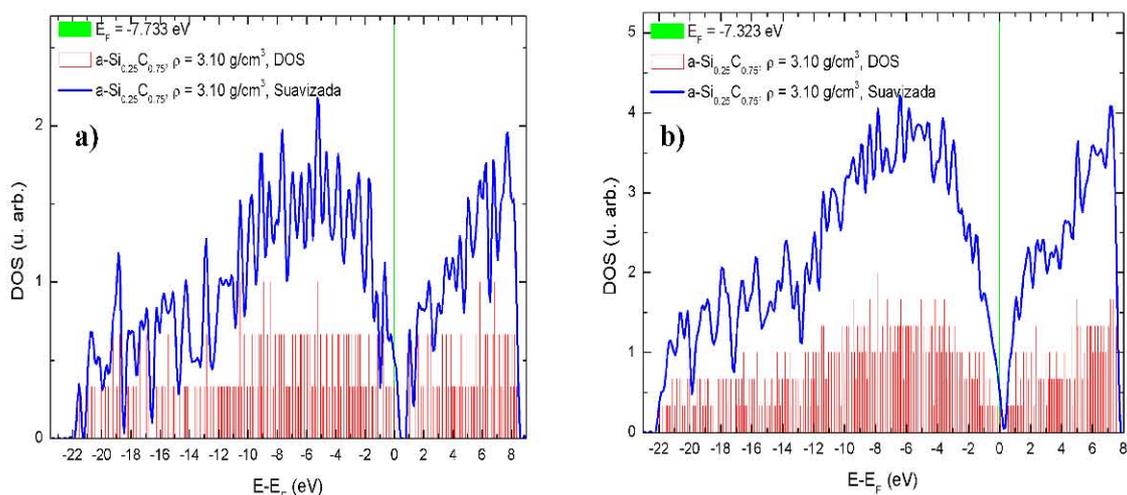


Figura 4.6: Densidad de estados electrónicos (DOS) para la aleación a-Si_{0.25}C_{0.75} con una densidad de 3.10 g/cm³. a) DOS para la supercelda de 108 átomos y energía de Fermi igual a -7.73 eV. b) DOS para la supercelda de 256 átomos y energía de Fermi igual a -7.32 eV.

De la figura 4.6 a) se puede observar que la banda de valencia, comprendida entre -22.0 eV y 0 eV, está constituida por la superposición de las bandas s y p; la parte de la banda comprendida entre -22.0 eV y -19.5 eV corresponde principalmente a estados de la banda s, mientras que la parte de la banda de conducción entre -19.5 eV a 0 eV corresponde a estados de las bandas s y p; la energía de Fermi de esta supercelda se encuentra en -7.73 eV. La altura de la DOS para la energía de Fermi, en 0 eV, se tiene un conteo diferente de cero. Esto implica que la banda de valencia se superpone con la banda de conducción sugiriendo que esta muestra se comporta como un metal. Para la figura 4.6 b) se tiene un comportamiento similar en la influencia de las bandas s y p en la banda de conducción y valencia; en el rango de -22.0 eV a -19.5 eV se tiene una banda que primordialmente corresponde a estados s y la banda de valencia y conducción están comprendidas entre estados s y p. La energía de Fermi para la supercelda de 256 átomos es -7.32 eV. La diferencia porcentual de ambas energías, para ambas superceldas, es de 5.45 %.

La forma que se tiene para calcular la DOS de estas aleaciones es mediante la aplicación de un cálculo “single point energy” utilizando un radio de corte espacial de 3.7 Å para C y 4.7 Å para Si; las bases de los orbitales se escogen como DND para permitir que el silicio pueda tener acceso a orbitales d. La malla de integración se escoge como fina. Hecho este cálculo, el espectro de valores propios que resulta de diagonalizar a la matriz Hamiltoniana se grafica en un histograma como la DOS del sistema.

Se menciona en [3] que el desorden topológico, propiamente, las variaciones en la distribución de ángulos planos y diedrales provoca una variación de la interacción de los niveles electrónicos en comparación con la estructura cristalina, originando así la DOS para el sistema amorfo. Para calcular esta energía, se utiliza el método de dinámica molecular de Lin y Harris [37] utilizando la funcional de intercambio de Vosko, Wilk y Nusair [74], resultando en la interacción débil de fragmentos con densidad de energía uniforme.

Es sabido [108] que la LDA representa de manera adecuada información estructural como RDF y VDOS; siendo también adecuada para simulación de las DOS, sin embargo las brechas energéticas necesitan de un tratamiento diferente. Por eso se decide hacer el cálculo de la brecha óptica por medio del cálculo del coeficiente de absorción como función de la energía de absorción de un fotón, los detalles del análisis de Tauc se describen en [109] y el programa utilizado para este fin es autoría del Dr. Santiago Cortés [110].

El coeficiente de absorción se puede escribir como:

$$\sqrt{\alpha \hbar \omega} = C (\hbar \omega - E_0), \quad (4.3)$$

donde α es el coeficiente de absorción, $\hbar \omega$ es la energía del fotón absorbido, C es una constante independiente del valor de la energía y E_0 es el valor de la brecha energética.

Esta aproximación es válida para valores altos en la energía para la función $\log(\alpha)$, esta región corresponde a la de mayor sensibilidad al cambio de la estructura atómica del material; por tal motivo se considera un buen indicador de la estructura electrónica en un sólido amorfo.

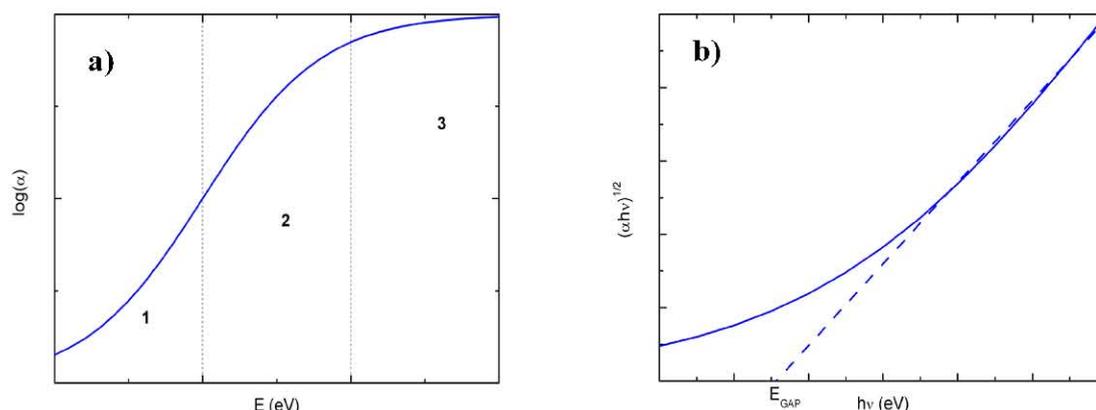


Figura 4.7: a) Descripción del logaritmo del coeficiente de absorción como función de la energía del fotón absorbido. b) Análisis de Tauc para $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$. Se puede observar que la interpolación lineal interseca el eje de la energía absorbida en la cota superior del valor de la brecha energética.

La figura 4.7 muestra el comportamiento del coeficiente de absorción, α , como función de la energía del fotón absorbido. En 4.7 a) se muestra el comportamiento en tres regiones que presenta el coeficiente de absorción, en la región de mayor energía, 3 en la figura, se tiene un comportamiento que puede ser bien descrito por la ecuación 4.3, esta región es muy sensible a cambios estructurales [111]. En la figura 4.7 b) se muestra la aproximación lineal correspondiente al valor de una pseudo-brecha [3] que contiene el valor de la brecha real; cuando $\alpha=0$ se obtiene el valor experimental de E_{GAP} .

La gráfica del coeficiente de absorción correspondiente a $\alpha\hbar\omega$, que se muestra como una línea recta con pendiente $\alpha\hbar\omega$, se muestra en la figura 4.8. Estas gráficas se producen mediante un programa desarrollado en Python [110], mostrado en el apéndice D, que a grandes rasgos realiza excitación de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción y se permite la des-excitación aleatoria de estados ocupados en la banda de valencia; este proceso construye un símil de $\alpha\hbar\omega$. En 4.8 a) se muestra el resultado de la gráfica de Tauc para la supercelda de 108 átomos, aquí se puede observar que la aproximación lineal de la curva de absorción para valores de la energía interseca al eje de la energía en 2.75 eV, mientras que en la figura 4.8 b) el valor de esta intersección es de 2.47 eV, la variación relativa entre estos valores es del 10.73%.

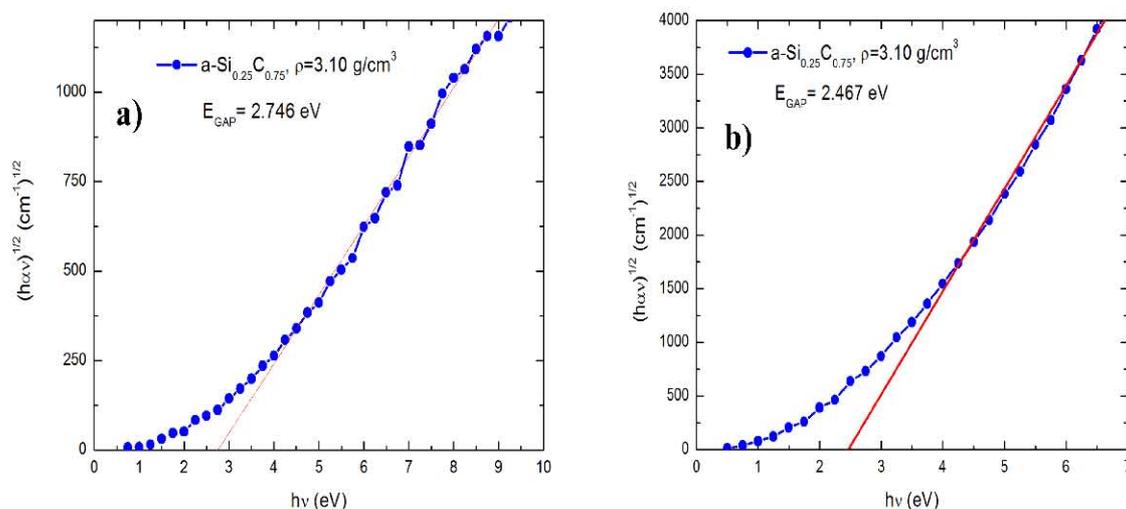


Figura 4.8: Gráficas de Tauc para la aleación $a\text{-Si}_{0.25}\text{C}_{0.75}$ con una densidad de 3.10 g/cm^3 . a) Supercelda de 108 átomos donde la aproximación de Tauc da un valor de la brecha óptica de 2.75 eV . b) Supercelda de 256 átomos, la aproximación de Tauc da un valor de brecha óptica de 2.47 eV .

Finalmente, se presenta la VDOS de la aleación $a\text{-Si}_{0.25}\text{C}_{0.75}$ con una densidad de 3.10 g/cm^3 para superceldas de 108 y 256 átomos. En la figura 4.9 a) y b) se muestra la VDOS total como función de las RDF parciales correspondientes a C-C (verde), Si-C (magenta) y Si-Si (naranja) para 108 y 256 átomos, respectivamente. Es interesante notar que los modos de vibración acústicos, de 0 a 57 meV, están descritos mayoritariamente por los modos de vibración del enlace Si-C. Estos modos corresponden a modos acústicos transversales. El decremento de cuentas en la VDOS total en el intervalo de 57 a 79 meV corresponde también al decremento de cuentas en estos modos vibracionales debidos al enlace Si-C. La contribución en la VDOS total del enlace Si-Si se da desde 0 meV hasta 77 meV, sin embargo esta es una contribución del 0.98 % del total.

La región comprendida entre 81 y 108 meV, corresponde a modos de estiramiento; a mayor energía menor contribución de los enlaces Si-C, mientras que al aumentar la energía se tiene un aumento en la contribución de los enlaces C-C. Este comportamiento se observa desde 81 meV hasta 131 meV. Para el modo vibracional con energía igual a 139 meV, se tiene un aumento en la VDOS parcial C-C; en este modo el enlace entre carbonos es el que produce el aumento de cuentas. A partir del modo con energía de 151 meV, se tiene un claro decremento de la parcial Si-C, quedando como principal contribuyente la parcial C-C.

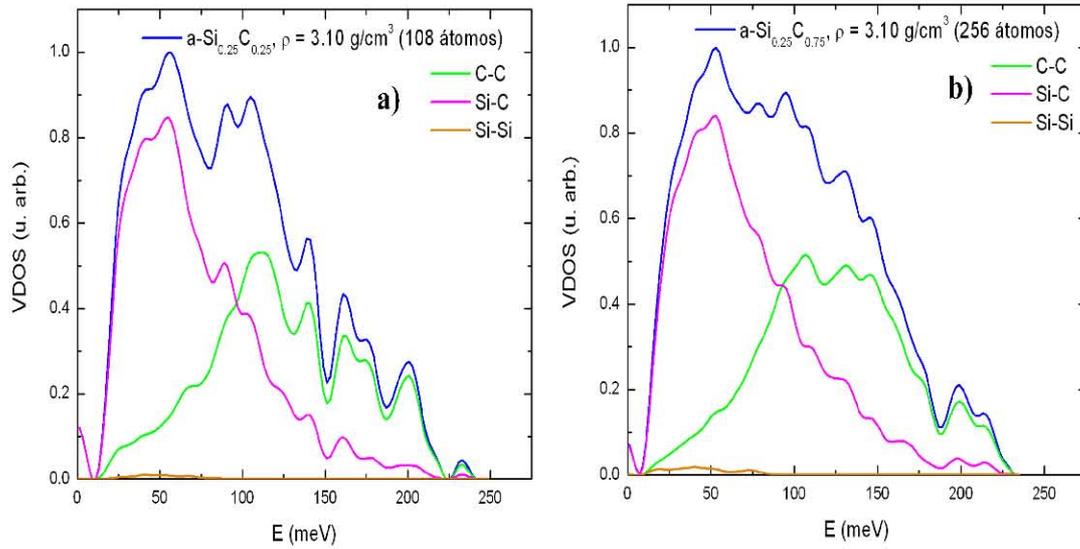


Figura 4.9: VDOS para la estructura de la aleación $a\text{-Si}_{0.25}\text{C}_{0.75}$ con una densidad de 3.10 g/cm^3 . a) VDOS total en azul correspondiente a la supercelda de 108 átomos, en verde se muestra la VDOS parcial C-C, en magenta se ve la parcial Si-C y en naranja la parcial Si-Si. b) VDOS total en azul para la supercelda de 256 átomos; se utiliza el mismo código de color para las parciales.

En la figura 4.9 b) se observa la VDOS total y las VDOS parciales C-C, Si-C y Si-Si. Al igual que en la VDOS total de la supercelda de 108 átomos, la región comprendida entre 0 y 65 meV, se compone principalmente de la VDOS parcial del tipo Si-C, indicando que para bajas frecuencias, los modos vibracionales de la estructura son, en su mayoría, debidos al enlace carbono-silicio. En la región comprendida entre 0 y 60 meV, se puede observar la contribución del enlace Si-Si, sin embargo esta es muy pequeña ya que sólo el 7 % de los silicios del material están enlazados entre sí. El decaimiento de la parcial Si-C se da de manera monótona desde la energía de 50 meV hasta 150 meV; la parcial C-C muestra un incremento desde 0 hasta 107 meV, en donde tiene su máximo. Esta parcial se mantiene alrededor de 0.5 u. arb. a lo largo del intervalo comprendido entre 107 y 145 meV; en este intervalo la contribución de la parcial Si-C decrece suavemente. Este fenómeno nos indica que el comportamiento de la VDOS total en la región entre 100 y 187 meV está modulada por las contribuciones de las parciales C-C y C-Si. Finalmente, la región de la VDOS total entre 190 y 235 meV es el resultado de los modos de estiramiento de los enlaces C-C y en menor medida, de los enlaces Si-C.

La comparación entre las DOS y VDOS se muestra en la figura 4.10. En 4.10 a) se muestra la comparación entre las DOS de las superceldas de 108 y 256 átomos, en b) se muestra la VDOS para las superceldas de 108 y 256 átomos para la aleación $a\text{-Si}_{0.25}\text{C}_{0.75}$ con una densidad de 3.10 g/cm^3 . En la figura 4.10 a) en color rojo se muestra la DOS de la supercelda de 108 átomos y en color azul la DOS total para la supercelda de 256 átomos; la banda de valencia para la supercelda de 108 átomos presenta fluctuaciones mayores que para el caso de 256 átomos, esto se debe a la menor cantidad de estados presentes. Para la banda de conducción, $E > 0$, se tiene en ambas estructuras un

comportamiento similar. Cabe mencionar que ambas curvas están normalizadas a 1 por motivos de comparación. La energía de Fermi no se muestra en su valor real, esta es trasladada a cero para poder hacer la comparación de las DOS de 108 y 256 átomos.

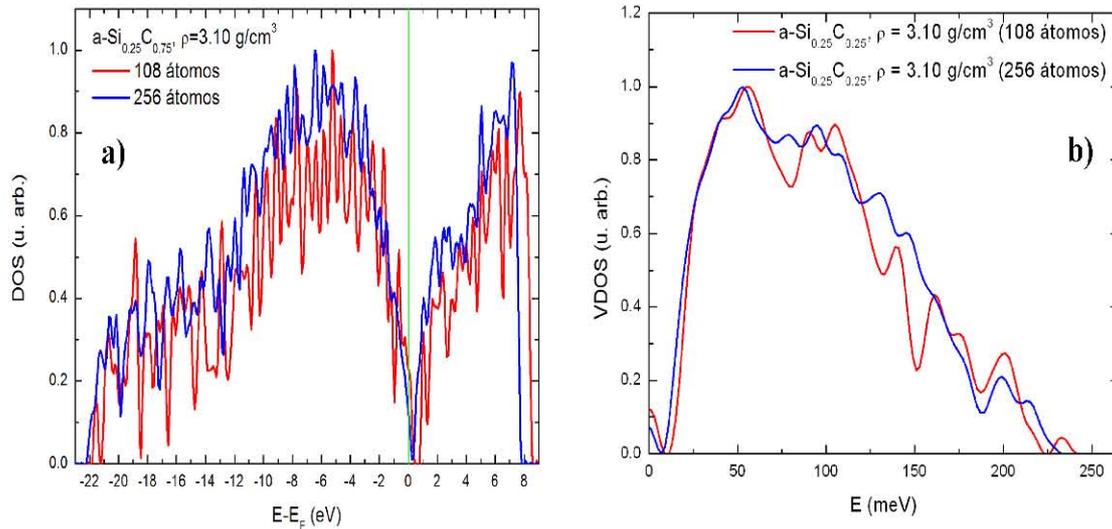


Figura 4.10: Comparación de las DOS y VDOS de las superceldas de 108 y 256 átomos para la aleación a-Si_{0.25}C_{0.75} con densidad de 3.10 g/cm³. a) DOS totales de la superceldas de 108 y 256 átomo, en rojo y azul, respectivamente. b) Comparación entre las VDOS de las superceldas de 108 y 256 átomos en rojo y azul respectivamente.

La figura 4.10 b) se muestra la comparación de las VDOS totales para las superceldas de 108 y 256 átomos. Ambas estructuras comparten comportamientos semejantes entre sus parciales, sin embargo, la VDOS de la supercelda de 108 átomos tiene fluctuaciones mayores a su contraparte de 256 átomos. Esto se debe al número de átomos de la celda; mayor número de átomos implica un mayor número de valores de energía que culminan en la generación de una curva más suave.

4.2 Aleación a-Si_{0.50}C_{0.50}

4.2.1 RDF y Distribución de Ángulos Planos

En esta sección se presentan las estructuras amorfas de la aleación Si_{0.50}C_{0.50} generadas por la aplicación del método *undermelt-quench* a superceldas de densidad 2.75 g/cm³ con 108 y 256 átomos. De estas se calculan las RDF totales y parciales, números de coordinación, densidades de ángulos planos y VDOS totales y parciales, estas últimas como función del tipo de enlace C-C, Si-C y Si-Si.

Primeramente se aplica el método *undermelt-quench* a la supercelda de 108 átomos, 54 Si y 54 C, para obtener así una muestra amorfa. Al aplicar la ecuación 4.1 se obtiene una densidad para esta muestra de 2.75 g/cm³, que es la densidad experimental reportada en [14], dando un tamaño de celda de 1307.4 Å³. La temperatura de amorfización fue de 3479 K y esta se encuentra por debajo de la línea del Liquidus (~4140 K en esta concentración) del diagrama de fase descrito en [106].

La temperatura para el recocido durante el proceso de amorfización fue 600 K ya que este es el valor que se utilizó para el recocido del carbono. El tiempo por paso escogido para esta amorfización fue de 3.5 fs dando como resultado una tasa de calentamiento/recocido de 1.21×10¹⁷ K/s. Ya que se trabajó con una aleación de Si y C con concentraciones iguales, la base de orbitales atómicos y malla de integración son iguales que en el caso de la aleación a-Si_{0.25}C_{0.75}; doble numérica y fina, respectivamente. El enfoque de la teoría de funcionales de la densidad que se usó en todas las aleaciones es el mismo, por lo tanto la funcional de intercambio y correlación es la de Vosko-Wilk-Nusair, descrita en [74]. Esta concentración tiene la comparación de la RDF total con el trabajo experimental de Ishimaru *et al.*, referencia [14].

La estructura amorfa con densidad de 2.75 g/cm³ generada mediante la supercelda de 256 átomos fue creada calentando la supercelda desde los 300 K hasta una temperatura de 3479 K, que se encuentra por debajo de la línea del liquidus para esta aleación, dentro de un rango de 100 pasos de 3.5 fs cada uno. De igual manera que en la supercelda de 108 átomos. Después de alcanzar esta temperatura la muestra se enfría con la misma tasa del calentamiento, pero con pendiente negativa (-1.21×10¹⁷ K/s), completando así el proceso de amorfización. Seguido a este se realiza un recocido simulado por medio de 6 ciclos de recocido a 600 K y enfriamiento desde 600 a 0 K; todo el proceso tarda 1.8 ps. Al final del proceso *undermelt-quench*, la muestra se somete a una optimización de la geometría realizada con el algoritmo BFGS [104] utilizando los parámetros electrónicos de la amorfización. El conjunto de los parámetros electrónicos utilizados en el cálculo de la estructura amorfa, tanto para la supercelda de 108 como para la de 256 átomos son mostrados en la tabla 4.2 a) y b), respectivamente.

| a) Parámetros (108 átomos) | a-Si _{0.50} C _{0.50} (2.75 g/cm ³) |
|-------------------------------|--|
| Volumen | 1307.4 Å³ |
| Temperatura de amorfización | 3479 K |
| Temperatura de recocido | 600 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | fina |
| Radio de corte espacial: | |
| C | 3.7 Å |
| Si | 4.6 Å |
| Tiempo por paso de simulación | 3.5 fs |

| b) Parámetros (256 átomos) | a-Si _{0.50} C _{0.50} (2.75 g/cm ³) |
|-------------------------------|--|
| Volumen | 3099.04 Å³ |
| Temperatura de amorfización | 3479 K |
| Temperatura de recocido | 600 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | extra fina |
| Radio de corte espacial: | |
| C | 3.7 Å |
| Si | 4.6 Å |
| Tiempo por paso de simulación | 3.5 fs |

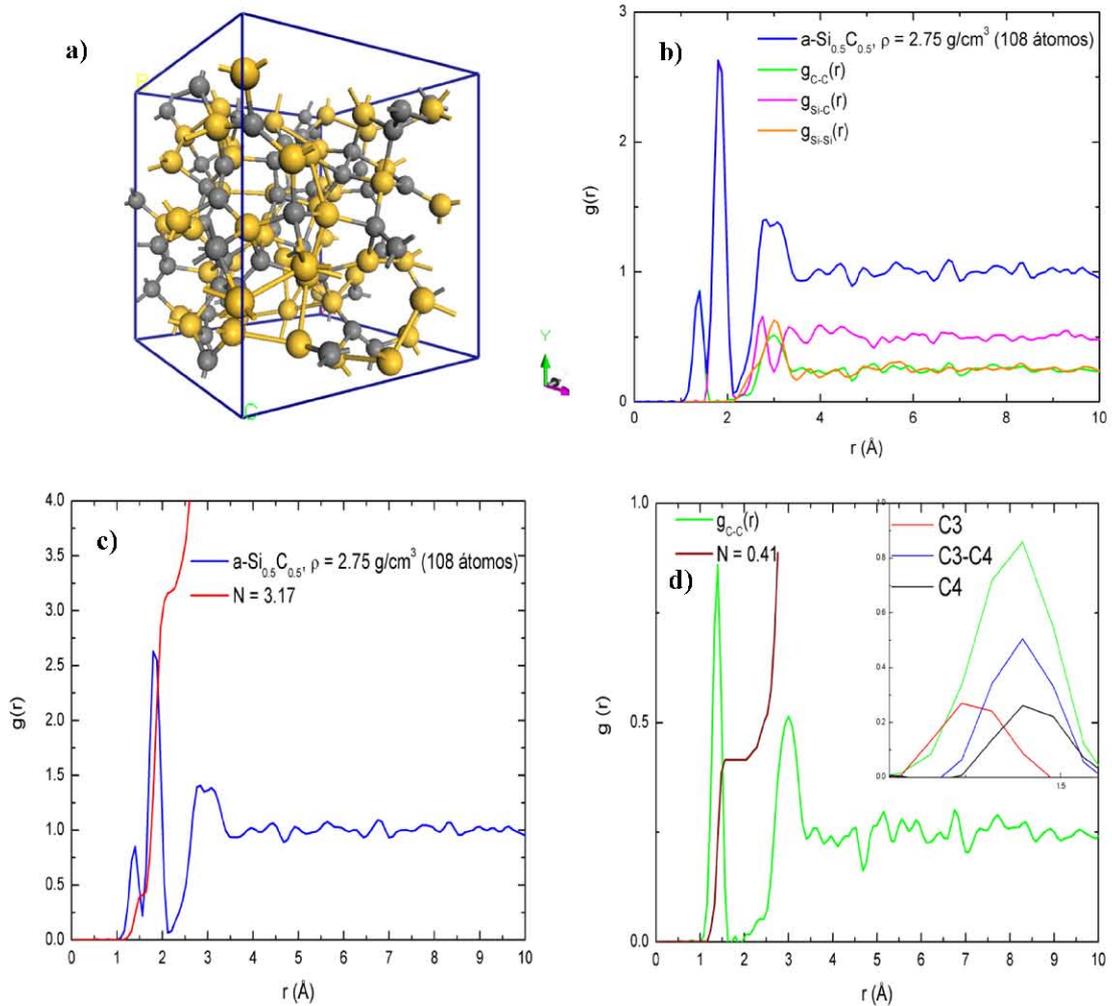
Tabla 4.2: Parámetros electrónicos de simulación de la aleación a-Si_{0.5}C_{0.5} con una densidad de 2.75 g/cm³ para a) una supercelda de 108 átomos y b) una supercelda de 256 átomos.

Teniendo la estructura amorfa de la aleación, se calcula la RDF total y las parciales para el conocimiento de la estructura de corto alcance del material, esta información se ve en la figura 4.11. En la figura 4.11 a) se muestra la supercelda de 108 átomos, 54 C y 54 Si, con una densidad de 2.75 g/cm³ que fue generada por medio del proceso *undermelt-quench* con los parámetros descritos en la tabla 4.2 y optimizados mediante el algoritmo BFGS con un radio de corte igual al utilizado durante la amorfización.

En la figura 4.11 b) se muestra la RDF total (azul) como la superposición de las RDF parciales C-C (verde), Si-C (magenta) y Si-Si (naranja). Los números de concentración para encontrar los pesos de estas RDF²⁶. El primer pico de la RDF total, se debe a la primera zona de coordinación del carbono; esta se encuentra centrada en 1.4 Å.

²⁶ Dicha ecuación es:
$$g(r) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{x_i x_j}{\langle x_i + x_j \rangle^2} g_{ij}(r) \right)$$

El segundo pico de esta RDF corresponde a la primera coordinación de la esfera correspondiente al enlace Si-C, esta está centrada en 1.84 Å. El tercer pico de esta RDF corresponde a la superposición de los segundos vecinos de las parciales C-C y Si-C. Este pico muestra un comportamiento bimodal; el primer pico se encuentra en 2.84 Å y es debido a la superposición de los primeros vecinos de la parcial Si-Si y los segundos vecinos de la parcial Si-C. El segundo se encuentra en 3.08 Å y se debe a la superposición de los segundos vecinos de la parcial Si-Si y C-C; cabe mencionar que en este valor, la parcial Si-C presenta un valle.



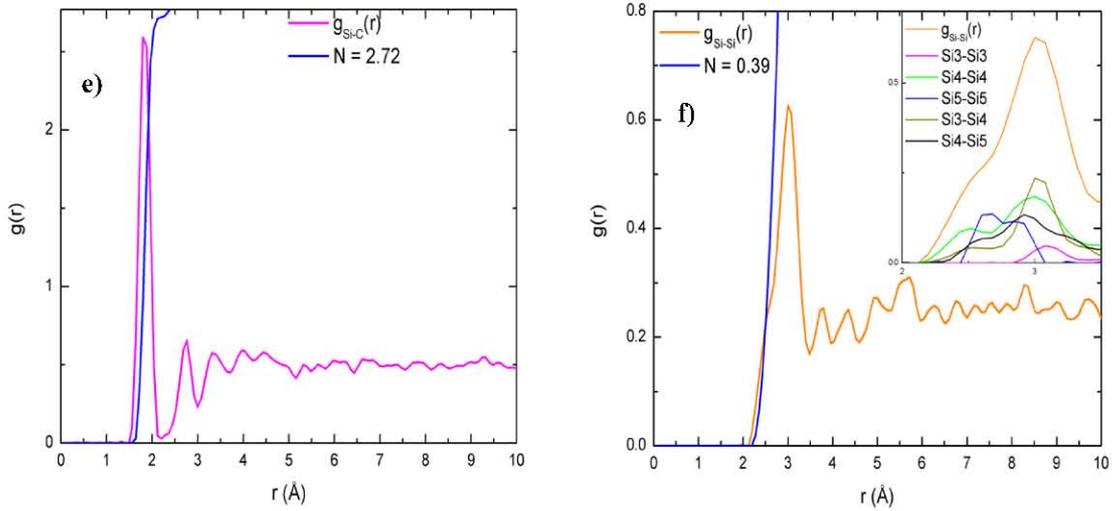


Figura 4.11: estructura amorfa de la aleación aSi_{0.5}C_{0.5}, para una supercelda de 108 átomos con una densidad de 2.75 g/cm³. a) Estructura amorfa, en amarillo se ven los Si y en gris los C. b) RDF total construida con las parciales. c) RDF total con número de coordinación igual a 3.17. d) RDF parcial C-C con número de coordinación parcial de 0.41, también se muestran las contribuciones de los diferentes tipos de enlace en esta parcial. e) RDF parcial Si-C con número de coordinación de 2.72. e) RDF parcial Si-Si con número de coordinación igual a 0.39, se muestra también las contribuciones de los diferentes tipos de enlace en esta parcial.

La figura 4.11 c) muestra la RDF total con el número de coordinación total de 3.17, calculado mediante la integral de la $J(r)$, ec. (1.25), hasta el mínimo del segundo pico, que corresponde a 2.12 Å. Cabe mencionar que a esta distancia, no se cuantifican los silicios mutuamente enlazados, estos aparecen a partir de 2.35 Å, esto es, la distancia de enlace Si-Si ya es parte del tercer pico de la RDF total. En este punto cobra importancia la medición de los números de coordinación parciales, ya que según el criterio utilizado para medir al número de coordinación total en la aleación, el número de coordinación parcial del silicio queda enmascarado. Los pesos para las RDF parciales fueron: 0.25 para la C-C, 0.5 para la Si-C y 0.25 para la Si-Si. Estos pesos corresponden a las concentraciones de Si y C presentes en la aleación.

La figura 4.11 d) se muestra la RDF parcial C-C y el número de coordinación parcial igual a 0.41. El primer pico de esta curva está centrado en 1.4 Å, esta posición se obtiene la distribución de enlaces sp^2-sp^3 y sp^3-sp^3 , como se puede mostrar en el acercamiento de la misma figura; el enlace sp^2-sp^2 hace que el pico de la RDF parcial tenga un corrimiento hacia la izquierda. Los pesos de los enlaces mencionados son los siguientes, la contribución de los carbonos sp^2-sp^2 es de 1.34 % de todos los carbonos enlazados en la muestra, los sp^2-sp^3 representan el 6.21 % del total de carbonos enlazados; finalmente para la los carbonos sp^3-sp^3 la contribución es de 1.8%. De estos porcentajes, es claro que la cantidad de carbonos mutuamente enlazados corresponde al 9.36 % de carbonos, esto rompe con la idea de un orden químico perfecto. De hecho, utilizando la ecuación 4.1 podemos calcular el valor del orden químico, según Tersoff

[49], el cuál es 0.30 lo que indica que la muestra tiene orden químico. Esto también es claro al observar los valores de los números de coordinación en la figura 4.11 d), e) y f).

Para la figura 4.11 d) observamos la construcción de la RDF parcial Si-Si como la superposición de las parciales de los silicios tri, tetra y penta coordinados. Al no contar esa RDF parcial con un mínimo se establece como tal el mínimo de las RDF correspondientes a enlaces Si3-Si4, Si4-Si4 y Si4-Si5 el cual es 2.48 Å; es ahí donde se escoge el “mínimo” para poder calcular el número de coordinación parcial, $N=0.39$.

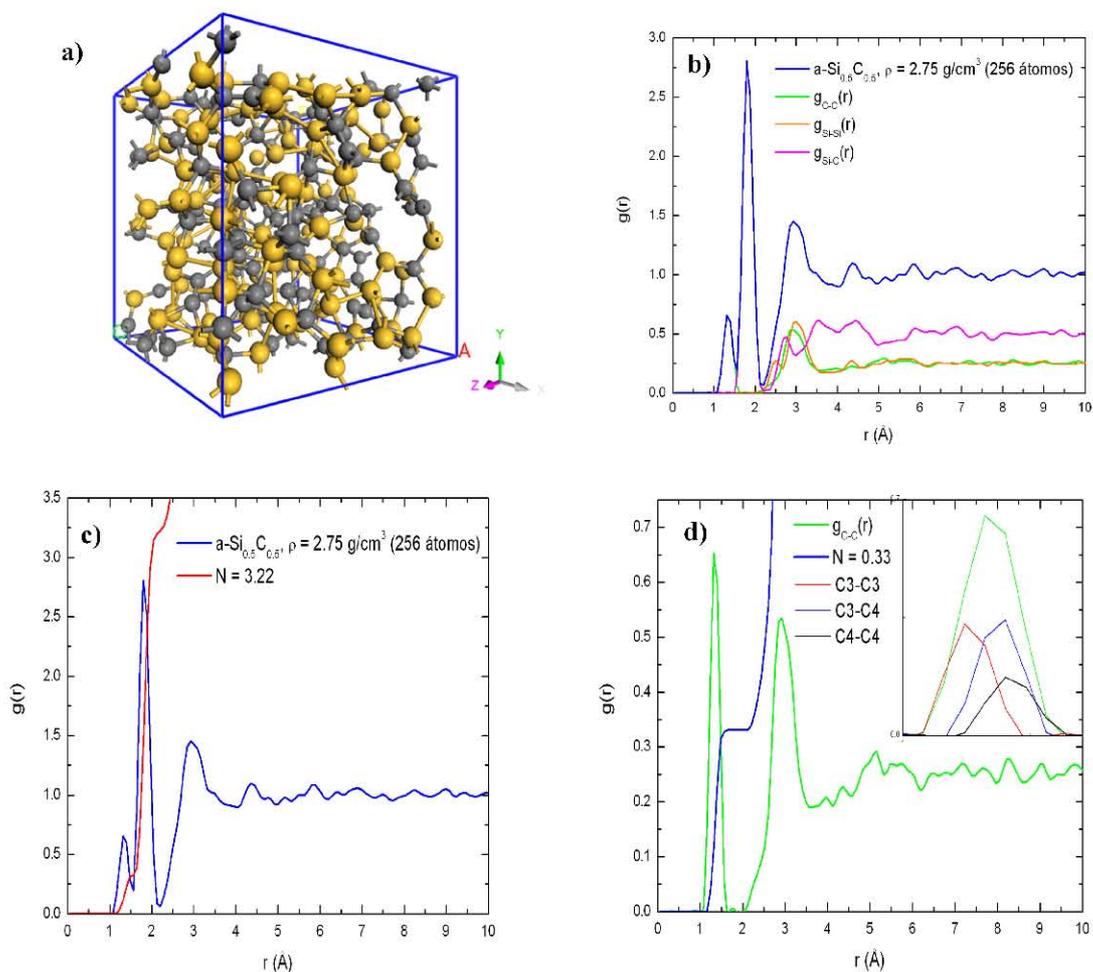
Cabe mencionar que el número de coordinación total calculado en esta muestra, no contiene la contribución del número de coordinación parcial Si-Si, esto es debido a que el mínimo de la RDF total considerado corresponde al mínimo de la RDF parcial Si-C (2.12 Å); si se tomase en cuenta el mínimo de la parcial Si-Si, 2.35 Å, en la RDF total este tendría la contribución de los segundos vecinos de la parcial C-C. Se puede establecer que el número de coordinación total de la muestra a-Si_{0.5}C_{0.5} es 3.52.

La estructura amorfa obtenida de la supercelda de 256 átomos se muestra en la figura 4.12. En 4.12 a) se puede ver la supercelda amorfa de a-Si_{0.5}C_{0.5} generada con el proceso *undermelt-quench* con los parámetros electrónicos de la tabla 4.2. Algo que llama la atención en esta estructura es la existencia de anillos triangulares conformados por Si-C-Si o Si-Si-C.

En la figura 4.12 b) se muestra la RDF total calculada (azul) para la supercelda de 256 átomos como el resultado de la superposición de las RDF parciales C-C (verde), Si-C (magenta) y Si-Si (naranja). En la RDF total la posición del primer pico, que corresponde a los primeros vecinos del carbono, se encuentra centrado en 1.36 Å, donde la mayoría de los enlaces entre carbonos se da a 1.28 Å y corresponden a carbonos trienlazados que cuentan con un enlace distorsionado. El segundo pico de la RDF total corresponde a carbonos enlazados con silicios donde la distancia promedio es 1.84 Å. Este corrimiento se debe a que cerca del 6 % de enlaces del tipo Si-C se dan entre carbonos tetraenlazados con silicios trienlazados, cerca del 12 % de los enlaces Si-C corresponden a carbonos trienlazados con silicios pentaenlazados y, finalmente, el 14.5 % corresponde a silicios tetraenlazados con carbonos tetraenlazados. Finalmente, el tercer pico de la RDF total corresponde a: primeros vecinos para el enlace Si-Si en 2.52 Å y una superposición de los segundos vecinos Si-C (2.76 Å), segundos vecinos C-C (2.92 Å) y segundos vecinos Si-Si (3 Å).

La figura 4.12 c) muestra el número de coordinación para esta estructura, el cuál fue calculado mediante la integral de la $J(r)$ hasta el mínimo definido en 2.2 Å dando como resultado 3.22. Cabe mencionar que la contribución correspondiente a la esfera de coordinación para Si no se toma en cuenta ya que el mínimo correspondiente a Si-Si se encuentra en 2.68 Å. Por esta razón el número de coordinación total resulta de alrededor de 3.

La figura 4.12 d) muestra la RDF parcial C-C donde se puede observar que la muestra comprende a carbonos tri-enlazados y tetra-enlazados. Esta variedad de enlaces provoca que el pico de la RDF se encuentre centrado en 1.38 Å; este corrimiento se debe a que cerca del 6 % de enlaces del tipo Si-C se dan entre carbonos tetra-enlazados con silicios tri-enlazados, cerca del 12 % de los enlaces Si-C corresponden a carbonos tri-enlazados con silicios penta-enlazados y, finalmente, el 14.5 % corresponde a silicios tetra-enlazados con carbonos tetra-enlazados. El número de coordinación calculado para esta RDF es 0.33.



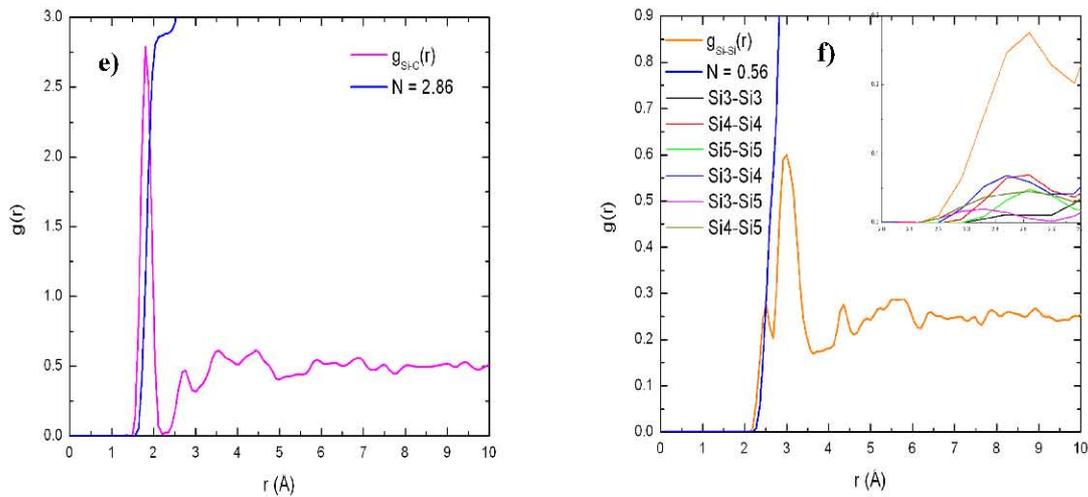


Figura 4.12: a) Estructura amorfa de la supercelda de 256 átomos para la aleación a-Si_{0.5}C_{0.5} b) RDF total (azul) como la superposición de las RDF parciales C-C (verde), Si-C (magenta) y Si-Si (naranja). c) Número de coordinación igual a 3.22. d) RDF parcial C-C con número de coordinación igual a 0.33, se puede observar las contribuciones de las distintas hibridaciones del carbono. e) RDF correspondiente a la parcial Si-C con número de concentración de 2.86. f) RDF parcial Si-Si con número de coordinación 0.56.

En la figura 4.12 e) se muestra la RDF parcial que corresponde al Si-C, el primer pico de esta se encuentra centrado en 1.84 Å, donde este pico se compone, predominantemente, de enlaces entre los carbonos tri y tetra-enlazados con los silicios tri, tetras y penta-enlazados; la contribución al pico Si-C es: Para silicios tri-enlazados con carbonos tri-enlazados, Si3-C3 es 15.38 %, para Si3-C4 la contribución es 17.44 %, Si4-C3 es 19.4 %, para Si4-C4 es 22.00 %, para el fragmento Si5-C3 el porcentaje es 9.89 % y para Si5-C4 el porcentaje es 11.21 %. El resto de las contribuciones suma el 4.69 % es el resultado de los silicios mono, bi y hexa enlazados con los carbonos tri y tetra-enlazados. El número de coordinación parcial es 2.86.

La figura 4.12 f) muestra que el valor máximo del pico que corresponde a la distancia de enlace entre silicios es 2.48 Å y muestra un número de coordinación parcial de 0.56. Las mayores contribuciones de este pico se dan entre los enlaces de los silicios tri, tetra y penta coordinados. En 2.32 Å se localiza el pico correspondiente al enlace Si3-Si5 y corresponde al 6.92 % de los silicios de la muestra. La siguiente contribución centrada en 2.48 Å corresponde al enlace Si4-Si5 y este es un 8.73 %; la contribución al pico de la RDF parcial Si-Si del enlace Si5-Si5 es de 4.45 %. Las contribuciones más grandes las realizan las RDF correspondientes a los enlaces Si3-Si4 y Si4-Si4. Para la primera se tiene el máximo centrado en 2.44 Å con una contribución del 13.59 %; para la contribución Si4-Si4 se tiene el pico centrado en 2.48 Å y contribuye un 17.14 %. La medida de desorden químico según [43] es 0.23.

Al igual que en la RDF correspondiente a esta aleación para la supercelda de 108 átomos, el número de coordinación total en la RDF de este sistema no contempla al

número de coordinación parcial de la RDF Si-Si; ya que esta se encuentra después del mínimo ubicado en 2.12 Å.

En la figura 4.13 se muestran las distribuciones de ángulos planos para las superceldas de 108 y 256 átomos. Dichas superceldas corresponden a la estructura amorfa de la aleación a-Si_{0.5}C_{0.5} con una densidad de 2.75 g/cm³. En la figura 4.13 a) se muestra la distribución de ángulos planos compuesta a partir de la superposición de las distribuciones parciales correspondientes a C-C-C (rojo), C-C-Si (verde), C-Si-C (negro), Si-C-Si (magenta), C-Si-Si (cian) y Si-Si-Si (gris). Es claro que en esta figura se observa un pico en el ángulo correspondiente a 45.5°; es claro en esta figura que dicha cuenta es debida a los fragmentos C-Si-Si, como mayoría, y C-Si-C. Cabe mencionar que este pico es debido a anillos triangulares de carbono-silicio carbono, que a su vez forman anillos cuadrados. Dentro de estos anillos se tiene que los silicios son penta-coordinados. La contribución del fragmento C-Si-C se refiere a anillos triangulares formados por C-Si-C.

En la densidad total de ángulos planos para la región entre 60 y 80° se tienen pequeños picos correspondientes a anillos triangulares donde uno de los silicios es hexa-enlazado. Cabe mencionar que el porcentaje de silicios hexa-enlazados en la muestra corresponde al 1.85 % del total de silicios presentes. Los picos centrados alrededor de 100 y de 110° corresponden a anillos hexagonales en donde los fragmentos Si-C-Si, C-Si-C, Si-C-Si y C-Si-Si están presentes. Finalmente para las cuentas centradas alrededor de 120° se encuentran fragmentos de anillos pentagonales y hexagonales; la estructura alrededor de 140° corresponde mayoritariamente al fragmento C-Si-C y se trata de anillos de 7 miembros.

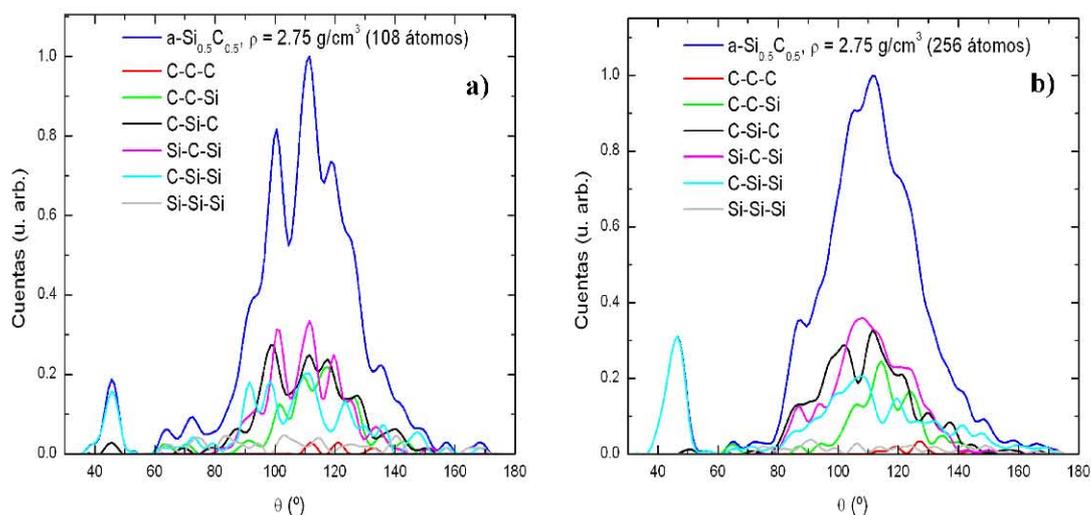


Figura 4.13: a) Distribución de ángulos planos total para la supercelda de 108 átomos, vistos como una superposición de las distribuciones parciales en términos de los fragmentos: C-C-C, C-C-Si, C-Si-C, C-Si-Si y Si-C-Si. b) Distribución de ángulos planos total para la supercelda de 256 átomos, vistos como una superposición de las distribuciones parciales en términos de los fragmentos: C-C-C, C-C-Si, C-Si-C, C-Si-Si y Si-C-Si.

En la figura 4.13 b) se muestra la densidad de ángulos planos total, en azul, como función de los ángulos parciales para la supercelda de 256 átomos. El conteo centrado en 45° corresponde en su totalidad a la distribución parcial C-Si-Si y corresponde a anillos triangulares donde uno de los vértices es un carbono, tal y como se observó en la supercelda de 108 átomos para esta aleación. Al igual que en la supercelda de 108 átomos, existen átomos hexa-enlazados de silicio que corresponden al 3.13 % de silicios presentes en la muestra. Estos silicios con coordinación 6 generan enlaces entre carbonos y silicios cuyos ángulos se encuentran entre el rango de 48 y 80°.

Los picos centrados alrededor de 100 y de 110° corresponden a anillos hexagonales en donde los fragmentos Si-C-Si, C-Si-C, Si-C-Si y C-Si-Si están presentes. Finalmente para las cuentas centradas alrededor de 120° se encuentran fragmentos de anillos pentagonales y hexagonales. De hecho desde 120° hasta 145° se nota un descenso suave en el conteo de la densidad total; el pequeño pico en 145° es debido a la presencia de silicios hexa coordinados. Dicho pico está conformado por las densidades parciales C-Si-Si y Si-Si-Si; en ambos casos uno de los silicios tiene coordinación 6. La siguiente conclusión es válida: En una aleación Si-C al medir la distribución de ángulos planos, se encuentra un pico centrado en 145° este es debido a la existencia de silicios hexa-coordinados.

Para la aleación a-Si_{0.5}C_{0.5} existe el resultado experimental de Ishimaru *et al.* [14] donde se explica la generación de una muestra de carburo de silicio amorfo donde la concentración es 50-50; aquí se menciona que esta estructura es libre de hidrógeno ya que es generada por medio de implantación de iones de argón de 150 keV dentro de una cámara con atmósfera de Ar formando una película amorfa de ~200 nm de grosor, todo esto ocurre en el interior de un microscopio electrónico²⁷. La muestra producida mediante este método se recose durante 2 horas a una temperatura de 800 °C para liberar iones de Ar que se encontrasen atrapados en la muestra.

La amorfización toma lugar sobre una oblea de carburo de silicio 50-50 (6H-SiC) donde sólo se amorfiza una capa de 200 nm sobre esta dejando una interfase de recristalización y un sustrato de carburo de silicio cristalino del politipo 6H²⁸, cabe mencionar que en el artículo de P. R. Van Loan [112] se comenta que al producir carburo de silicio cristalino de manera artificial, el politipo más abundante corresponde al 6H-SiC. Al producir una superficie amorfa de SiC sobre la oblea cristalina hace pensar que el resultado del análisis de difracción de electrones realizado en [14] tendría cierta dependencia con la estructura del “sustrato”. Ishimaru *et al.* mencionan que se realizó un estudio TEM (transmission electron microscopy) con un haz de ~50 nm de diámetro y en cortes de la muestra lo más delgadas posibles para evitar la región de recristalización y

²⁷ Para consultar detalles, ver la explicación que se hace en el capítulo 1 en la sección correspondiente a la revisión bibliográfica para el bloque a-Si_{1-x}C_x.

²⁸ El politipo 6H-SiC corresponde a una celda hexagonal en donde en donde el empaquetamiento dentro de esta corresponde a tres fragmentos, A, B y C secuenciados como ABCACB, mientras que en la celda cúbica, β-SiC, la secuencia de empaquetamiento es ABC.

del sustrato. La RDF obtenida para la muestra amorfizada por [43] y recocida por 2 h a una temperatura de 800 °C se muestra en la figura 4.7 a), mientras que la comparación entre la RDF experimental y la calculada en la supercelda de 108 átomos se muestra en la figura 4.8 b).

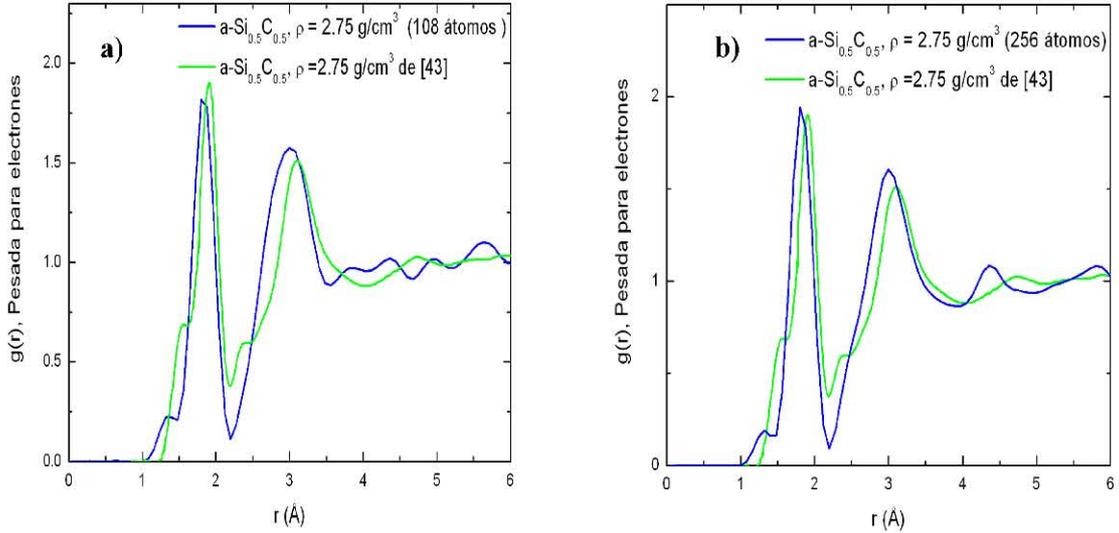


Figura 14: a) RDF experimental de [43] en verde, comparada con la RDF calculada para 108 átomos. b) RDF experimental de [43] en verde, comparada con la RDF calculada para la supercelda de 256 átomos y pesada con electrones.

La RDF obtenida para la supercelda de 108 átomos fue pesada con los valores de los factores de estructura atómicos medidos para difracción de electrones para átomos aislados y neutros [108]. El pesado de la RDF total se realiza mediante la ecuación:

$$g(r) = \frac{f_C^2}{(f_C + f_S)^2} g_{C-C}(r) + \frac{2f_C f_S}{(f_C + f_S)^2} g_{S-C}(r) + \frac{f_S^2}{(f_C + f_S)^2} g_{S-S}(r), \quad (4.4)$$

donde $f_C = 7.4122 \times 10^{-3} \text{Å}^{-1}$ y $f_S = 1.7025 \times 10^{-2} \text{Å}^{-1}$ [113, 114] que son el factor de estructura para el carbono y silicio para una intensidad de haz de electrones de 90 keV y una magnitud de la transferencia de momento de 60 nm^{-1} , respectivamente. En la figura 4.14 a) se muestra la RDF experimental calculada en [43] en color verde. Los picos correspondientes a los primeros vecinos en C-C, Si-C y Si-Si reportan que son: 1.51, 1.88 y 2.38 Å, respectivamente. Así mismo, el artículo menciona una densidad de 2.75 g/cm^3 , lo que equivale a una densidad numérica, ρ_0 , de 0.08261 Å^{-3} . Con este valor, se calculó el número de coordinación para la RDF experimental, siendo 2.78; el mínimo de la RDF total considerado es 2.19 Å. Al igual que en el caso del número de coordinación de la RDF total para la supercelda de 108 átomos, el número de coordinación total no contempla la contribución de la parcial Si-Si ya que el pico de esta RDF se superpone con la contribución de los segundos vecinos de la parcial C-C. La RDF total tiene un suavizado mediante un algoritmo FFT con 4 puntos [116] para ajustar la altura del pico

Si-C a la altura del pico experimental, teniendo en cuenta que el suavizado de Fourier conserva el área; el número de coordinación de la RDF simulada y pesada con electrones es 3.17.

Cabe mencionar también, para la figura 4.14 a), que la posición del pico correspondiente a los primeros vecinos C-C se encuentra localizado en 1.4 Å, que corresponde a una superposición de RDF parciales sp^2-sp^2 , sp^2-sp^3 y sp^3-sp^3 . El pico correspondiente a los primeros vecinos para Si-C se encuentra en 1.84 Å, debido a los enlaces entre silicios tricoordinados (22.22% del total de silicios) y carbonos tri y tetra coordinados, haciendo que el pico se desplace ligeramente a la derecha. El pico para los primeros vecinos de la parcial Si-Si pesada corresponde a 2.65 Å. Una posible causa de la discrepancia entre los resultados de Ishimaru *et al.* y los nuestros reside en el hecho de que la muestra experimental posee una interfase de recristalización, en donde los carbonos y silicios pueden tener un enlace predominantemente tetraedral, de tal forma que la distancia correspondiente a los primeros vecinos del carbono sea cercana a 1.5 Å y la distancia entre los Si-C sea de 1.88 Å. Esto me hace suponer que la muestra amorfa de la referencia [43] no refleja la existencia de defectos de enlace; así mismo en la discusión del experimento se considera que el pequeño pico centrado en 2.38 Å corresponde a los primeros vecinos del Si-Si, sin embargo de nuestros resultados es claro que la estructura a esa distancia en la RDF total corresponde a la superposición de los segundos vecinos de la RDF parcial C-C y los primeros vecinos de la parcial Si-Si.

La figura 4.14 b) muestra la comparación entre la RDF experimental de [43] con la RDF calculada para la celda de 256 átomos con una densidad de 2.75 g/cm³. Las posiciones en la RDF calculada de los picos correspondientes a los primeros vecinos C-C y Si-C son 1.32 Å y 1.84 Å, en contraste con las posiciones experimentales de 1.51, 1.88 Å respectivamente. Al igual que en el caso de las supercelda de 108 átomos existe un corrimiento hacia la izquierda de nuestras posiciones y es consecuencia de la subcoordinación existente para los carbonos y silicios. Una vez más argumento que el resultado experimental, por tratarse de micoroscopia de transmisión, tiene cierto grado de contaminación debido a la “zona de recristalización” [43] en donde la coordinación preferencial es 4. El pequeño pico centrado en 2.38 Å en la RDF experimental es ubicado como los primeros vecinos del Si-Si, sin embargo del estudio realizado a lo largo de este trabajo es claro que en esa posición también se encuentran los segundos vecinos de la RDF parcial C-C, de hecho, en nuestra RDF se tiene una protuberancia alrededor de ese valor; en la RDF de la figura 4.12 b) no es muy clara debido al proceso de suavizado realizado para poder comparar con el experimento. Este pico se puede ver de una forma más clara en la figura 4.12 b).

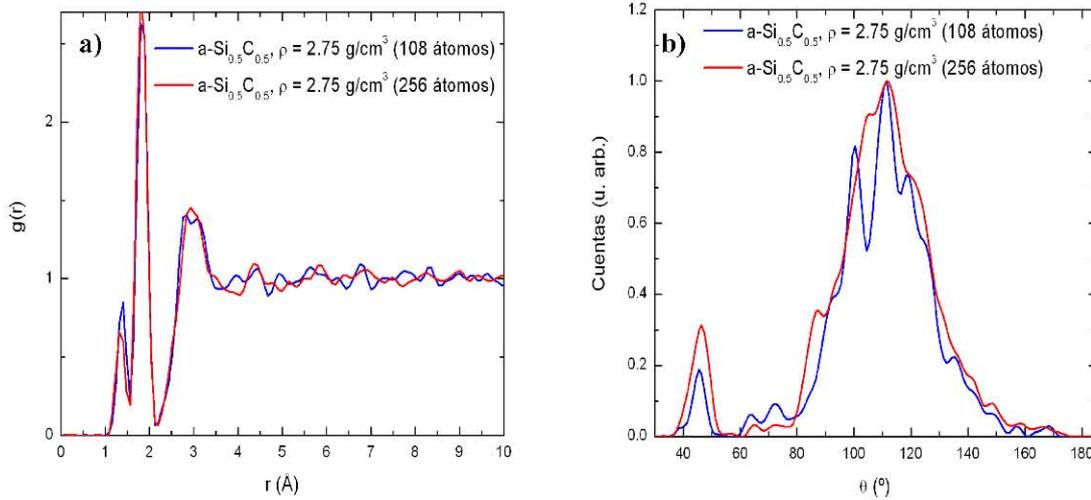


Figura 4.15: Comparación entre las RDF totales y las densidades de ángulos planos totales para la aleación $a\text{-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ con una densidad de 2.75g/cm^3 . a) Comparación de las distribuciones de ángulos planos de las celdas de 108 (azul) y 256 (rojo) átomos. b) Comparación entre las VDOS totales de las superceldas de 108 (azul) y 256 (rojo) átomos.

En la figura 4.15 se realizan comparaciones de los resultados para la RDF y densidad de ángulo planos de las superceldas de 108 y 256 átomos. En la figura 4.15 a) se muestra la comparación entre las RDF totales de la aleación $a\text{-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ con una densidad de 2.75g/cm^3 . El pico correspondiente a la esfera de coordinación C-C se encuentra en 1.36Å , el segundo pico, correspondiente a la esfera de coordinación Si-C, se encuentra centrado en 1.84Å , este pico se encuentra el mínimo en 2.19Å para la supercelda de 108 átomos, mientras que para la celda de 256 átomos el mínimo es 2.2Å . El tercer pico de la RDF tiene una clara diferencia, para la celda de 108 átomos se tiene un pico bi-modal con máximos en 2.84 y 3.08Å , mientras que en la supercelda de 256 átomos al máximo de este pico se encuentra en 2.92Å . Esta discrepancia se debe al número de átomos en la celda; a mayor número de átomos, menores serán las variaciones de la curva. Esto se explica en las referencias [78, 79].

La figura 4.15 b) muestra la comparación entre las densidades de ángulos planos entre las superceldas de 108 y 256 átomos. Se puede observar que el pico centrado en 45° , que se debe a anillos triangulares y cuadrangulares, es notorio en ambos casos. De hecho en la supercelda de 256 átomos este tiene una mayor altura, indicando que existe un mayor número de estos en proporción al total de átomos que en la celda de 108. Alrededor de 87° , existe un pequeño pico en la curva correspondiente a la celda de 256 átomos que no es visible en la de 108 átomos; alrededor de 100° existe un pico bien definido para la celda de 108 átomos que no es visible en la celda de 256. Estas discrepancias son debidas principalmente al número de átomos; mayor número significa una curva más suave. De hecho los valores cercanos a 100° generan distancias alrededor de 2.8Å , mientras que el pico centrado en 110° genera distancias como segundos vecinos de 3.1Å , esto se relaciona con el pico bi-modal de la RDF total de 108 átomos.

Finalmente, se muestran las coordinaciones para la aleación a-Si_{0.5}C_{0.5} en la figura 4.16 pesadas en términos de la cantidad de átomos de carbono y silicio existentes en cada supercelda. Esto se realiza con el fin de analizar la naturaleza de las coordinaciones de los silicios y carbonos para cada aleación. De la celda de 108 átomos se puede observar lo siguiente: el porcentaje de carbonos con coordinación 3 es 46.29 % y los carbonos tetra-enlazados son el 53.71 % de total de átomos de carbonos presentes en la muestra. Esto reafirma el hecho de que el pico que representa a la distancia C-C se encuentre centrado en 1.38 Å. Para la misma supercelda de 108 átomos, la información del silicio es la siguiente: Para los silicios bi-coordinados son el 1.85 %, tri-coordinados representan el 22.22 %, tetra-coordinados son el 53.70 %, penta-coordinados son el 20.37 %, finalmente el 1.85 % de los silicios presentes en la muestra son hexa-coordinados. La posición del pico correspondiente a Si-Si para la supercelda de 108 átomos es 2.48 Å.

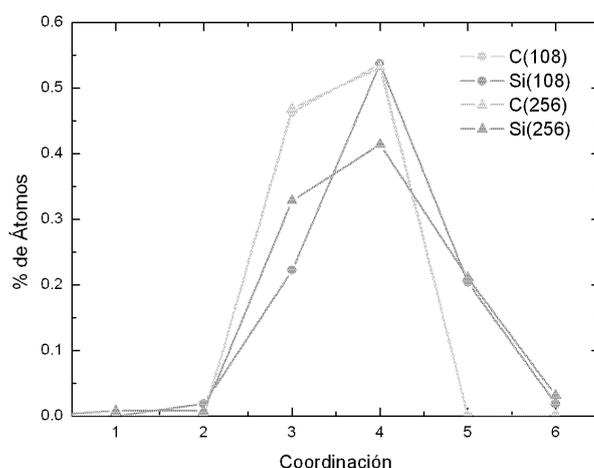


Figura 4.16: Coordinaciones de los átomos presentes en la aleación a-Si_{0.5}C_{0.5}. En naranja se muestra la coordinación del silicio y en verde la coordinación del carbono. Los círculos denotan la celda de 108 átomos y los triángulos la celda de 256 átomos.

Para la supercelda de 256 átomos, la coordinación del carbono es la siguiente: 46.87 % tri-coordinados y 53.13 % para carbonos tetra-coordinados. La coordinación del silicio es: mono-coordinado 0.78 %, bi-coordinado representa el 0.78 %, tri-coordinado representa el 32.81 %, tetra-coordinado es el 41.41 %, penta-coordinado es el 21.09 % y hexa-coordinado representa el 3.13 %. La posición del pico Si-Si es 2.48 Å.

4.2.2 Densidad de estados electrónicos (DOS) y densidad de estados vibracionales (VDOS)

En esta sección se mostrarán los resultados para las densidades de estados electrónicos y vibracionales de la aleación a-Si_{0.5}C_{0.5} con una densidad de 2.75 g/cm³ para las superceldas de 108 y 256 átomos. La densidad de estados electrónicos (DOS) se muestra en la figura 4.17. En la figura 4.17 a) se muestra la DOS para la supercelda de 108 átomos, en la figura 4.17 b) se muestra la DOS para la supercelda de 256 átomos; hay

que notar que los valores graficados en la energía corresponden a la energía de Fermi trasladada al cero; los valores de E_F son -7.24 eV y -7.00 eV para las superceldas de 108 y 256 átomos, respectivamente.

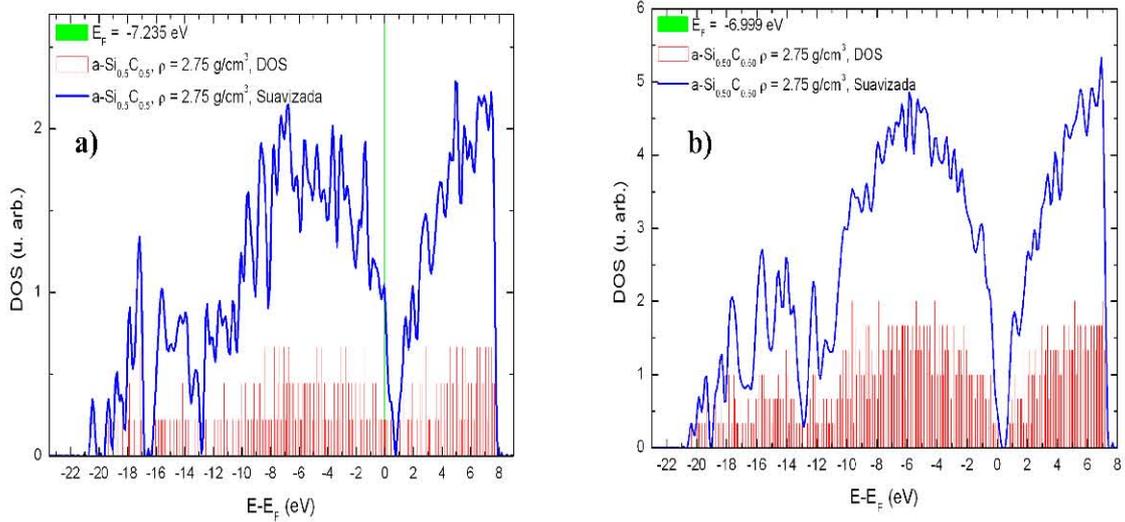


Figura 4.17: Densidad de estados electrónicos (DOS) para la aleación a-Si_{0.50}C_{0.50} con una densidad de 2.75 g/cm³. a) DOS para la supercelda de 108 átomos y energía de Fermi igual a -7.24 eV. b) DOS para la supercelda de 256 átomos y energía de Fermi igual a -7.00 eV.

De la figura 4.17 a) se puede observar que la banda de valencia se encuentra entre -21.0 eV hasta cero electrón-volts, se observa una separación en dicha banda en -17.0 eV, la banda de la derecha está compuesta por estados s mientras que el resto de la banda, de -16.0 hasta 0 eV, es una superposición de estados s y p . En -14.0 eV se tiene una prominente disminución de la DOS, en este punto el conteo es exclusivamente de los estados s . La energía de Fermi para esta supercelda se encuentra en -7.24 eV y esta es trasladada a cero por motivos de comparación. En 0 eV (E_F) se tiene un conteo diferente de cero. Esto implica que la banda de valencia se superpone con la banda de conducción sugiriendo que esta muestra se comporta como un metal. Sin embargo realizando el cálculo de la brecha óptica, se tiene que existe una brecha ≤ 2.70 eV.

Para la figura 4.17 b) se tiene un comportamiento similar en la influencia de las bandas s y p en la banda de conducción y valencia; en el rango de -21.0 eV a -19.5 eV se tiene una banda que primordialmente corresponde a estados s y la banda de valencia y conducción está construida como una superposición de las bandas s y p . La energía de Fermi para la supercelda de 256 átomos es -7.00 eV. La diferencia porcentual de ambas energías es de 3.37 %.

Para ambas superceldas, se calcula el valor de la brecha óptica utilizando el programa que simula la curva de absorción óptica del apéndice D. En 4.18 a) se muestra el resultado de la gráfica de Tauc para la supercelda de 108 átomos, aquí se puede observar que la aproximación lineal de la curva de absorción para valores de la energía

intersecta al eje de la energía en 2.70 eV, mientras que en la figura 4.18 b) el valor de esta intersección es de 2.69 eV, la variación relativa entre estos valores es del 0.37%.

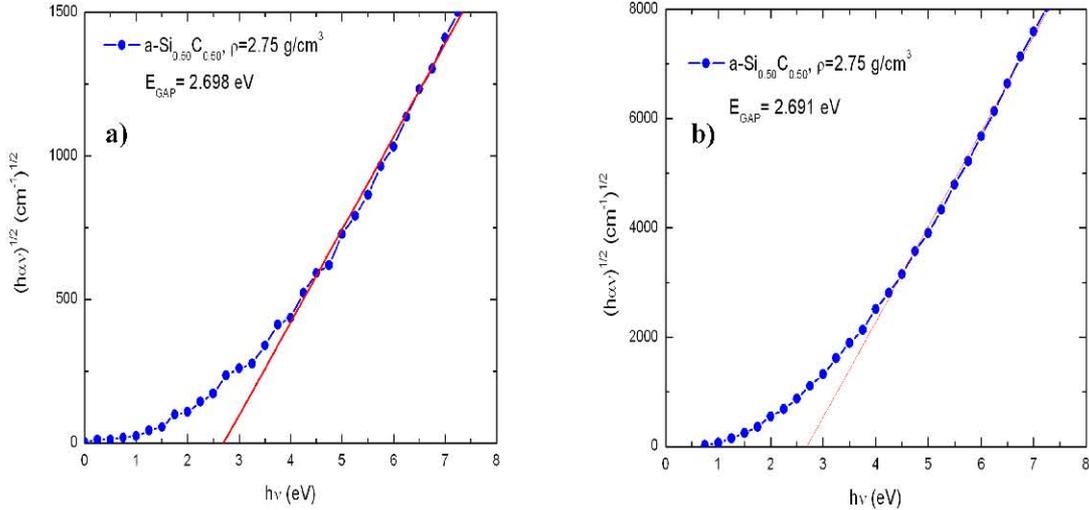


Figura 4.18: Gráficas de Tauc para la aleación a-Si_{0.50}C_{0.50} con una densidad de 2.75 g/cm³. a) Supercelda de 108 átomos donde la aproximación de Tauc da un valor de la brecha óptica de 2.698 eV. b) Supercelda de 256 átomos, la aproximación de Tauc da un valor de brecha óptica de 2.691 eV.

En la figura 4.19, se presenta la VDOS de la aleación a-Si_{0.50}C_{0.50} con una densidad de 2.75 g/cm³ para superceldas de 108 y 256 átomos. En la figura 4.19 a) se muestra la VDOS total (azul) como función del tipo de enlace presente en la estructura. Los enlaces C-C se tiene (en color verde) que la VDOS parcial tiene un máximo en 97 meV que corresponde a un modo transversal entre carbonos *sp*² enlazados con carbonos *sp*³, así mismo entre carbonos *sp*³ enlazados. El pico centrado en 165 meV corresponde a modos de estiramiento entre carbonos tetracoordinados, mientras que los picos en la región de 200 meV corresponden a modos de estiramiento entre carbonos *sp*² y *sp*³. Cabe mencionar que la contribución de la VDOS parcial C-C para los modos de baja frecuencia (< 50meV) es del 2% de la altura máxima de la VDOS total.

La VDOS Si-C (en color magenta) empieza a tener cuentas a partir de 5 meV, indicando que la estructura amorfa tiene un grado de subcoordinación; de hecho se tiene que 46.3 % de los carbonos presentes son trienlazados, mientras que el 24.07 % de los silicios de la muestra tienen una coordinación menor a 4 y esto representa el 35.19 % del total de los átomos. Las contribuciones de baja energía (< 90 meV) corresponden a modos longitudinales en donde la mayoría de los enlaces Si-C interactúan, sin embargo cuando la energía rebasa los 90 meV se observa la aparición de modos de estiramiento entre carbonos y silicios, eso es el pico alrededor de 97 meV. Para el modo con energía de 107 meV se observa un modo de estiramiento longitudinal en los enlaces Si-C dentro de anillos triangulares C-Si-C. También en este modo se pueden observar modos longitudinales de estiramiento para carbonos *sp*² y silicios *sp*³ enlazados; los anillos triangulares antes descritos cumplen con esta configuración de átomos en el enlace.

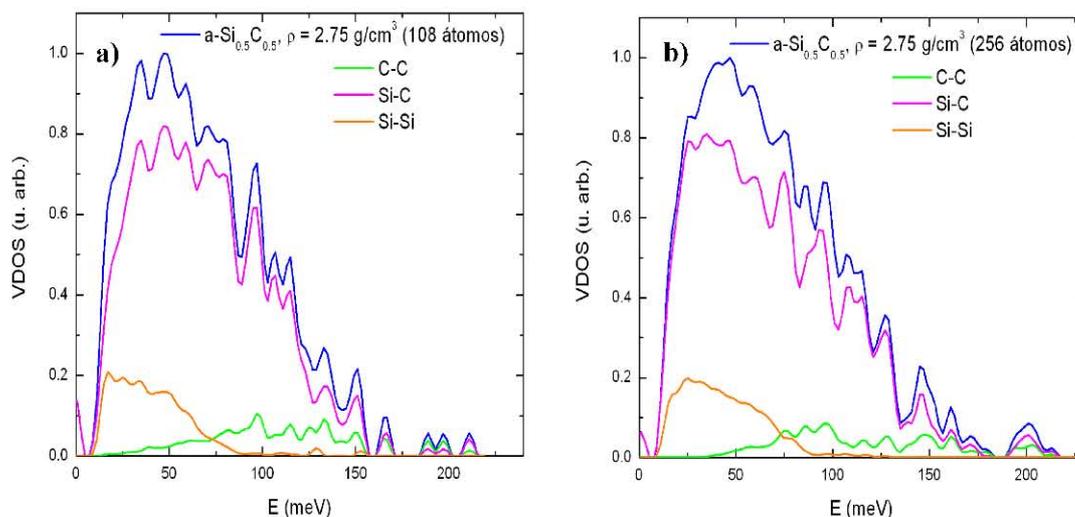


Figura 4.19: Comparación entre VDOS totales, en azul, y parciales C-C (verde), Si-C (magenta) y Si-Si (naranja) para la aleación $a\text{-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}$ con una densidad de 2.75 g/cm^3 . a) supercelda de 108 átomos y b) supercelda de 256 átomos.

El modo vibracional centrado en 151 meV , corresponde al estiramiento del fragmento C-Si-C dentro de un anillo pentagonal, donde los enlaces Si-C se forman entre átomos tetra-coordinados. El modo centrado en 167 meV es debido a modos de estiramiento de silicios penta-coordinados que se encuentran rodeados de 5 carbonos; es importante notar esto, ya que se puede establecer que el modo de vibración en 167 meV , corresponde a un modo de estiramiento entre silicios con 5 enlaces y carbonos tri y tetra-enlazados. Finalmente el pequeño modo centrado en 211 meV corresponde al movimiento transversal del enlace de los silicios penta-enlazados que se encuentran rodeados de carbonos; el extremo final de la VDOS total se debe a la presencia de silicios penta-enlazados y a la saturación de estos enlaces con carbonos.

La VDOS parcial Si-Si, si bien tiene una contribución máxima del 20.87% a la altura total de la VDOS, la información que esta aporta acerca de la forma como los enlaces Si-Si es primordial. El máximo de esta VDOS parcial se encuentra en 17 meV , que corresponde a un modo vibracional en el que todos los enlaces Si-Si tienen un desplazamiento longitudinal, esto ocurre hasta el pico centrado en 57 meV . Después de este modo, la VDOS parcial presenta un comportamiento decreciente hasta 89 meV , cabe mencionar que los valores comprendidos entre 60 meV y 80 meV , corresponden a la región óptica en el silicio cristalino. Para el final de esta VDOS se tienen pequeños picos centrados en 109 y 153 meV ; el primero corresponde a un modo transversal entre dos silicios, debidos al estiramiento de un enlace Si-C, mientras que el segundo corresponde a un modo transversal del silicio central en un fragmento Si-Si-Si.

La figura 4.19 b), concerniente a la supercelda de 256 átomos, contiene a la VDOS total en azul, como función de las VDOS parciales C-C (verde), Si-C (magenta) y

Si-Si (naranja). Al igual que en el caso de la supercelda de 108 átomos, la VDOS parcial C-C se tiene un máximo alrededor de 97 meV que corresponde a un modo transversal entre carbonos sp^2 enlazados con carbonos sp^3 , así mismo entre carbonos sp^3 enlazados. Como es de esperar, ahora aparecen contribuciones que en la VDOS de 108 átomos no aparecen. Por ejemplo, en la VDOS C-C alrededor de 123.5 meV aparece una contribución que corresponde a un modo de estiramiento entre carbonos sp^3 donde el resto de sus enlaces se realizan con Si. El modo centrado en 165 meV en la supercelda de 108 átomos, tiene ahora un comportamiento bi-modal; 147 y 164 meV. El primer modo en este pico, corresponde a un modo de estiramiento entre carbonos sp^3 y sp^2 , mientras que el modo en 165 meV corresponde a estiramiento entre carbonos sp^3 . Los picos en la región de 200 meV corresponden a modos de estiramiento entre carbonos sp^2 y sp^3 , al igual que en la supercelda de 108 átomos. La contribución de la VDOS parcial C-C para los modos de baja frecuencia ($< 50\text{meV}$) es del 2.7 % de la altura máxima de la VDOS total.

La VDOS Si-C (en color magenta) empieza a tener cuentas a partir de 5 meV, indicando que la estructura amorfa tiene un grado de sub-coordinación [91]. Se tiene que el 46.88 % de los carbonos presentes son tri-enlazados, mientras que el 34.38 % de los silicios de la muestra tienen una coordinación menor a 4, esta información representa el 40.63 % del total de los átomos. Por lo tanto, estos resultados están de acuerdo con la referencia [91]. Las contribuciones de baja energía ($< 90\text{ meV}$) corresponden a modos longitudinales en donde la mayoría de los enlaces Si-C interactúan, sin embargo cuando la energía rebasa los 90 meV se observa la aparición de modos de estiramiento entre carbonos y silicios, eso es el pico alrededor de 97 meV. Para el modo con energía de 107 meV se observa un modo de estiramiento longitudinal en los enlaces Si-C dentro de anillos triangulares C-Si-C. También en este modo se puede observar modos longitudinales de estiramiento para carbonos sp^2 y silicios sp^3 enlazados; los anillos triangulares antes descritos cumplen con esta configuración de átomos en el enlace. En concordancia con lo observado en la supercelda de 108 átomos.

El modo vibracional centrado en 151 meV en la celda de 108 átomos, ahora corresponde a un modo centrado en 146 meV y corresponde a un modo transversal de fragmentos del tipo Si-C-C que es parte de anillos cuadrangulares y pentagonales. En el modo 161 meV se tiene el movimiento transversal de fragmentos Si-C-C y Si-Si-C, en donde en ambos casos existen enlaces penta-coordinados. Finalmente, para el modo centrado en 200 meV, corresponde a movimientos transversales donde los carbonos presentan modos de estiramiento.

En la VDOS parcial Si-Si, el máximo se encuentra en 25 meV y corresponde a un modo vibracional en el que todos los enlaces Si-Si tienen un desplazamiento longitudinal, esto ocurre hasta el pico centrado en 58 meV. Después de este modo, la VDOS parcial presenta un comportamiento decreciente hasta 79 meV que corresponde a “modos de respiración” en el fragmento Si-Si-C en anillos de 5 y 6 miembros. Finalmente la estructura que va del rango de 97 a 127 meV corresponde a movimientos transversales de fragmentos Si-Si-C y Si-Si-Si.

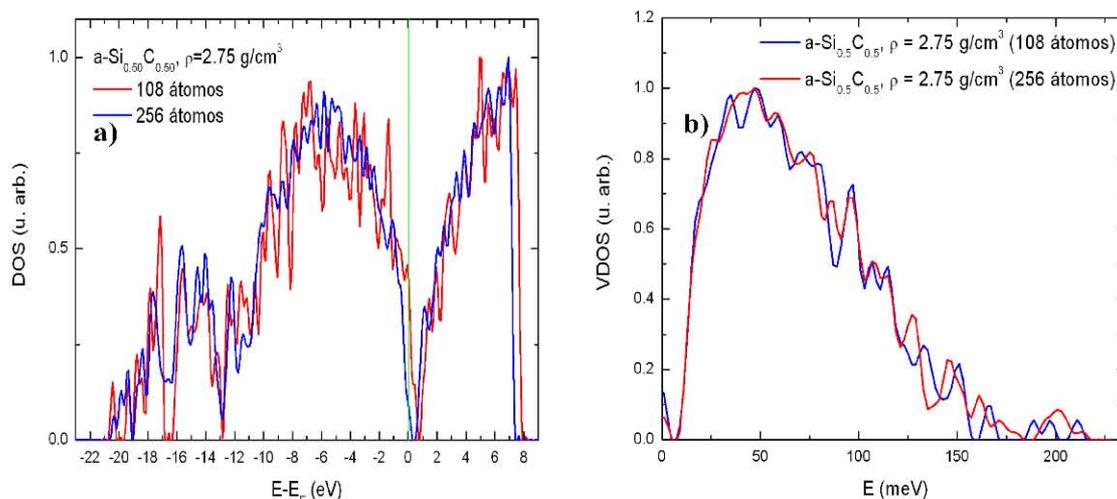


Figura 4.20: Comparación de las DOS y VDOS de las superceldas de 108 y 256 átomos para la aleación $a\text{-Si}_{0.50}\text{C}_{0.50}$ con densidad de 2.75 g/cm^3 . a) DOS totales de la superceldas de 108 y 256 átomo, en rojo y azul, respectivamente. b) Comparación entre las VDOS de las superceldas de 108 y 256 átomos en rojo y azul respectivamente.

La comparación entre las DOS de la supercelda de 108 átomos con la supercelda de 256 átomos, esto en la figura 4.20 a) se tiene en color rojo la DOS de 108 átomos y en azul la DOS de 256 átomos. La banda de valencia y conducción en ambas superceldas se localiza en el rango de -21.0 eV a 0 eV y 0 a 8 eV respectivamente. En ambos casos la banda de valencia sufre una división en -17.0 eV , siendo esta más prominente en el caso de 108 átomos que en el de 256. De hecho, las fluctuaciones de las DOS son mayores para la supercelda de 108 átomos que en la de 256 debido a la cantidad de estados electrónicos calculados.

La comparación entre las VDOS totales de las superceldas de 108 y 256 que se observa en la figura 4.20 b), se tiene que la región comprendida entre 0 y 123 meV tiene el mismo comportamiento salvo pequeñas fluctuaciones debidas a la diferencia de la cantidad átomos entre las celdas. Después de 123 meV existen discrepancias para los valores correspondientes a modos ópticos para los tipos de enlaces Si-C y Si-Si, principalmente y en menor medida el enlace C-C. Esto se debe a la diferencia entre silicios tri-coordinados presentes en la muestra. Para el caso de la celda de 108 átomos el 22.22% contra el 32.81% de silicios tri-coordinados en la supercelda de 256 átomos. Esto provoca que el número de enlaces Si-C donde los silicios son tri-coordiandos sean: para la celda de 108 se tiene el 44.44% mientras que para la celda de 256 átomos se tiene el 65.63% .

4.3 Aleación a-Si_{0.75}C_{0.25}

4.3.1 RDF y Distribución de Ángulos Planos

En esta sección se presentan las estructuras amorfas de la aleación Si_{0.75}C_{0.25} generadas por la aplicación del método *undermelt-quench* a superceldas de densidad 2.50 g/cm³ con 108 y 256 átomos. De estas se calculan las RDF totales y parciales, números de coordinación, densidades de ángulos planos, VDOS totales y parciales, estas últimas como función del tipo de enlace C-C, Si-C y Si-Si.

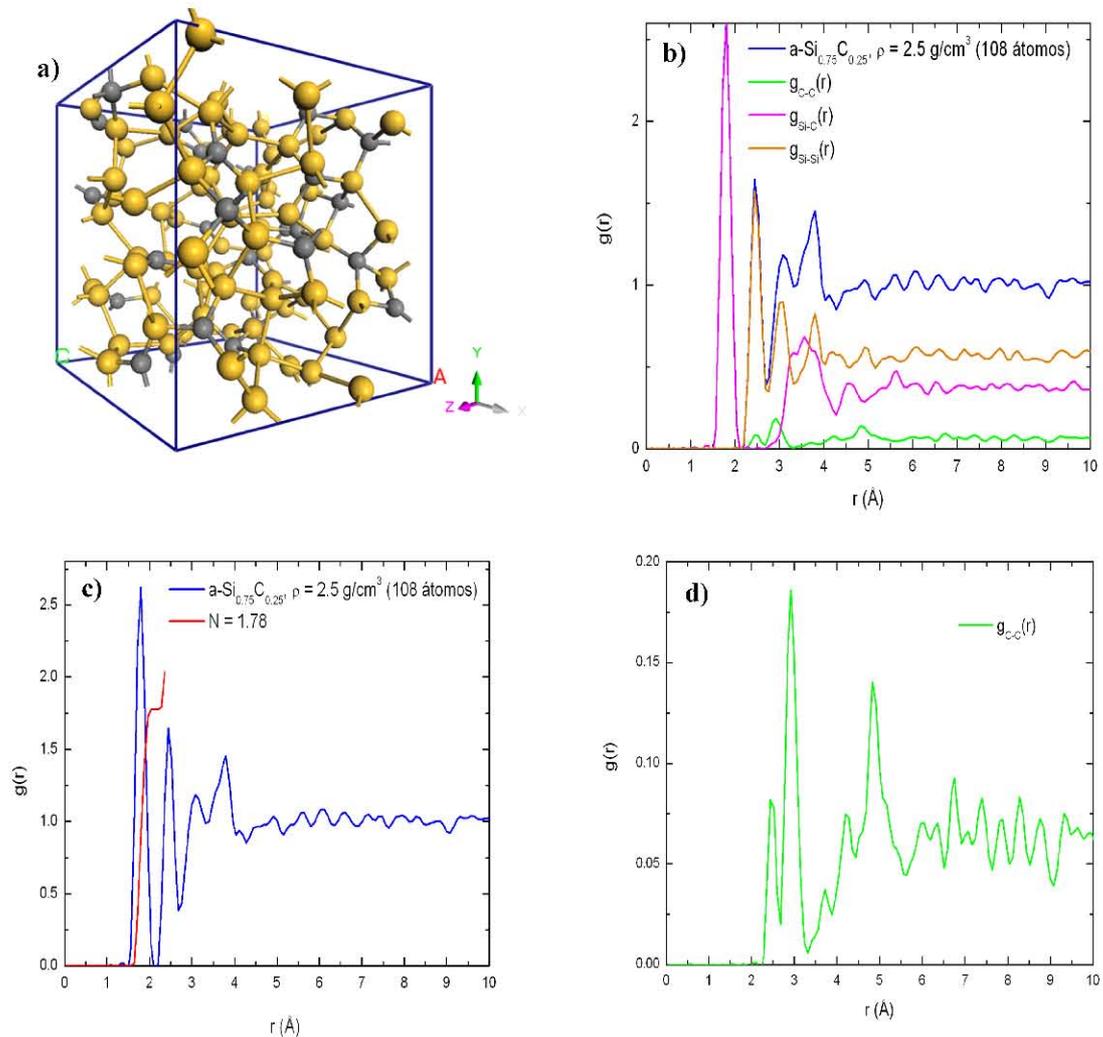
| a) Parámetros (108 átomos) | a-Si _{0.75} C _{0.25} (2.50 g/cm ³) |
|-------------------------------|--|
| Volumen | 1728.69 Å ³ |
| Temperatura de amorfización | 2780 K |
| Temperatura de recocido | 600 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | fina |
| Radio de corte espacial: | |
| C | 3.7 Å |
| Si | 4.6 Å |
| Tiempo por paso de simulación | 3.5 fs |

| b) Parámetros (256 átomos) | a-Si _{0.75} C _{0.25} (2.50 g/cm ³) |
|-------------------------------|--|
| Volumen | 4097.69 Å ³ |
| Temperatura de amorfización | 2780 K |
| Temperatura de recocido | 600 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | extrafina |
| Radio de corte espacial: | |
| C | 3.7 Å |
| Si | 4.6 Å |
| Tiempo por paso de simulación | 3.5 fs |

Tabla 4.3: Parámetros electrónicos de simulación de la aleación a-Si_{0.75}C_{0.25} con una densidad de 2.50 g/cm³ para a) una supercelda de 108 átomos y b) una supercelda de 256 átomos.

Primeramente se aplica el método *undermelt-quench* a la supercelda de 108 átomos, 81 Si y 27 C, para obtener así una muestra amorfa. Al aplicar la ecuación 4.1 se obtiene una densidad para esta muestra de 2.50 g/cm³, dando un volumen de celda de 1728.69 Å³. La temperatura de amorfización fue de 2780 K y esta se encuentra por debajo de la línea del Liquidus (~3900 K en esta concentración) del diagrama de fase descrito en [106]. La temperatura para el recocido durante el proceso de amorfización fue

600 K ya que este es el valor que se utilizó para el recocido del carbono. El tiempo por paso escogido para esta amorfización fue de 3.5 fs dando como resultado una tasa de calentamiento/recocido de 7.09×10^{15} K/s. Ya que se trabajó con una aleación de Si y C, la base de orbitales atómicos y malla de integración son iguales que en el caso de la aleación a-Si_{0.5}C_{0.5}; doble numérica y fina, respectivamente. El enfoque de la teoría de funcionales de la densidad que se usó en todas las aleaciones es el mismo, por lo tanto la funcional de intercambio y correlación es la de Vosko-Wilk-Nusair, descrita en [74]. El conjunto de los parámetros electrónicos utilizados en el cálculo de la estructura amorfa para esta supercelda son mostrados en la tabla 4.3.



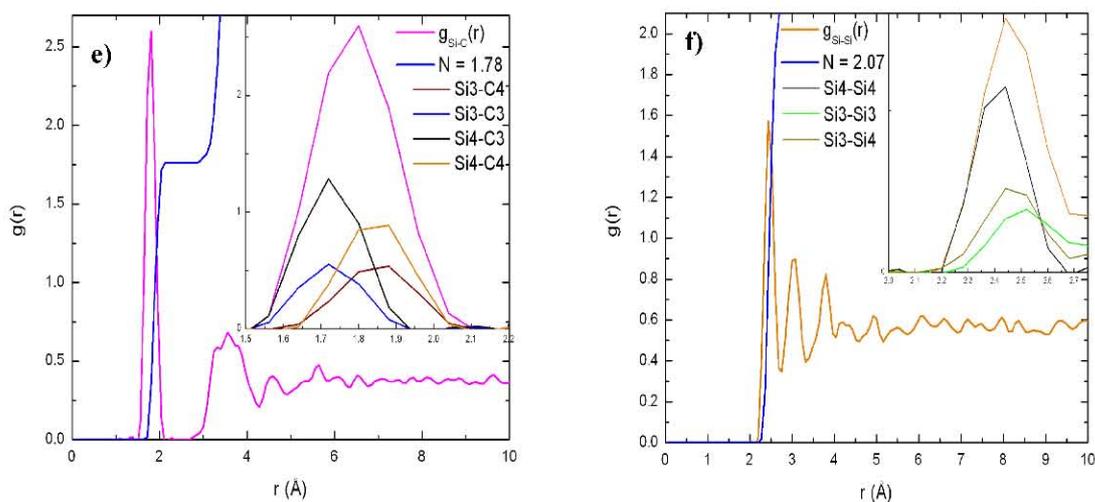


Figura 4.21: estructura amorfa de la aleación aSi_{0.25}C_{0.75}, para una supercelda de 108 átomos con una densidad de 2.5 g/cm³. a) Estructura amorfa, en amarillo se ven los Si y en gris los C. b) RDF total construida con las parciales. c) RDF total con número de coordinación igual a 1.78. d) RDF parcial C-C. e) RDF parcial Si-C con número de coordinación de 1.78 mostrando contribuciones de distintas coordinaciones para el enlace Si-C. e) RDF parcial Si-Si con número de coordinación 2.07, se muestra también las contribuciones de los diferentes tipos de enlace en esta parcial.

Teniendo la estructura amorfa de la aleación, se calcula la RDF total y las parciales para el conocimiento de la estructura de corto alcance del material, esta información se ve en la figura 4.21. En la figura 4.21 a) se muestra la supercelda de 108 átomos, 27 C y 81 Si, con una densidad de 2.50 g/cm³ que fue generada por medio del proceso *undermelt* con los parámetros descritos en la tabla 4.3 y optimizados mediante el algoritmo BFGS con un radio de corte de 3.7 Å para C y 4.6 Å para Si, igual al utilizado durante la amorfización.

En la figura 4.21 b) se muestra la RDF total (azul) como la superposición de las RDF parciales C-C (verde), Si-C (magenta) y Si-Si (naranja). Los números de concentración para encontrar los pesos de estas RDF se encontraron mediante la ecuación (1.25), donde los factores de estructura atómicos se consideran como 1. El primer pico de la RDF total, se debe a la primera zona de coordinación para el enlace Si-C; esta se encuentra centrada en 1.80 Å. El segundo pico de esta RDF corresponde a la primera coordinación de la esfera correspondiente al enlace Si-Si, esta está centrada en 2.44 Å. El tercer pico, localizado en la región 2.68 a 4 Å, tiene dos máximos visibles, el primero se encuentra localizado en 3.08 Å y está compuesto por la superposición de los picos correspondientes a los segundos vecinos C-C y Si-Si, el segundo pico ubicado en 3.8 Å corresponde a la superposición de las tres parciales, sin embargo la forma de este viene dada por la parcial Si-Si; en la posición del tercer pico de esta parcial. Cabe mencionar que en esta estructura amorfa, no se tiene el pico correspondiente a la primera esfera de coordinación del carbono, esto es, no hay carbonos mutuamente enlazados.

La figura 4.21 c) muestra la RDF total con el número de coordinación total de 1.78, calculado mediante la integral de la $J(r)$, ec. (1.25), hasta el mínimo del segundo pico, que corresponde a 2.12 Å. Cabe mencionar que a esta distancia, no se cuantifican los silicios mutuamente enlazados, estos aparecen a partir de 2.35 Å, esto es, la distancia de enlace Si-Si ya es parte del tercer pico de la RDF total. En este punto cobra importancia la medición de los números de coordinación parciales, ya que según el criterio utilizado para medir al número de coordinación total en esta aleación, el número de coordinación parcial del silicio queda enmascarado. Los pesos para las RDF parciales fueron: 0.0625 para la C-C, 0.375 para la Si-C y 0.5625 para la Si-Si. Estos pesos corresponden a las concentraciones de Si y C presentes en la aleación.

La figura 4.21 d) muestra la RDF parcial C-C donde el primer pico se encuentra centrado en 2.48 Å mientras que el segundo está alrededor de 2.92 Å, lo que indica que no hay carbonos mutuamente enlazados, por tal motivo el número de coordinación en cero. Según el criterio de Tersoff [49], el grado de desorden de la muestra es 0 indicando que se trata de una muestra con perfecto orden químico. Las distancias de los segundos vecinos revelan algo interesante, el primer pico (2.48 Å) corresponde a la distancia de segundos vecinos en anillos de 4 miembros, mientras que la segunda distancia (2.92 Å) corresponde a la distancia de segundos vecinos en anillos de 5 y 6 miembros.

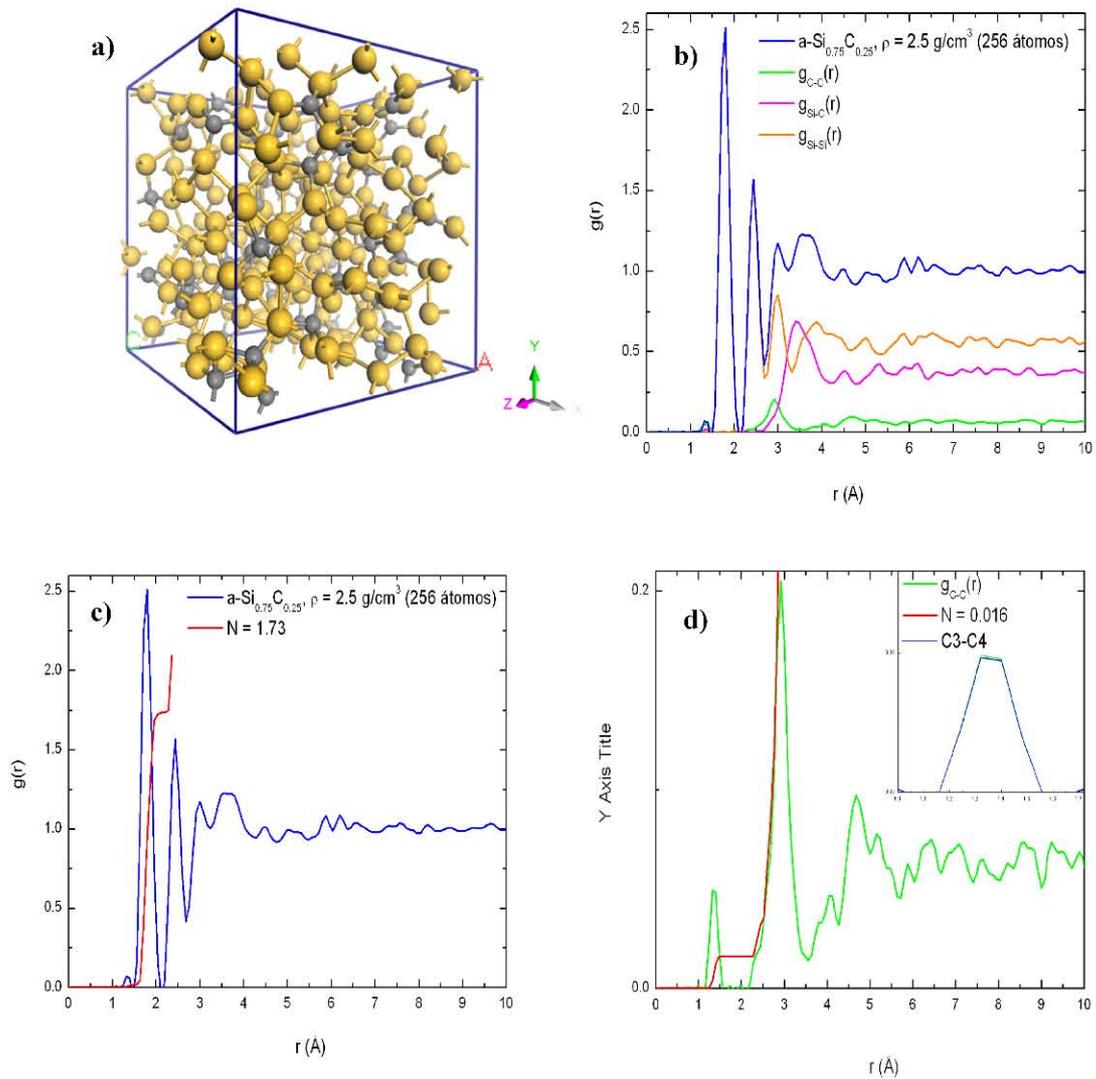
La figura 4.21 e) corresponde a la RDF parcial Si-C, cuyo primer pico está centrado en 1.8 Å y tiene un número de coordinación de 1.78. Tomando en cuenta en el detalle del primer pico en esta figura, se puede observar que existen 2 picos centrados en 1.72 Å que corresponden a enlaces entre carbonos sp^3 y silicios tri-enlazados (en negro) y representan el 13.38 % de la altura de la RDF Si-C, mientras que los silicios tri-enlazados con carbonos sp^2 (en azul) contribuyen con el 6.69 % de la altura de la RDF Si-C. La contribución de los enlaces de silicios tetra-enlazados y carbonos sp^3 (naranja) es del 10.1 % al pico Si-C, mientras que la contribución de los silicios tri-coordinados y las carbonos tetra-coordinados es del 7.2 %.

La figura 4.21 f) corresponde a la RDF parcial Si-Si que tiene el primer pico centrado en 2.44 Å y número de coordinación parcial de 2.07. En el detalle de esta figura se puede observar la composición del primer pico que corresponde a la primera esfera de coordinación para esta muestra. En dicho *inset*, se puede observar que la mayor contribución se encuentra centrada en 2.4 Å (negro) correspondiente a silicios sp^3 mutuamente enlazados y contribuye a esta esfera con un 21.6 %; para los silicios con coordinación 3 y coordinación 4 mutuamente enlazados corresponden (verde) al 15.21 % con centro alrededor de 2.48 Å. La contribución de los silicios tri-coordinados mutuamente enlazados es del 7.72 % y dicha contribución se encuentra centrada en 2.52 Å.

Cabe mencionar que el número de coordinación total calculado en esta muestra, no contiene la contribución del número de coordinación parcial Si-Si, esto es debido a que el mínimo de la RDF total considerado corresponde al mínimo de la RDF parcial Si-C (2.12 Å); si se tomase en cuenta el mínimo de la parcial Si-Si, 2.35 Å, en la RDF total

este tendría la contribución de los segundos vecinos de la parcial C-C. Se puede establecer que el número de coordinación total de la muestra a-Si_{0.75}C_{0.25} es 3.85. Como no se tiene un número de coordinación C-C, se considera que el orden químico de la supercelda es cero; la supercelda presenta desorden químico total.

En la figura 4.22 se muestra la estructura amorfa generada de 256 átomos, La función de distribución radial total en términos de las RDF parciales C-C, Si-C y Si-Si. Se muestran también las RDF parciales con sus correspondientes números de coordinación.



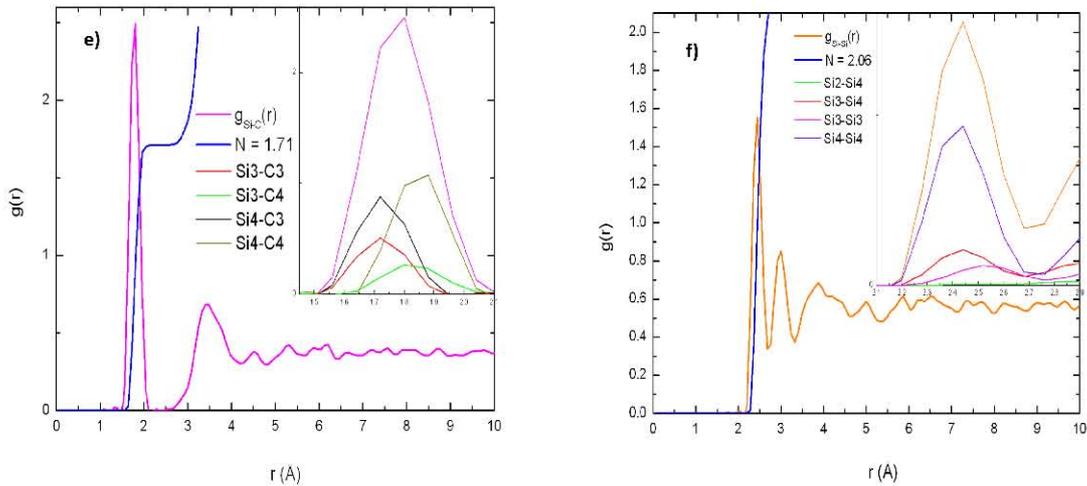


Figura 4.22: Supercelda de 256 átomos amorfizada de Si_{0.75}C_{0.25} con densidad de 2.50 g/cm³. a) Supercelda amorfizada, b) RDF total (azul) en términos de las RDF parciales C-C (verde), Si-C (magenta) y Si-Si (amarillo). c) RDF total (azul) con número de concentración igual a 1.73. d) RDF parcial C-C con número de coordinación parcial de 0.02, el primer pico muestra las contribuciones de los enlaces sp²-sp³. e) RDF parcial Si-C con número de coordinación parcial de 1.71 mostrando contribuciones de enlaces. f) RDF parcial Si-Si, mostrando que el número de coordinación de los silicios mutuamente enlazados es 2.06 mostrando contribuciones de enlaces.

La figura 4.22 a) muestra la supercelda de 256 átomos con una densidad de 2.50 g/cm³, los carbonos se muestran en color gris y los silicios en color amarillo. En la figura 4.22 b) se muestra la RDF total en términos de las RDF parciales C-C (verde), Si-C (magenta) y Si-Si (naranja). El primer pico de la RDF total se encuentra centrado en 1.36 Å correspondiente a la esfera de coordinación C-C, el segundo pertenece a la distancia de enlace Si-C, esta tiene un valor de 1.80 Å. El tercer pico de la RDF total, 2.44 Å, casi en su totalidad a los primeros vecinos Si-Si y a una pequeña contribución de los segundos vecinos C-C. El siguiente pico tiene una contribución en 3.00 Å debida a la segunda esfera de coordinación de las parciales C-C y Si-Si. Los pesos de las RDF parciales fueron: 0.0625 para la C-C, 0.375 para la Si-C y 0.5625 para la Si-Si.

La figura 4.22 c) muestra la RDF total y el número de coordinación, que es igual a 1.73, esto es, a cada átomo del material le corresponde cerca de 1.73 átomos como número de vecinos. Este número de coordinación se toma como el área bajo la curva de la $J(r)$ hasta el mínimo establecido en 2.12 Å; en esta distancia no se están considerando a la esfera de coordinación de la parcial Si-Si, esta está superpuesta con las posiciones correspondientes a los segundos vecinos en la parcial C-C. Tomando en cuenta que el número de coordinación parcial Si-Si es 2.06 se tiene que el número de coordinación total de la muestra es 3.79. Para aclarar este resultado, se calculan los vecinos próximos de las RDF parciales y se comenta el tipo de enlace predominante en cada una de estas, en las figuras 4.22 d), e) y f).

Para la RDF parcial C-C hay que observar la figura 3.22 d) donde se observa también el número de coordinación parcial y la superposición de las RDF correspondientes a las RDF de carbonos tri-coordinados con tetra-coordinados (sp^2 - sp^3). De esta figura es claro que la posición del pico de la parcial C-C se encuentra centrada alrededor de 1.36 Å y corresponde enteramente a la contribución de los carbonos sp^2 y sp^3 en la primera esfera de coordinación. El número de coordinación parcial para la RDF C-C es de 0.02; sólo el 3.13 % de los carbonos presentes están enlazados.

La figura 4.22 e) muestra la RDF parcial Si-C con un número de coordinación parcial de 1.71. De igual manera que en el caso de 108 átomos, esta presenta una gran variedad de contribuciones debida a las coordinaciones del carbono y del silicio presentes en la muestra. La menor contribución la realizan los silicios tri-coordinados y los carbonos tetra-coordinados, siendo esta el 4.25 % del total de la altura del primer pico de la parcial. La posición de este está centrada alrededor de 1.84 Å. La siguiente contribución reportada corresponde a los carbonos tri-coordinados enlazados a los silicios tri-coordinados, la contribución de estos a la altura del pico es 7.6 % y la posición de este se encuentra alrededor de 1.72 Å. Los silicios tetra coordinados enlazados con los carbonos tri-coordinados representan el 9.36 % de la altura del primer pico y se encuentra centrado en 1.72 Å. La última contribución mostrada en la RDF Si-C es la de los silicios y carbonos tetra coordinados mutuamente enlazados, esta se encuentra alrededor de 1.84 Å y representa el 10.10 % de la altura del primer pico de la RDF Si-C.

En la figura 4.22 f) se muestra la RDF parcial Si-Si, donde se tiene un número de coordinación de 2.06 el máximo del pico que representa la primera esfera de coordinación está localizado en 2.44 Å. La mayor contribución al primer pico la da los silicios tetra-coordinados mutuamente enlazados, esta es el 25.00 % de los silicios enlazados. La siguiente contribución es de los silicios tri y tetra-coordinados mutuamente enlazados, el máximo de la distribución de estos se encuentra en 2.44 Å y la contribución de estos es 18.75 %. La contribución correspondiente a silicios de coordinación tres que se encuentran enlazados entre sí, tiene una contribución de 3.51 % a la altura total del pico, la posición de este se encuentra centrada en 2.52 Å. El orden químico de esta supercelda es, según la ecuación 4.2, 0.34; los átomos en la muestra presentan un moderado orden químico.

En la figura 4.23 a) se muestra la distribución de ángulos planos como una superposición de los fragmentos C-Si-C, Si-C-Si, C-Si-Si y Si-Si-Si. En la figura 4.23 b) se muestra la VDOS total como una superposición de las VDOS parciales Si-C y Si-Si. Para la figura 4.23 a) se tiene la densidad de ángulos planos de la supercelda de 108 átomos compuesta a partir de la superposición de las distribuciones parciales correspondientes a los fragmentos C-Si-C (negro), Si-C-Si (rojo), C-Si-Si (verde) y Si-Si-Si (magenta). El pico alrededor de 86 ° corresponde en su mayor parte al fragmento C-Si-C y corresponde al ángulo que se forma en este fragmento en anillos de 4 miembros C-Si-C-Si.

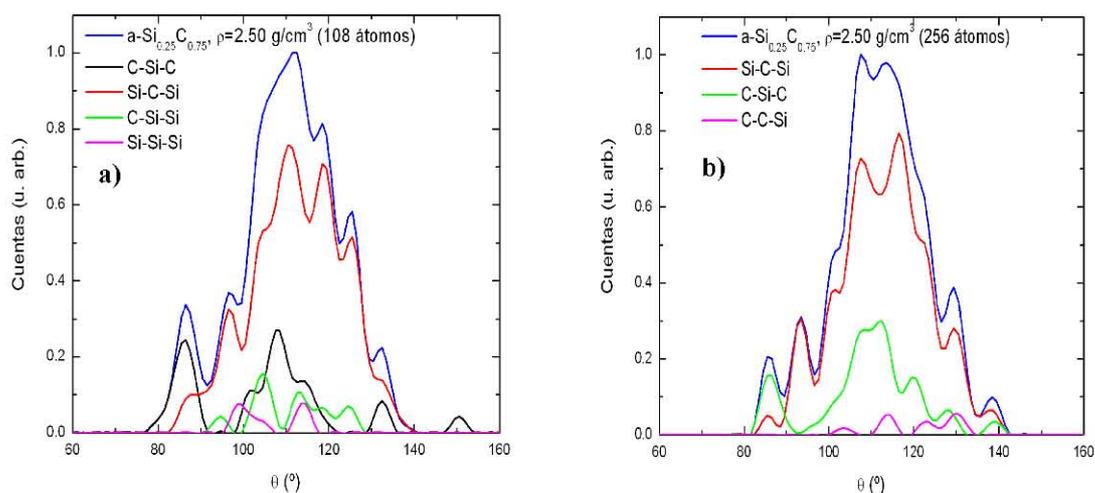


Figura 4.23: a) Distribución de ángulos planos total para la supercelda de 108 átomos, vistos como una superposición de las distribuciones parciales en términos de los fragmentos: C-Si-C, Si-C-Si, C-Si-Si y Si-Si-Si b) Distribución de ángulos planos total para la supercelda de 256 átomos, vistos como una superposición de las distribuciones parciales en términos de los fragmentos: Si-C-Si, C-Si-C y C-C-Si.

El fragmento Si-C-Si es el de mayor contribución para el ángulo 96.5° y corresponde también a los anillos de cuatro miembros. La estructura de la distribución total localizada en el rango de 100 a 122.5° es debida principalmente al fragmento Si-C-Si, donde el pico alrededor de 110° corresponde a ángulos dentro de anillos pentagonales y hexagonales; el pico alrededor de 118° principalmente corresponde a anillos pentagonales. El pico en 126° corresponde a fragmentos Si-C-Si dentro de anillos hexagonales. El pico centrado en 132° corresponde a fragmentos contenidos en anillos de 7 miembros. Finalmente, la estructura centrada en 150° corresponde al fragmento C-Si-C perteneciente a anillos de 8 miembros. En esta supercelda no existen carbonos enlazados, por lo tanto estructuras características de alguna forma alotrópica del carbono son inexistentes.

En la distribución de ángulos planos de la supercelda de 256 átomos, figura 4.23 b) se tiene prácticamente la misma información que en la celda de 108 átomos; la mayor contribución a esta la da el fragmento Si-C-Si (rojo) que es parte de anillos pentagonales y hexagonales. Para esta supercelda, se tiene una diminuta contribución de carbonos mutuamente enlazados, C-C-Si (magenta), esta tiene máximos en 115° , 120° y 135° ; indicando que este enlace es parte de anillos de 5, 6 y 7 miembros.

En las figuras 4.24 a), y b) se hace la comparación, entre las superceldas de 108 y 256 átomos, de la RDF y distribución de ángulos planos, respectivamente. Lo que se puede observar en la comparación de las RDFs es la coincidencia en la posición del primer pico, en 1.80 \AA , la posición del secundo pico coincide en 2.44 \AA ; estos pertenecen a las posiciones del enlace promedio Si-C y el enlace promedio Si-Si, respectivamente. Los resultados de la RDF de ambas superceldas son congruentes; la posición del pico

correspondiente a la parcial Si-C se encuentra 1.80 \AA y para Si-Si se localiza en 2.44 \AA . Para el caso de los picos en el rango de 2.68 a 4.2 \AA , el primer máximo de la RDF de 108 átomos se encuentra en 3.00 \AA , mientras que el mismo pico en la celda de 256 átomos se encuentra en 3.08 \AA . El segundo pico en esta región para la celda de 108 átomos se encuentra en 3.8 \AA , mientras que para la celda de 256 átomos, el máximo de este pico se localiza en 3.64 \AA . Esto es debido a las fluctuaciones que se presentan por las condiciones periódicas; a mayor número de átomos, menor es dicha fluctuación. La parcial C-C no cuenta con primera esfera de coordinación para la supercelda de 108 átomos, sin embargo, para la celda de 256 átomos se tiene un pequeño pico centrado en 1.36 \AA que corresponde al 3.13 % de los átomos presentes en la muestra. Los números de coordinación totales (contando la coordinación Si-Si) para ambas RDF son 3.85 para la de 108 y 3.79 para la de 256.

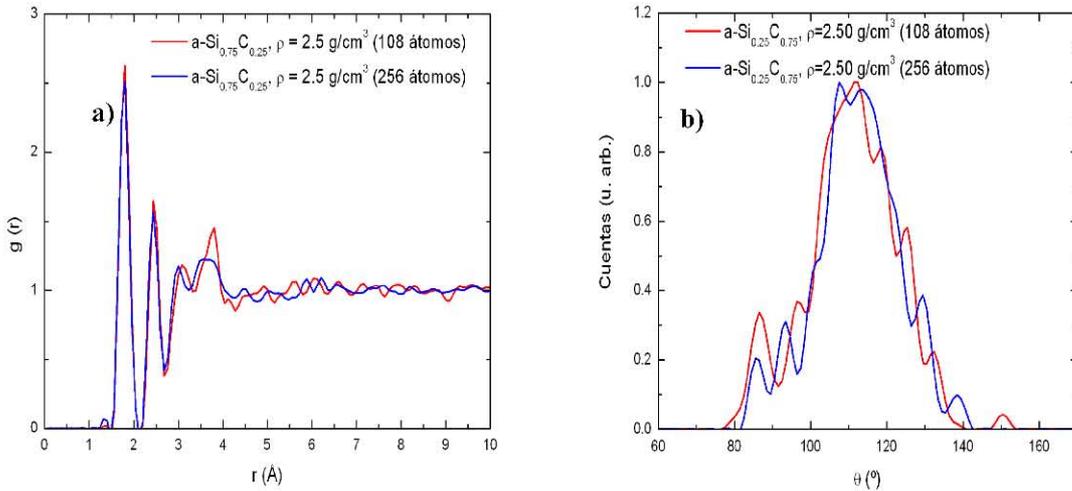


Figura 4.24: Comparación entre las RDF totales y las densidades de ángulos planos totales para la aleación $a\text{-Si}_{0.75}\text{C}_{0.25}$ con una densidad de 2.50 g/cm^3 . a) Comparación de las RDF totales de las celdas de 108 (rojo) y 256 (azul) átomos. b) Comparación entre las distribuciones de ángulos planos totales de las superceldas de 108 (rojo) y 256 (azul) átomos.

La figura 4.24 b) es la comparación entre las distribuciones de ángulos planos totales, aquí la distribución de la celda de 108 átomos (en rojo) muestra un comportamiento fluctuante que la distribución perteneciente a la supercelda de 256 átomos (en azul) no tiene. Esto es debido al número de átomos; a mayor número menor la fluctuación en la curva resultante. Este es un fenómeno que puede apreciarse también en la comparación de las RDFs. Para la distribución de ángulos planos, para el ángulo centrado en 86.5° tiene las mismas características en ambas superceldas; la cuenta correspondiente a fragmentos Si-C-Si dentro de anillos cuadrangulares, se encuentra alrededor de 96.5° en la celda de 108 átomos y en 93.5° para la muestra de 256 átomos. El pico correspondiente a fragmentos Si-C-Si dentro de anillos de 5 miembros se encuentra en 111° en la supercelda de 108 átomos y en 107.5° en la celda de 256 átomos. La estructura correspondiente a fragmentos Si-C-Si en anillos hexagonales se localiza en

111.5° en la celda de 108 átomos, mientras que en la celda de 256 átomos este pico se localiza en 113.5°.

Finalmente, se muestran las coordinaciones para la aleación $\alpha\text{-Si}_{0.75}\text{C}_{0.25}$ en la figura 4.25 pesadas en términos de la cantidad de átomos de carbono y silicio existentes en cada supercelda. Esto se realiza con el fin de analizar la naturaleza de las coordinaciones de los silicios y carbonos para cada aleación. De la celda de 108 átomos se puede observar lo siguiente: el porcentaje de carbonos con coordinación 3 es 48.15 % de los carbonos presentes, mientras que el 51.85% corresponde a carbonos tetra-coordinados. Para la misma supercelda de 108 átomos, la información del silicio es la siguiente: El 1.24 % corresponde a silicios mono-coordinados, el 9.88 % corresponde a silicios bi-coordinados, el 37.03 % corresponde a silicios tri-coordinados y el 51.85% corresponde a silicios tetra-coordinados.

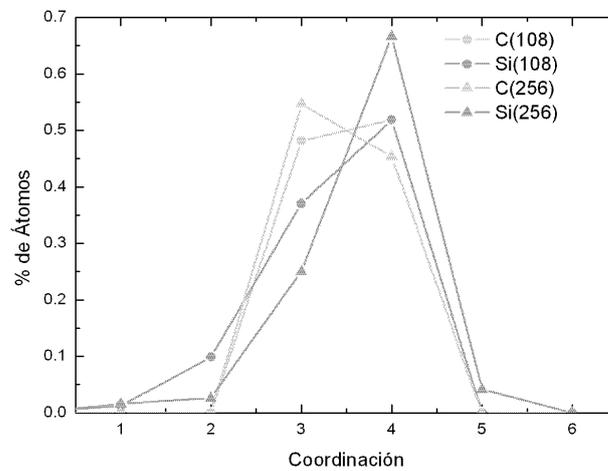


Figura 4.25: Coordinaciones de los átomos presentes en la aleación $\alpha\text{-Si}_{0.75}\text{C}_{0.25}$. En naranja se muestra la coordinación del silicio y en verde la coordinación del carbono. Los círculos denotan la celda de 108 átomos y los triángulos la celda de 256 átomos.

Para la supercelda de 256 átomos se observa lo siguiente: El 54.69 % es tri-coordinado y el 45.31 % de los carbonos presentes es tetra-coordinado. Para el silicio en la celda de 256 átomos se observa lo siguiente: El total de silicios en esta aleación corresponde al 1.57 % de Si mono coordinados, el 2.60 % corresponde a silicios bi-coordinados, el 25 % corresponde a silicios tri-coordinados, el 66.67 % corresponde a silicios tetra-coordinados y el 4.17% corresponde a silicios penta-coordinados. La posición del pico correspondiente a Si-Si para la supercelda de 108 átomos es 2.44 Å.

4.3.2 Densidad de estados electrónicos (DOS) y densidad de estados vibracionales (VDOS)

En esta sección se mostrarán los resultados para las densidades de estados electrónicos y vibracionales de la aleación $\alpha\text{-Si}_{0.75}\text{C}_{0.25}$ con una densidad de 2.50 g/cm³ para las superceldas de 108 y 256 átomos. La densidad de estados electrónicos (DOS) se muestra

en la figura 4.26. En la figura 4.26 a) se muestra la DOS para la supercelda de 108 átomos, en la figura 4.26 b) se muestra la DOS para la supercelda de 256 átomos; hay que notar que los valores graficados en la energía corresponden a la energía de Fermi trasladada al cero; los valores de E_F son -6.07 eV y -6.09 eV para las superceldas de 108 y 256 átomos, respectivamente.

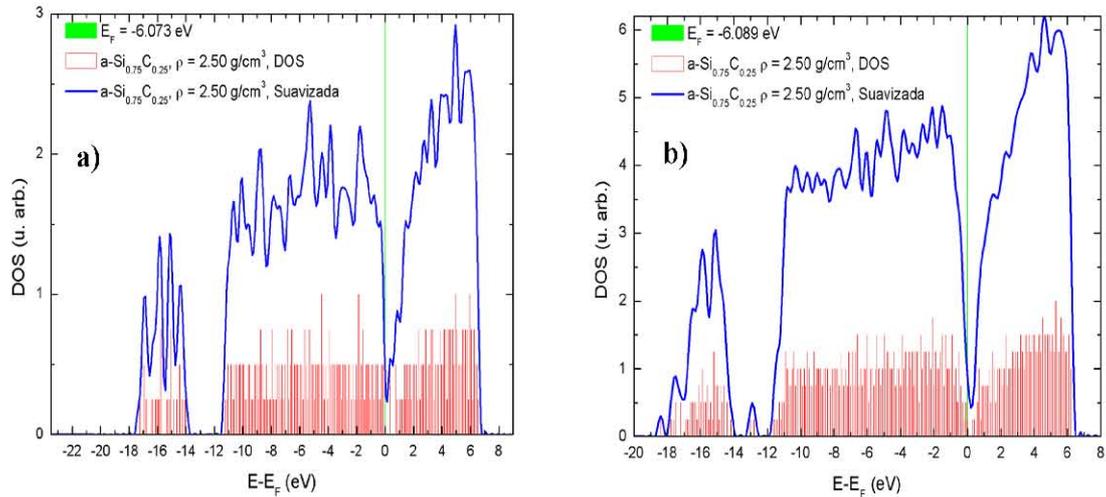


Figura 4.26: Densidad de estados electrónicos (DOS) para la aleación a-Si_{0.75}C_{0.25} con una densidad de 2.50 g/cm³. a) DOS para la supercelda de 108 átomos y energía de Fermi igual a -6.07 eV. b) DOS para la supercelda de 256 átomos y energía de Fermi igual a -6.09 eV.

De la figura 4.26 a) se puede observar que la banda de valencia, comprendida entre, -17.7 eV y 0 eV, está constituida por la superposición de las bandas s y p; la parte de la banda comprendida entre -17.5 eV y -14.5 eV corresponde a la banda s, mientras que la parte de la banda de conducción entre -11.7 eV a 0 eV corresponde a banda s-p. Cabe mencionar que a la altura de la energía de Fermi, esto es 0 eV, es diferente de cero. Esto implica que la banda de valencia se superpone con la banda de conducción sugiriendo que esta muestra se comporta como un metal. Para la figura 4.6 b) se tiene un comportamiento similar en la influencia de las bandas s y p en la banda de conducción y valencia; en el rango de -19 eV a -13.9 eV se tiene una banda que primordialmente corresponde a estados s y la banda de valencia y conducción están comprendidas entre estados s y p. La energía de Fermi para la supercelda de 108 átomos es de -6.07 eV mientras que para la supercelda de 256 átomos es -6.09 eV. La diferencia porcentual de ambas energías es de 0.33 %.

Para ambas superceldas, se calcula el valor de la brecha óptica utilizando el programa que simula la curva de absorción óptica del apéndice D. En 4.27 a) se muestra el resultado de la gráfica de Tauc para la supercelda de 108 átomos, aquí se puede observar que la aproximación lineal de la curva de absorción para valores de la energía interseca al eje de la energía en 1.54 eV, mientras que en la figura 4.27, que corresponde a la supercelda de 256 átomos, b) el valor de esta intersección es de 1.44 eV, la variación relativa entre estos valores es del 6.71%.

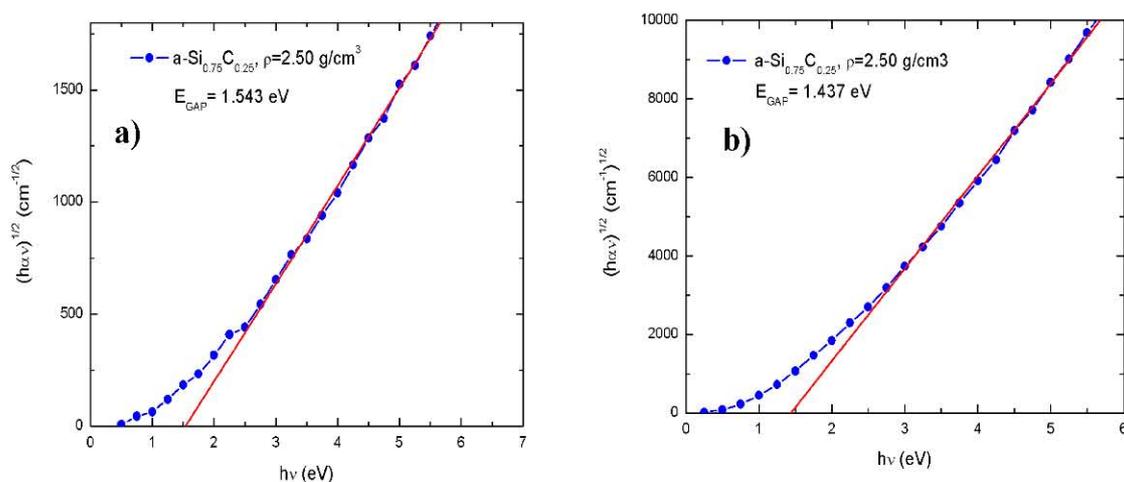


Figura 4.27: Gráficas de Tauc para la aleación a-Si_{0.75}C_{0.25} con una densidad de 2.50 g/cm³. a) Supercelda de 108 átomos donde la aproximación de Tauc da un valor de la brecha óptica de 1.54 eV. b) Supercelda de 256 átomos, la aproximación de Tauc da un valor de brecha óptica de 1.44 eV.

En la figura 4.28 se muestran las VDOS correspondientes a la aleación a-Si_{0.75}C_{0.25} con una densidad de 2.50 g/cm³. La VDOS total se muestra en la figura 4.28 a) en color azul, esta resulta de la superposición de la VDOS parcial Si-Si (naranja) y Si-C (magenta). Los modos de vibración acústicos, de 0 a 57 meV, están descritos mayoritariamente por los modos de vibración del enlace Si-Si, como era de esperarse. El máximo de este modo vibracional se localiza en 21 meV, aparecen modos longitudinales para la el enlace Si-Si hasta 45 meV y siguen hasta 57 meV. En 65 meV se tiene un pequeño hombro que corresponde a modos de estiramiento entre silicios con coordinación 4. La VDOS Si-Si presenta picos en modos vibracionales que no corresponden a Si-Si amorfo; estos coinciden con los máximos 79, 89 y 109 meV que son modos de estiramiento entre carbonos y silicios. Para el modo 125 meV, se tiene un carbono tri-enlazado rodeado de silicios tetra-coordinados, el pico en la Si-Si corresponde a una vibración inducida por el enlace Si-C.

Para la VDOS parcial Si-C, la región desde 0 hasta 63 meV comprende a los modos transversales acústicos. El modo 69 meV corresponde a un modo de estiramiento compuesto, principalmente, por el estiramiento de enlaces Si-C en anillos cuadrangulares. El modo centrado en 79 meV corresponde a un modo de estiramiento donde todos los carbonos involucrados en el enlace Si-C son tetra-coordinados (*sp*³). El modo centrado en 89 meV corresponde a estiramiento en un fragmento C-Si-C en donde los carbonos involucrados son *sp*³, también presentan estiramiento los fragmentos C-Si-C donde los silicios son tri-coordenados y tetra coordinados. El modo centrado en 109 meV corresponde a modos de estiramiento de carbonos tri-coordinados. Finalmente para los modos por arriba de 130 meV, se tiene modos ópticos entre carbonos tri-enlazados y silicios tetra-coordinados.

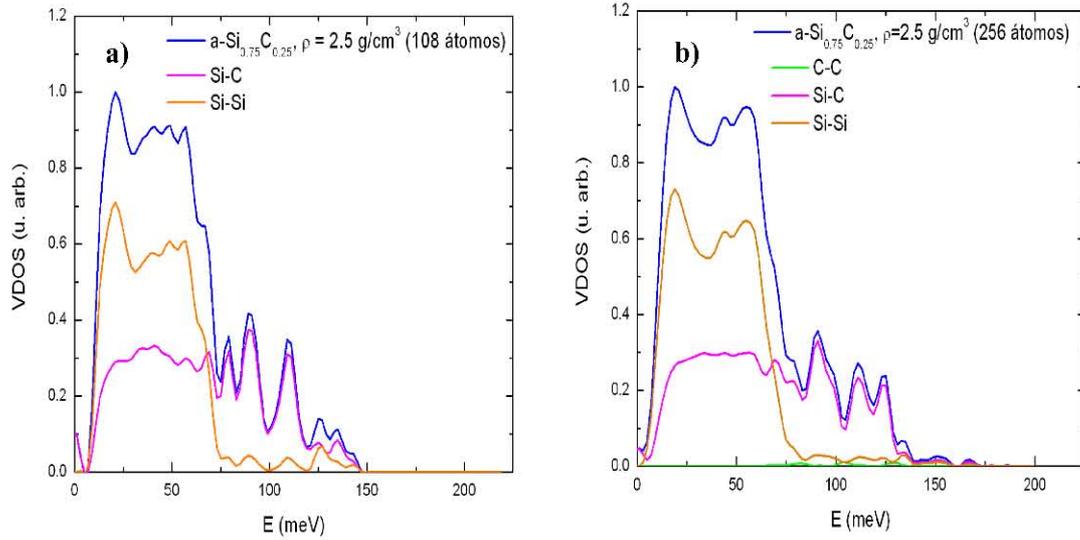


Figura 4.28: Comparación entre VDOS totales, en azul, y parciales C-C (verde), Si-C (magenta) y Si-Si (naranja) para la aleación $a\text{-Si}_{0.75}\text{C}_{0.25}$ con una densidad de 2.50 g/cm^3 . a) supercelda de 108 átomos y b) supercelda de 256 átomos.

La figura 4.28 b) se observa la VDOS total y las VDOS parciales C-C (verde), Si-C (magenta) y Si-Si (naranja). Al igual que en la VDOS total de la supercelda de 256 átomos, la región comprendida entre 0 y 63 meV, se compone principalmente de la VDOS parcial del tipo Si-C, indicando que para bajas frecuencias, los modos vibracionales de la estructura son, en su mayoría, debidos al enlace silicio-silicio. En la región comprendida entre 60 y 159 meV, se puede observar la contribución del enlace C-C, sin embargo esta es muy pequeña ya que sólo el 3.13 % de los carbonos del material están enlazados entre sí.

El rápido decaimiento de la VDOS parcial Si-Si en el modo 69 meV corresponde a un modo de estiramiento compuesto, principalmente, por el estiramiento de enlaces Si-C en anillos cuadrangulares. Para el modo centrado en 79 meV corresponde a un modo de estiramiento donde todos los carbonos involucrados en el enlace Si-C son tetra-coordinados (sp^3). El modo centrado en 89 meV corresponde a estiramiento en un fragmento C-Si-C en donde los carbonos involucrados son sp^3 , también presentan estiramiento los fragmentos C-Si-C donde los silicios son tri-coordenados y tetra-coordenados. El modo centrado en 109 meV corresponde a modos de estiramiento de carbonos tri-coordinados. Finalmente para los modos de la región comprendida entre 85 a 100 meV corresponde a modos de estiramiento entre fragmentos Si-C-Si, donde el carbono es tri-enlazado, mientras que el rango de frecuencias mayores a 100 meV corresponde a modos de estiramiento entre fragmentos Si-C donde el carbono es tetra-enlazado.

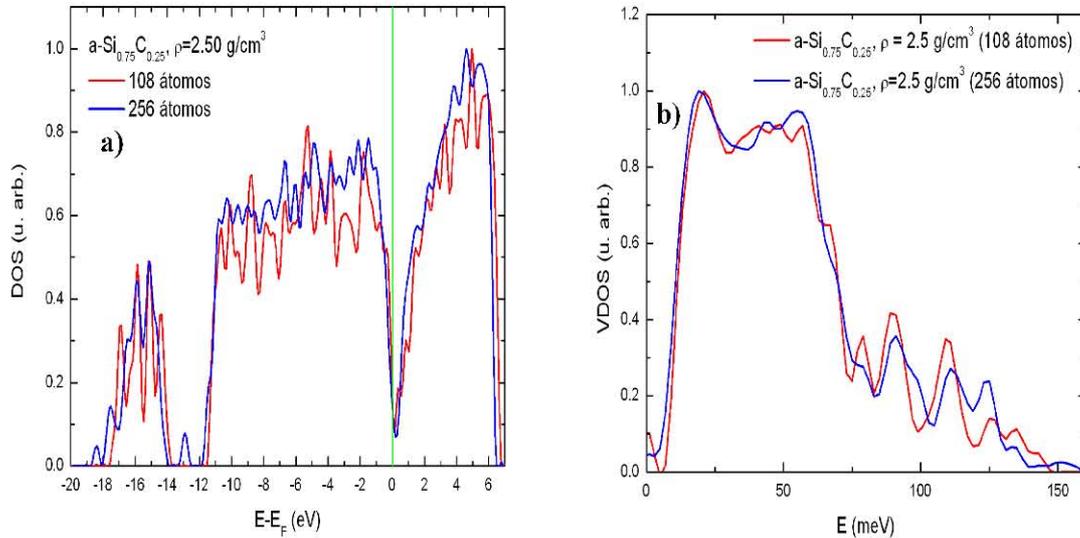


Figura 4.29: Comparación de las DOS y VDOS de las superceldas de 108 y 256 átomos para la aleación a-Si_{0.25}C_{0.75} con densidad de 2.50 g/cm³. a) DOS totales de la superceldas de 108 y 256 átomo, en rojo y azul, respectivamente. b) Comparación entre las VDOS de las superceldas de 108 y 256 átomos en rojo y azul respectivamente.

Finalmente, se realiza la comparación de las DOS correspondientes a las superceldas de 108 y 256 átomos y las comparaciones de las VDOS de dichas superceldas. En la figura 4.29 a) se muestra en color rojo la DOS correspondiente a la supercelda de 108 átomos. Es claro que existe una separación de la banda de conducción en el valor de -14 eV, debida a la separación de estados *s* del resto de la banda. La DOS de la supercelda de 108 átomos tiene mayores fluctuaciones que la DOS de 256, debida al aumento de estados correspondientes al número de electrones en la muestra. En la figura 4.29 b) muestra la comparación de las VDOS totales para las superceldas de 108 y 256 átomos. Ambas estructuras comparten comportamientos semejantes entre sus parciales, sin embargo, la VDOS de la supercelda de 108 átomos tiene fluctuaciones mayores a su contraparte de 256 átomos. Esto se debe al número de átomos de la celda; mayor número de átomos implica un mayor número de valores de energía que culminan en la generación de una curva más suave.

4.4 Análisis del bloque de aleaciones a-Si_{1-x}C_x

En esta sección se tratarán las comparaciones de las RDF, números de coordinación, DOS y VDOS de cada una de las aleaciones y se comparará también con los elementos puros, esto para tener un mejor entendimiento de los resultados que las simulaciones han arrojado.

4.4.1 RDF y números de coordinación totales y parciales:

En la figura 4.30 a) se muestran las comparaciones entre las RDF totales de las aleaciones a-Si_{1-x}C_x con $x = 0.25n$ y n entero positivo de 0 a 4 para las superceldas de 108 átomos y en la figura 4.30 b) se tiene la comparación entre las RDF del mismo sistema de aleaciones para las superceldas de 256 átomos.

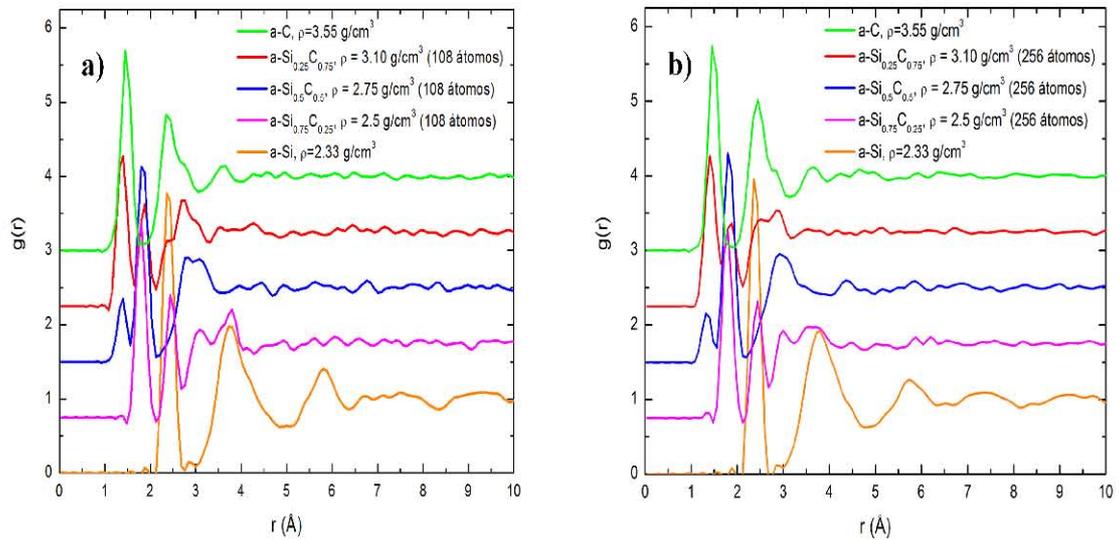


Figura 4.30: Comparaciones entre las RDFs totales para el sistema a-Si_{1-x}C_x y $x = 0.25n$, donde n es entero en $[0,4]$. a) RDFs para la supercelda de 108 átomos y b) RDFs para la supercelda de 256 átomos.

De la figura 4.30 a) se puede observar la comparación entre las RDFs correspondientes a las aleaciones SiC generadas a partir de una supercelda de 108 átomos; las densidades de estas muestras siguen la fórmula $\rho(c) = 3.55 - 1.98c + 0.76c^2$, donde $c = 1 - x$ representa la concentración de silicio presente en la aleación y se toma como base para la interpolación parabólica las densidades del carbono cristalino (diamante), la aleación amorfa a-Si_{0.5}C_{0.5} de [43] y la densidad del silicio cristalino; siendo estas 3.55 g/cm³, 2.75 g/cm³ y 2.33 g/cm³, respectivamente. Cabe mencionar que en estas aleaciones, las esferas de coordinación para el enlace C-C y el enlace Si-C se encuentran separadas, esto es, en la RDF total se notan ambos picos claramente distinguidos.

Las posiciones de los máximos se pueden observar en la tabla 4.4. Para la muestra de 108 átomos se tiene que, cuando $n = 4$, esto es la estructura del a-C, se tiene una distancia de primeros vecinos igual a 1.48 Å siendo que la mayoría de los carbonos presentes hacen enlaces sp^3-sp^3 (~65%), mientras que los enlaces entre sp^2-sp^3 (~32%) y sp^2-sp^2 (~3%) son minoría. Esto implica que la posición de la esfera de coordinación esté desplazada hacia el valor del enlace sp^3-sp^2 en el carbono (1.50 Å) [96]. En conclusión, la primera zona de coordinación se encuentra centrada en 1.48 Å debido a la influencia de los enlaces sp^2 . De igual manera, cuando $n = 4$ con la supercelda de 256 se tiene la misma posición promedio de la esfera de coordinación, para esta celda se tienen cerca del 67 % enlazados sp^3-sp^3 , 30 % presentan enlace sp^2-sp^3 y el 3 % presentan enlace sp^2-sp^2 .

| Enlace | $n=0$, (108) | $n=1$, (108) | $n=2$, (108) | $n=3$, (108) | $n=4$, (108) |
|--------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | $\rho = 2.33 \text{ g/cm}^3$ | $\rho = 2.50 \text{ g/cm}^3$ | $\rho = 2.75 \text{ g/cm}^3$ | $\rho = 3.10 \text{ g/cm}^3$ | $\rho = 3.55 \text{ g/cm}^3$ |
| C-C | 0 | 0 | 1.40 Å | 1.40 Å | 1.48 Å |
| Si-C | 0 | 1.80 Å | 1.84 Å | 1.88 Å | 0 |
| Si-Si | 2.36 Å | 2.40 Å | 2.35 Å | 2.35 Å | 0 |
| Enlace | $n=0$, (256) | $n=1$, (256) | $n=2$, (256) | $n=3$, (256) | $n=4$, (256) |
| | $\rho = 2.33 \text{ g/cm}^3$ | $\rho = 2.50 \text{ g/cm}^3$ | $\rho = 2.75 \text{ g/cm}^3$ | $\rho = 3.10 \text{ g/cm}^3$ | $\rho = 3.55 \text{ g/cm}^3$ |
| C-C | 0 | 1.36 Å | 1.41 Å | 1.40 Å | 1.48 Å |
| Si-C | 0 | 1.84 Å | 1.84 Å | 1.80 Å | 0 |
| Si-Si | 2.36 Å | 2.38 Å | 2.36 Å | 2.38 Å | 0 |

Tabla 4.4: Máximos de las RDF totales para el sistema a-Si_{1-x}C_x con $x=0.25n$ y n es entero entre [0,4] en la supercelda de 108 y 256 átomos.

Para el caso $n = 3$, esto es la aleación a-Si_{0.25}C_{0.75}, la posición de la esfera de coordinación para el enlace C-C se encuentra en 1.40 Å. Aquí el número de enlaces entre carbonos sp^3 y sp^2 es similar; ~46 % corresponde al enlace sp^2-sp^2 mientras que el ~38% corresponde a sp^3-sp^2 y finalmente cerca del 16% corresponde al enlace sp^3-sp^3 . Esta zona de coordinación se encuentra alrededor del valor del enlace resonante de carbono (1.40 Å [97]). Para la zona de coordinación del Si-C, cuya posición promedio es 1.88 Å, se tiene que ~30% de los silicios presentes en la muestra son tri-coordinados y cerca del 70% son tetra-coordinados, mientras que ~1 % de los carbonos presentes es bi-coordinado, cerca del 57% sp^2 y el ~42% es sp^3 . Con estos porcentajes, se tiene que los enlaces predominantes para la esfera de coordinación Si-C son: Csp^3-Si4 (~45%), Csp^2-Si4 (~19%); las posiciones de estas contribuciones a la esfera de coordinación se localizan en 1.87 Å y 1.88 Å, respectivamente. Finalmente, la zona de coordinación del silicio corresponde, principalmente a la coordinación de silicios tetra-coordinados; la posición del enlace Si4-Si4 se encuentra centrada en 2.35 Å.

Para $n = 3$ en la supercelda de 256 átomos los resultados son muy similares; la esfera de coordinación C-C se encuentra centrada en 1.40 Å debido a la presencia mayoritaria de enlaces sp^2 ; el enlace predominante es el de carbonos sp^2-sp^3 . Para la esfera de coordinación Si-C, la esfera de coordinación se encuentra centrada en 1.80 Å, el corrimiento de esta posición con respecto a la supercelda de 108 átomos se debe al mayor

número de Si con coordinación 3, los enlaces responsables de este corrimiento son: Csp^3 -Si3 (~18%), Csp^3 -Si3 (~21%), ya que las posiciones de estos son 1.75 Å y 1.80 Å, respectivamente. Finalmente la esfera de coordinación correspondiente al silicio se encuentra centrada en 2.38 Å debido a la presencia considerable de silicios tricoordinados en la muestra, aproximadamente el 39%; la posición de los enlaces Si3-Si4 y Si4-Si4 son 2.41 y 2.35, respectivamente.

Para la aleación a-Si_{0.5}C_{0.5} con una supercelda de 108 átomos, $n = 2$, se tiene que la esfera de coordinación C-C se encuentra centrada en 1.40 Å, debido a la presencia de carbonos sp^2 (~46%); el enlace predominante es el Csp^2 - Csp^3 centrado en 1.40 Å. Para la esfera de coordinación Si-C, la presencia de silicios tricoordinados (~22%) y pentacoordinados (~21%) mas la presencia de silicios tetracoordinados (~53%) y la presencia de aproximadamente el 46% de carbonos sp^2 y de ~54% de carbonos sp^3 , culmina en el corrimiento de esta esfera de coordinación²⁹ hasta el valor de 1.84 Å, esto es, los enlaces de los silicios tricoordinados con los carbonos sp^2 y sp^3 provocan que esta esfera de coordinación se “reduzca”. Finalmente, para la esfera de coordinación Si-Si se tiene que la posición de esta se encuentra centrada en 2.35 Å; los enlaces predominantes son los de los silicios tetracoordinados enlazados mutuamente.

En el caso $n = 2$ para la supercelda de 256 átomos se observa que la esfera de coordinación C-C está centrada en 1.41 Å, debido a la presencia de ~47 % de carbonos con hibridación sp^2 y ~53 % de átomos sp^3 . El enlace predominante es el Csp^2 - Csp^3 , donde el enlace promedio de estos está alrededor de 1.40 Å. La esfera de coordinación correspondiente al enlace Si-C consta de 47 % y 53 % de carbonos sp^2 y sp^3 , respectivamente; así como cerca del 33 % y ~41 % de silicios tricoordinados y tetracoordinados, respectivamente. Esto da pie a que la posición promedio de esta esfera de coordinación se encuentre en 1.84 Å. Para la esfera de coordinación Si-Si se tiene que las contribuciones son de todos los tipos de enlace; la posición de esta esfera es 2.36 Å y es debida, principalmente, a la presencia de silicios pentacoordinados.

Para la supercelda de 108 átomos del caso $n = 1$, esto es, la aleación a-Si_{0.75}C_{0.25}, la esfera de coordinación C-C es inexistente, esto es, no existen carbonos mutuamente enlazados. Para la esfera de coordinación Si-C, se tiene que alrededor del 48 % de carbonos presentes con sp^2 , mientras que cerca del 52% son sp^3 ; para el silicio se tiene subcoordinación importante, ~10% de los silicios presentes son bicoordinados, ~37 % son tricoordinados y ~52% son tetracoordinados. Los enlaces predominantes se dan entre silicios tetracoordinados con carbonos sp^3 y silicios tricoordinados con carbonos sp^3 . La posición de esta esfera de coordinación es 1.80 Å.

En la supercelda de 256 átomos, $n = 1$, se tiene que la esfera de coordinación C-C se encuentra en 1.36 Å. Esta distancia de enlace en carbono corresponde a un enlace triple, sin embargo en la muestra simulada se observa que esta distancia de enlace corresponde a unos cuantos enlaces entre carbonos que realizan enlace con un par de

²⁹ De 1.88 Å a 1.84 Å.

silicios; esto es, el enlace resultante de carbono es doble pero el mismo carbono se enlaza con silicios con coordinación menor que 4, provocando que la distancia C=C se reduzca hasta 1.36 Å. La esfera de coordinación Si-C se encuentra centrada en 1.84 Å debido a la presencia de silicios sub-coordinados, ~2% bi-coordinados, 3 % tri-coordinados y ~25 % tetra-coordinados. Para el carbono se tiene que cerca del 55 % de estos son sp^2 mientras que el 45% son sp^3 . La esfera Si-C se encuentra centrada en 1.84 Å debido a las contribuciones de los silicios sub-coordinados con el carbono y los carbonos tri-coordinados con los silicios. La esfera de coordinación Si-Si se encuentra centrada en 2.38 Å debido a las sub-coordinaciones presentes, cerca del 60 % de silicios tetra-coordinados se encuentran enlazados con algún silicio sub-coordinado; esto implica que la distancia de enlace en esta esfera de coordinación se elongue hasta 2.38 Å.

Por último, para el caso de la simulación con $n = 0$, esto es a-Si, se tiene para la celda de 108 átomos que el enlace predominante es el de los silicios tetra-coordinados; por tal motivo la posición de la esfera de coordinación se encuentra centrada en 2.36 Å. La pequeña desviación del valor 2.35 Å es debida a los enlaces entre silicios tri-coordenados con tetra-coordenados y con enlaces entre silicios penta-coordinados. En la supercelda de 256 átomos se tiene prácticamente el mismo resultado; casi todos los silicios (93% de estos) presentan un enlace entre silicios tetra-coordinados.

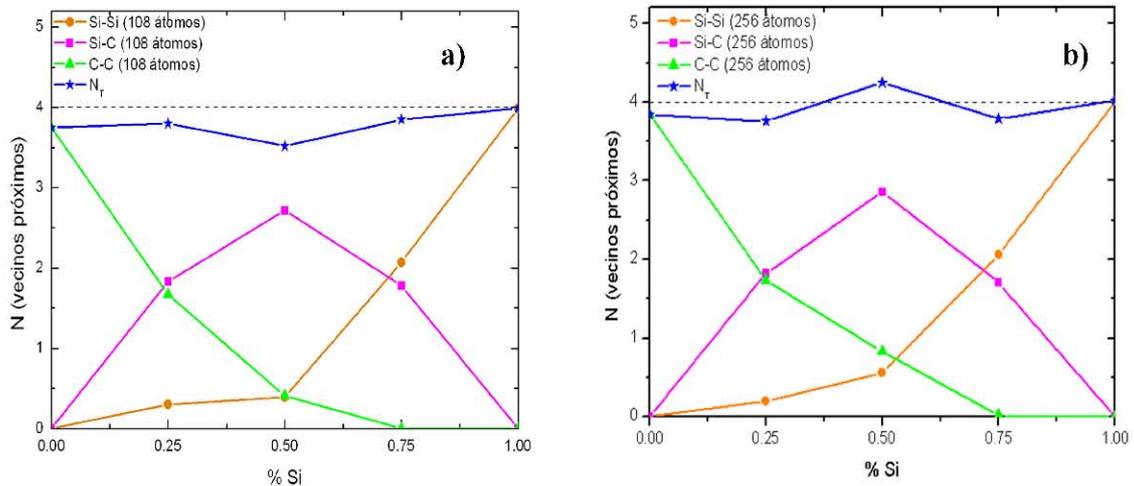


Figura 4.31: Números de coordinación total (azul), y parciales C-C (verde), Si-C (magenta) y Si-Si (naranja) para las aleaciones a-Si_{1-x}C_x. a) supercelda de 108 átomos y b) supercelda de 256 átomos.

Con la información obtenida de las RDFs, se puede analizar el comportamiento del número de coordinación ya que este es una variable importante en la caracterización de un sólido amorfo debido a que el enlace entre los átomos de dicho sólido no puede ser descrito en una forma puntual; solo tenemos el conocimiento de un enlace promedio entre los átomos. El número de coordinación total, según el criterio adoptado en este trabajo, se considera como la suma de los números de coordinación parciales, medidos en la RDFp en cada aleación. En la figura 4.31 se muestra en a) el número de coordinación total en

términos de los números parciales para la supercelda de 108 átomos y en b) se ven los números para la supercelda de 256 átomos.

De la figura 4.31 a) se puede observar que el número de coordinación total (en azul) del sistema a-Si_{1-x}C_x fluctúa alrededor de 4; en el a-C N = 3.75 debido a la presencia de carbonos *sp*². De igual manera para la supercelda de 256 átomos, existe la presencia de enlaces *sp*², dando así un número de coordinación N = 3.84.

Para a-Si_{0.25}C_{0.75}, N = 3.80 donde los números parciales son: N_{C-C} = 1.67, N_{Si-C} = 1.83 y N_{Si-Si} = 0.3. Lo que esto significa es que en promedio, cada átomo de la muestra, sin importar su especie, tiene una coordinación casi 4; en general hay más enlaces entre átomos sub-coordinados que entre átomos sobre-coordinados. Para el caso de la supercelda de 256 átomos, figura 4.31 b) se tiene que el número de coordinación N = 3.76; los números de coordinación parciales son: N_{C-C} = 1.64, N_{Si-C} = 1.82 y N_{Si-Si} = 0.2; prácticamente igual que la celda de 108 átomos.

Para el sistema a-Si_{0.5}C_{0.5} con 108 átomos se puede ver que el número de coordinación total es N = 3.52, donde el número de coordinación para la esfera de coordinación C-C es N_{C-C} = 0.41, para la esfera Si-C es N_{Si-C} = 2.72 y para la esfera Si-Si es N_{Si-Si} = 0.39. El número de coordinación total muestra la presencia de carbonos *sp*² y silicios sub-coordinados. En la figura 4.21 b), la supercelda de 256 átomos, se tiene un número de coordinación total de N = 4.25, donde N_{C-C} = 0.83, N_{Si-C} = 2.86 y N_{Si-Si} = 0.56. El incremento en el número de coordinación entre las superceldas de 108 y 256 átomos se debe a que en la celda de 108 átomos más del 50% de los silicios son tetra-coordinados, mientras que cerca del 23 % son tri-coordinados. En la supercelda de 256 átomos se tiene que la diferencia entre silicios tri-coordinados y tetra-coordinados se reduce; ~32 % es tri-coordinado, mientras que el 42% es tetra-coordinado, esto produce que los números de coordinación parciales Si-Si y C-C, aumenten.

El sistema a-Si_{0.75}C_{0.25} en la figura 4.31 a), se muestra un número de coordinación total N = 3.85 donde los números de coordinación parciales son: N_{C-C} = 0, N_{Si-C} = 1.78 y N_{Si-Si} = 2.07. Es importante mencionar que en esta muestra no se tuvo carbonos mutuamente enlazados. Sin embargo la presencia de carbonos *sp*² provoca que la distancia de enlace Si-C se reduzca a 1.84 Å. El número de coordinación refleja que alrededor de un átomo cualquiera de la muestra, se tiene prácticamente un enlace con 2 silicios y con 2 carbonos. Para la supercelda de 256 átomos, figura 4.31 b), se tiene que el número de coordinación es N = 3.79, donde los números parciales son N_{C-C} = 0.02, N_{Si-C} = 1.71 y N_{Si-Si} = 2.06, reproduciendo el comportamiento de la supercelda de 108 átomos. En estas superceldas se observa la misma dependencia del enlace en las esferas de coordinación.

Para la estructura a-Si de 108 átomos, figura 4.31 a) se tiene que cerca del 90 % de los silicios presentes son tetra-coordinados, implicando que el enlace de la primera esfera de coordinación sea 2.35 Å y el número de coordinación N = 3.99. Para la

supercelda de 256 átomos, se tiene prácticamente el mismo comportamiento, el número de coordinación $N = 4.02$.

4.4.2 Densidades de estados: Electrónicas, vibracionales e ingeniería de la brecha óptica

En esta sección se muestran las comparaciones entre las DOS y VDOS del sistema de aleaciones a-Si_{1-x}C_x con $x = 0.25n$ y $n = 1, 2, 3, 4$. Como se dijo en la sección anterior, 4.3, las densidades de estados electrónicos son una función muy sensible a los cambios topológicos de la estructura, por tal motivo se decidió hacer una aproximación tipo Tauc [112] para poder cuantificar la brecha debida a la absorción óptica en las aleaciones y elementos puros generados. Finalmente, se decide hacer un estudio de ingeniería de la brecha que, según [114], se define como “el proceso de control o alteración de la brecha óptica de un material mediante el control de ciertos compuestos semiconductores”.

En la figura 4.32 se muestra la comparación entre las DOS de los elementos puros y de las aleaciones entre Si y C, esto es, se muestra la comparación de las DOS para el sistema a-Si_{1-x}C_x con $x = 0.25n$ y $n = 1, 2, 3, 4$, para las superceldas de 108 y 256 átomos.

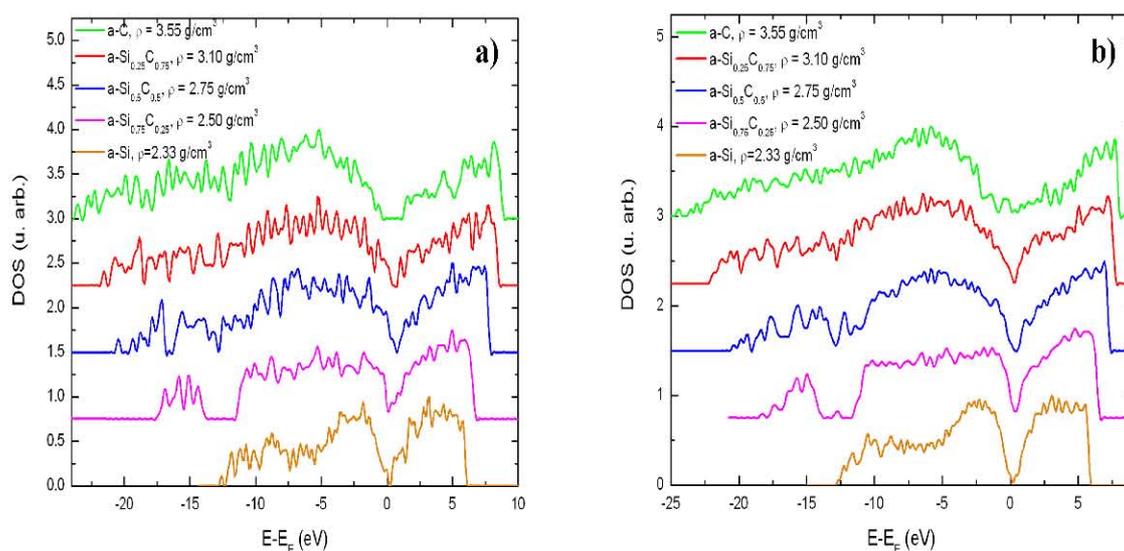


Figura 4.32: Comparación de las DOS para el sistema a-Si_{1-x}C_x con $x = 0.25n$ y $n = 1, 2, 3, 4$. a) Superceldas de 108 átomos y b) superceldas de 256 átomos.

Cabe mencionar que todas las curvas DOS se trasladan al valor de la energía de Fermi en cero, por lo tanto en todos los sistemas en estas gráficas tienen situada en cero eV a la energía de Fermi. En la figura 4.32 a) se muestra en verde la DOS correspondiente a a-C, en esta es claro que alrededor de la energía de Fermi se tiene un mínimo en cero; el valor de la brecha, según la aproximación de Tauc descrita en 4.3 es 4.12 eV. La banda de valencia de esta DOS está compuesta entre estados s y p ; de -25 eV hasta -17.5 eV se tiene que la banda s predomina, de -16 eV hasta cero, se tiene un

incremento sostenido de estados p . El mismo comportamiento podemos ver en la DOS correspondiente a a-C en la figura 4.32 b), sólo que alrededor de la energía de Fermi se tiene que no hay cuentas igual a cero, esto se debe a los estados localizados que generan los enlaces sueltos en la muestra; esta gráfica y los valores de los enlaces descritos en secciones anteriores muestran que existen enlaces sueltos en la estructura. El valor de la brecha óptica en esta supercelda es 4.47 eV.

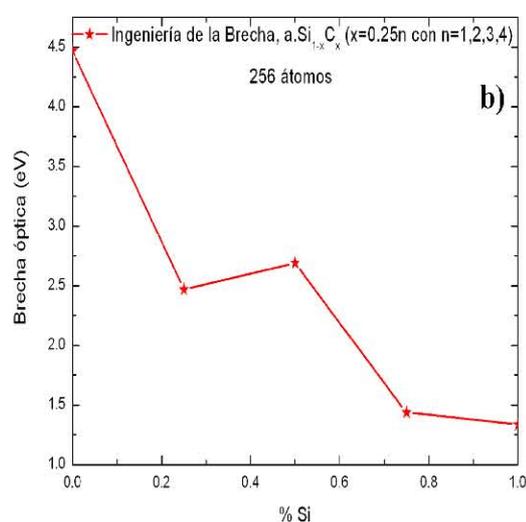
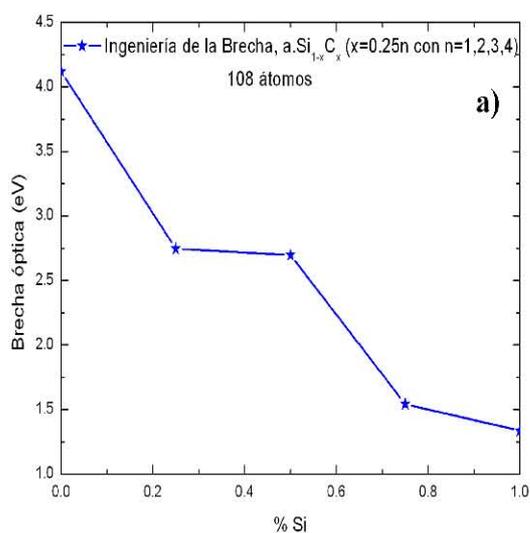
Para la DOS correspondiente a a-Si_{0.25}C_{0.75} la supercelda de 108 átomos, fig. 4.32 a), se tiene que dicha curva empieza a tener cuentas a partir de -22 eV debido a la ausencia de enlaces sueltos de carbonos sub-coordinados en este caso los enlaces Si-C provocan que la banda de valencia se acorte. La banda s va de -22 eV hasta -15 eV teniendo un máximo alrededor de -19 eV. La banda p crece sostenidamente desde -21 eV hasta 0 eV; el valor de la brecha óptica obtenida mediante el análisis de Tauc es 2.75 eV. En la figura 4.32 b) se tiene prácticamente el mismo comportamiento, la brecha obtenida mediante el método de Tauc es 2.47 eV. Cabe mencionar que estas curvas (en rojo en las gráficas) no tienen un mínimo en la energía de Fermi, esto se debe a la existencia de estados localizados debidos a los enlaces sueltos de silicio, también a la presencia de enlaces flotantes entre silicios y silicios y carbonos.

Para la DOS de la aleación a-Si_{0.5}C_{0.5} se puede observar de la figura 4.32 a) que la banda de valencia comienza desde -21 eV y presenta una brecha alrededor de -17 eV; esta banda es resultado de la superposición de estados $s-p$ en el silicio y carbono, donde los estados s y p del carbono predominan. A partir de -17.2 eV se da la banda de conducción correspondiente a estados $s-p$ de silicio y carbono; donde para el final de la banda los estados p del silicio predominan; el valor del cálculo de Tauc para la brecha óptica de esta celda es 2.69 eV. Para el caso de la misma aleación con una supercelda de 256 átomos se tiene que la banda la misma separación de la banda de estados $s-p$ de silicio y carbono desde -21 eV hasta -13 eV; a partir de 13 eV se tiene una banda $s-p$ que corresponde a estados de silicio y carbono; para el final de la banda los estados p del silicio predominan. El valor del cálculo de Tauc para la supercelda de 256 átomos de la brecha óptica es 2.69 eV.

La DOS correspondiente a la aleación a-Si_{0.75}C_{0.25} con la supercelda de 108 átomos, figura 4.32 a) muestra que la banda de estados $s-p$ de carbono y silicio comienza en -18 eV y termina en -13.5 eV dando lugar a una brecha de 2 eV para dar inicio a la banda de valencia que depende de estados s y p de silicio y estados p de carbono; la banda alrededor de la energía de Fermi está influenciada por estados p de silicio y carbono. El valor de la brecha óptica obtenida mediante el cálculo de Tauc es de 1.54 eV. Para la DOS correspondiente a la supercelda de 256 átomos, figura 4.32 b), se tiene que la banda correspondiente a estados $s-p$ de silicio carbono se localiza a partir de -19 eV hasta -13 eV donde los estados que componen a esta banda son los s y p del silicio y carbono. Siguiendo esta banda existe una brecha de ~ 2 eV y empieza la banda de valencia que consta, principalmente, de estados s y p de silicio. La zona alrededor de la energía de Fermi está descrita por estados p del silicio. El valor de la brecha óptica de esta aleación para esta supercelda es de 1.48 eV.

La DOS correspondiente a la estructura de a-Si para una supercelda de 108 átomos se muestra en la figura 4.32 a), aquí se puede ver que la banda de valencia comienza en -13 eV y está compuesta por estados *s* y *p* del silicio, cerca de la energía de Fermi, la forma de la banda está modelada por los estados *p*. El valor de la brecha óptica calculada mediante el método de Tauc es de 1.33 eV. De manera muy similar, se puede observar la DOS correspondiente a la supercelda de 256 átomos en la figura 4.32 b), aquí la banda de conducción empieza en -13 eV y también está compuesta por estados *s* y *p* del silicio; para el final de la banda, prácticamente la influencia de los estados *s* ha desaparecido. El valor de la brecha óptica obtenida mediante el cálculo de Tauc es de 1.33 eV.

Cabe mencionar que estos resultados se obtuvieron mediante un cálculo de energía con la funcional LDA de VWN [74] y la aproximación de Harris [71], que considera átomos poco interactuantes con densidades electrónicas con densidades uniformes. Estas condiciones no pueden ser obtenidas en un sistema semiconductor donde el enlace tetraedral *sp*³ predomina. Sin embargo M. Fuchs [108] afirma que la LDA es una buena aproximación para modelar propiedades estructurales, elásticas y vibracionales; las DOS generadas a partir de una estructura modelada de esta forma “puede ser útil en su interpretación, exceptuando las brechas energéticas” [108]. Por ese motivo se decidió encontrar el valor de la brecha óptica usando el método de Tauc descrito al inicio de este capítulo. Con los resultados de la brecha óptica se propone la *ingeniería de la brecha a continuación*.



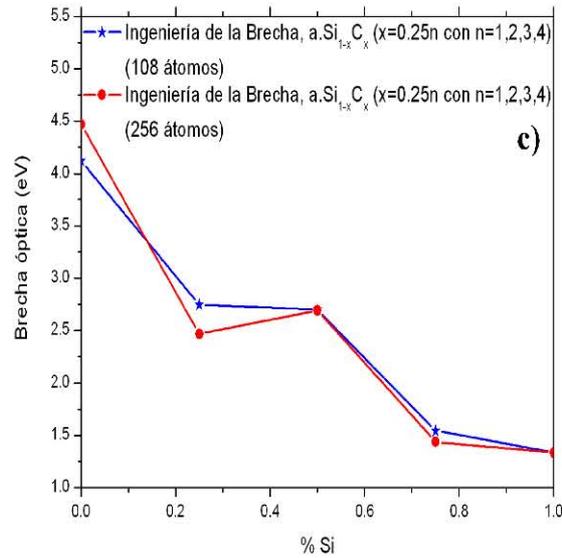


Figura 4.33: Ingeniería de la brecha para el sistema a-Si_{1-x}C_x con $x = 0.25n$ y $n = 1, 2, 3, 4$. a) Superceldas de 108 átomos, b) superceldas de 256 átomos y c) comparación de la ingeniería de la brecha para ambas superceldas.

En la figura 4.33 se muestra la ingeniería de la brecha, que no es más que los valores de las brechas ópticas como función de la concentración de silicio en el sistema a-Si_{1-x}C_x con $x = 0.25n$ y $n = 1, 2, 3, 4$. La información obtenida de la figura 4.33 puede ser utilizada para generar semiconductores con características específicas para la movilidad electrónica, como se muestra en [114]. En la figura 4.33 a) se muestra la ingeniería de la banda de las aleaciones con superceldas de 108 átomos, los valores de las brechas son: para a-C = 4.12 eV, para a-Si_{0.25}C_{0.75} = 2.75 eV, para a-Si_{0.5}C_{0.5} = 2.69 eV, para a-Si_{0.75}C_{0.25} = 1.53 eV y finalmente para a-Si = 1.33 eV. En el caso de la supercelda de 256 átomos, los valores de las brechas ópticas son: a-C = 4.47 eV, para a-Si_{0.25}C_{0.75} = 2.48 eV, para a-Si_{0.5}C_{0.5} = 2.69 eV, para a-Si_{0.75}C_{0.25} = 1.44 eV y finalmente para a-Si = 1.34 eV. La figura 4.33 c) muestra una comparación entre las ingenierías de las brechas en las superceldas de 108 y 256 átomos. De dicha comparación se puede ver que ambos resultados son bastante cercanos, excepto en el valor de las brechas de a-C; esto se debe a al mayor número de enlaces sueltos en la muestra de 256 átomos.

Finalmente en esta sección, en la figura 4.34 se muestra las comparaciones entre las VDOS para las aleaciones a-Si_{1-x}C_x con $x = 0.25n$ y $n = 1, 2, 3, 4$ entre las superceldas de 108 átomos y 256 átomos. Se analizaron rangos específicos:

Para la supercelda de 108 átomos, figura 4.34 a), se tiene para la VDOS correspondiente a a-C que el inicio de las cuentas se da a partir de 18 meV, la región acústica y óptica de esta densidad de estados va de 18 meV hasta 190 meV, está compuesta mayoritariamente por la contribución del enlace sp^3-sp^3 ; es importante mencionar que la región comprendida entre 190 meV y 200 meV tiene contribuciones de

los modos ópticos de los enlaces sp^2-sp^3 y sp^2-sp^2 , de hecho en 199 meV se tiene el modo TO para el grafito [115]. También se puede observar que esta VDOS tiene frecuencias hasta 255 meV, debidas a los enlaces de carbonos bi-coordinados que presentan enlaces sueltos. En la supercelda se tiene el mismo comportamiento; hasta 190 meV se tiene la influencia de carbonos sp^3 mutuamente enlazados, después, hasta 255 meV se tiene un modo de estiramiento sp^2-sp^2 y un modo de torsión sp^3-sp^3 .

Para la VDOS correspondiente a a-Si_{0.25}C_{0.75} en la supercelda de 108 átomos, figura 4.34 a), muestra el inicio de cuentas a partir de 9 meV, la parte de modos acústicos comprendida entre 10 y 50 meV corresponde casi en su mayoría a los enlaces entre Si y C; cabe mencionar que los enlaces entre silicios no contribuye de manera significativa a la VDOS total. Es interesante notar que a partir del modo 100 meV, la contribución del enlace entre carbonos crece y la contribuciones entre enlaces de Si y C decrece hasta cero en 225 meV, dando lugar a que los modos a partir de 200 meV hasta 230 meV son, casi exclusivamente, del enlace C-C, específicamente entre carbonos tri-enlazados situados en anillos triangulares del tipo Si-C-Si.

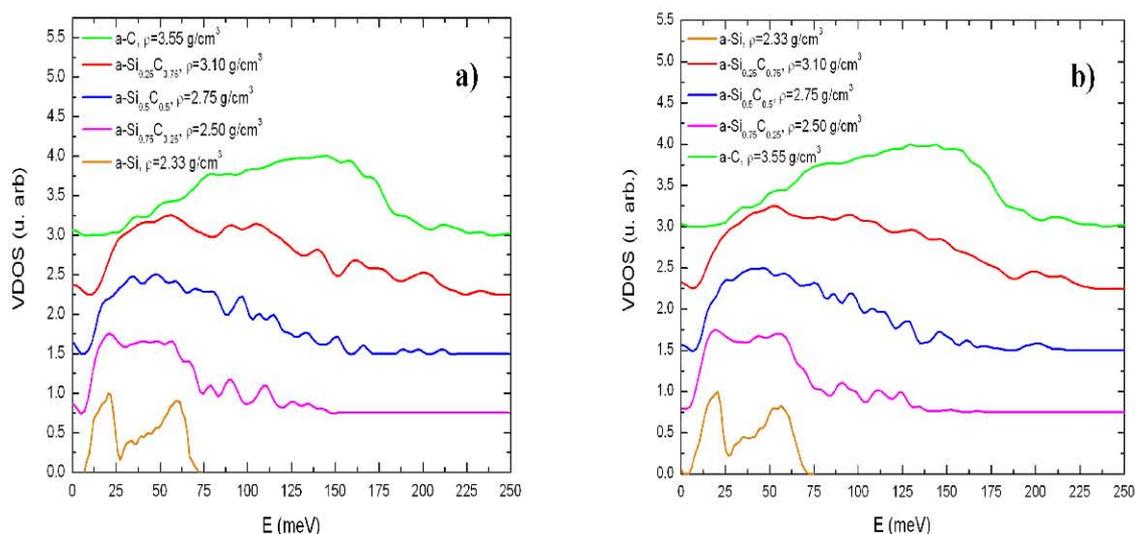


Figura 4.34: Comparación entre las VDOS para el sistema de aleaciones a-Si_{1-x}C_x con $x = 0.25n$ y $n = 1, 2, 3, 4$. a) Superceldas de 108 átomos y b) superceldas de 256 átomos.

La VDOS correspondiente a la aleación a-Si_{0.5}C_{0.5} para la supercelda de 108 átomos, figura 4.34 a), se observa que el inicio de los modos acústicos está en 7 meV, y se tiene que la forma de la VDOS está modelada por los enlaces Si-C; aquí cerca del 20 % de la altura de la VDOS corresponden a enlaces entre Si-Si. Para la región de 50 meV hasta 175 meV, se tienen contribuciones de los enlaces Si-C, Si-Si y C-C; los modos en 200 meV se deben a anillos triangulares del tipo Si-C-Si. La supercelda de 256 átomos arroja datos prácticamente similares.

La VDOS correspondiente a a-Si_{0.75}C_{0.25}, para la supercelda de 108 átomos muestra inicio de cuentas a partir de 5 meV, los enlaces que modelan a esta VDOS son el Si-Si y Si-C. Cabe mencionar que la parte acústica de esta VDOS, de 5 a 50 meV, corresponde a modos transversales de carbonos y silicios tetra-coordinados y tri-coordinados. La región superior a 75 meV corresponde a vibraciones entre silicios con sub-coordinación y silicios sub-coordinados enlazados con carbonos tri-coordinados. Un detalle que hay que notar es que existen modos de vibración para Si-Si en un rango superior a 80 meV, esto se debe a modos de torsión en silicios sub-coordinados causados por modos de estiramiento entre en carbonos sub-coordinados. La figura 4.34 b) muestra información muy similar para la supercelda de 256 átomos; solo que en esta supercelda existe una ínfima contribución de enlace C-C para carbonos tri-coordinados, esta contribución es en el rango de 75 meV a 130 meV.

Finalmente, en las figuras 4.24 a) y b), se muestran las VDOS correspondientes a la estructura a-Si para superceldas de 108 y 256 átomos, respectivamente. En ambas superceldas, el inicio de la VDOS está en 6.5 meV y esta tiene modos hasta 75 meV. En ambos casos, el enlace predominante dentro de estas distribuciones de estados es el de silicios tetra-coordinados, mutuamente enlazados.

4.5 Conclusiones del bloque que corresponde al grupo de aleaciones a-Si_{1-x}C_x

a-Si_{0.25}C_{0.75}:

- Las estructuras generadas para la aleación a-Si_{0.25}C_{0.75} muestra en la RDF un comportamiento modelado por el carbono, por obvias razones. En la RDF total de esta aleación se puede observar que la primera zona de coordinación del carbono se localiza centrada en 1.4 Å con un número de coordinación parcial de 1.67, mientras que la primera zona de coordinación para el fragmento Si-C se localiza alrededor de 1.88 Å y tiene un número de coordinación de 1.83. La esfera de coordinación del fragmento Si-Si está centrada en 2.44 Å con un número de coordinación de 0.03; la esfera de coordinación de este fragmento no contribuye de manera notoria a la RDF total. El número correspondiente a la medida de desorden es 0.61, lo que implica que esta es una muestra desordenada. En la supercelda de 256 átomos se muestra que la primera esfera de coordinación, correspondiente al C-C, se encuentra en 1.4 Å, la esfera correspondiente al fragmento Si-C 1.84 Å y finalmente la posición de la esfera del Si-Si está en 2.36 Å. La medida de desorden químico en esta muestra es de 0.64; todos estos valores se encuentran en cercana relación a los resultados de la muestra de 108 átomos. Cabe mencionar que la forma de las RDF de la celda de 256 átomos son más suaves que las de 108, debido al número de átomos.
- Para la distribución de ángulos planos se tiene que el fragmento que tiene una mayor contribución es el C-C-Si; este se encuentra centrado alrededor de 115° y corresponde a estructuras de anillos hexagonales tipo bote con una distorsión debida a la presencia del silicio. La siguiente contribución a la densidad total la provee el fragmento C-C-C, cuyo máximo se encuentra alrededor de 125° y corresponde a fragmentos de anillos pentagonales distorsionados y hexagonales muy similares a la estructura del grafeno. Cabe mencionar también que los conteos de ángulos del fragmento C-C-C alrededor de 100° y 110° corresponden a fragmentos de anillos pentagonales distorsionados. Los resultados obtenidos en la simulación de 256 átomos son muy similares. Se tiene estructura alrededor de 40° debida al fragmento C-Si-C, también se tiene alrededor de 60° la estructura que se observa en la corrida de 108 átomos y esta corresponde a anillos cuadrangulares.
- La densidad de estados vibracionales (VDOS) para ambas superceldas empatan de una manera similar. En la figura 4.9 se puede observar que los modos de baja frecuencia (0 meV-75 meV, que corresponden a modos del enlace Si-C) contribuyen de la misma forma para ambas superceldas; dicha contribución se debe en mayor medida al enlace entre silicios y carbonos y en menor medida entre carbonos. La región comprendida entre 180 y 200 meV es debida a los enlaces entre carbonos y a los modos resultantes de los silicios vecinos a estos, por eso existe una contribución del enlace entre Si y C.

- Para la densidad de Estados Electrónicos (DOS) en ambas superceldas, se encuentra que en el rango de energías comprendido desde -22.0 a -19.5 eV corresponden, principalmente, a estados de la banda *s*, mientras que de -19.5 eV hasta 0 eV se tienen estados de la banda *p*. La energía de Fermi para ambas superceldas es -7.73 y -7.32 eV, para 108 y 256 átomos, respectivamente. Las brechas ópticas, medidas mediante una aproximación tipo sobre la absorción óptica simulada mediante un programa escrito en Python [110], son 2.75 eV y 2.48 eV para 108 átomos y 256 átomos, respectivamente.

a-Si_{0.5}C_{0.5}:

- Se comparan las RDF generadas para las muestras de 108 y 256 átomos para la aleación a-Si_{0.5}C_{0.5}. Cabe mencionar que esta aleación se compara con la RDF experimental de Ishimaru *et al.* [43]. De la comparación entre las RDF simuladas se observa que las dos esferas de coordinación C-C y Si-C se encuentran en 1.36 Å y 1.84 Å respectivamente. La esfera de coordinación correspondiente al Si-Si no es visible en la RDF total, sin embargo, de la información de las RDF parciales se tiene que dicha esfera de coordinación se encuentra en 2.48 Å, en ambos casos.
- La comparación entre la RDF de 108 átomos y la RDF experimental de [43], se puede observar que la distancia promedio de los carbonos en ambas muestras difiere, en la simulada se tiene la distancia 1.36 Å y en la experimental dicha distancia es 1.51 Å. Esta discrepancia recae en el hecho que en nuestra simulación, tanto para 108 como para 256 átomos, los átomos de carbono mutuamente enlazados se encuentran en regiones gráficas. Para el experimento realizado en la referencia [43] se tiene que el ambiente local de los carbonos es tipo diamante (1.54 Å). La técnica experimental que se usa para generar la muestra amorfa es implantación de iones. Esta técnica genera una película amorfa delgada sobre una estructura cristalina previa. Los autores comentan que obtienen una muestra amorfa lo suficientemente gruesa para no medir átomos del sustrato, también realizan un recocido durante 2 horas a una temperatura de 800 °C. En este trabajo se emplea un modelo térmico el cuál muestra que muestras de SiC con densidades menores a 3.0 g/cm³ el carbono tiende a formar estructuras gráficas, mas no tipo diamante.
- La comparación entre las densidades de ángulos planos entre las superceldas muestra coincidencia en un pico aislado alrededor de 50° y corresponde a anillos triangulares donde uno de los vértices es un átomo de carbono; el número de estos anillos es menor en la muestra de 108 átomos que en la muestra de 256 átomos; existe un 39.89 % mayor número de estos anillos en la supercelda de 256 átomos que en la de 108 átomos.

- La VDOS total para ambas superceldas es prácticamente la misma, en la región que comprende el intervalo de 155 meV a 220 meV se puede observar que para la muestra de 108 átomos existen modos aislados, mientras que para la muestra de 256 átomos se tiene una distribución que envuelve a los modos discretos de la muestra de 108 átomos.
- Finalmente, en ambas muestras se tiene que existen silicios bi y tri-coordinados, lo que indica la existencia de enlaces sueltos. Esto se puede inferir ya que para la RDF parcial Si-Si se tiene la distancia de primeros vecinos en 2.38 Å para la muestra de 108 átomos y 2.35 Å para la muestra de 256 átomos. De igual manera, se puede observar que en ambas muestras existen silicios penta y hexa-coordinados, mostrando que en la muestra amorfa de a-Si_{0.5}C_{0.5} existen átomos de silicio con enlaces flotantes.
- La densidad de Estados Electrónicos (DOS) en la supercelda de 108 átomos muestra que para el rango de energías comprendido entre -21.0 -17.0 eV se observa una banda aislada que sólo tiene estados *s*; a partir de -16.0 hasta 0 eV se tiene la superposición de estados *s* y *p*. Esta separación no se observa en la supercelda de 256 átomos, sin embargo del rango de -21 hasta -19.5 eV se muestran sólo estados *s* en la banda de valencia, a partir de -19.5 hasta 0 eV se tiene la contribución de estados *s* y *p*. Las energías de Fermi para ambas superceldas son -7.24eV y 7.00 eV para las superceldas de 108 y 256 átomos, respectivamente. Las brechas ópticas, medidas mediante una aproximación tipo sobre la absorción óptica simulada mediante un programa escrito en Python [110], son 2.70 eV y 2.69 eV para 108 átomos y 256 átomos, respectivamente.

a-Si_{0.75}C_{0.25}:

- La comparación entre RDF totales para las superceldas de 108 y 256 átomos muestran comportamientos muy similares. Cabe mencionar que la muestra de 108 átomos carece de vecinos próximos C-C mientras que la muestra de 256 átomos tiene el 3.13 % de carbonos *sp*² enlazados con carbonos *sp*³. La comparación entre las RDFs de ambas superceldas nos dice que para el primer pico prominente, centrado en 1.88 Å correspondiente al enlace entre carbonos y silicios, se tiene un empate casi perfecto. El segundo pico prominente representa al enlace entre silicios y este se encuentra localizado en 2.45 Å, lo que implica la presencia de enlaces sueltos de silicio.
- La comparación de la distribución de ángulos planos entre las superceldas de 108 y 256 revelan una importante similitud. En ambos casos se ve la presencia de anillos cuadrangulares C-Si-C-Si y C-Si-C-C. Estas densidades se encuentran centradas en 110° implicando que la mayoría de los anillos formados entre carbonos y silicios son hexagonales. En la distribución de la muestra de 256 átomos el máximo muestra un comportamiento bi-modal; en 109° se tiene la

contribución de fragmentos Si-C-Si-C y en 120° se muestra el aporte del fragmento C-Si-C-C.

- La comparación entre las VDOS entre ambas superceldas es prácticamente la misma para la región entre 0 y 75 meV; este rango de valores comprende primordialmente a los modos vibracionales para el enlace Si-Si. Después de este rango se tiene una contribución de los enlaces Si-C y en mínima medida, la contribución de los enlaces Si-Si, debida al movimiento de los fragmentos contiguos Si-C.
- La coordinación de los carbonos en la supercelda de 108 átomos muestra que cerca del 52 % es tetra-coordinado mientras que aproximadamente el 48% es tri-coordinado; el silicio tiene un total de átomos sub-coordinados del 48 % y el 52 % de silicios tetra-coordinados. Los resultados de la coordinación para esta aleación en la supercelda de 256 átomos es la siguiente: carbonos tri-enlazados es el 55 %, mientras que el 45 % son carbonos tetra-coordinados. El 29 % es sub-coordinado, el 67 % es tetra-coordinado y el 4 % es sobre-coordinado. Aparentemente, cuando la concentración de carbono disminuye se tiene que la sobre-coordinación del silicio disminuye también. Esto está visto en distintas concentraciones simuladas que no se reportan en este trabajo.
- La densidad de Estados Electrónicos (DOS) en ambas superceldas se muestra la banda *s* comprendida entre -17.7 eV y -14.5 eV para la supercelda de 108 átomos y dicha banda se encuentra entre -19.0 eV a -13.9 eV para la supercelda de 256 átomos. Cabe mencionar que en la supercelda de 256 átomos, esta banda comienza a tener influencia de la banda *p* a partir de -14.0 eV. En la celda de 108 átomos, la banda de valencia corre desde -11.7 eV hasta 0 eV y está constituida por una superposición de estados *s* y *p*. La banda de valencia para la supercelda de 256 átomos, corre desde -14. eV hasta 0 eV y está compuesta también por una superposición de estados *s* y *p*. Las energías de Fermi para ambas superceldas son -6.07 eV y -6.09 eV para las superceldas de 108 y 256 átomos, respectivamente. Las brechas ópticas, medidas mediante una aproximación tipo sobre la absorción óptica simulada mediante un programa escrito en Python [110], son 1.54 eV y 1.44 eV para 108 átomos y 256 átomos, respectivamente.

Capítulo 5

Resultados para el Bloque a-Si_xGe_{1-x}

Al igual que en el capítulo pasado, el otro gran objetivo de este trabajo es simular la estructura atómica de las aleaciones de silicio y germanio. Para este fin se aplica el método *undermelt-quench*, descrito en el capítulo 3, en donde la densidad de las superceldas de las aleaciones va variando conforme a la fórmula:

$$\rho(c) = 2.33 + 3.373c - 0.373c^2, \quad (5.1)$$

el valor c representa la concentración de germanio de la interpolación cuadrática de las densidades correspondientes al silicio (2.33 g/cm^3), la aleación $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ reportada en [116] (3.15 g/cm^3) y la densidad con la que el germanio fue amorfizado (5.33 g/cm^3). Las aleaciones tratadas en este trabajo son $\text{Si}_{25}\text{Ge}_{75}$, $\text{Si}_{50}\text{Ge}_{50}$ y $\text{Si}_{75}\text{Ge}_{25}$. Para la temperatura de estas aleaciones, se tomo como límite la temperatura de la línea del Liquidus en el diagrama de fase de esta aleación [106].

Como resultados se muestran las funciones de distribución radiales (RDF) totales de las muestras, así como las RDF parciales para cada elemento de la aleación, se muestran en estas curvas los números de coordinación parciales y el total y se presentan las distribuciones de ángulos planos por aleante y totales. Esto es para hacer una mejor descripción del orden a corto alcance de este grupo de aleaciones. De la misma forma que en el bloque de aleaciones a-Si_{1-x}C_x, se presentan resultados para superceldas tipo FCC con 108 y 256 átomos.

También se presentan resultados vibracionales de estas aleaciones, presentando resultados parciales para cada elemento de la aleación y como estos generan a la VDOS total. Este estudio pretende vislumbrar estructuras en la VDOS total, que son características de los enlaces de germanio con germanio y silicio con silicio, mostrando no hay un orden químico absoluto.

Los resultados electrónicos se muestran al final de los resultados en las RDF y las VDOS para las aleaciones; se comparan las densidades de estados electrónicos (EDOS) y con estas se establecen los valores de las brechas ópticas de las aleaciones y de los extremos puros. Para lograr esto, se analizará la curva de emisión óptica mediante excitación y des-excitación de electrones en las bandas de valencia y conducción, obtenidas de las EDOS correspondientes. Los cálculos de las brechas se realizan mediante programa llamado absorción que es autoría del Dr. Ulises Santiago Cortés [110].

5.1 Aleación a-Si_{0.25}Ge_{0.75}

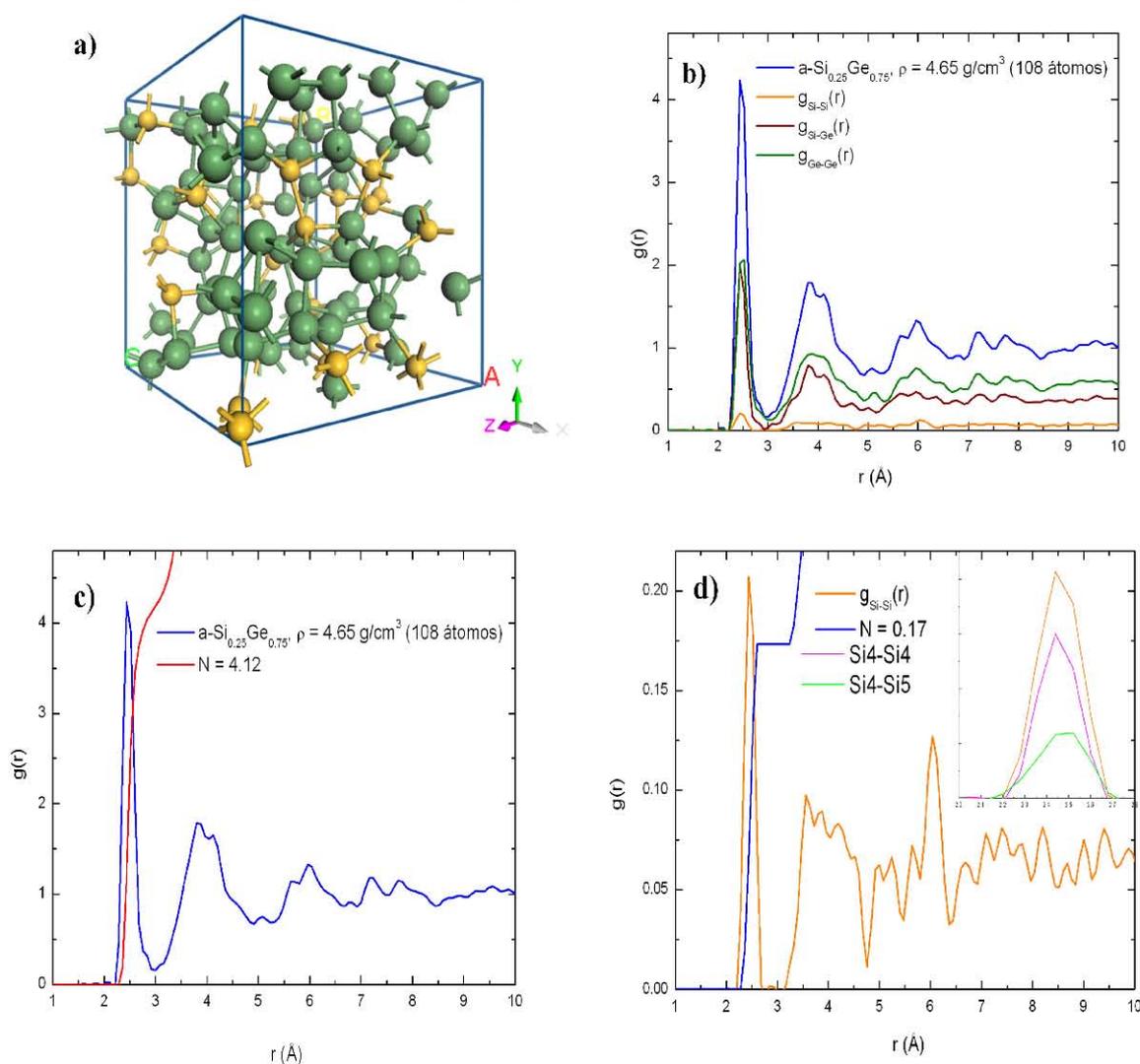
5.1.1 RDF y distribución de ángulos planos

La aleación correspondiente al Si_{0.25}Ge_{0.75} es generada mediante una supercelda de 108 y una de 256 átomos, ambas con una densidad de 4.65 g/cm³, calculada con la fórmula 5.1, y una temperatura de 1350 K, donde la temperatura de la línea de Liquidus para esta concentración se estima alrededor de 1434 K [106], por lo tanto nuestra temperatura de amorfización, se localiza por debajo de la temperatura de fusión de la aleación. El proceso *undermelt-quench* a ambas superceldas; la de 108 átomos tiene 27 Si y 81 Ge y la de 256 contiene 64 Si y 192 Ge, y estas se calientan de manera lineal de 300 K hasta 1350 K en 100 pasos de 10.00 fs; el tiempo total de este calentamiento es 1 ps. Inmediatamente después del calentamiento se realiza un templado en 129 pasos para llevar a la estructura a la temperatura 0 K (computacionalmente), con una tasa de enfriamiento igual a 1.05×10¹⁵ K/s. Inmediatamente después se realiza el panel de recocido que consta de 30 pasos de dinámica molecular a temperatura constante, 300 K, y 29 pasos de enfriamiento a la misma tasa del templado. En la tabla 5.1 a) se muestran los parámetros de simulación electrónicos y espaciales para la supercelda de 108 y en b) se muestran los parámetros para la supercelda de 256 átomos.

| a) Parámetros (108 átomos) | a-Si _{0.25} Ge _{0.75} (4.65 g/cm ³) |
|-------------------------------|---|
| Volumen | 2362.00 Å ³ |
| Temperatura de amorfización | 1350 K |
| Temperatura de recocido | 300 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica |
| Pseudo-Potencial | DSPP |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | media |
| Radio de corte espacial: | 5 Å |
| Tiempo por paso de simulación | 10.0 fs |
| b) Parámetros (256 átomos) | a-Si _{0.25} Ge _{0.75} (4.65 g/cm ³) |
| Volumen | 5622.47 Å ³ |
| Temperatura de amorfización | 1350 K |
| Temperatura de recocido | 300 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica |
| Pseudo-Potencial | DSPP |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | extra fina |
| Radio de corte espacial: | 5 Å |
| Tiempo por paso de simulación | 10.0 fs |

Tabla 5.1: Parámetros electrónicos de simulación de la aleación a-Si_{0.25}Ge_{0.75} con una densidad de 4.65 g/cm³ para a) una supercelda de 108 átomos y b) una supercelda de 256 átomos.

La base de orbitales atómicos se escoge como doble numérica ya que esta base de orbitales resultó en estructuras amorfas confiables para el silicio y el germanio vistos como elementos puros. La funcional de intercambio y correlación utilizada es la funcional de Vosko-Wilk-Nusair [74], la densidad de carga inicial es descrita en términos de una expansión monopolar, ya que se trata de densidades de carga uniformes. La malla de integración se escoge media, debido a los buenos resultados de la amorfización del Si y el Ge. Los radios de corte espaciales se escogieron como 5 Å ya que el germanio fue amorfizado con ese valor, Finalmente el tiempo por paso de simulación corresponde al elemento más ligero, en este caso el silicio, el tiempo por paso es 10.0 fs. Al igual que el Germanio puro del capítulo 3, las amorfizaciones de estas aleaciones fueron calculadas utilizando el pseudo-potencial DSPP [108].



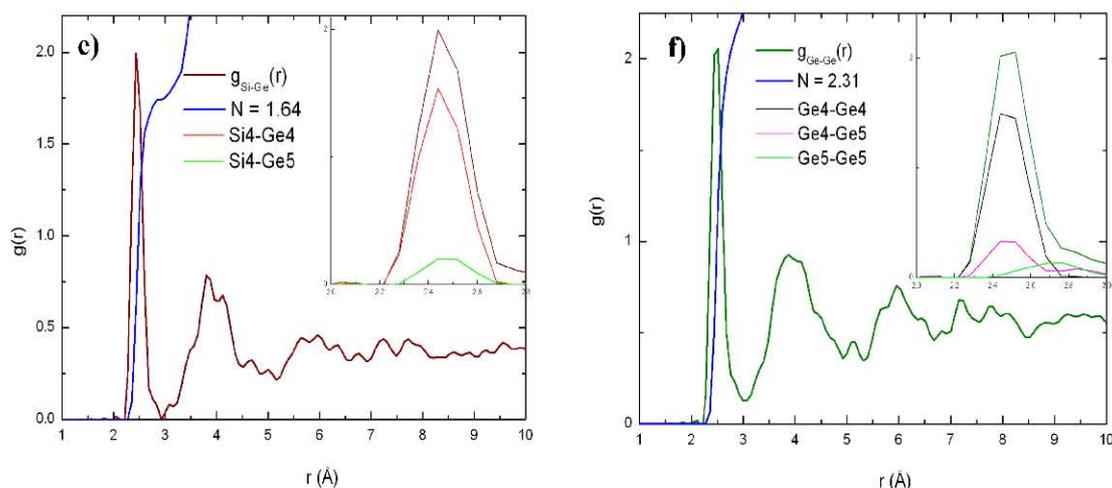


Figura 5.1: a) Estructura generada con el proceso undermelt-quench para la aleación a-Si_{0.25}Ge_{0.75} con 108 átomos y una densidad de 4.65 g/cm³. b) RDF total construida mediante las RDF parciales de Si-Si (naranja), Si-Ge (guinda) y Ge-Ge (olivo). c) RDF parcial Si-Si mostrando número de coordinación parcial de 0.17 y posiciones de los picos correspondientes a silicios tetra y penta-enlazados. e) RDF parcial Si-Ge con número de coordinación parcial de 1.74 y contribuciones de los Si4, Ge4 y Ge5. f) RDF parcial Ge-Ge con número de coordinación parcial 2.31 y contribuciones de los Ge4 y Ge5.

Obtenida la estructura amorfa de esta aleación, se hace un cálculo de la RDF y la densidad de ángulos planos haciendo hincapié en el tipo de átomos que se encuentran presentes en el enlace. También es calculada la VDOS total y parciales y la densidad de estados electrónicos (DOS); con las DOS del Si y Ge puros, así como las DOS del grupo de aleaciones a-Si_xGe_{1-x} se hizo un estudio de la brecha óptica de igual manera que con la aleación a-Si_{1-x}C_x del capítulo pasado.

La figura 5.1 contiene: en a) a la estructura amorfa de la aleación a-Si_{0.25}Ge_{0.75} para la supercelda de 108 átomos, cuya densidad es de 4.65 g/cm³. En 5.1 b) se aprecia la RDF total construida mediante la superposición de las RDF parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (guinda) y Ge-Ge (olivo). El primer pico de la RDFs totales encuentra en 2.44 Å y este está conformado por las esferas de coordinación Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge. Las RDF parciales Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge están pesadas en términos de las concentraciones atómicas de los elementos descritos, esto es, la RDF parcial Si-Si tiene un factor de peso igual a 0.0625; el factor de la parcial Si-Ge es 0.375 y finalmente para la Ge-Ge dicho factor es 0.5625. En esta figura se puede observar que la posición del pico correspondiente a los primeros vecinos Si-Si, se encuentra en 2.44 Å, la contribución de los primeros vecinos Si-Ge se encuentra centrada en 2.44 Å y la contribución de los primeros vecinos Ge-Ge está localizada en 2.52 Å. La RDF total carece de un valor igual a cero debido a que la RDF parcial Ge-Ge no cuenta con un mínimo que tenga el valor 0.

La estructura de la segunda esfera de coordinación de la RDF total se compone por las contribuciones de los segundos vecinos de las parciales Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge. La forma del pico de la RDF total situado en el rango que va de 3 a 4.9 Å, la aporta la RDF

parcial Si-Ge, donde el primer máximo se localiza en 3.8 Å, mientras que el segundo se localiza en 4.12 Å. Para la segunda esfera de coordinación en la RDF total, la parcial Ge-Ge y Si-Si, hacen contribuciones uniformes.

En la figura 5.1 c) se puede observar a la RDF total de esta aleación con un número de coordinación igual a 4.12. Este se calcula mediante la integración de la curva $J(r)$ (ec. 1.21) hasta el valor de 3.00 Å, que representa el primer mínimo de la RDF total. Cabe mencionar que este mínimo no alcanza el valor cero, esto se explica en el análisis realizado para la parcial Ge-Ge.

En las figuras d), e) y f) se muestran los cálculos de los números de coordinación parciales (ec. 1.25) mediante el cálculo del área bajo la curva de las RDFs parciales. Para la RDF parcial Si-Si, fig. d), al integrar la $J_{Si-Si}(r)$ hasta el mínimo de esta curva, situado en 2.76 Å, da como resultado 0.17. Como ya se dijo, el pico de la RDF Si-Si está centrado en 2.44 Å. Esta posición nos hace suponer que el enlace predominante entre los silicios corresponde a una hibridación sp^3 . Sin embargo, el acercamiento a la RDF Si-Si nos permite ver que este primer pico se compone principalmente por los enlaces entre silicios tetra coordinados, que son del 72.57 % de la altura del pico de esta RDF, y los silicios penta y tetra coordinados que son el 25.24 % de la altura el mismo pico. Las posiciones de los máximos de estos picos son: 2.44 Å y 2.48 Å para los tetra-tetra y los tetra-penta, respectivamente.

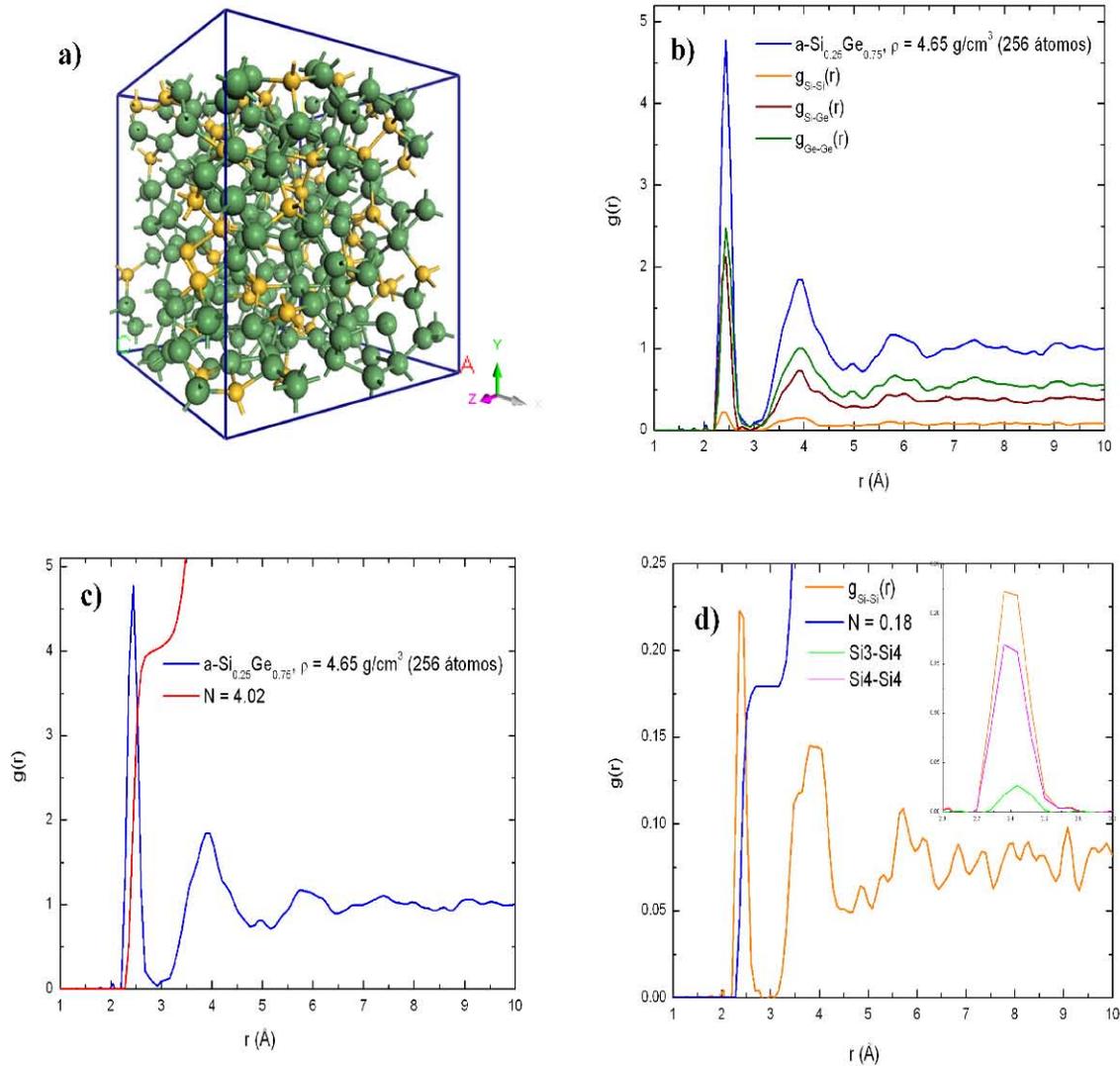
La figura 5.1 e) tiene a la RDF parcial Si-Ge, mostrando un número de coordinación parcial de 1.64 y un valor máximo en 2.44 Å; el mínimo en esta RDF se localiza en 2.92 Å. El acercamiento del primer pico de esta parcial revela que el 66.26 % de la altura del primer pico lo genera el enlace Si4-Ge4; la distancia promedio de este enlace es 2.44 Å. El 12.62 % de la altura del primer pico corresponde al enlace Si4-Ge5, la posición de estos se localiza en 2.48 Å.

Finalmente, en la figura 5.1 f) se muestra la RDF parcial Ge-Ge, haciendo una amplificación al pico que corresponde a los primeros vecinos de Ge-Ge, donde el pico está centrado en 2.48 Å. El número de coordinación de estos es 2.31. Dicha amplificación revela que el 60.49 % de la altura del primer pico de la parcial Ge-Ge corresponde a germanios tetra-coordinados mutuamente enlazados; la distancia promedio de dicho enlace es 2.48 Å. La contribución correspondiente a los germanios tetra-coordinados y penta-coordinados enlazados ente sí, es del 23.05 % y la distancia de este es 2.48 Å. Cabe mencionar que la parcial del enlace Ge4-Ge5 tiene estructura a partir de 2.84 Å, lo que conlleva a que la RDF Ge-Ge no tenga un mínimo en cero. La contribución del enlace Ge5-Ge5, corresponde al 4.39% de la altura del primer pico y presenta una distancia promedio de 2.72 Å. Esta parcial también carece de un mínimo a partir de 2.8 Å.

La medición del orden químico se hará en similitud al criterio utilizado en el capítulo correspondiente al bloque a-Si_{1-x}C_x. El número que cuantifica la medida de desorden químico [49] se define en el caso de las aleaciones basadas en Si y Ge como:

$$\chi = \frac{n_{Si-Si}}{n_{Si-Ge}}, \quad (5.2)$$

donde los números n_{Si-Si} y n_{Si-Ge} representan los números de coordinación correspondientes a silicio-silicio y silicio-germanio no pesados, respectivamente. En [49] se explica que el valor de χ se encuentra en el intervalo de 0 a 1, $\chi = 0$ representa orden químico total, mientras que $\chi = 1$ implica un desorden total. Para la muestra amorfa a-Si_{0.25}Ge_{0.75} de 108 átomos, tenemos que la medida del desorden es 0.62; esta aleación posee un alto grado de desorden químico.



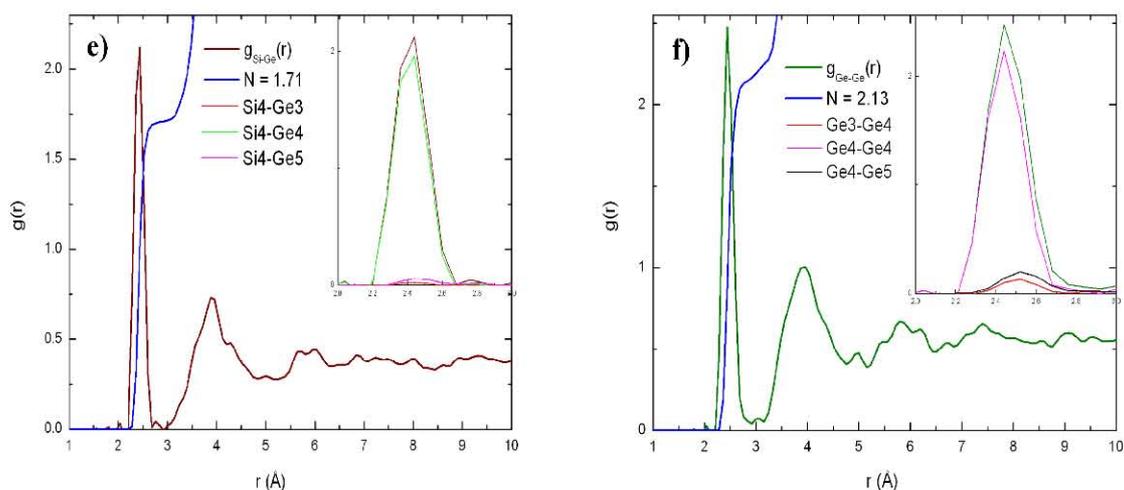


Figura 5.2: Supercelda de 256 átomos amorfizada de Si_{0.25}Ge_{0.75} con densidad de 4.65 g/cm³. a) Supercelda amorfizada, b) RDF total en términos de las RDF parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (guinda) y Ge-Ge (olivo). c) RDF total con número de coordinación igual a 4.02. d) RDF parcial Si-Si con número de coordinación parcial de 0.18. e) RDF parcial Si-Ge con número de coordinación parcial de 1.71. f) RDF parcial Ge-Ge, mostrando que el número de coordinación parcial de 2.13.

En la figura 5.2 se muestra la estructura amorfa generada de 256 átomos, La función de distribución radial total en términos de las RDF parciales Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge. Se muestra también las RDF parciales con sus correspondientes números de coordinación parciales.

En la figura 5.2 a) se muestra la supercelda de 256 átomos con una densidad de 4.65 g/cm³, los silicios se muestran en color amarillo y los germanios en color verde. En la figura 5.2 b) se muestra la RDF total en términos de las RDF parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (guinda) y Ge-Ge (olivo). El primer pico de la RDF total se encuentra centrado en 2.44 Å; el segundo pico está en 3.42 Å. El primer pico de la RDF total, la primera esfera de coordinación, contiene a los máximos de las tres RDFs parciales; el máximo de la RDF Si-Si para la primera esfera de coordinación es 2.40 Å, el máximo para la parcial Si-Ge se encuentra en 2.44 Å y el máximo de la parcial Ge-Ge se encuentra en 2.44 Å. El segundo pico de la RDF total tiene una contribución uniforme de las tres parciales, sin embargo se puede decir que la RDF parcial que domina el comportamiento de la segunda esfera de coordinación en la RDF total es la RDF parcial Si-Ge; esta se encuentra centrada en 3.42 Å.

La figura 5.2 c) muestra la RDF total y el número de coordinación total, siendo este 4.02, esto significa que a cada átomo del material le corresponden alrededor de 4 átomos como número de vecinos próximos. Para clarificar este resultado, se calculan los vecinos próximos de las RDF parciales y se comenta el tipo de enlace predominante en cada una de estas.

Para la RDF parcial Si-Si hay que observar la figura 5.2 d) donde se observa también el número de coordinación parcial y la superposición de las RDF correspondientes a las RDF de silicios tri y tetra-coordinados. El pico de los vecinos próximos se encuentra en 2.40 Å, mientras que el número de coordinación parcial es 0.18. El acercamiento al primer pico, revela que la contribución de los silicios tetra-coordinados mutuamente enlazados es el 82.53 % del total de los silicios involucrados en el enlace Si-Si; el 8.94 % corresponde a los silicios tri y tetra-coordinados mutuamente enlazados. La posición del pico que representa al enlace Si4-Si4 se localiza en 2.4 Å, mientras que la posición del pico que representa la distancia de enlace de Si3-Si4 es 2.44 Å. De esta figura es claro que la posición del pico de la parcial Si-Si se encuentra centrada alrededor de 2.40 Å ya que esta es la mayor contribución de los tipos de silicios en la primera esfera de coordinación.

La figura 5.2 e) muestra la RDF parcial Si-Ge con un número de coordinación parcial de 1.71 y un máximo en 2.44 Å. La mayor contribución a este pico la realiza el enlace Si4-Ge4, cuya distancia promedio es 2.44 Å el porcentaje de este enlace es igual al 90.43 % de los silicios y germanios mutuamente enlazados. La siguiente contribución mostrada en esta figura es la del enlace Si4-Ge3, cuya distancia promedio es 2.44 Å y representa el 3.47 % de los Si y Ge enlazados entre sí. La última contribución a esta RDF parcial mostrada en la figura, corresponde al enlace Si4-Ge5 cuya distancia promedio es 2.48 Å y representa el 3.97 % del total de Si y Ge mutuamente enlazados.

Finalmente, la figura 5.2 f) se muestra la RDF parcial Ge-Ge, presenta un máximo centrado en 2.44 Å y un número de coordinación parcial de 2.13. La mayor contribución a este pico la realiza el enlace Ge4-Ge4, cuya distancia promedio es 2.44 Å el porcentaje de este enlace es igual al 84.99 % de los germanios mutuamente enlazados. La siguiente contribución mostrada en esta figura es la del enlace Ge4-Ge5, cuya distancia promedio es 2.52 Å y representa el 7.68 % de los Ge enlazados entre sí. La última contribución a esta RDF parcial mostrada en la figura, corresponde al enlace Ge3-Ge4 cuya distancia promedio es 2.52 Å y representa el 6.72 % del total de germanios mutuamente enlazados. El orden químico de esta supercelda es, según la ecuación 5.2, 0.63; los átomos en la muestra se encuentran distribuidos de una manera en la que existe un desorden químico.

En la figura 5.3 se muestra la distribución de ángulos planos para las superceldas de 108 y 256 átomos para esta aleación. En la figura 5.3 a) se muestra la distribución de ángulos planos como la superposición de las distribuciones parciales Si-Si-Si, Si-Ge-Si, Ge-Si-Si, Ge-Ge-Si, Ge-Si-Ge y Ge-Ge-Ge; y estas significan los ángulos entre fragmentos enlazados Si-Si-Si, Si-Ge-Si, etc. Esta figura muestra pequeños picos alrededor de 58°, debidas a la parcial Ge-Ge-Ge; estos conteos corresponden a anillos de 7 miembros distorsionados. Esta distribución tiene un aumento de cuentas uniforme debido a la contribución de todos los fragmentos, este crecimiento alcanza un máximo en 103.5° que corresponde, principalmente, a fragmentos Ge-Ge-Ge en anillos pentagonales y Ge-Ge-Si que se encuentran dentro de anillos hexagonales, el máximo centrado en 113° corresponde a fragmentos Ge-Ge- Si en anillos hexagonales.

Para la cuenta alrededor de 120° se tiene que la contribución es debida a enlaces en los que el germanio es mayoría; estos fragmentos se encuentran en su gran mayoría en anillos de 5 y 6 miembros. Para valores superiores a 140° se tiene una contribución de todas las densidades parciales, esto implica que para anillos de más de 6 miembros todos los fragmentos contribuyen.

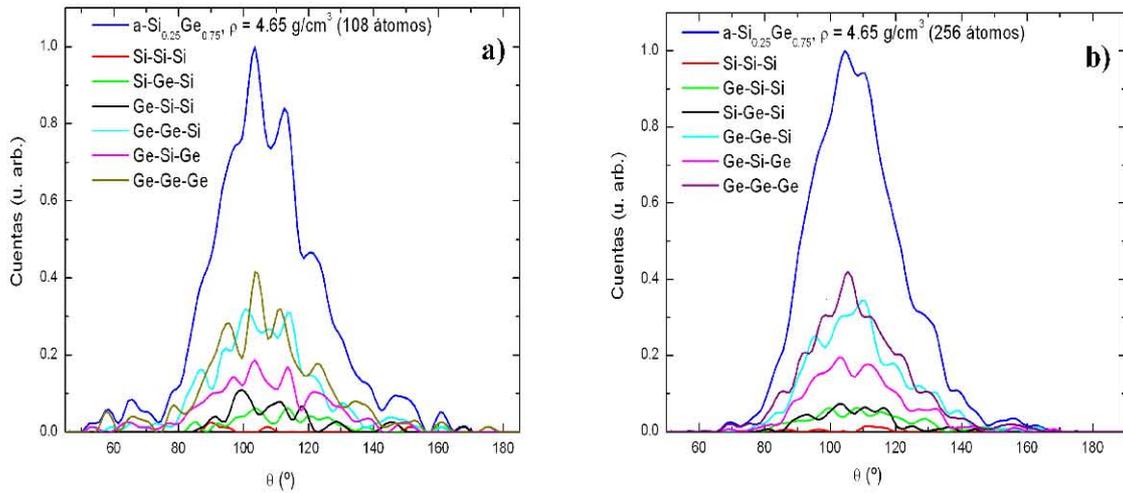


Figura 5.3: a) Distribución de ángulos planos total para la supercelda de 108 átomos, vistos como una superposición de las distribuciones parciales en términos de los fragmentos: Si-Si-Si, Si-Ge-Si, Ge-Si-Si, Ge-Ge-Si, Ge-Si-Ge y Ge-Ge-Ge. b) Distribución de ángulos planos total para la supercelda de 256 átomos, vistos como una superposición de las distribuciones parciales en términos de los fragmentos: Si-Si-Si, Si-Ge-Si, Ge-Si-Si, Ge-Ge-Si, Ge-Si-Ge y Ge-Ge-Ge.

En la figura 5.3 b) corresponde a la supercelda de 256 átomos y muestra la total como la superposición de las distribuciones parciales Si-Si-Si, Si-Ge-Si, Ge-Si-Si, Ge-Ge-Si, Ge-Si-Ge y Ge-Ge-Ge; y estas significan los ángulos entre fragmentos enlazados Si-Si-Si, Si-Ge-Si, etc. Esta distribución tiene un aumento de cuentas uniforme debido a la contribución de todos los fragmentos, este crecimiento alcanza un máximo en 103.5° que corresponde, principalmente, a fragmentos Ge-Ge-Ge en anillos pentagonales y Ge-Ge-Si que se encuentran dentro de anillos hexagonales, el máximo centrado en 113° corresponde a fragmentos Ge-Ge-Si en anillos hexagonales.

Para la cuenta alrededor de 120° se tiene que la contribución es debida a enlaces en los que el germanio es mayoría; estos fragmentos se encuentran en su gran mayoría en anillos de 5 y 6 miembros. Para valores superiores a 140° se tiene una contribución de todas las densidades parciales, esto implica que para anillos de más de 6 miembros todos los fragmentos contribuyen, como era de esperarse.

En las figuras 5.4 a) y b) se hace la comparación, entre las superceldas de 108 y 256 átomos, de la RDF y de la distribución de ángulos planos, respectivamente. Lo que se puede observar en la comparación de las RDFs es la coincidencia en la posición del primer pico, en 2.44 Å, la posición del secundo pico coincide en 3.88 Å. Cabe mencionar que la primera esfera de coordinación en las totales tienen las contribuciones de las tres

parciales. Los resultados de la RDF de ambas superceldas son semejantes; las posiciones de los picos correspondientes a Si-Si está en 2.44 Å, para Si-Ge se tiene 2.44 Å y para Ge-Ge se tiene en 2.48 Å. Los números de coordinación totales para ambas RDF son 4.05 para la de 108 y 4.02 para la de 256. En cuanto a la cantidad de silicios tri-coordinados y tetra-coordinados, así como el número de germanios tri-coordinados, tetra-coordinados y penta-coordinados, se mantiene en la misma proporción para ambos sistemas. La comparación de estas RDF se muestra en la figura 5.4 a).

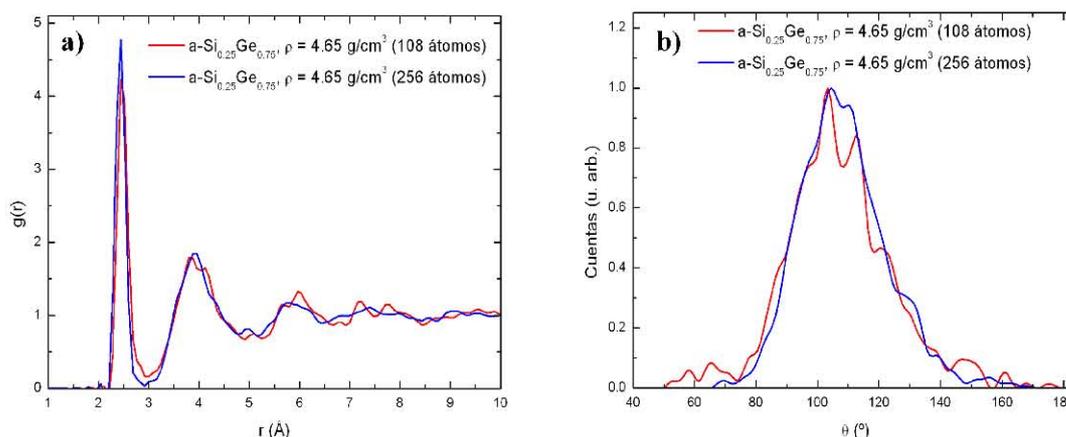


Figura 5.4: Función de distribución radial y distribución de ángulos planos de la aleación a-Si_{0.25}Ge_{0.75} con una densidad de 4.65 g/cm³. a) Comparación entre RDF totales para las superceldas de 108 y 256 átomos. b) Comparación entre distribución de ángulos planos.

La figura 5.4 b) es la comparación entre las distribuciones de ángulos planos totales, la distribución de la celda de 108 átomos (en rojo) comienza a tener cuentas desde 50° debido a la presencia de anillos de 7 miembros muy distorsionados, estos anillos no se encuentran en la celda de 256 átomos. La distribución de la celda de 108 átomos muestra un comportamiento fluctuante que la distribución perteneciente a la supercelda de 256 átomos (en azul) no tiene. Esto es debido al número de átomos; a mayor número menor la fluctuación en la curva resultante. Este es un fenómeno que puede apreciarse también en la comparación de las RDFs.

Finalmente, se muestran las coordinaciones para la aleación a-Si_{0.25}Ge_{0.75} en la figura 5.5 pesadas en términos de la cantidad de átomos de silicio y germanio existentes en cada supercelda. Esto se realiza con el fin de analizar la naturaleza de las coordinaciones de los átomos presentes en cada aleación.

De la celda de 108 átomos se puede observar lo siguiente: el porcentaje de silicios con coordinación 4 es el 85.71 %, mientras que el porcentaje de silicios penta-coordinados es 14.29 %. Esto reafirma el hecho de que el pico que representa a la distancia Si-Si se encuentre centrado en 2.44 Å. Para la misma supercelda de 108 átomos, la información del germanio es la siguiente: El total de átomos de Ge en esta aleación corresponde al 1.24 % de Ge bi-coordinados, el 4.94 % corresponde a Ge tri-coordinados, el 77.78 % corresponde a germanios tetra-coordinados, el 14.82 % corresponde a Ge

penta-coordenados y el 1.24 % corresponde a Ge hexa-coordinado. La posición del pico correspondiente a Ge-Ge para la supercelda de 108 átomos es 2.48 Å. Las coordinaciones superiores a 4 en el germanio, provocan que no se cuente con un mínimo que tenga un valor igual a cero.

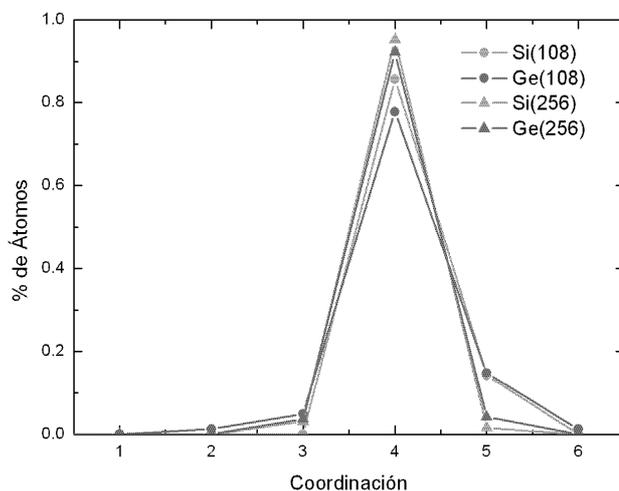


Figura 5.5: Coordinaciones de los átomos presentes en la aleación α -Si_{0.25}Ge_{0.75}. En naranja se muestra la coordinación del silicio y en verde la coordinación del germanio. Los círculos denotan la celda de 108 átomos y los triángulos la celda de 256 átomos.

Para la supercelda de 256 átomos se observa lo siguiente: El 3.13 % de Si es tri-coordinado, el 95.31 % es tetra-coordinado y el 1.56 % de los silicios presentes es penta-coordinado. Para el caso del germanio en esta muestra se tiene: El 3.65 % de átomos de Ge de la muestra es tri-coordinado, el 92.19 % es tetra coordinado y el 4.17 % es penta-coordinado. La super-coordinación del Ge provoca que no se tenga un mínimo en la RDF Ge-Ge igual a cero.

5.1.2 Densidad de estados electrónicos (DOS) y densidad de estados vibracionales (VDOS)

En esta sección se mostrarán los resultados para las densidades de estados electrónicos y vibracionales de la aleación α -Si_{0.25}Ge_{0.75} con una densidad de 4.65 g/cm³ para las superceldas de 108 y 256 átomos. La densidad de estados electrónicos (DOS) se muestra en la figura 5.6. En la figura 5.6 a) se muestra la DOS para la supercelda de 108 átomos; Hay que notar que los valores graficados en la energía corresponden a la energía de Fermi trasladada al cero; los valores de E_F son -5.56 eV y -5.75 eV para las superceldas de 108 y 256 átomos, respectivamente.

La forma que se tiene para calcular la DOS de estas aleaciones es mediante la aplicación de un cálculo “single point energy” utilizando un radio de corte espacial de 4.7 Å para Ge y 4.7 Å para Si; las bases de los orbitales se escogen como DND para permitir que el silicio y el germanio puedan tener acceso a orbitales *d*. La malla de integración se

escoge como fina. Hecho este cálculo, el espectro de valores propios que resulta de diagonalizar a la matriz Hamiltoniana se grafica en un histograma como la DOS del sistema.

En la figura 5.6 a) se puede observar que la banda de valencia, comprendida entre -13.25 eV y 0 eV, está constituida por la superposición de las bandas s , p y d ; la parte de la banda comprendida entre -13.25 y -9.25 eV corresponde principalmente a estados de la banda s , mientras que la parte de la banda de valencia entre -9.25 eV a 0 eV corresponde a estados de las bandas p y d ; la energía de Fermi de esta supercelda se encuentra en -5.56 eV. La influencia de los orbitales d en la DOS aumenta significativamente en la energía -4.9 eV hasta el valor de la energía de Fermi; la contribución en la banda de conducción y de valencia de los orbitales d se da alrededor de la energía de Fermi. De hecho en la banda de conducción, se tiene que los estados predominantes son los p y d .

La altura de la DOS para la energía de Fermi, en 0 eV, no es cero. Esto implica que la banda de valencia se superpone con la banda de conducción sugiriendo que esta muestra se comporta como un metal.

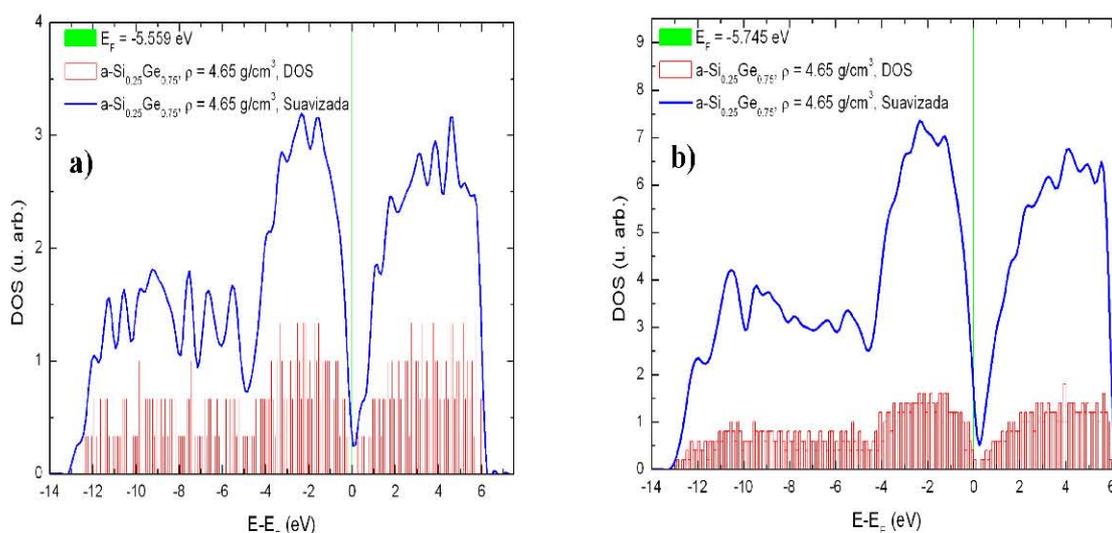


Figura 5.6: Densidad de estados electrónicos (DOS) para la aleación $a\text{-Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ con una densidad de 4.65 g/cm³. a) DOS para la supercelda de 108 átomos y energía de Fermi igual a -5.56 eV. b) DOS para la supercelda de 256 átomos y energía de Fermi igual a -5.75 eV.

Para la figura 5.6 b) se tiene un comportamiento similar en la influencia de las bandas s y p en la banda de conducción y valencia; en el rango de -13.25 y -9.25 eV se tiene una banda que primordialmente corresponde a estados s y la banda de valencia y conducción están comprendidas entre estados p y d ; los estados d empiezan a aumentar significativamente a partir de -4.55 eV. La energía de Fermi para la supercelda de 108 átomos es -5.56 mientras que para la supercelda de 256 átomos es -5.75 eV. La diferencia porcentual de ambas energías es de 3.36 %.

Para ambas superceldas, se calcula el valor de la brecha óptica utilizando el programa que simula la curva de absorción óptica del apéndice D. En 5.7 a) se muestra el resultado de la gráfica de Tauc para la supercelda de 108 átomos, aquí se puede observar que la aproximación lineal de la curva de absorción para valores de la energía interseca al eje de la energía en 1.10 eV, mientras que en la figura 5.7 b) el valor de esta intersección es de 1.19 eV, la variación relativa entre estos valores es del 7.86 %.

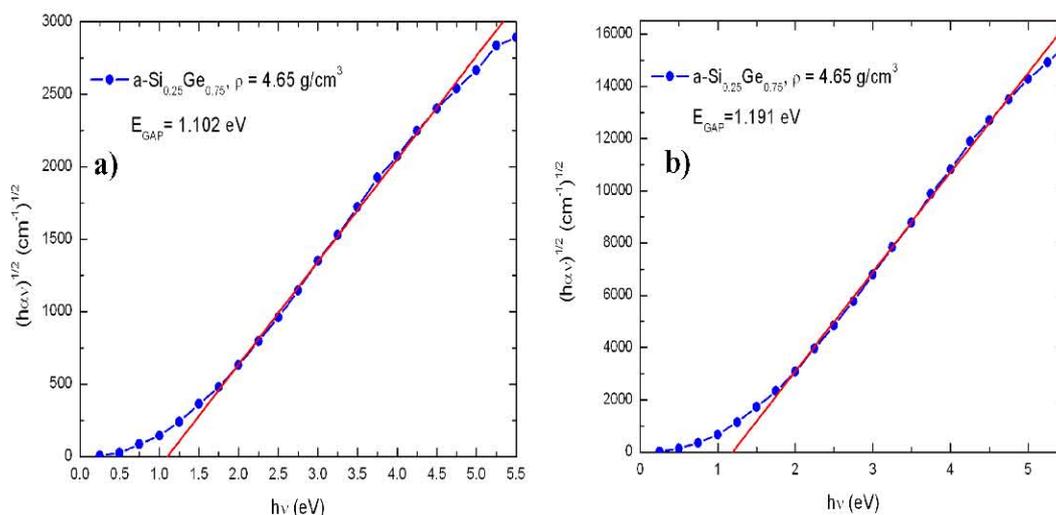


Figura 5.7: Gráficas de Tauc para la aleación a-Si_{0.25}Ge_{0.75} con una densidad de 4.65 g/cm³. a) Supercelda de 108 átomos donde la aproximación de Tauc da un valor de la brecha óptica de 1.10 eV. b) Supercelda de 256 átomos, la aproximación de Tauc da un valor de brecha óptica de 1.19 eV.

En la figura 5.8 a) se muestra la VDOS total como función de las RDF parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (olivo) y Ge-Ge (cian) para la supercelda de 108 átomos. Es interesante notar que los modos de vibración acústicos, 2.75 a 16.25 meV, están descritos mayoritariamente por los modos de vibración de los enlaces Ge-Ge y Si-Ge y corresponden a modos transversales. Cabe mencionar que la tendencia ascendente en el rango 16.25 a 30.75 meV es debida a los modos de vibración del enlace Ge-Ge. Para el modo 25.75 meV para los enlaces Ge-Ge corresponden a un modo de contracción, mientras que para los enlaces Si-Ge corresponde a un modo transversal.

Para el modo 30.75 meV se tiene para el enlace Ge-Ge un modo de estiramiento en anillos cuadrangulares en donde se tienen fragmentos Ge-Ge-Si. Después de este valor, la parcial Ge-Ge sufre un rápido decaimiento; la parcial Si-Ge mantiene un comportamiento alrededor de 0.21 unidades arbitrarias (u. arb.) hasta alcanzar un máximo en el modo 40.75 meV, este es modelado, principalmente, por la parcial Ge-Ge y en menor medida por las otras dos. En este modo se tiene un estiramiento del enlace Si-Ge en anillos hexagonales y cuadrangulares, el pequeño pico de la parcial Si-Si en este modo se debe a la torsión de enlaces Si-Si contiguos al enlace Si-Ge en cuestión.

El modo centrado en 46.75 meV corresponde a modos de estiramiento de enlaces Si-Ge en anillos pentagonales; la contribución de la parcial Si-Si se debe a el movimiento de torsión en el enlace Si-Si contiguo a un fragmento Si-Ge que presenta el movimiento óptico de estiramiento. Finalmente de esta figura, para el modo centrado en 54.25 meV se tiene la contracción del enlace Si-Ge en anillos triangulares y la torsión de enlaces Ge-Ge contiguos a estos.

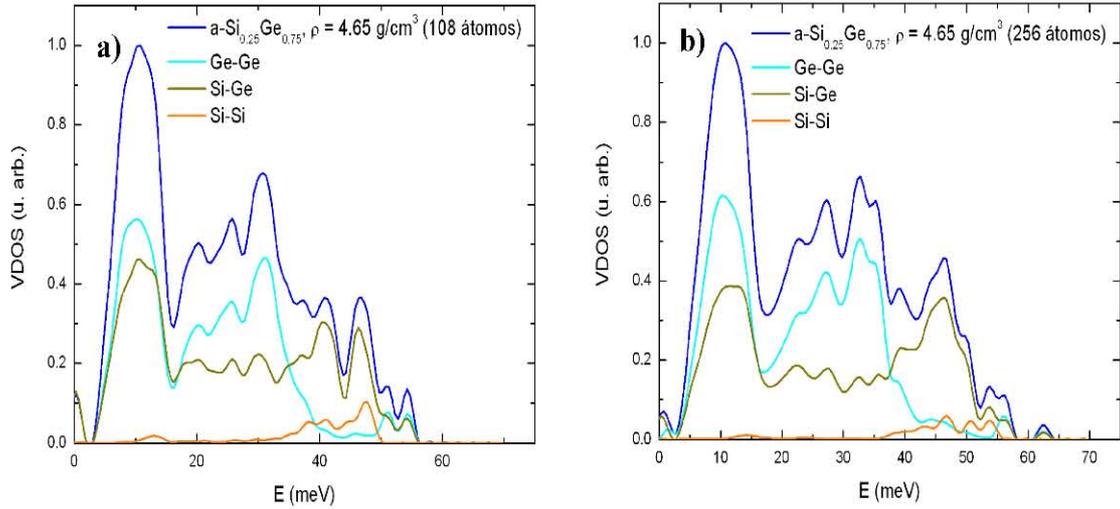


Figura 5.8: Comparación entre VDOS totales, en azul, y parciales Ge-Ge (cian), Si-Ge (olivo) y Si-Si (naranja) para la aleación $a\text{-Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$ con una densidad de 4.65 g/cm^3 . a) Supercelda de 108 átomos y b) supercelda de 256 átomos.

En la figura 5.8 b) se observa la VDOS total y las VDOS parciales Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge. Al igual que en la VDOS total de la supercelda de 108 átomos, la región comprendida entre 2.75 a 16.25 meV, están descritos mayoritariamente por los modos de vibración de los enlaces Ge-Ge y Si-Ge y corresponden a modos transversales. la tendencia ascendente en el rango 16.25 a 30.75 meV es debida a los modos de vibración del enlace Ge-Ge, de igual manera que en la supercelda de 108 átomos.

El modo que representa los enlaces Ge-Ge en un modo de contracción, mientras que para los enlaces Si-Ge en un modo transversal, se encuentra ahora en 27.75 meV, siendo que en la celda de 108 átomos este se encontró en 25.75 meV. El modo en 32.5 meV provoca que el enlace Ge-Ge presente un modo de estiramiento en anillos cuadrangulares en donde se tienen fragmentos Ge-Ge-Si. El modo centrado en 46.75 meV corresponde a modos de estiramiento de enlaces Si-Ge en anillos pentagonales; la contribución de la parcial Si-Si se debe a el movimiento de torsión en el enlace Si-Si contiguo a un fragmento Si-Ge que presenta el movimiento óptico de estiramiento, así mismo en este modo se tiene un estiramiento del enlace Si-Ge en anillos hexagonales y cuadrangulares. Finalmente de esta figura, para el modo centrado en 54.25 meV se tiene la contracción del enlace Si-Ge en anillos triangulares y la torsión de enlaces Ge-Ge contiguos a estos.

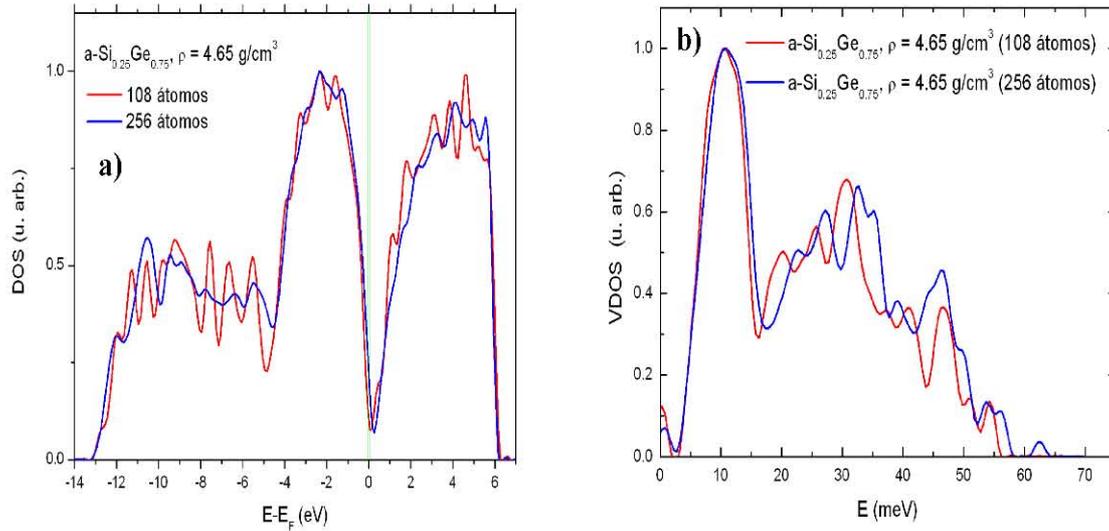


Figura 5.9: Comparación de las DOS y VDOS de las superceldas de 108 y 256 átomos para la aleación $a\text{-Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$ con densidad de 4.65 g/cm^3 . a) DOS totales de la superceldas de 108 y 256 átomos, en rojo y azul, respectivamente. b) Comparación entre las VDOS de las superceldas de 108 y 256 átomos en rojo y azul respectivamente.

La comparación entre las DOS en la figura 5.9 a) se tiene en color rojo la DOS de 108 átomos y en azul la DOS de 256 átomos. La banda de valencia y conducción en ambas superceldas se localiza en el rango de -13.25 eV a 0 eV y 0 a 6 eV , respectivamente. En ambos casos la banda de valencia sufre un aumento en -4.65 eV debido al aumento de cuentas en la banda p y la banda d , de hecho, las bandas de valencia y conducción tienen formas equivalentes. Las fluctuaciones de las DOS son mayores para la supercelda de 108 átomos que en la de 256 debido a la cantidad de estados electrónicos calculados.

La figura 5.9 b) muestra la comparación de las VDOS totales para las superceldas de 108 y 256 átomos. Ambas estructuras tienen comportamientos semejantes en sus parciales, sin embargo, la VDOS de la supercelda de 108 átomos tiene fluctuaciones mayores a su contraparte de 256 átomos. Esto se debe al número de átomos de la celda; mayor número de átomos implica un mayor número de valores de energía que culminan en la generación de una curva más suave.

5.2 Aleación a-Si_{0.50}Ge_{0.50}

5.2.1 RDF y Distribución de ángulos Planos

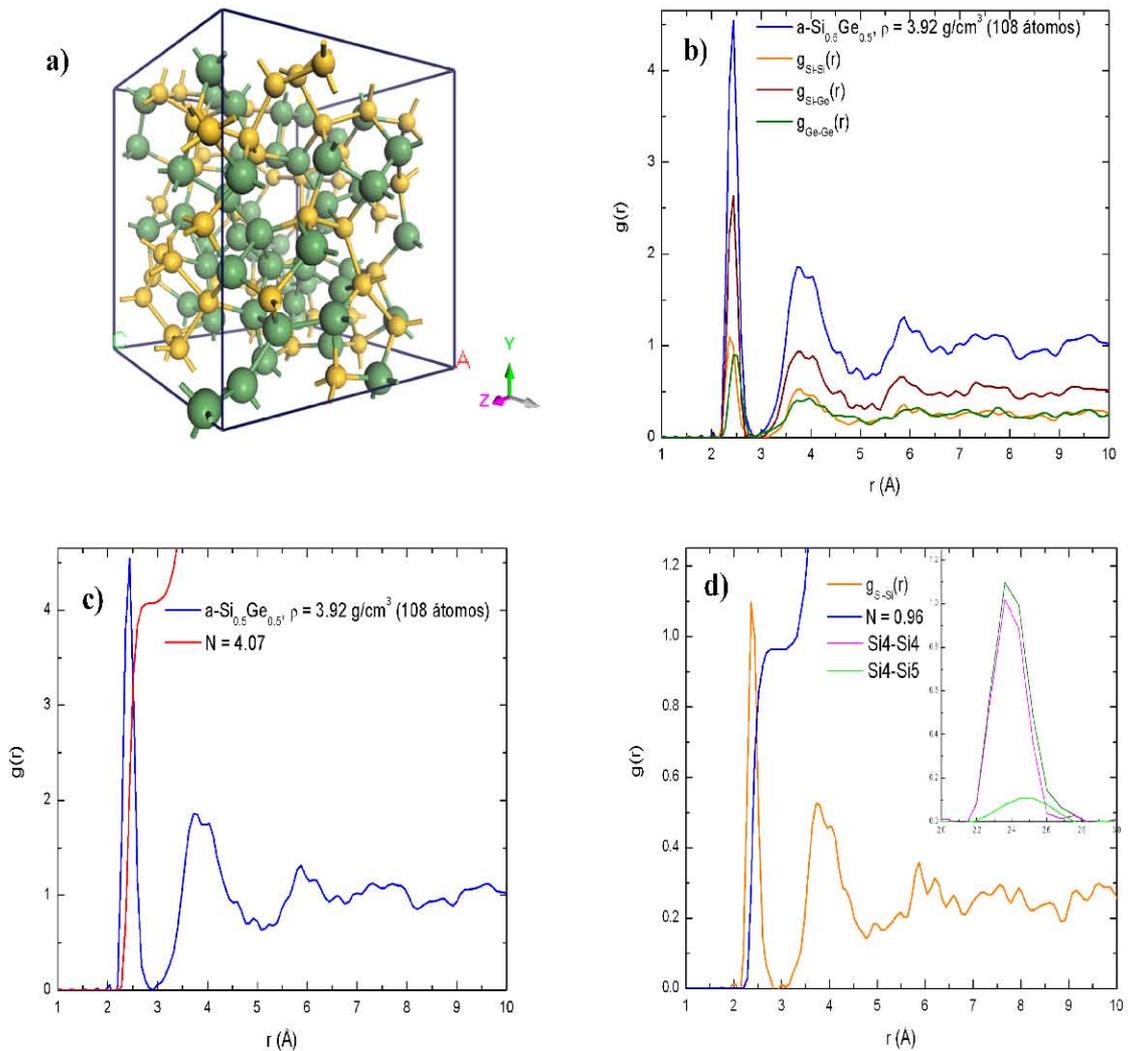
La aleación correspondiente al Si_{0.50}Ge_{0.50} es generada mediante una supercelda de 108 átomos con una densidad de 3.92g/cm³, calculada con la fórmula 5.1, y una temperatura de 1513 K, donde la temperatura de la línea de Liquidus para esta concentración se estima alrededor de 1545 K [106], por lo tanto nuestra temperatura de amorfización, se localiza por debajo de la temperatura de fusión de la aleación. El proceso *undermelt-quench* se aplicó a una supercelda de 108 átomos, 54 de Si y 54 de Ge, donde esta es calentada de manera lineal de 300 K hasta 1513 K en 100 pasos de 10.00 fs; el tiempo total de este calentamiento es 1 ps. Inmediatamente después del calentamiento se realiza un templado en 124 pasos para llevar a la estructura a la temperatura 0 K (computacionalmente), con una tasa de enfriamiento igual a 1.21×10¹⁵ K/s. Inmediatamente después se realiza el panel de recocido que consta de 30 pasos de dinámica molecular a temperatura constante, 300 K, y 24 pasos de enfriamiento a la misma tasa del templado. En la tabla 5.3 se muestran los parámetros de simulación electrónicos y espaciales para esta aleación.

| a) Parámetros (108 átomos) | a-Si _{0.50} Ge _{0.50} (3.92g/cm ³) |
|-------------------------------|--|
| Volumen | 2302.92 Å ³ |
| Temperatura de amorfización | 1513 K |
| Temperatura de recocido | 300 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica |
| Pseudo-Potencial | DSPP |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | media |
| Radio de corte espacial: | 5 Å |
| Tiempo por paso de simulación | 10.0 fs |

| b) Parámetros (256 átomos) | a-Si _{0.50} Ge _{0.50} (3.92g/cm ³) |
|-------------------------------|--|
| Volumen | 5622.47 Å ³ |
| Temperatura de amorfización | 1350 K |
| Temperatura de recocido | 300 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica |
| Pseudo-Potencial | DSPP |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | media |
| Radio de corte espacial: | 5 Å |
| Tiempo por paso de simulación | 10.0 fs |

Tabla 5.2: Parámetros electrónicos de simulación de la aleación a-Si_{0.50}Ge_{0.50} con una densidad de 3.92g/cm³ para una supercelda de a) 108 átomos y b) una supercelda de 256 átomos.

La base de orbitales atómicos se escoge como doble numérica ya que esta base de orbitales resultó en estructuras amorfas confiables para el silicio y el germanio. La funcional de intercambio y correlación utilizada es la funcional de Vosko-Wilk-Nusair [74], la densidad de carga inicial es descrita en términos de una expansión monopolar, ya que se trata de densidades de carga uniformes. La malla de integración se escoge media, debido a los buenos resultados de la amorfización del Si y el Ge. Los radios de corte espaciales se escogieron como 5 Å ya que el germanio fue amorfizado con ese valor, finalmente el tiempo por paso de simulación corresponde al elemento más ligero, en este caso el silicio, el tiempo por paso es 10.0 fs. Al igual que el germanio puro del capítulo 3, las amorfizaciones de estas aleaciones fueron calculadas utilizando el pseudo-potencial DSPP [108].



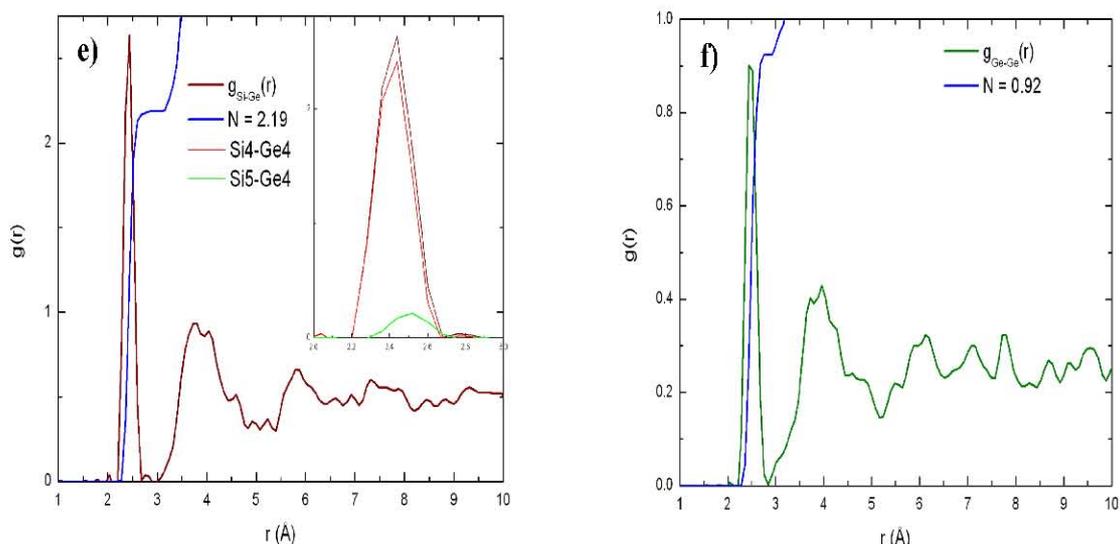


Figura 5.10: a) Estructura generada con el proceso undermelt-quench para la aleación a-Si_{0.5}Ge_{0.5} con 108 átomos y una densidad de 3.92g/cm³. b) RDF total construida mediante las RDF parciales de Si-Si (naranja), Si-Ge (guinda) y Ge-Ge (olivo). c) RDF parcial Si-Si mostrando número de coordinación parcial de 0.17 y posiciones de los picos correspondientes a silicios tetra y penta enlazados. e) RDF parcial Si-Ge con número de coordinación parcial de 1.74 y contribuciones de los Si4, Ge4 y Ge5. f) RDF parcial Ge-Ge con número de coordinación parcial 2.31 y contribuciones de los Ge4 y Ge5.

Al obtener la estructura amorfa de esta aleación, se hace un cálculo de la RDF y la densidad de ángulos planos haciendo hincapié en el tipo de átomos que se encuentran presentes en el enlace. También es calculada la VDOS total y parciales y la densidad de estados electrónicos (EDOS); con esta última para las aleaciones y las EDOS de los puros se hizo un estudio de la brecha óptica que se explicará en la última sección de este capítulo.

La figura 5.10 contiene: en a) a la estructura amorfa de la aleación a-Si_{0.5}Ge_{0.5} para la supercelda de 108 átomos, 54 Si (amarillo) y 54 Ge (verde) cuya densidad es de 3.92g/cm³. En 5.10 b) se aprecia la RDF total construida mediante la superposición de las RDF parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (guinda) y Ge-Ge (olivo). El primer pico de la RDF total se encuentra en 2.44 Å y este está conformado por las esferas de coordinación Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge. Las RDF parciales Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge están pesadas en términos de las concentraciones atómicas de los elementos descritos, esto es, la RDF parcial Si-Si tiene un factor de peso igual a 0.25; el factor de la parcial Si-Ge es 0.50 y finalmente para la Ge-Ge dicho factor es 0.25. En esta figura se puede observar que la posición del pico correspondiente a los primeros vecinos Si-Si, se encuentra en 2.40 Å, la contribución de los primeros vecinos Si-Ge se encuentra centrada en 2.44 Å y la contribución de los primeros vecinos Ge-Ge está localizada en 2.48 Å. La RDF total posee un mínimo igual a cero localizado en 2.92 Å.

La estructura de la segunda esfera de coordinación de la RDF total se compone por las contribuciones de los segundos vecinos de las parciales Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge. La forma del pico de la RDF total situado en el rango que va de 3 a 4.65 Å, la aporta la RDF parcial Si-Ge y la parcial Si-Si, donde el primer máximo se localiza en 3.76 Å, mientras que el segundo se localiza en 3.92 Å. Para la segunda esfera de coordinación en la RDF total, la parcial Ge-Ge es la que aporta una contribución uniforme.

En la figura 5.10 c) se puede observar a la RDF total de esta aleación con un número de coordinación igual a 4.07. Este se calcula mediante la integración de la curva $J(r)$ (ec. 1.21) hasta el valor de 2.92 Å, que representa el primer mínimo de la RDF total.

En las figuras d) e) y f) se muestran los cálculos de los números de coordinación parciales (ec. 1.25) mediante el cálculo del área bajo la curva de las RDF parciales. Para la RDF parcial Si-Si, fig. d), al integrar la $J_{Si-Si}(r)$ hasta el mínimo de esta curva, situado en 2.84 Å, da como resultado 0.96. Como ya se dijo, el pico de la RDF Si-Si está centrado en 2.40 Å. Esta posición nos hace suponer que el enlace predominante entre los silicios corresponde a una hibridación sp^3 . Sin embargo, el acercamiento a la RDF Si-Si nos permite ver que este primer pico se compone principalmente por los enlaces entre silicios tetra-coordinados, que son el 85.73 % de la altura del pico de esta RDF, y los silicios penta y tetra-coordinados que son el 6.86 % de la altura el mismo pico. Las posiciones de los máximos de estos picos son: 2.40 Å y 2.48 Å para los tetra-tetra y los tetra-penta, respectivamente.

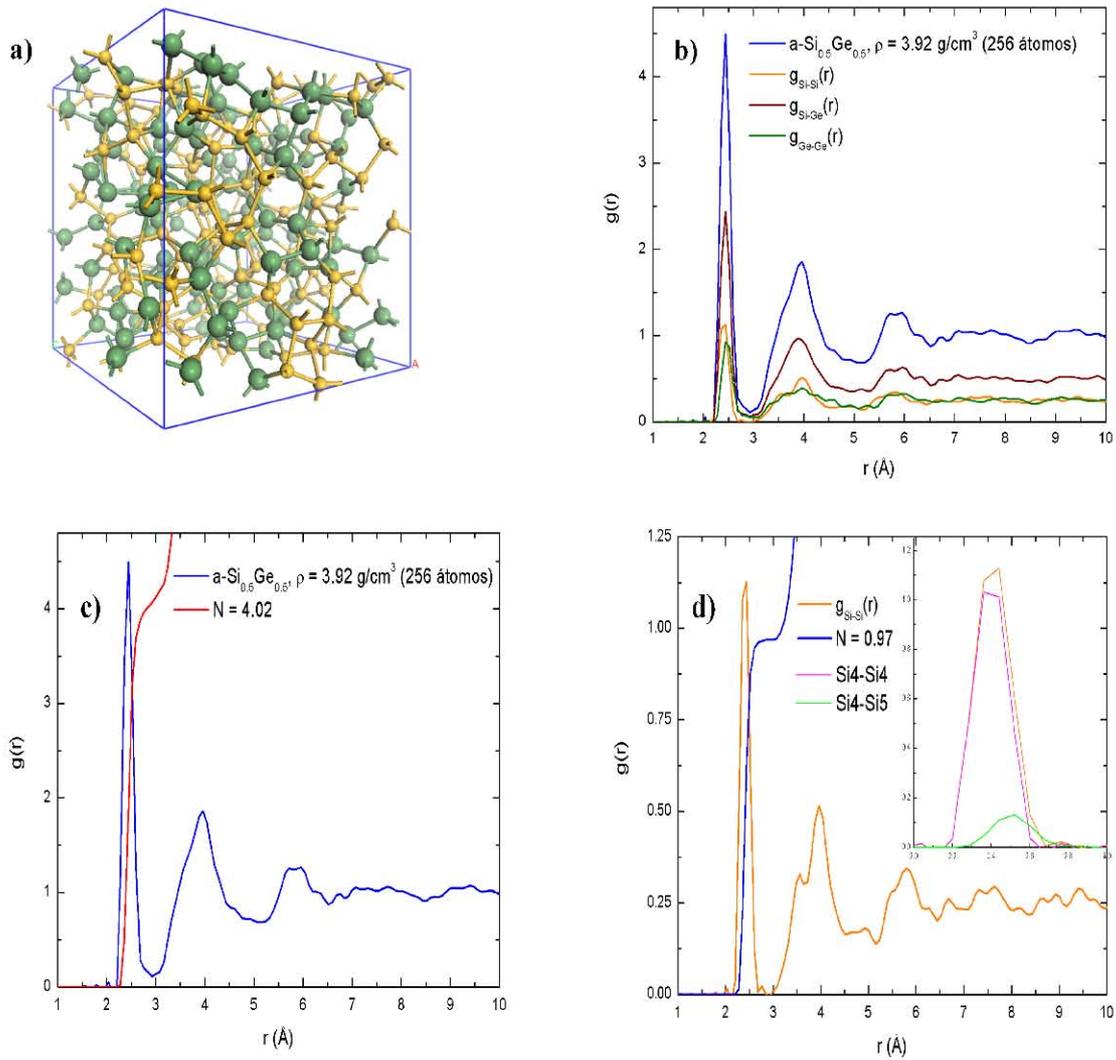
La figura 5.10 e) tiene a la RDF parcial Si-Ge, mostrando un número de coordinación parcial de 2.19 y un valor máximo en 2.44 Å; el mínimo en esta RDF se localiza en 2.92 Å. El acercamiento del primer pico de esta parcial revela que el 89.16 % de la altura del primer pico lo genera el enlace Si4-Ge4; la distancia promedio de este enlace es 2.44 Å. El 7.13 % de la altura del primer pico corresponde al enlace Si4-Ge5, la posición de estos se localiza en 2.52 Å.

Finalmente, en la figura 5.10 f) se muestra la RDF parcial Ge-Ge, donde no existe amplificación al pico que corresponde a los primeros vecinos de Ge-Ge ya que el 92.73 % de los germanios enlazados en esta muestra corresponden a germanios tetra coordinados. El pico de esta RDF está centrado en 2.48 Å. El número de coordinación de estos es 0.92. El mínimo de esta curva se encuentra localizado en 2.84 Å. La medida del desorden, ecuación 5.2, es 0.88; esta aleación posee un alto grado de orden químico.

Para esta aleación también se calcula la estructura amorfa a partir de una supercelda de 256 átomos aplicando también el proceso *undermelt-quench* con los parámetros electrónicos descritos en la tabla 5.4. El conjunto de parámetros electrónicos son los mismos, con excepción en la malla de integración. Esta se escoge como malla extrafina, ya que cálculos con esta aleación con precisiones menores no lograron converger. El resto de los parámetros fueron establecidos con base a los parámetros electrónicos de las muestras puras de 256 átomos, ya que en estas se obtuvieron

resultados congruentes con los resultados experimentales mencionados en el capítulo pasado.

La aplicación del proceso *undermelt-quench* con los parámetros de la tabla 5.2 dan como resultado muestras amorfas de la aleación $a\text{-Si}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$ con una densidad de 3.92g/cm^3 . A estas se les calcula la RDF total y las parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (guinda) y Ge-Ge (olivo), también se calculan los números de coordinación total y parciales, la densidad de ángulos planos y la VDOS como una superposición de las VDOS parciales para los tipos de enlace Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge. Tanto las RDF como la VDOS no se comparan con datos experimentales debido a que a esta fecha no se cuenta con una contraparte experimental para esta aleación amorfa. En la figura 5.11 se muestra la estructura amorfa generada de 256 átomos, La función de distribución radial total en términos de las RDF parciales Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge. Se muestran también las RDF parciales con sus correspondientes números de coordinación parciales.



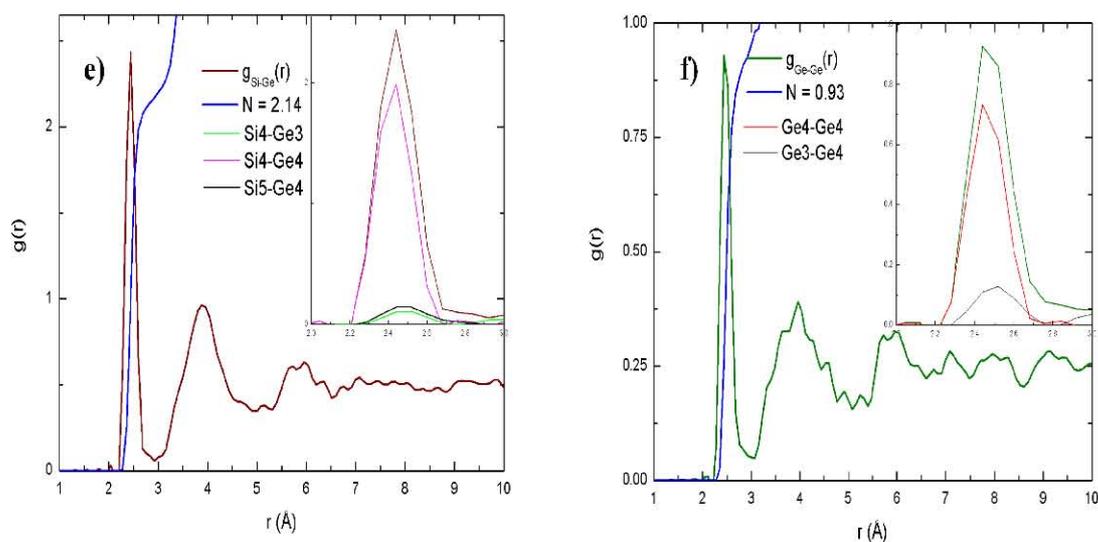


Figura 5.11: Supercelda de 256 átomos amorfizada de $Si_{0.50}Ge_{0.50}$ con densidad de 3.92g/cm^3 . a) Supercelda amorfizada donde los silicios son amarillos y los germanios verdes, b) RDF total en términos de las RDF parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (guinda) y Ge-Ge (olivo). c) RDF total con número de coordinación igual a 4.02. d) RDF parcial Si-Si con número de coordinación parcial de 0.97. e) RDF parcial Si-Ge con número de coordinación parcial de 2.14. f) RDF parcial Ge-Ge, mostrando que el número de coordinación parcial es de 0.93.

La figura 5.11 a) muestra la supercelda de 256 átomos con una densidad de 3.92g/cm^3 , los silicios se muestran en color amarillo y los germanios en color verde. En la figura 5.11 b) se muestra la RDF total en términos de las RDF parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (guinda) y Ge-Ge (olivo). El primer pico de la RDF total se encuentra centrado en 2.44 \AA ; el segundo pico está en 3.96 \AA . El primer pico de la RDF total, la primera esfera de coordinación, contiene a los máximos de las tres RDFs parciales; el máximo de la RDF Si-Si para la primera esfera de coordinación es 2.40 \AA , el máximo para la parcial Si-Ge se encuentra en 2.44 \AA y el máximo de la parcial Ge-Ge se encuentra en 2.48 \AA . El segundo pico de la RDF total tiene una contribución uniforme de las tres parciales, sin embargo se puede decir que la RDF parcial que modela en comportamiento de la segunda esfera de coordinación en la total es la RDF Si-Ge; esta se encuentra centrada en 3.69 \AA .

La figura 5.11 c) muestra la RDF total y el número de coordinación total, siendo este 4.02, esto significa que a cada átomo del material le corresponden alrededor de 4 átomos como número de vecinos próximos. Para clarificar este resultado, se calculan los vecinos próximos de las RDF parciales y se comenta el tipo de enlace predominante en cada una de estas.

Para la RDF parcial Si-Si hay que observar la figura 5.11 d) donde se observa también el número de coordinación parcial y la superposición de las RDF correspondientes a las RDF de silicios tetra y penta-coordinados. El pico de los vecinos próximos se encuentra en 2.40 \AA , mientras que el número de coordinación parcial es

0.97. El acercamiento al primer pico, revela que la contribución de los silicios tetra coordinados mutuamente enlazados es el 86.43 % del total de los silicios involucrados en el enlace Si-Si; el 13.07 % corresponde a los silicios tetra y penta-coordinados mutuamente enlazados. La posición del pico que representa al enlace Si4-Si4 se localiza en 2.40 Å, mientras que la posición del pico que representa la distancia de enlace de Si4-Si5 es 2.52 Å. De esta figura es claro que la posición del pico de la parcial Si-Si se encuentra centrada alrededor de 2.40 Å ya que la contribución Si4-Si4 es la mayor para los tipos de enlace que el silicio puede presentar en la primera esfera de coordinación.

La figura 5.11 e) muestra la RDF parcial Si-Ge con un número de coordinación parcial de 2.14 y un máximo en 2.44 Å. La mayor contribución a este pico la realiza el enlace Si4-Ge4, cuya distancia promedio es 2.44 Å el porcentaje de este enlace es igual al 75.54 % de los silicios y germanios mutuamente enlazados. La siguiente contribución mostrada en esta figura es la del enlace Si4-Ge3, cuya distancia promedio es 2.48 Å y representa el 3.99 % de los Si y Ge enlazados entre sí. La última contribución a esta RDF parcial mostrada en la figura, corresponde al enlace Si4-Ge5 cuya distancia promedio es 2.48 Å y representa el 5.71 % del total de Si y Ge mutuamente enlazados.

Finalmente, en la figura 5.11 f) se muestra la RDF parcial Ge-Ge, presenta un máximo centrado en 2.44 Å y un número de coordinación parcial de 0.93. La mayor contribución a este pico la realiza el enlace Ge4-Ge4, cuya distancia promedio es 2.44 Å el porcentaje de este enlace es igual al 66.02 % de los germanios mutuamente enlazados. La siguiente contribución mostrada en esta figura es la del enlace Ge3-Ge4, cuya distancia promedio es 2.48 Å y representa el 13.96 % de los Ge enlazados entre sí. La última contribución a esta RDF parcial, que no se muestra en la figura, corresponde al enlace Ge4-Ge5 cuya distancia promedio es 2.52 Å y representa el 15.23 % del total de germanios mutuamente enlazados. El orden químico de esta supercelda es, según la ecuación 5.2, 0.91; los átomos en la muestra se encuentran distribuidos de una manera en la que se tiene un alto grado de desorden químico.

En la figura 5.12 se muestran las distribuciones de ángulos planos para las superceldas de 108 y 256 átomos. Dichas superceldas corresponden a la estructura amorfa de la aleación a-Si_{0.5}Ge_{0.5} con una densidad de 4.65 g/cm³. En la figura 5.12 a) se muestra la distribución de ángulos planos como la superposición de las distribuciones parciales Si-Si-Si, Si-Ge-Si, Ge-Si-Si, Ge-Ge-Si, Ge-Si-Ge y Ge-Ge-Ge; y estas significan los ángulos entre fragmentos enlazados Si-Si-Si, Si-Ge-Si, etc. Esta figura muestra pequeños picos alrededor de 60°, debidas a la parcial Ge-Si-Ge y Ge-Ge-Si; estos conteos corresponden a anillos de 3 miembros donde el fragmento Ge-Si-Ge o Ge-Ge-Si lo forman. Esta distribución tiene un pico centrado en 82°, este corresponde a anillos de cuatro miembros que contienen los fragmentos Ge-Si-Si. La distribución de ángulos presenta un crecimiento que termina en un pico en 96.5° que corresponde a fragmentos de 3 átomos en donde al menos existe un silicio; para los fragmentos Ge-Ge-Si se tiene este ángulo cuando dicho fragmento está en anillos pentagonales.

El pico centrado en 102.5° corresponde a anillos hexagonales donde los fragmentos Ge-Ge-Ge y Ge-Ge-Si que se encuentran dentro de estos, el máximo centrado en 113° corresponde a fragmentos Ge-Si-Si en anillos hexagonales y Ge-Ge-Si en anillos pentagonales. Se presenta un decrecimiento uniforme en el conteo de esta distribución en donde todos los fragmentos contribuyen de manera uniforme. Para valores superiores a 140° se tiene una contribución de todas las densidades parciales, esto implica que para anillos de más de 6 miembros todos los fragmentos contribuyen, como era de esperarse.

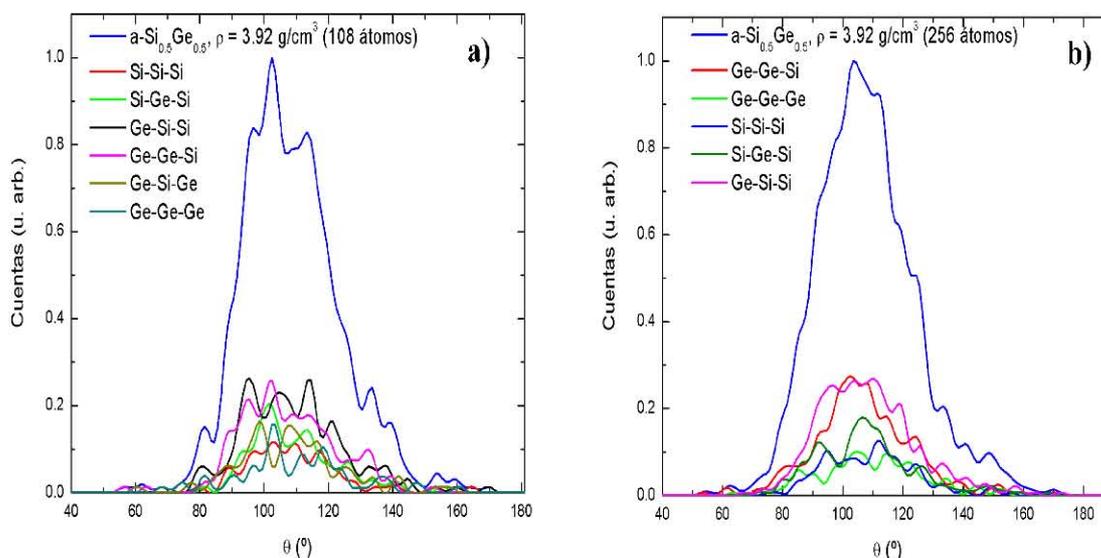


Figura 5.12: a) Distribución de ángulos planos total para la supercelda de 108 átomos, vistos como una superposición de las distribuciones parciales en términos de los fragmentos: Si-Si-Si, Si-Ge-Si, Ge-Si-Si, Ge-Ge-Si, Ge-Si-Ge y Ge-Ge-Ge. b) Distribución de ángulos planos total para la supercelda de 256 átomos, vistos como una superposición de las distribuciones parciales en términos de los fragmentos: Si-Si-Si, Si-Ge-Si, Ge-Si-Si, Ge-Ge-Si y Ge-Ge-Ge.

Para la distribución de ángulos planos, figura 5.12 b), se muestra la distribución de ángulos planos total como la superposición de las distribuciones parciales Ge-Ge-Si, Ge-Ge-Ge, Si-Si-Si, Si-Ge-Si y Ge-Si-Si para la supercelda de 256 átomos; y estas significan los ángulos entre fragmentos enlazados Si-Si-Si, Si-Ge-Si, etc. Esta figura muestra pequeños picos alrededor de 60° , debidas a la parcial Ge-Si-Ge y Ge-Ge-Si; estos conteos corresponden a anillos de 3 miembros donde el fragmento Ge-Si-Ge o Ge-Ge-Si lo forman. Esta distribución tiene un pico centrado en 82° , este corresponde a anillos de cuatro miembros que contienen los fragmentos Ge-Si-Si. La distribución de ángulos presenta un crecimiento que termina en un pico en 96.5° que corresponde a fragmentos de 3 átomos en donde al menos existe un silicio; para los fragmentos Ge-Ge-Si se tiene este ángulo cuando dicho fragmento está en anillos pentagonales.

El pico centrado en 102.5° corresponde a anillos hexagonales donde los fragmentos Ge-Ge-Ge y Ge-Ge-Si que se encuentran dentro de estos, el máximo centrado en 113° corresponde a fragmentos Ge-Si-Si en anillos hexagonales y Ge-Ge-Si en anillos

pentagonales. Se presenta un decrecimiento uniforme en el conteo de esta distribución en donde todos los fragmentos contribuyen de manera uniforme. Para valores superiores a 140° se tiene una contribución de todas las densidades parciales, esto implica que para anillos de más de 6 miembros todos los fragmentos contribuyen, al igual que en la supercelda de 108 átomos.

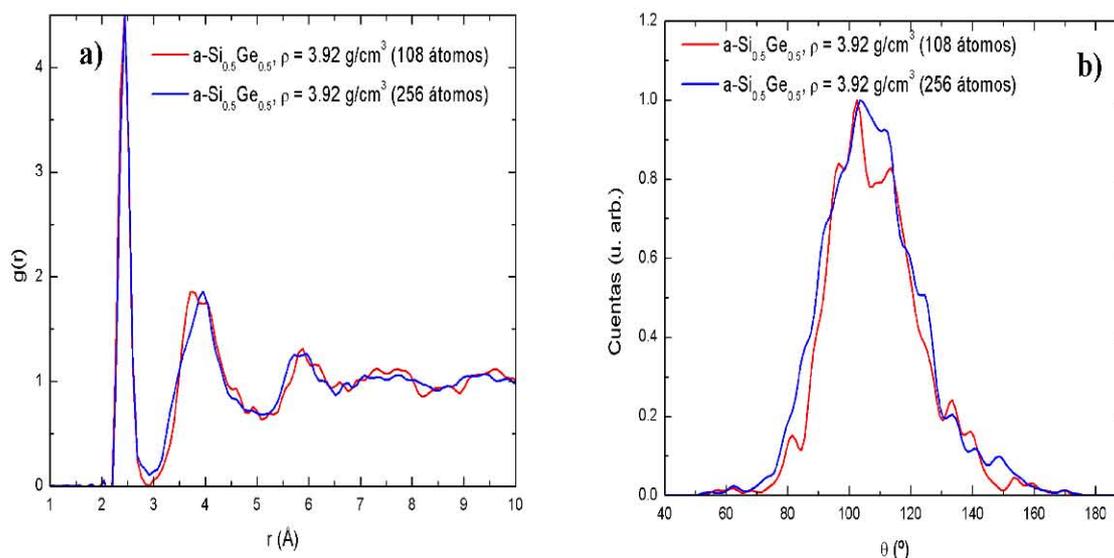


Figura 5.13: Comparación entre las RDF totales y las densidades de ángulos planos totales para la aleación $a\text{-Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ con una densidad de 3.92g/cm^3 . a) Comparación de las distribuciones de ángulos planos de las celdas de 108 (azul) y 256 (rojo) átomos. b) Comparación entre las VDOS totales de las superceldas de 108 (azul) y 256 (rojo) átomos.

Como siguiente paso, se muestra la comparación entre las RDF y densidad de ángulos planos para las superceldas de 108 y 256 átomos. Lo que se puede observar en la comparación de las RDFs es la coincidencia en la posición del primer pico, en 2.44 \AA , para el segundo pico se tiene un comportamiento bimodal en la RDF de la celda de 108 átomos; el primer máximo está en 3.74 \AA y el segundo en 3.92 \AA . Para el mismo pico en la RDF de 256 átomos se tiene el máximo centrado en 3.96 \AA . Cabe mencionar que la primera esfera de coordinación en las totales tienen las contribuciones de las tres parciales. Los resultados de la RDF de ambas superceldas son congruentes; las posiciones de los picos correspondientes a Si-Si está en 2.44 \AA , para Si-Ge se tiene 2.44 \AA y para Ge-Ge se tiene en 2.48 \AA . Los números de coordinación totales para ambas RDF son 4.07 para la de 108 y 4.02 para la de 256. En cuanto a la cantidad de silicos tri coordinados y tetra coordinados, así como el número de germanios tri coordinados, tetra coordinados y penta coordinados, se mantiene en la misma proporción para ambos sistemas. La comparación de estas RDF se muestra en la figura 5.13 a).

La figura 5.13 b) es la comparación entre las distribuciones de ángulos planos totales, que en el caso de esta aleación son muy similares. La distribución de la celda de 108 átomos muestra un comportamiento fluctuante que la distribución perteneciente a la

supercelda de 256 átomos (en azul) no tiene. Esto es debido al número de átomos; a mayor número menor la fluctuación en la curva resultante. Este es un fenómeno que puede apreciarse también en la comparación de las RDFs.

Finalmente, se muestran las coordinaciones para la aleación $a\text{-Si}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$ en la figura 5.14 pesadas en términos de la cantidad de átomos de silicio y germanio existentes en cada supercelda. Esto se realiza con el fin de analizar la naturaleza de las coordinaciones de los átomos presentes en cada aleación.

De la celda de 108 átomos se puede observar lo siguiente: el porcentaje de silicios con coordinación 4 es el 92.59 %, mientras que el porcentaje de silicios penta-coordinados es 7.41 %. Esto reafirma el hecho de que el pico que representa a la distancia Si-Si se encuentre centrado en 2.44 Å. Para la misma supercelda de 108 átomos, la información del germanio es la siguiente: El total de átomos de Ge en esta aleación se divide en: 1.85 % correspondiente a Ge tri-coordinados, el 96.30 % corresponde a germanios tetra-coordinados y el 1.85 % corresponde a Ge penta-coordinados. La posición del pico correspondiente a Ge-Ge para la supercelda de 108 átomos es 2.48 Å. Las coordinaciones superiores a 4 en el germanio, provocan que no se cuente con un mínimo que tenga un valor igual a cero.

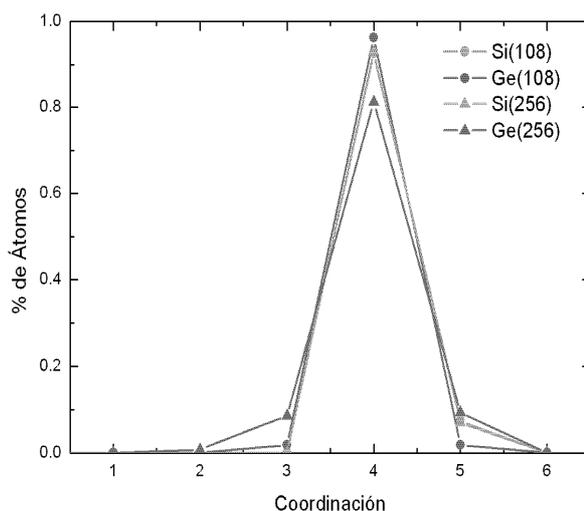


Figura 5.14: Coordinaciones de los átomos presentes en la aleación $a\text{-Si}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$. En naranja se muestra la coordinación del silicio y en verde la coordinación del germanio. Los círculos denotan la celda de 108 átomos y los triángulos la celda de 256 átomos.

Para la supercelda de 256 átomos se observa lo siguiente: El 92.97 % es tetra coordinado y el 7.03 % de los silicios presentes es penta-coordinado. Para el caso del germanio en esta muestra se tiene: El 0.78 % de átomos de Ge de la muestra es bi-coordinado, el 8.59 % es tri-coordinado, el 81.25 % es tetra coordinado y el 9.38 % es penta-coordinado. De igual manera, la super-coordinación del Ge provoca que no se tenga un mínimo en la RDF Ge-Ge igual a cero.

5.2.2 Densidad de estados electrónicos (DOS) y densidad de estados vibracionales (VDOS)

En esta sección se mostrarán los resultados para las densidades de estados electrónicos y vibracionales de la aleación a-Si_{0.5}Ge_{0.5} con una densidad de 3.92g/cm³ para las superceldas de 108 y 256 átomos. La densidad de estados electrónicos (DOS) se muestra en la figura 5.15. En la figura 5.15 a) se muestra la DOS para la supercelda de 108 átomos, en la figura 5.15 b) se muestra la DOS para la supercelda de 256 átomos; hay que notar que los valores graficados en la energía corresponden a la energía de Fermi trasladada al cero; los valores de E_F son -5.71 eV y -5.57 eV para las superceldas de 108 y 256 átomos, respectivamente.

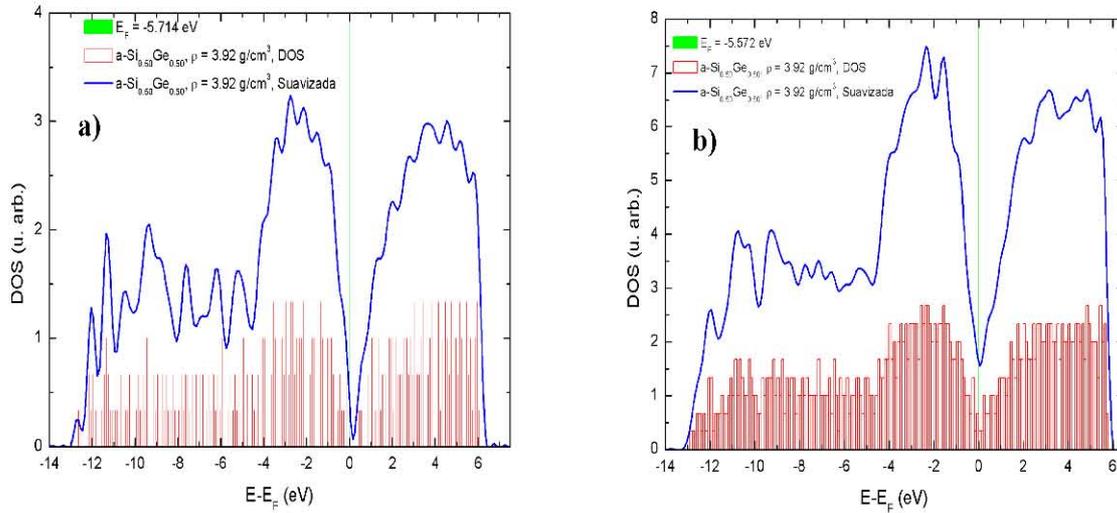


Figura 5.15: Densidad de estados electrónicos (DOS) para la aleación a-Si_{0.50}Ge_{0.50} con una densidad de 3.92g/cm³. a) DOS para la supercelda de 108 átomos y energía de Fermi igual a -5.71 eV. b) DOS para la supercelda de 256 átomos y energía de Fermi igual a -5.57 eV.

De la figura 5.15 a) se puede observar que la banda de valencia se encuentra entre -13.15 eV hasta cero electrón-volts, desde -13.15 eV hasta -8.05 eV se tiene que la contribución mayor a esta banda es por parte de los estados *s*. Desde -8.05 eV hasta -4.55 eV se trata de una superposición de estados *s* y *p* donde la banda *p* predomina. En -4.55 eV se muestra un aumento considerable en las bandas *p* y *d* hasta -2.75 eV donde comienza una disminución hasta llegar casi a cero. Esto implica que la banda de valencia se superpone con la banda de conducción sugiriendo que esta muestra se comporta como un metal. Para la figura 5.17 b) se tiene un comportamiento similar en la influencia de las bandas *s* y *p* en la banda de conducción y valencia; en el rango de -13.15 eV hasta -8.05 eV se tiene una banda que primordialmente corresponde a estados *s* y la banda de valencia y conducción están comprendidas entre estados *p* y *d*. La energía de Fermi para la supercelda de 256 átomos es -5.57 eV, mientras que para la supercelda de 108 átomos es -5.71 eV. La diferencia porcentual de ambas energías es de 1.08 %.

Para ambas superceldas, se calcula el valor de la brecha óptica utilizando el programa que simula la curva de absorción óptica [110], que a grandes rasgos, calcula la transición aleatoria entre estados de la banda de conducción y la de valencia.

En 5.16 a) se muestra el resultado de la gráfica de Tauc para la supercelda de 108 átomos, aquí se puede observar que la aproximación lineal de la curva de absorción para valores de la energía interseca al eje de la energía en 1.27 eV, mientras que en la figura 5.16 b) el valor de esta intersección es de 1.08 eV, la variación relativa entre estos valores es del 16.17%.

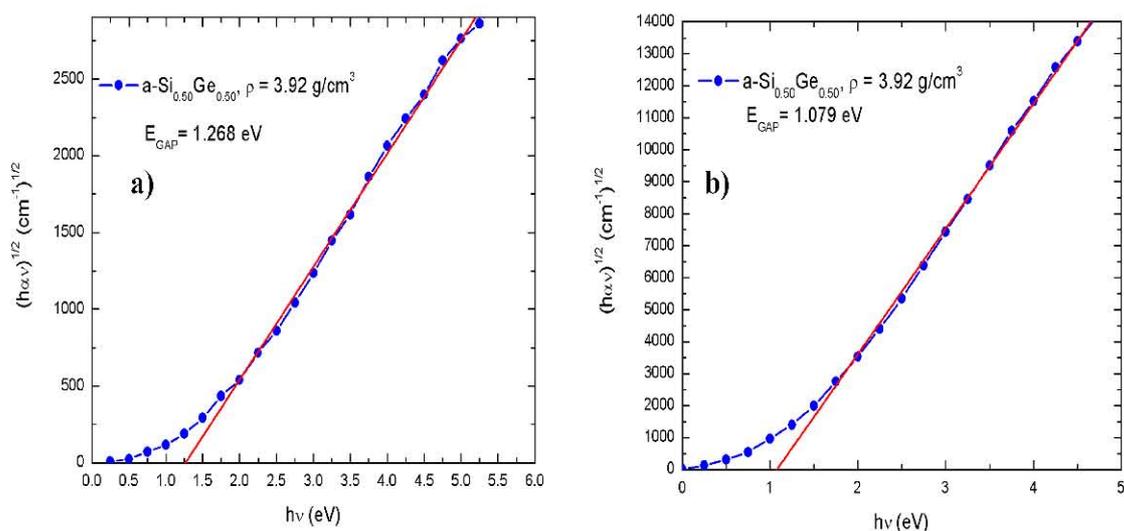


Figura 5.16: Gráficas de Tauc para la aleación a-Si_{0.5}Ge_{0.5} con una densidad de 3.92g/cm³. a) Supercelda de 108 átomos donde la aproximación de Tauc da un valor de la brecha óptica de 1.27 eV. b) Supercelda de 256 átomos, la aproximación de Tauc da un valor de brecha óptica de 1.08 eV.

En la figura 5.17 se muestra la VDOS total como función de las RDF parciales. En 5.17 a) se muestra la VDOS total de la supercelda de 108 átomos como función de las VDOS parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (olivo) y Ge-Ge (cian). Es interesante notar que los modos de vibración acústicos, 1.75 a 19.75 meV, están descritos por los modos de vibración de los enlaces Si-Ge (66.12 %), Ge-Ge (28.36%) y Si-Si (5.52 %) corresponden a modos transversales. En este primer pico, al igual que en el caso del a-Si_{0.25}Ge_{0.75}, el enlace Si-Si contribuye con muy poco a la altura de la VDOS total.

En 23.25 meV se presenta un pico que es debido al enlace Si-Ge y corresponde a un modo transversal acústico donde la gran mayoría de los enlaces Si-Ge tienen movimiento. En los valores 28.75 y 31.75 meV se localizan los máximos ópticos del enlace Ge-Ge. A partir de este punto, la parcial Ge-Ge tiene un comportamiento decreciente. En estos modos se tiene para el enlace Ge-Ge un modo de estiramiento en anillos cuadrangulares en donde se tienen fragmentos Ge-Ge-Si. Después de este valor, las parciales Si-Si y Si-Ge mantienen su comportamiento. El modo centrado en 46.75 meV corresponde a modos de estiramiento de enlaces Si-Ge en anillos pentagonales; la contribución de la parcial Si-Si se debe a el movimiento de torsión en el enlace Si-Si

contiguo a un fragmento Si-Ge que presenta el movimiento óptico de estiramiento. Finalmente de esta figura, para el modo centrado en 54.25 meV se tiene la contracción del enlace Si-Ge en anillos triangulares y la torsión de enlaces Ge-Ge contiguos a estos.

El modo 57.25 meV tiene contribuciones de las parciales Si-Si y Si-Ge, para la Si-Si se tiene un modo de estiramiento para silicios tetra coordinados, mientras que para el enlace Si-Ge corresponde a modos de torsión entre germanios y silicios tetra coordinados. El modo centrado en 61.75 meV corresponde a la superposición de la parcial Si-Si y Ge-Ge, donde para el enlace Si-Si se tiene modos de estiramiento en fragmentos Si-Si-Si entre silicios tetra coordinados, mientras que para el enlace Si-Ge se tiene un modo de torsión debido al movimiento contiguo del enlace Si-Si. Finalmente, el modo centrado en 66.25 meV corresponde a modos de estiramiento de silicios que saturan los enlaces de un silicio tetra coordinado.

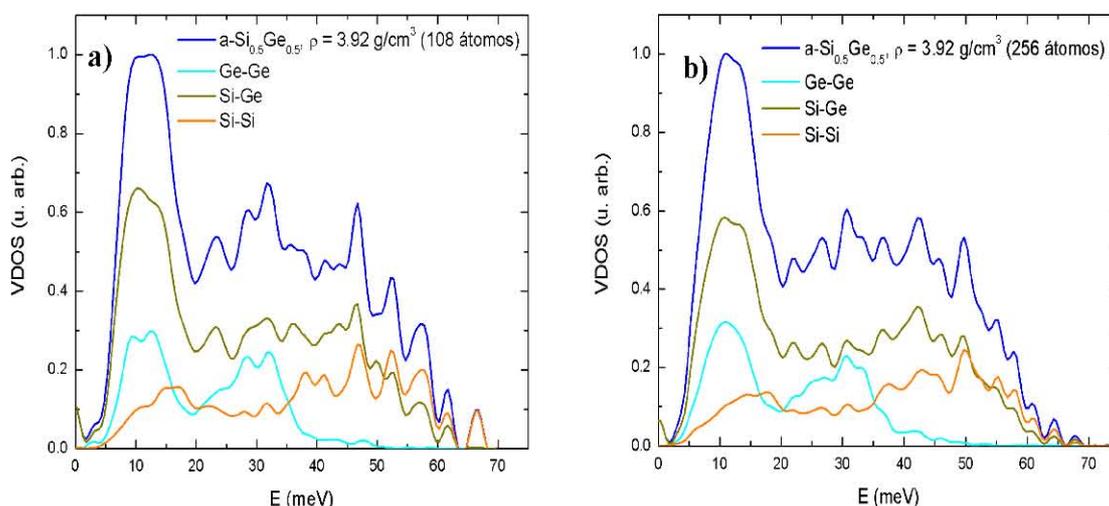


Figura 5.17: Comparación entre VDOS totales, en azul, y parciales Ge-Ge (cian), Si-Ge (olivo) y Si-Si (naranja) para la aleación $a\text{-Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ con una densidad de 3.92g/cm^3 . a) Supercelda de 108 átomos y b) supercelda de 256 átomos.

La figura 5.17 b) se observa la VDOS total y las VDOS parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (olivo) y Ge-Ge (cian). Al igual que en la VDOS total de la supercelda de 108 átomos, la región comprendida entre 1.75 a 20.75 meV corresponde a modos acústicos modelados por el enlace Si-Ge principalmente; sólo que en este caso parece un pequeño hombro centrado en el modo 18.75 meV que corresponde a la superposición de picos en las parciales Si-Si y Si-Ge. Este pico está descrito mayoritariamente por los modos de vibración de los enlaces Ge-Ge y Si-Ge y corresponden a modos transversales. La tendencia ascendente en el rango 16.25 a 30.75 meV es debida a los modos de vibración del enlace Ge-Ge, de igual manera que en la supercelda de 108 átomos.

En los valores 26.75 y 31.75 meV se localizan los máximos ópticos del enlace Ge-Ge. A partir de este punto, la parcial Ge-Ge tiene un comportamiento decreciente. En estos modos se tiene para el enlace Ge-Ge un modo de estiramiento en anillos

cuadrangulares en donde se tienen fragmentos Ge-Ge-Si, todo esto en gran similitud a la celda de 10 átomos. Después de este valor, las parciales Si-Si y Si-Ge mantienen su comportamiento. El modo centrado en 49.75 meV corresponde a modos de estiramiento de enlaces Si-Ge en anillos pentagonales; la contribución de la parcial Si-Si se debe al movimiento de torsión en el enlace Si-Si contiguo a un fragmento Si-Ge que presenta el movimiento óptico de estiramiento. Finalmente de esta figura, para el modo centrado en 54.25 meV se tiene la contracción del enlace Si-Ge en anillos triangulares y la torsión de enlaces Ge-Ge contiguos a estos.

El modo 57.25 meV tiene contribuciones de las parciales Si-Si y Si-Ge, para la Si-Si se tiene un modo de estiramiento para silicios tetra-coordinados, mientras que para el enlace Si-Ge corresponde a modos de torsión entre germanios y silicios tetra-coordinados. El modo centrado en 64.75 meV corresponde a la superposición de la parcial Si-Si y Ge-Ge, donde para el enlace Si-Si se tiene modos de estiramiento en fragmentos Si-Si-Si entre silicios tetra coordinados, mientras que para el enlace Si-Ge se tiene un modo de torsión debido al movimiento contiguo del enlace Si-Si. Finalmente, el modo centrado en 67.25 meV corresponde a modos de estiramiento de silicios que saturan los enlaces de un silicio tetra-coordinado.

Finalmente se hace una comparación entre las DOS y la VDOS de la aleación a-Si_{0.5}Ge_{0.5} con una densidad de 3.92g/cm³ para las superceldas de 108 y 256 átomos en las figuras 5.18 a) y 5.18 b), respectivamente. En la figura 5.18 a) se puede observar que la DOS en ambas superceldas son semejantes; de hecho los valores de inicio de la banda de valencia coinciden en -13.15eV; así mismo las posiciones de las energías de Fermi sólo difieren en un 2.45 %.

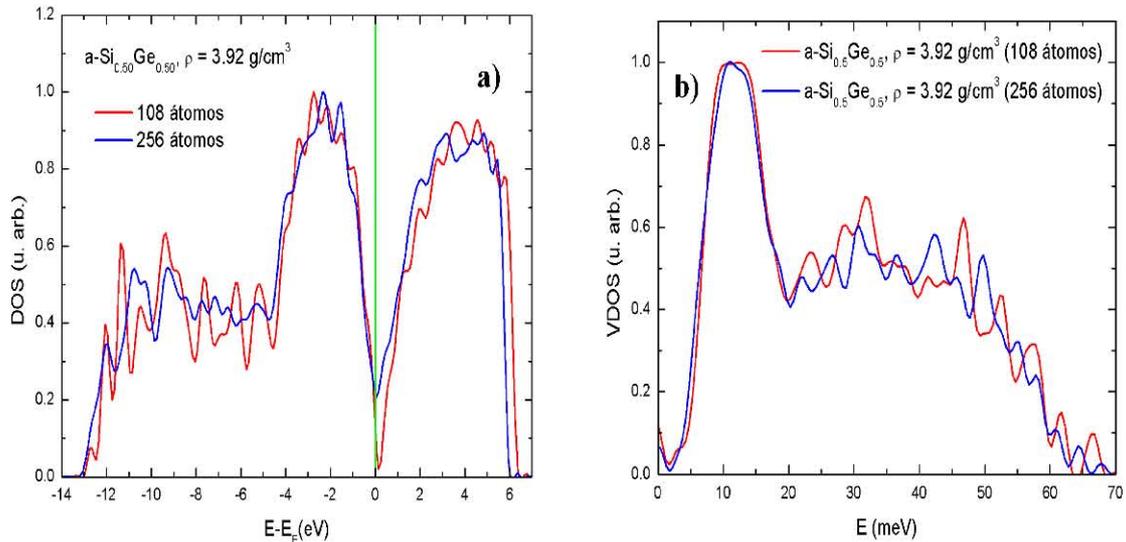


Figura 5.18: Comparación de las DOS y VDOS de las superceldas de 108 y 256 átomos para la aleación a-Si_{0.5}Ge_{0.5} con densidad de 3.92g/cm³. a) DOS totales de la superceldas de 108 y 256 átomos, en rojo y azul, respectivamente. b) Comparación entre las VDOS de las superceldas de 108 y 256 átomos en rojo y azul respectivamente.

La figura 5.18 b) muestra la comparación entre las VDOS de ambas superceldas, lo que aquí se muestra resume los resultados obtenidos en cada estructura; la región acústica (desde 4 meV hasta 16 meV) coincide, mientras que la región óptica ($E > 30$ meV) tiene fluctuaciones que corresponden a una estructura atómica similar. Por ejemplo, para la supercelda de 108 el 96.3 % son germanios tetra-coordinados y en la supercelda de 256 átomos se tiene el 81.3 %, lo que implica que la VDOS es muy sensible a la estructura atómica local. En ambas figuras, es claro que poseen comportamientos semejantes entre sus parciales, sin embargo, las curvas correspondientes a la supercelda de 108 átomos tiene fluctuaciones mayores a su contraparte de 256 átomos. Esto se debe al número de átomos de la celda; mayor número de átomos implica un mayor número de valores de energía que culminan en la generación de una curva más suave.

5.3 Aleación a- Si_{0.75}Ge_{0.25}

5.3.1 RDF y Distribución de ángulo Planos

La aleación correspondiente al Si_{0.75}Ge_{0.25} es generada mediante una supercelda de 108 átomos con una densidad de 3.15 g/cm³, calculada con la fórmula 5.1, y una temperatura de 1613 K, donde la temperatura de la línea de Liquidus para esta concentración se estima alrededor de 1628 K [106], por lo tanto nuestra temperatura de amorfización, se localiza por debajo de la temperatura de fusión de la aleación.

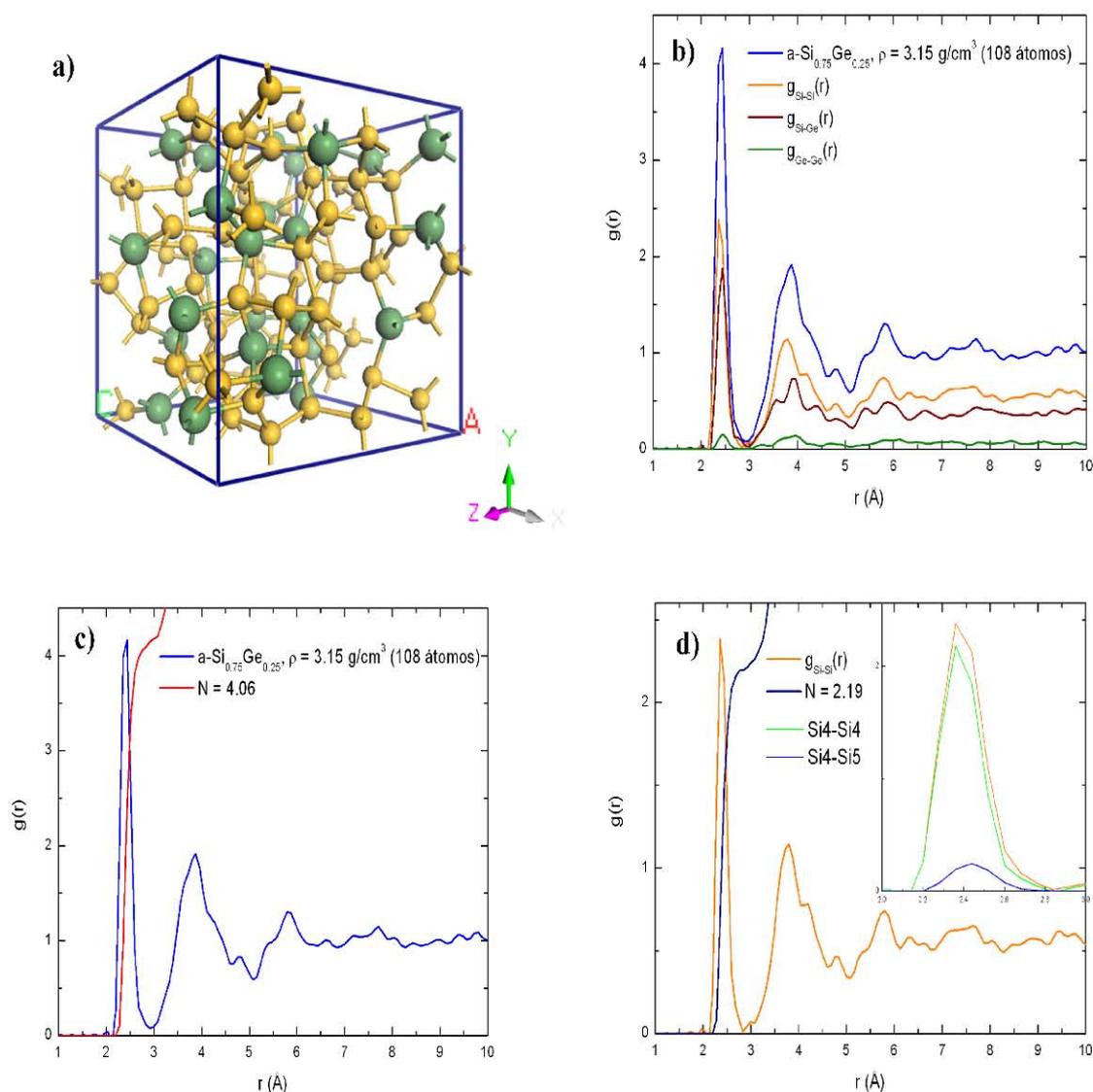
| a) Parámetros (108 átomos) | a-Si _{0.75} Ge _{0.25} (3.15 g/cm ³) |
|-------------------------------|---|
| Volumen | 2231.04 Å ³ |
| Temperatura de amorfización | 1613 K |
| Temperatura de recocido | 300 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica |
| Pseudo-Potencial | DSPP |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | media |
| Radio de corte espacial: | 5 Å |
| Tiempo por paso de simulación | 10.0 fs |

| b) Parámetros (256 átomos) | a-Si _{0.75} Ge _{0.25} (3.15 g/cm ³) |
|-------------------------------|---|
| Volumen | 5288.39 Å ³ |
| Temperatura de amorfización | 1350 K |
| Temperatura de recocido | 300 K |
| Base de orbitales atómicos | doble numérica |
| Pseudo-Potencial | DSPP |
| Electrones internos | todos los electrones |
| Funcional de intercambio | WVN |
| Densidad electrónica | monopolo |
| Malla de integración | media |
| Radio de corte espacial: | 5 Å |
| Tiempo por paso de simulación | 10.0 fs |

Tabla 5.3: Parámetros electrónicos de simulación de la aleación a-Si_{0.75}Ge_{0.25} con una densidad de 3.15 g/cm³ para a) una supercelda de 108 átomos y b) una supercelda de 256 átomos.

El proceso *undermelt-quench* se aplicó a una supercelda de 108 átomos, 81 de Si y 27 de Ge, donde esta es calentada de manera lineal de 300 K hasta 1613 K en 100 pasos de 10.00 fs; el tiempo total de este calentamiento es 1 ps. Inmediatamente después del calentamiento se realiza un templado en 123 pasos para llevar a la estructura a la temperatura 0 K (computacionalmente), con una tasa de enfriamiento igual a 1.31×10¹⁵ K/s. Inmediatamente después se realiza el panel de recocido que consta de 30 pasos de dinámica molecular a temperatura constante, 300 K, y 29 pasos de enfriamiento a la misma tasa del templado. En la tabla 5.1 se muestran los parámetros de simulación electrónicos y espaciales para esta aleación.

La base de orbitales atómicos se escoge como doble numérica ya que esta base de orbitales resultó en estructuras amorfas confiables para el silicio y el germanio. La funcional de intercambio y correlación utilizada es la funcional de Vosko-Wilk-Nusair [74], la densidad de carga inicial es descrita en términos de una expansión monopolar, ya que se trata de densidades de carga uniformes. La malla de integración se escoge media, debido a los buenos resultados de la amorfización del Si y el Ge. Los radios de corte espaciales se escogieron como 5 Å ya que el germanio fue amorfizado con ese valor, finalmente el tiempo por paso de simulación corresponde al elemento más ligero, en este caso el silicio, el tiempo por paso es 10.0 fs. Al igual que el germanio puro del capítulo 3, las amorfizaciones de estas aleaciones fueron calculadas utilizando el pseudo-potencial DSPP [108].



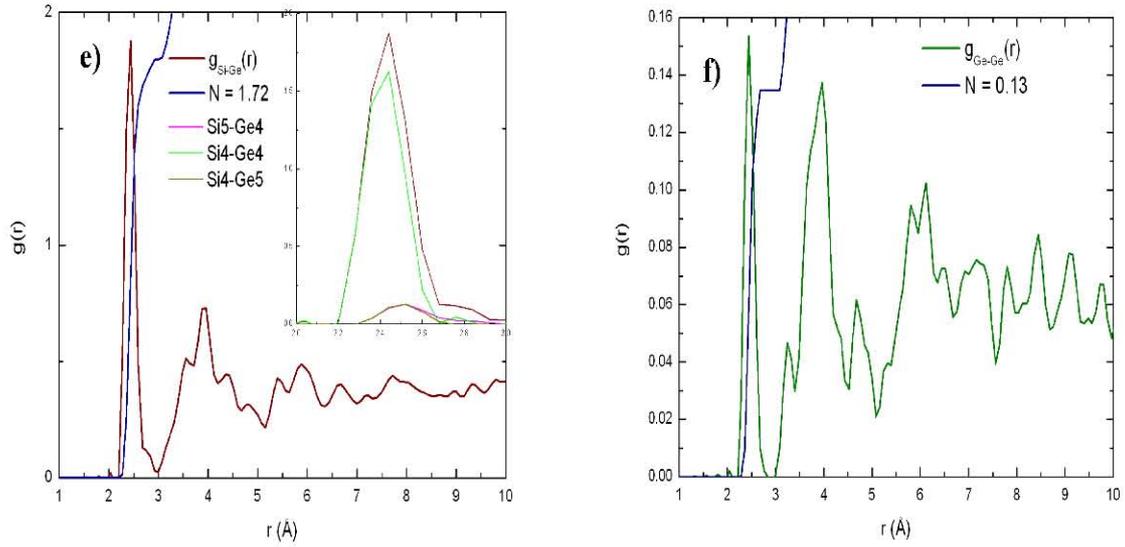


Figura 5.19: Supercelda de 108 átomos amorfizada de Si_{0.25}Ge_{0.75} con densidad de 3.15 g/cm³. a) Supercelda amorfizada donde los silicios son amarillos y los germanios verdes, b) RDF total en términos de las RDF parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (guinda) y Ge-Ge (olivo). c) RDF total con número de coordinación igual a 4.06. d) RDF parcial Si-Si con número de coordinación parcial de 2.19. e) RDF parcial Si-Ge con número de coordinación parcial de 1.72. f) RDF parcial Ge-Ge, mostrando que el número de coordinación parcial de 0.13.

Al obtener la estructura amorfa de esta aleación, se calculan las RDFs total y parciales, así como la densidad de ángulos planos haciendo hincapié en la especie atómica. También se calculan las VDOSs total y parciales y la densidad de estados electrónicos (DOS). La DOS se utiliza para hacer un estudio de la brecha óptica y, hasta el final del capítulo, el estudio de la ingeniería de la brecha para este sistema de aleaciones.

La figura 5.19 contiene: en a) a la estructura amorfa de la aleación a-Si_{0.75}Ge_{0.25} para la supercelda de 108 átomos, cuya densidad es de 3.15 g/cm³, 81 Si (amarillo) y 27 Ge (verde). En 5.19 b) se aprecia la RDF total construida mediante la superposición de las RDF parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (guinda) y Ge-Ge (olivo). El primer pico de la RDF total se encuentra en 2.44 Å y este está conformado por las esferas de coordinación Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge. Las RDF parciales Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge están pesadas en términos de las concentraciones atómicas de los elementos descritos, esto es, la RDF parcial Si-Si tiene un factor de peso igual a 0.5625; el factor de la parcial Si-Ge es 0.375 y finalmente para la Ge-Ge dicho factor es 0.0625. En esta figura se puede observar que la posición del pico correspondiente a los primeros vecinos Si-Si, se encuentra en 2.40 Å, la contribución de los primeros vecinos Si-Ge se encuentra centrada en 2.44 Å y la contribución de los primeros vecinos Ge-Ge está localizada en 2.44 Å. La RDF total carece de un valor igual a cero debido a que los mínimos iguales a cero de las RDF parciales no coinciden en el mismo punto.

La estructura de la segunda esfera de coordinación de la RDF total se compone por las contribuciones de los segundos vecinos de las parciales Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge. La forma del pico de la RDF total situado en el rango que va de 3 a 4.6 Å, la aportan las RDF parciales Si-Ge y Si-Si, el máximo de esta segunda esfera de coordinación se localiza en 3.88 Å. Para la segunda esfera de coordinación en la RDF total, la parcial Ge-Ge hace una contribución uniforme.

En la figura 5.19 c) se puede observar a la RDF total de esta aleación con un número de coordinación igual a 4.06. Este se calcula mediante la integración de la curva $J(r)$ (ec. 1.21) hasta el mínimo situado en 2.92 Å, que representa el primer mínimo de la RDF total. Cabe mencionar que este mínimo no alcanza el valor cero, esto se explica en el análisis realizado para las RDF parciales.

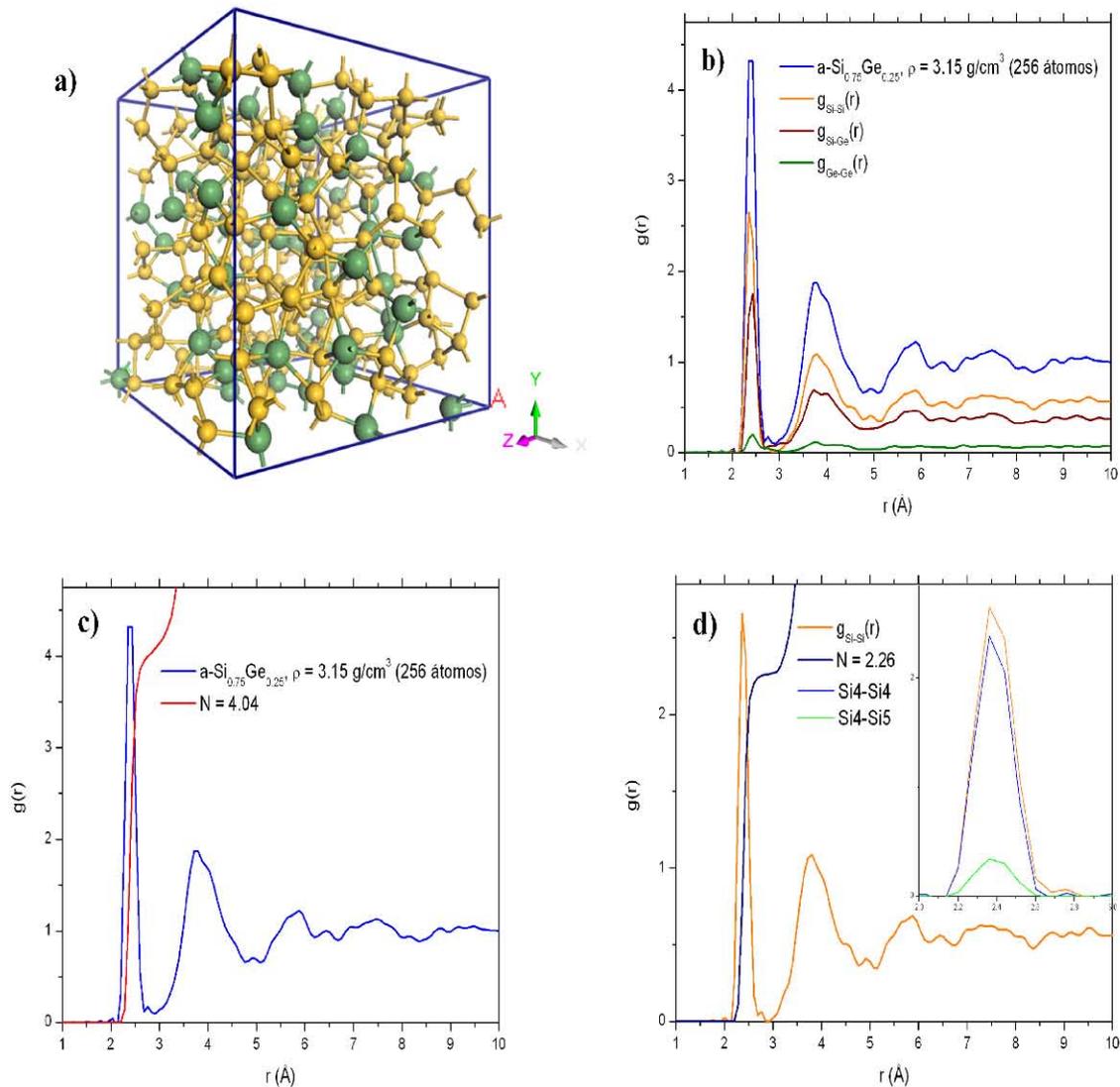
En las figuras 5.19 d), e) y f) se muestran los cálculos de los números de coordinación parciales (ec. 1.25) mediante el cálculo del área bajo la curva de las RDF parciales. Para la RDF parcial Si-Si, fig. d), al integrar la $J_{Si-Si}(r)$ hasta el mínimo de esta curva, situado en 2.84 Å, da como resultado 2.19. Como ya se dijo, el pico de la RDF Si-Si está centrado en 2.40 Å. Esta posición nos hace suponer que el enlace predominante entre los silicios corresponde a una hibridación sp^3 . Sin embargo, el acercamiento a la RDF Si-Si nos permite ver que este primer pico se compone principalmente por los enlaces entre silicios tetra coordinados, que son el 83.46 % de la altura del pico de esta RDF, y los silicios penta y tetra-coordinados que son el 13.53 % de la altura el mismo pico. Las posiciones de los máximos de estos picos son: 2.40 Å y 2.44 Å para los tetra-tetra y los tetra-penta, respectivamente.

La figura 5.19 e) tiene a la RDF parcial Si-Ge, mostrando un número de coordinación parcial de 1.72 y un valor máximo en 2.44 Å; el mínimo en esta RDF se localiza en 2.92 Å. El acercamiento del primer pico de esta parcial revela que el 81.21 % de la altura del primer pico lo genera el enlace Si4-Ge4; la distancia promedio de este enlace es 2.40 Å. El 6.58 % de la altura del primer pico corresponde al enlace Si4-Ge5, la posición de estos se localiza en 2.52 Å y la posición de los silicios penta-coordinados enlazados con silicios tetra-coordinados es 2.52 Å y estos contribuyen con 6.58 %.

Finalmente, en la figura 5.19 f) se muestra la RDF parcial Ge-Ge se tiene el máximo alrededor de 2.44 Å donde las coordinaciones presentes son Ge3, Ge4 y Ge5. La mayor contribución a este pico lo dan los germanios tetra-coordinados, siendo esta el 79.01 % y el enlace tiene una longitud promedio de 2.40 Å, la siguiente contribución es la de germanios tetra-enlazados unidos a penta-enlazados, siendo esta el 13.16 % y teniendo centro en 2.44 Å. La medida del orden químico para esta aleación, ec. 5.2, es 0.85; esta aleación posee un alto grado de desorden químico.

En la figura 5.20 se muestra la estructura amorfa generada de 256 átomos, La función de distribución radial total en términos de las RDF parciales Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge. Se muestran también las RDF parciales con sus correspondientes números de coordinación parciales.

La figura 5.20 a) muestra la supercelda de 256 átomos con una densidad de 3.15 g/cm³, los silicios se muestran en color amarillo y los germanios en color verde. En la figura 5.20 b) se muestra la RDF total en términos de las RDF parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (guinda) y Ge-Ge (olivo). El primer pico de la RDF total se encuentra centrado en 2.40 Å; el segundo pico es bi-modal, el primer pico está en 3.76 Å y el segundo pico en 3.96 Å. El primer pico de la RDF total, la primera esfera de coordinación, contiene a los máximos de las tres RDFs parciales; el máximo de la RDF Si-Si para la primera esfera de coordinación es 2.40 Å, el máximo para la parcial Si-Ge se encuentra en 2.44 Å y el máximo de la parcial Ge-Ge se encuentra en 2.44 Å.



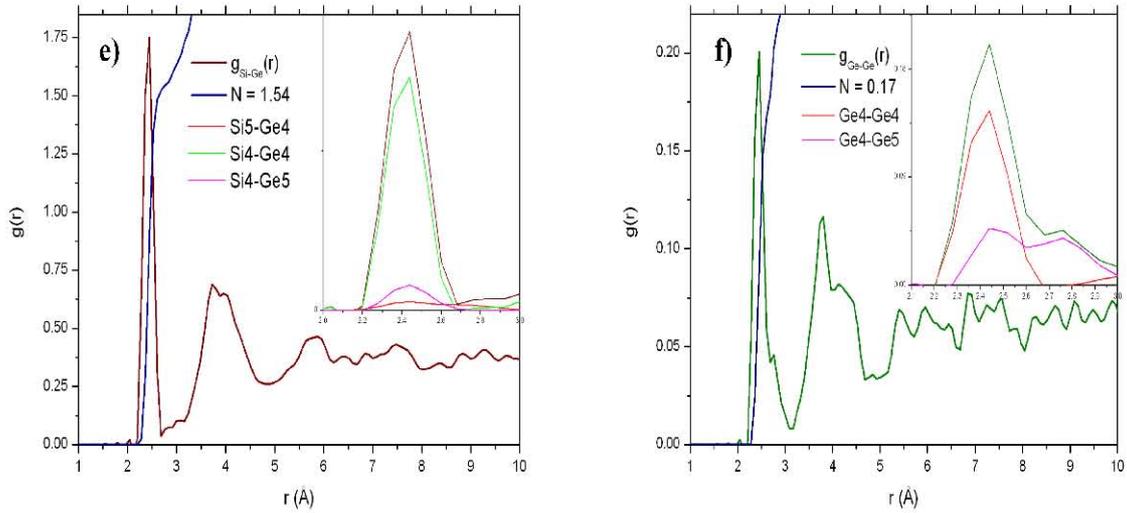


Figura 5.20: Supercelda de 256 átomos amorfizada de Si_{0.75}Ge_{0.25} con densidad de 3.15 g/cm³. a) supercelda amorfizada, los germanios están en verde y los silicios en amarillo. b) RDF total en términos de las RDF parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (guinda) y Ge-Ge (olivo). C) RDF total con número de coordinación igual a 4.04. d) RDF parcial Si-Si con número de coordinación parcial de 2.26. e) RDF parcial Si-Ge con número de coordinación parcial de 1.54. f) RDF parcial Ge-Ge, mostrando que el número de coordinación parcial de 0.17.

El segundo pico de la RDF total tiene una contribución uniforme de las tres RDF parciales, sin embargo se puede decir que la RDF parcial que modela en comportamiento de la segunda esfera de coordinación en la total es la RDF Si-Si; esta se encuentra centrada en una posición promedio de 3.74 Å.

La figura 5.20 c) muestra la RDF total y el número de coordinación total, siendo este 4.04, esto significa que a cada átomo del material le corresponden alrededor de 4 átomos como número de vecinos próximos. Para aclarar este resultado, se calculan los vecinos próximos de las RDF parciales y se comenta el tipo de enlace predominante en cada una de estas.

Para la RDF parcial Si-Si hay que observar la figura 5.20 d) donde se observa también el número de coordinación parcial y la superposición de las RDF correspondientes a las RDF de silicios tetra y penta-coordinados. El pico de los vecinos próximos se encuentra en 2.40 Å, mientras que el número de coordinación parcial es 2.26. El acercamiento al primer pico, revela que la contribución de los silicios tetra-coordinados mutuamente enlazados es el 85.95 % del total de los silicios involucrados en el enlace Si-Si; el 12.55 % corresponde a los silicios tetra y penta-coordinados mutuamente enlazados. La posición del pico que representa al enlace Si4-Si4 se localiza en 2.40 Å, mientras que la posición del pico que representa la distancia de enlace de Si4-Si5 es 2.40 Å. De esta figura es claro que la posición del pico de la parcial Si-Si se encuentra centrada alrededor de 2.40 Å ya que esta es la mayor contribución de los tipos de silicios en la primera esfera de coordinación.

La figura 5.20 e) muestra la RDF parcial Si-Ge con un número de coordinación parcial de 1.54 y un máximo en 2.44 Å. La mayor contribución a este pico la realiza el enlace Si4-Ge4, cuya distancia promedio es 2.40 Å el porcentaje de este enlace es igual al 78.22 % de los silicios y germanios mutuamente enlazados. La siguiente contribución mostrada en esta figura es la del enlace Si5-Ge4, cuya distancia promedio es 2.44 Å y representa el 11.59 % de los Si y Ge enlazados entre sí. La última contribución a esta RDF parcial mostrada en la figura, corresponde al enlace Si5-Ge4 cuya distancia promedio es 2.48 Å y representa el 5.71 % del total de Si y Ge mutuamente enlazados.

Finalmente, en la figura 5.20 f) se muestra la RDF parcial Ge-Ge, presenta un máximo centrado en 2.44 Å y un número de coordinación parcial de 0.17. La mayor contribución a este pico la realiza el enlace Ge4-Ge4, cuya distancia promedio es 2.44 Å el porcentaje de este enlace es igual al 71.19 % de los germanios mutuamente enlazados. La siguiente contribución mostrada en esta figura es la del enlace Ge4-Ge5, cuyo máximo es bi-modal; 2.44 Å el primer máximo y 2.76 Å el segundo pico. Este enlace representa el 21.09 % de los Ge enlazados entre sí. La última contribución a esta RDF parcial mostrada en la figura, corresponde al enlace Ge3-Ge4 cuya distancia promedio es 2.52 Å y representa el 5.27 % del total de germanios mutuamente enlazados. El orden químico de esta supercelda es, según la ecuación 5.2, 0.98; los átomos en la muestra se encuentran distribuidos de una manera en la que el orden químico es prácticamente inexistente.

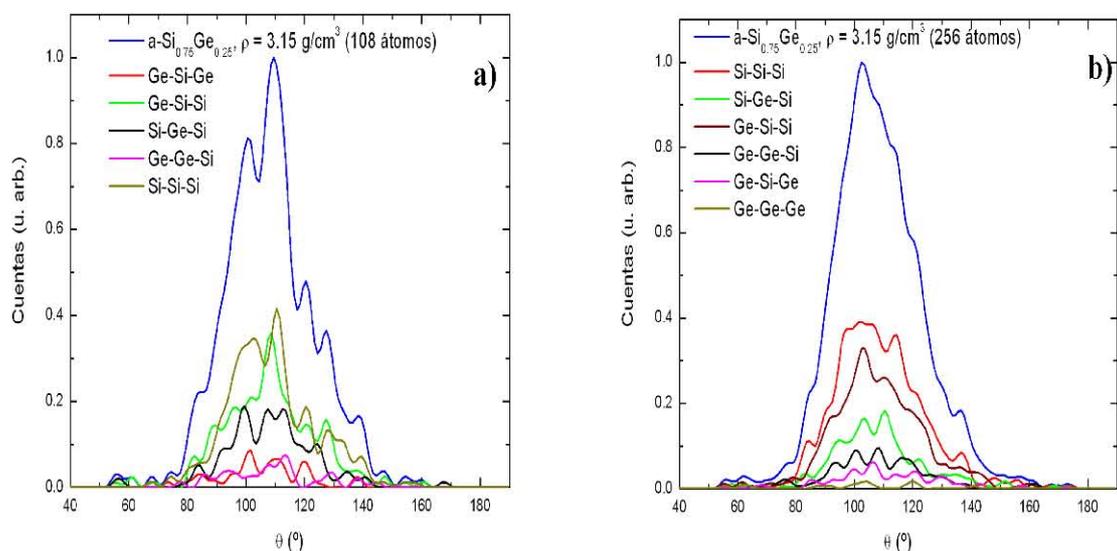


Figura 5.21: a) Distribución de ángulos planos total para la supercelda de 108 átomos, vistos como una superposición de las distribuciones parciales en términos de los fragmentos: Ge-Si-Ge, Ge-Si-Si, Si-Ge-Si, Ge-Ge-Si y Si-Si-Si b) Distribución de ángulos planos total para la supercelda de 256 átomos, vistos como una superposición de las distribuciones parciales en términos de los fragmentos: Si-Si-Si, Si-Ge-Si y Ge-Si-Si, Ge-Ge-Si, Ge-Si-Ge y Ge-Ge-Ge.

Para la distribución de ángulos planos, figura 5.21 a), se muestra la distribución de ángulos planos total como la superposición de las distribuciones parciales Si-Si-Si, Si-Ge-Si, Ge-Si-Si, Ge-Ge-Si, Ge-Si-Ge y Ge-Ge-Ge; y estas significan los ángulos entre fragmentos enlazados Si-Si-Si, Si-Ge-Si, etc. Esta figura muestra pequeños picos alrededor de 56°, debidas a las parciales Si-Ge-Si y Ge-Si-Si; estos conteos corresponden a anillos de 3 miembros. Esta distribución tiene un aumento de cuentas uniforme debido a la contribución de todos los fragmentos, en el ángulo 83.5° se tiene una contribución de todas las parciales, sin embargo la contribución del fragmento Si-Si-Si es el más notorio; corresponde a anillos pentagonales distorsionados. El siguiente pico en la distribución total se localiza en 100° donde el fragmento principal es el Si-Si-Si; esta corresponde a anillos hexagonales donde el fragmento Si-Si-Si es miembro. En 110° se localiza el máximo de la distribución, donde la mayor contribución la hace el fragmento Si-Si-Si; estos son anillos hexagonales de Si.

Para la cuenta alrededor de 120° se tiene que la contribución es debida a enlaces en los que el silicio es mayoría; estos fragmentos se encuentran en su gran mayoría en anillos de 5 y 6 miembros. Para valores superiores a 140° se tiene una contribución de todas las densidades parciales, esto implica que para anillos de más de 6 miembros todos los fragmentos contribuyen, como era de esperarse.

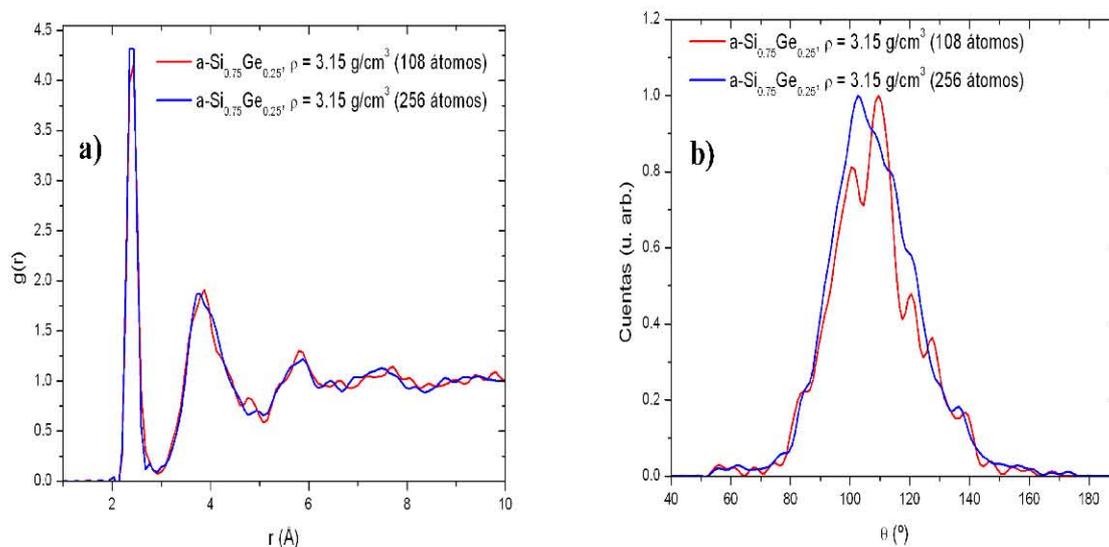


Figura 5.22: Comparación entre las RDF totales y las densidades de ángulos planos totales para la aleación a-Si_{0.75}Ge_{0.25} con una densidad de 3.15 g/cm³. a) Comparación de las distribuciones de ángulos planos de las celdas de 108 (rojo) y 256 (azul) átomos. b) Comparación entre las VDOS totales de las superceldas de 108 (rojo) y 256 (azul) átomos.

En las figuras 5.22 a) y b) se hace la comparación, entre las superceldas de 108 y 256 átomos, de la RDF, distribución de ángulos planos respectivamente. Lo que se puede observar en la comparación de las RDFs es la coincidencia en la posición del primer pico, en 2.44 Å, la posición del segundo pico coincide en 3.88 Å. Cabe mencionar que la

primera esfera de coordinación en las totales tienen las contribuciones de las tres parciales. Los resultados de la RDF de ambas superceldas son congruentes; las posiciones de los picos correspondientes a Si-Si está en 2.44 Å, para Si-Ge se tiene 2.44 Å y para Ge-Ge se tiene en 2.48 Å. Los números de coordinación totales para ambas RDF son 4.06 para la de 108 y 4.04 para la de 256. En cuanto a la cantidad de silicios tri-coordinados y tetra coordinados, así como el número de germanios tri-coordinados, tetra-coordinados y penta-coordinados, se mantiene en la misma proporción para ambos sistemas.

La figura 5.22 b) es la comparación entre las distribuciones de ángulos planos totales, la distribución de la celda de 108 átomos (en rojo) comienza a tener cuentas desde 50° debido a la presencia de anillos de 7 miembros muy distorsionados, estos anillos no se encuentran en la celda de 256 átomos. Cabe mencionar que la distribución en la supercelda de 108 átomos tiene más anillos hexagonales que cuadrangulares, la cuenta en 109° es mayor que en 95°, mientras que en la supercelda de 256 átomos, se tiene un mayor número de anillos cuadrangulares que hexagonales. La distribución de la celda de 108 átomos muestra un comportamiento fluctuante que la distribución perteneciente a la supercelda de 256 átomos (en azul) no tiene. Esto es debido al número de átomos; a mayor número menor la fluctuación en la curva resultante. Este es un fenómeno que puede apreciarse también en la comparación de las RDFs.

Finalmente, se muestran las coordinaciones para la aleación $a\text{-Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ en la figura 5.23 pesadas en términos de la cantidad de átomos de silicio y germanio existentes en cada supercelda. Esto se realiza con el fin de analizar la naturaleza de las coordinaciones de los átomos presentes en cada aleación.

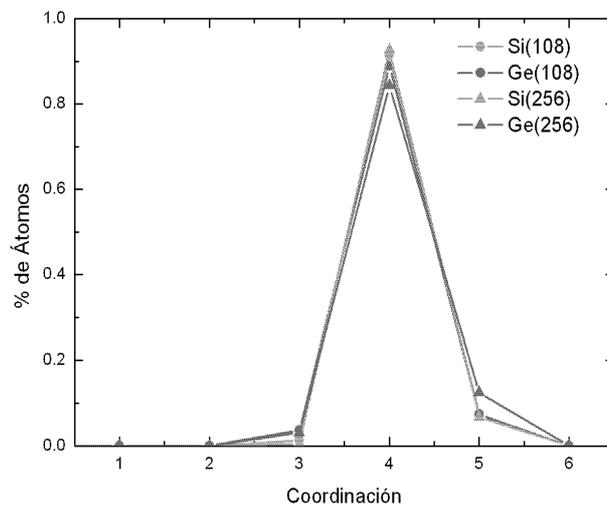


Figura 5.23: Coordinaciones de los átomos presentes en la aleación $a\text{-Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$. En naranja se muestra la coordinación del silicio y en verde la coordinación del germanio. Los círculos denotan la celda de 108 átomos y los triángulos la celda de 256 átomos.

De la celda de 108 átomos se puede observar lo siguiente: el porcentaje de silicios con coordinación 3 es 1.23 %, para los tetra-coordinados es el 91.36 %, mientras que el

porcentaje de silicios penta-coordinados es 7.41 %. Esto reafirma el hecho de que el pico que representa a la distancia Si-Si se encuentre centrado en 2.44 Å. Para la misma supercelda de 108 átomos, la información del germanio es la siguiente: Para el Ge, el 3.70 % corresponde a Ge tri-coordinados, el 88.89 % corresponde a germanios tetra-coordinados, el 7.41 % corresponde a Ge penta-coordinados. La posición del pico correspondiente a Ge-Ge para la supercelda de 108 átomos es 2.48 Å. Las coordinaciones superiores a 4 en el germanio, provocan que no se cuente con un mínimo que tenga un valor igual a cero.

Para la supercelda de 256 átomos se observa lo siguiente: El 92.97 % es tetra coordinado y el 7.03 % de los silicios presentes es penta-coordinado. Para el caso del germanio en esta muestra se tiene: El 0.78 % de Ge en la muestra es bi-coordinado, el 8.59 % de átomos de Ge de la muestra es tri-coordinado, el 81.25 % es tetra coordinado y el 9.38 % es penta-coordinado. De igual manera, la super-coordinación del Ge provoca que no se tenga un mínimo en la RDF Ge-Ge igual a cero.

5.3.2 Densidad de estados electrónicos (DOS) y densidad de estados vibracionales (VDOS)

En esta sección se mostrarán los resultados para las densidades de estados electrónicos y vibracionales de la aleación a-Si_{0.75}Ge_{0.25} con una densidad de 3.15 g/cm³ para las superceldas de 108 y 256 átomos. La densidad de estados electrónicos (DOS) se muestra en la figura 5.24. En la figura 5.24 a) se muestra la DOS para la supercelda de 108 átomos, en la figura 5.24 b) se muestra la DOS para la supercelda de 256 átomos; hay que notar que los valores graficados en la energía corresponden a la energía de Fermi trasladada al cero; los valores de E_F son -5.77 eV y -5.61 eV para las superceldas de 108 y 256 átomos, respectivamente.

De la figura 5.24 a) se puede observar que la banda de valencia se encuentra entre -13.15 eV hasta cero electrón-volts, desde -13.15 eV hasta -8.05 eV se tiene que la contribución mayor a esta banda es por parte de los estados *s*. Desde -8 eV hasta -4.55 eV es una superposición de estados *s* y *p* donde la banda *p* predomina. En -4.55 eV se muestra un aumento considerable en las bandas *p* y *d* hasta -2.75 eV donde comienza una disminución hasta llegar casi a cero. Esto implica que la banda de valencia se superpone con la banda de conducción sugiriendo que esta muestra se comporta como un metal. Para la figura 5.17 b) se tiene un comportamiento similar en la influencia de las bandas *s* y *p* en la banda de conducción y valencia; en el rango de -13.15 eV hasta -8.05 eV se tiene una banda que primordialmente corresponde a estados *s* y la banda de valencia y conducción están comprendidas entre estados *p* y *d*. La energía de Fermi para la supercelda de 256 átomos es -5.61 eV, mientras que para la supercelda de 108 átomos es -5.77 eV. La diferencia porcentual entre ambas energías es 2.81 %.

Para ambas superceldas, se calcula el valor de la brecha óptica utilizando el programa que simula la curva de absorción óptica [110], que a grandes rasgos, calcula la transición aleatoria entre estados de la banda de conducción y la de valencia. En 5.25 a)

se muestra el resultado de la gráfica de Tauc para la supercelda de 108 átomos, aquí se puede observar que la aproximación lineal de la curva de absorción para valores de la energía interseca al eje de la energía en 1.42 eV, mientras que en la figura 5.25 b) el valor de esta intersección es de 1.36 eV, la variación relativa entre estos valores es del 4.32%.

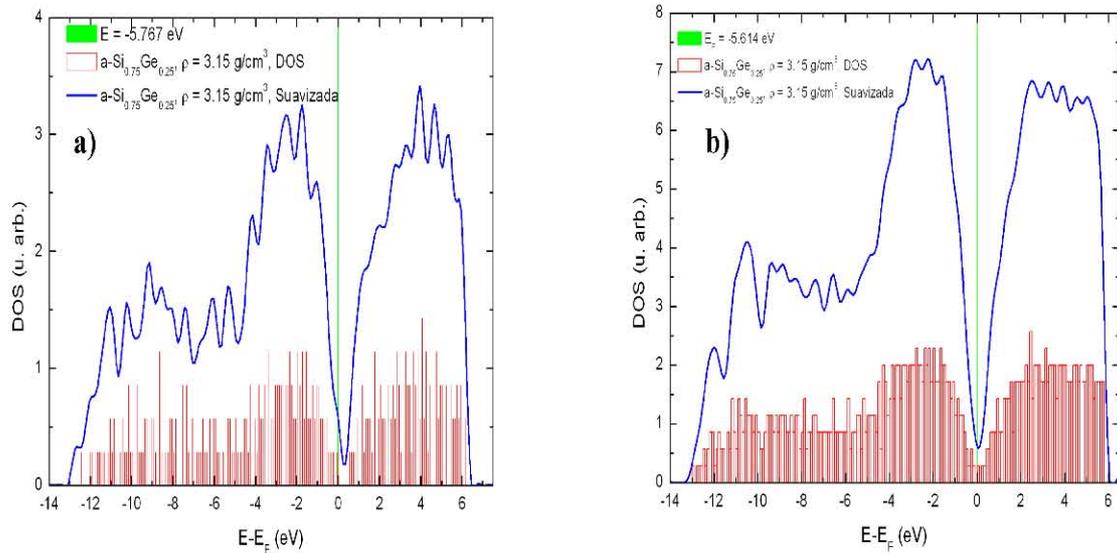


Figura 5.24: Densidad de estados electrónicos (DOS) para la aleación a-Si_{0.75}Ge_{0.25} con una densidad de 3.15 g/cm³. a) DOS para la supercelda de 108 átomos y energía de Fermi igual a -5.77 eV. b) DOS para la supercelda de 256 átomos y energía de Fermi igual a -5.61 eV.

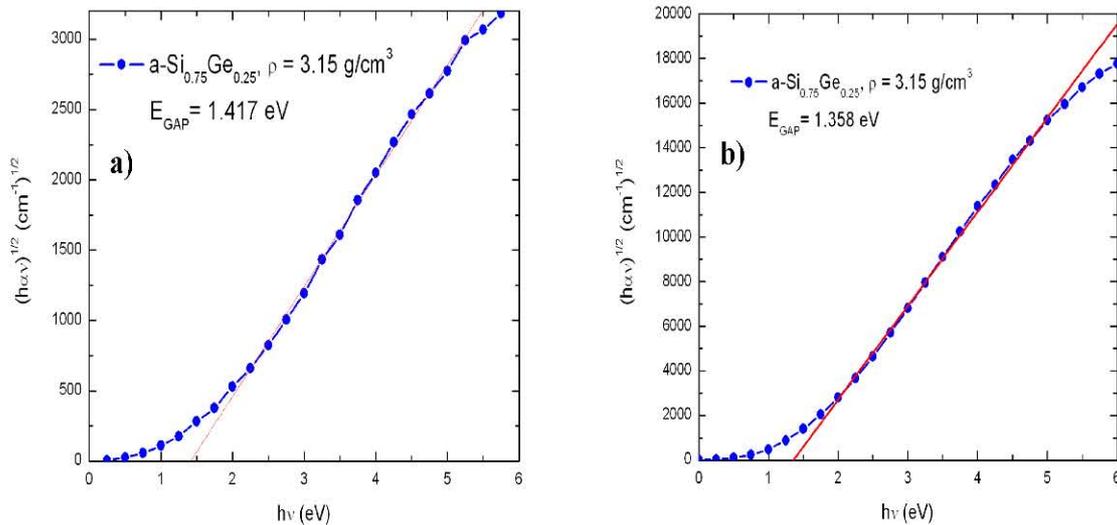


Figura 5.25: Gráficas de Tauc para la aleación a-Si_{0.75}Ge_{0.25} con una densidad de 3.15 g/cm³. a) Supercelda de 108 átomos donde la aproximación de Tauc da un valor de la brecha óptica de 1.42 eV. b) Supercelda de 256 átomos, la aproximación de Tauc da un valor de brecha óptica de 1.36 eV.

En la figura 5.26 a) se muestra la VDOS total como función de las RDF parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (olivo) y Ge-Ge (cian). Es interesante notar que los modos de vibración acústicos, 2.75 a 23.75 meV, están descritos mayoritariamente por los modos de vibración de los enlaces Si-Si y Si-Ge, en menor medida los enlaces Ge-Ge; estos modos son transversales.

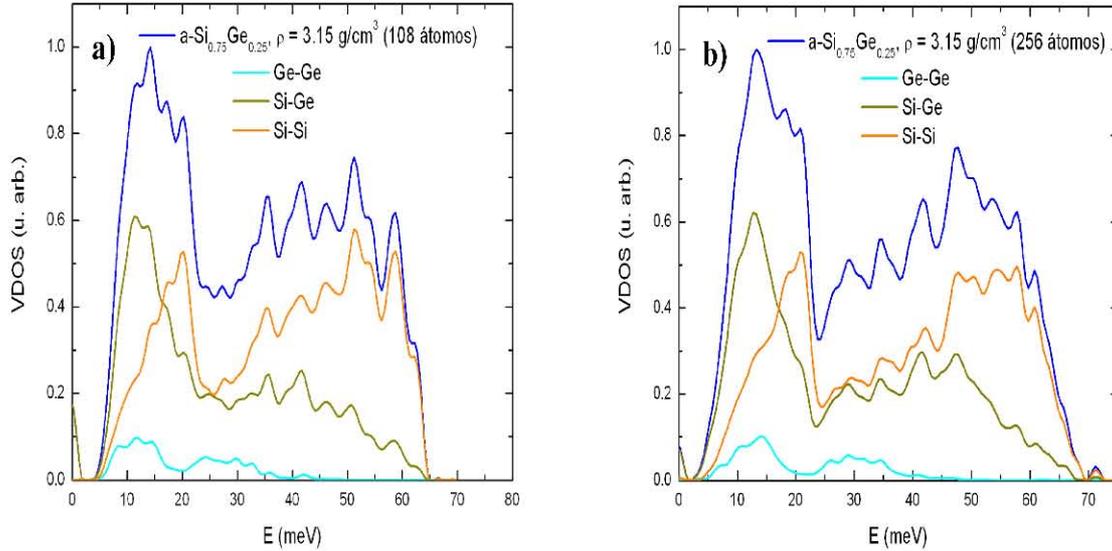


Figura 5.26: Comparación entre VDOS totales, en azul, y parciales Ge-Ge (cian), Si-Ge (olivo) y Si-Si (naranja) para la aleación $a\text{-Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ con una densidad de 3.92g/cm^3 . a) Supercelda de 108 átomos y b) supercelda de 256 átomos.

La contribución de los enlaces Si-Ge al pico de modos transversales tiene un máximo en 11.25 meV, después de 13.75 meV esta VDOS parcial presenta un comportamiento decreciente. Por el otro lado, la parcial Si-Si presenta un comportamiento creciente desde 2.75 meV hasta 20.25 meV para luego decaer hasta el valor 25.75 meV. La parcial Ge-Ge contribuye como una curva cóncava donde después de 14.25 meV esta decae uniformemente hasta 20.25 meV.

En 27.25 meV, se encuentra localizado un pequeño pico que corresponde a la parcial Si-Si, este denota el movimiento transversal acústico para los silicios mutuamente enlazados y enlazados con germanio; así mismo los germanios mutuamente enlazados; en este modo se mueven todos los átomos.

Para el modo 32.35 meV se tiene una superposición de máximos en las parciales Si-Ge y Si-Si, para los enlaces de silicio este modo corresponde a movimientos de torsión para los silicios, mientras que para el enlace Ge-Si, corresponde a modos de torsión y movimientos de estiramiento entre silicios bi-enlazados y germanios tetra-enlazados. El modo 41.75 meV también se debe a máximos en las parciales Si-Ge y Si-Si. Para Si-Ge este modo presenta estiramientos entre silicios tetra enlazados con germanio; mientras que para la parcial Si-Si este corresponde a torsiones entre silicios penta-coordinados y

modos ópticos entre silicios tetra-coordinados. Cabe mencionar que la parcial Si-Ge a partir de este modo, presenta un comportamiento decreciente.

El modo centrado en 45.75 meV corresponde a modos de estiramiento de enlaces Si-Ge en anillos pentagonales; la contribución de la parcial Si-Si se debe a el movimiento de torsión en el enlace Si-Si contiguo a un fragmento Si-Ge que presenta el movimiento óptico de estiramiento. Para el modo centrado en 51.25 meV se tiene la contracción del enlace Si-Si en anillos hexagonales y la torsión de enlaces Ge-Si contiguos a estos. El modo 58.75 meV corresponde a un modo “respiratorio” de anillos Si-Si-Ge-Si-Si-Ge. Finalmente, el modo 62.75 meV corresponde a un modo óptico para silicios tetragonales en anillos pentagonales.

La figura 5.26 b) muestra la VDOS total como función de las VDOS parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (olivo) y Ge-Ge (cian). Es interesante notar que los modos de vibración acústicos, 2.75 a 23.75 meV, están descritos mayoritariamente por los modos de vibración de los enlaces Si-Si y Si-Ge, en menor medida los enlaces Ge-Ge; estos modos son transversales.

La contribución de los enlaces Si-Ge al pico de modos transversales tiene un máximo en 11.25 meV, después de 13.75 meV esta VDOS parcial presenta un comportamiento decreciente. Por el otro lado, la parcial Si-Si presenta un comportamiento creciente desde 2.75 meV hasta 20.25 meV para luego decaer hasta el valor 25.75 meV. La parcial Ge-Ge contribuye como una curva cóncava donde después de 14.25 meV esta decae uniformemente hasta 20.25 meV. En 27.25 meV, se encuentra localizado un pequeño pico que corresponde a la parcial Si-Si, este denota el movimiento transversal acústico para los silicios mutuamente enlazados y enlazados con germanio; así mismo los germanios mutuamente enlazados; en este modo se mueven todos los átomos.

Para el modo 32.35 meV se tiene una superposición de máximos en las parciales Si-Ge y Si-Si, para los enlaces de silicio este modo corresponde a movimientos de torsión para los silicios, mientras que para el enlace Ge-Si, corresponde a modos de torsión y movimientos de estiramiento entre silicios bi enlazados y germanios tetra enlazados. El modo 41.75 meV también se debe a máximos en las parciales Si-Ge y Si-Si. Para Si-Ge este modo presenta estiramientos entre silicios tetra enlazados con germanio; mientras que para la parcial Si-Si este corresponde a torsiones entre silicios penta coordinados y modos ópticos entre silicios tetracoordinados. Cabe mencionar que la parcial Si-Ge a partir de este modo, presenta un comportamiento decreciente.

El modo centrado en 45.75 meV corresponde a modos de estiramiento de enlaces Si-Ge en anillos pentagonales; la contribución de la parcial Si-Si se debe a el movimiento de torsión en el enlace Si-Si contiguo a un fragmento Si-Ge que presenta el movimiento óptico de estiramiento. Para el modo centrado en 51.25 meV se tiene la contracción del enlace Si-Si en anillos hexagonales y la torsión de enlaces Ge-Si contiguos a estos. El modo 58.75 meV corresponde a un modo “respiratorio” de anillos Si-Si-Ge-Si-Si-Ge, el

modo 62.75 meV corresponde a un modo óptico para silicios tetragonales en anillos pentagonales.

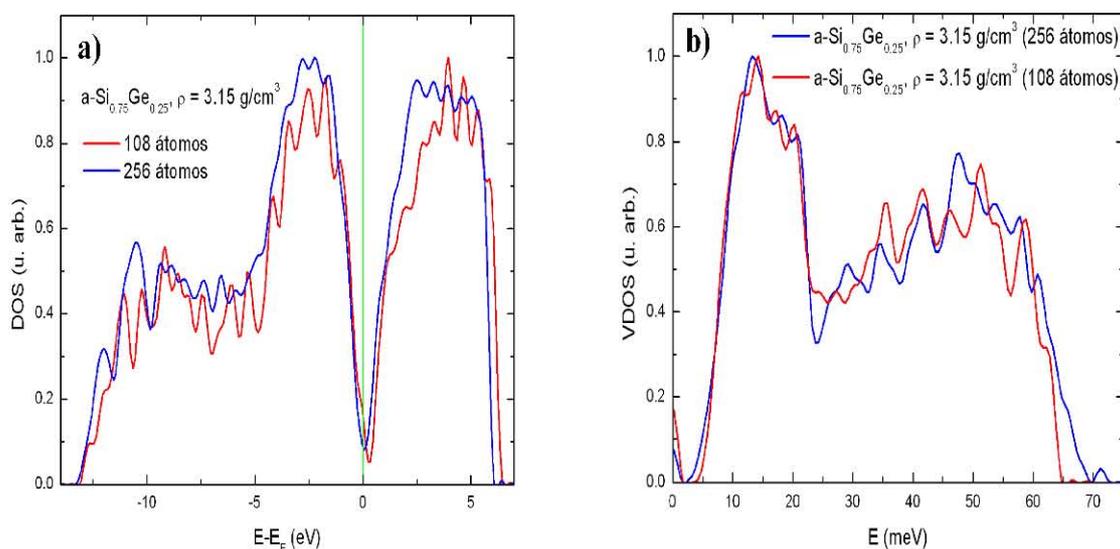


Figura 5.27: Comparación de las DOS y VDOS de las superceldas de 108 y 256 átomos para la aleación a-Si_{0.75}Ge_{0.25} con densidad de 3.15 g/cm³. a) DOS totales de la superceldas de 108 y 256 átomos, en rojo y azul, respectivamente. b) Comparación entre las VDOS de las superceldas de 108 y 256 átomos en rojo y azul respectivamente.

Finalmente se hace una comparación entre las DOS y la VDOS de la aleación a-Si_{0.75}Ge_{0.25} con una densidad de 3.15 g/cm³ para las superceldas de 108 y 256 átomos en las figuras 5.27 a) y 5.27 b), respectivamente. En la figura 5.27 a) se puede observar que la DOS en ambas superceldas son semejantes; de hecho los valores de inicio de la banda de valencia coinciden en -13.15eV; así mismo las posiciones de las energías de Fermi sólo difieren un 14.91 %.

La figura 5.27 b) muestra la comparación entre las VDOS de ambas superceldas, lo que aquí se muestra resume los resultados obtenidos en cada estructura; la región acústica (desde 4 meV hasta 21 meV) coincide, mientras que la región óptica ($E > 25$ meV) tiene fluctuaciones que corresponden a una estructura atómica similar. Por ejemplo, para la supercelda de 108 el 88.9 % son germanios tetracoordinados y en la supercelda de 256 átomos se tiene el 84.4 %, lo que implica que la VDOS es muy sensible a la estructura atómica local. En ambas figuras, es claro que poseen comportamientos semejantes entre sus parciales, sin embargo, las curvas correspondientes a la supercelda de 108 átomos tiene fluctuaciones mayores a su contraparte de 256 átomos. Esto se debe al número de átomos de la celda; mayor número de átomos implica un mayor número de valores de energía que culminan en la generación de una curva más suave.

5.4 Análisis

En esta sección se tratarán las comparaciones de las RDF, números de coordinación, DOS y VDOS de cada una de las aleaciones y se comparará también con los elementos puros, esto para tener un mejor entendimiento de los resultados que las simulaciones han arrojado.

5.4.1 RDF y números de coordinación totales y parciales:

En la figura 5.28 a) se muestran las comparaciones entre las RDF totales de las aleaciones $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ con $x=0.25n$ y n entero positivo de 0 a 4 para las superceldas de 108 átomos y en la figura 5.28 b) se tiene la comparación entre las RDF del mismo sistema de aleaciones para las superceldas de 256 átomos.

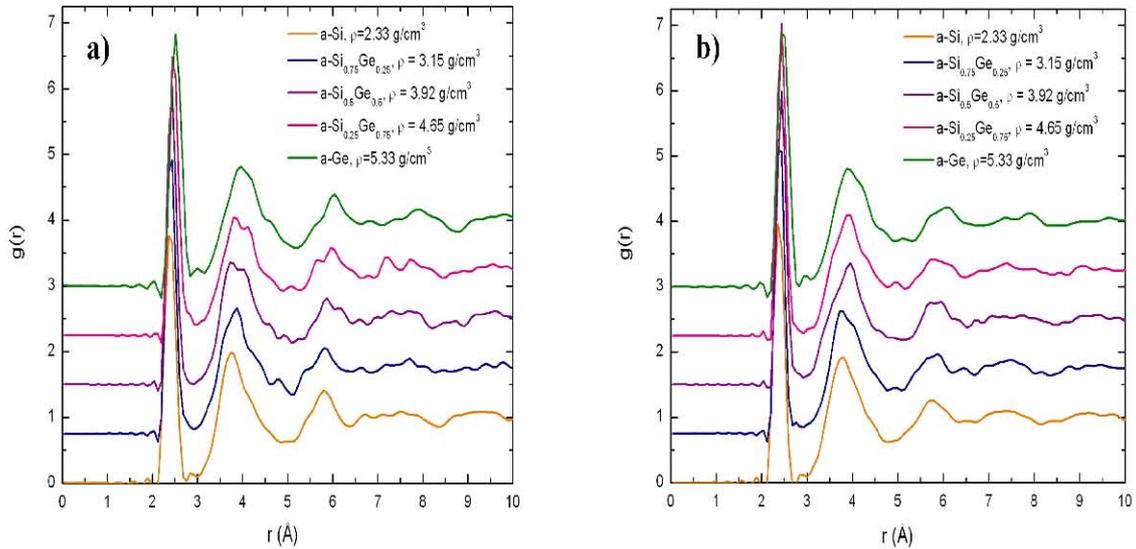


Figura 5.28: Comparaciones entre las RDFs totales para el sistema $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ y $x=0.25n$, donde n es entero en $[0,4]$. a) RDFs para la supercelda de 108 átomos y b) RDFs para la supercelda de 256 átomos.

De la figura 5.28 a) se puede observar la comparación entre las RDFs correspondientes a las aleaciones SiGe generadas a partir de una supercelda de 108 átomos; las densidades de estas muestras siguen la interpolación parabólica $\rho(c) = 2.33 + 3.373c - 0.373c^2$, donde $c = 1 - x$ representa la concentración de germanio presente en la aleación y se toma como base para la interpolación parabólica las densidades del diamante, $a\text{-Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ de [115] y la del silicio cristalino, siendo estas 5.33 g/cm^3 , 3.15 g/cm^3 y 2.33 g/cm^3 , respectivamente.

Las posiciones de los máximos se pueden observar en la tabla 5.4. Para la muestra de 108 átomos se tiene que, cuando $n = 0$, esto es la estructura del a-Ge, se tiene una distancia de primeros vecinos igual a 2.52 \AA siendo que la mayoría de los germanios presentes hacen enlaces $sp^3\text{-}sp^3$ ($\sim 68\%$), mientras que los enlaces entre tetra y penta-

(~24%) y tetra y hexa-coordinados (~3%) son minoría. Esto implica que la posición de la esfera de coordinación esté desplazada hacia el valor del enlace entre germanios tetra-coordinados. En conclusión, la primera zona de coordinación se encuentra centrada en 2.52 Å debido a la influencia de los enlaces sp^3 . De igual manera, cuando $n = 0$ con la supercelda de 256 se tiene la misma posición promedio de la esfera de coordinación, para esta celda se tienen cerca del 84 % enlazados sp^3 - sp^3 , 5.74 % presentan enlace 4-5 y el 0.3 % presentan enlace 4-6.

| | | | | | |
|---------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Enlace | $n=0, (108)$ $\rho = 5.33g/cm^3$ | $n=1, (108)$ $\rho = 4.65g/cm^3$ | $n=2, (108)$ $\rho = 3.92g/cm^3$ | $n=3, (108)$ $\rho = 3.15g/cm^3$ | $n=4, (108)$ $\rho = 3.55g/cm^3$ |
| Si-Si | 0 | 2.44 Å | 2.40 Å | 2.40 Å | 2.36 Å |
| Si-Ge | 0 | 2.44 Å | 2.44 Å | 2.44 Å | 0 |
| Ge-Ge | 2.52 Å | 2.48 Å | 2.48 Å | 2.44 Å | 0 |
| Enlace | $n=0, (256)$ $\rho = 5.33g/cm^3$ | $n=1, (256)$ $\rho = 4.65g/cm^3$ | $n=2, (256)$ $\rho = 3.92g/cm^3$ | $n=3, (256)$ $\rho = 3.15g/cm^3$ | $n=4, (256)$ $\rho = 3.55g/cm^3$ |
| Si-Si | 0 | 2.40 Å | 2.40 Å | 2.40 Å | 2.36 Å |
| Si-Ge | 0 | 2.44 Å | 2.44 Å | 2.44 Å | 0 |
| Ge-Ge | 2.52 Å | 2.44 Å | 2.48 Å | 2.44 Å | 0 |

Tabla 5.4: Máximos de las RDF totales para el sistema a-Si_xGe_{1-x} con $x=0.25n$ y n es entero entre $[0,4]$ en la supercelda de 108 y 256 átomos.

Para el caso $n = 1$, esto es la aleación a-Si_{0.25}Ge_{0.75}, la posición de la esfera de coordinación para el enlace Si-Si se encuentra en 2.44 Å. Aquí el número de enlaces entre silicios tetra-coordinados es mayoría, cerca del 51 %, mientras que el ~26 % corresponde a enlaces entre silicios tetra-coordinados y penta-coordinados. En esta zona de coordinación el enlace entre silicios es un 3.7 % mayor que el valor cristalino (2.35 Å [110]). Para la zona de coordinación del Si-Ge, cuya posición promedio es 2.44 Å, se tiene que cerca del 85% de los silicios son tetra-coordinados y el 15% restantes son penta-coordinados, mientras que cerca del 6% de germanios son sub-coordinados (coordinación 2 y 3), ~78% corresponde a germanios tetra-coordinados y cerca del 16% son sobre-coordinados (coordinación 5 y 6). Con estos porcentajes, se tiene que los enlaces predominantes para la esfera de coordinación Si-Ge son: ~66% del enlace Si-Ge corresponde a enlaces del tipo Si4-Ge4 con una distancia de 2.44 Å, mientras que cerca del 13% de este enlace corresponde a Si4-Ge5 cuya distancia es 2.48 Å.

Finalmente, la zona de coordinación Ge-Ge se encuentra centrada en 2.48 Å donde se observa que cerca del 60% de esta zona corresponde al enlace Ge4-Ge4 cuya longitud es 2.48 Å. Aproximadamente el 23% corresponde al enlace Ge4-Ge5 también centrado en 2.48 Å y el enlace Ge5-Ge5 corresponde aproximadamente al 4% y se encuentra centrada en 2.72 Å. Por esta contribución la RDF no tiene un mínimo hasta cero.

Para $n = 1$, a-Si_{0.25}Ge_{0.75}, en la supercelda de 254 átomos los resultados son muy similares; la esfera de coordinación correspondiente a Si-Si se encuentra localizada en 2.40 Å donde ~82% de esta zona la aporta el enlace Si4-Si4 cuya distancia es 2.4 Å,

aproximadamente el 9% corresponde al enlace Si3-Si4 que tiene una distancia de 2.44 Å. La esfera de coordinación correspondiente al enlace Si-Ge posee la siguiente información: 3% de los silicios presentes es tri-coordinado, el 95% de los silicios presentes es tetra-coordinado y el 2 % corresponde a silicios penta-coordinados. Para el germanio en esta muestra se tiene: 4 % de estos es tri-coordinado, el 93% es tetra-coordinado y el 3% es penta-coordinado. Con esta información, la esfera de coordinación del enlace Si-Ge queda como sigue: El valor promedio del enlace para esta esfera es 2.44 Å y está compuesta por ~90% de el enlace del tipo Si4-Ge4, siguiendo la contribución Si4-Ge3 con ~3% y una distancia de 2.44 Å y finalmente, la contribución Si4-Ge5 cuya distancia promedio es 2.48 Å representa el 3.97 % Si y Ge mutuamente enlazados.

Para la aleación a-Si_{0.5}Ge_{0.5} con una supercelda de 108 átomos, $n = 2$, se tiene que la esfera de coordinación Si-Si se encuentra centrada en 2.40 Å; donde se tiene que ~93% son silicios tetra-coordinados y el 7% restante son silicios penta-coordinados. Los enlaces de esta esfera corresponden al ~86% de Si4-Si4, 8% corresponde al enlace Si5-Si5 y el restante 7% corresponde al enlace Si4-Si5. La esfera de coordinación correspondiente al enlace Si-Ge tiene la siguiente información: cerca del 2% de los germanios son tri-coordinados, el 96% de los germanios es tetra-coordinado y el 2 % restante es penta-coordinado. La posición de esta esfera de coordinación es 2.44 Å donde aproximadamente el 89% corresponde al enlace Si4-Ge4 con una distancia de 2.44 Å y cerca del 7% corresponde al enlace entre Si4-Ge5 y tiene una distancia de 2.52 Å. El restante 4% tiene una distancia promedio cercana a 2.41 Å.

En el caso $n = 2$, a-Si_{0.5}Ge_{0.5}, para la supercelda de 256 átomos se observa que la esfera de coordinación Si-Si está centrada en 2.40 Å, debido a la presencia de ~93 % de silicios tetra-coordinados y ~7 % de silicios penta-coordinados. El enlace predominante es Si4-Si4, donde el enlace promedio de estos está alrededor de 2.40 Å. La esfera de coordinación correspondiente al enlace Si-Ge consta de 9% de germanios sub-coordinados (coordinación 2 y 3), 81 % de germanios tetra-coordinados y ~9% de germanios penta-coordinados; así como cerca del 93 % y ~7 % de silicios tetra-coordinados y penta-coordinados, respectivamente. Esto da pie a que la posición promedio de esta esfera de coordinación se encuentre en 2.40 Å. Para la esfera de coordinación Ge-Ge se tiene que las contribuciones son de todos los tipos de enlace; la posición de esta esfera es 2.48 Å y es debida, principalmente, a la presencia del enlace entre silicios y germanios Si4-Ge4, Si4-Ge5 y Si4-Ge3.

Para la supercelda de 108 átomos del caso $n = 3$, esto es, la aleación a-Si_{0.75}Ge_{0.25}, la esfera de coordinación Si-Si se encuentra centrada en 2.40 Å y tiene ~1% de silicios tri-coordinados, ~91% de silicios tetra-coordinados y cerca del 8% de silicios penta-coordinados; el enlace predominante es Si4-Si4 con ~86%. Para la esfera de coordinación Si-Ge, se tiene que alrededor del 4% de germanios en la muestra tiene coordinación 2, ~89% corresponde a germanios tetra-coordinados y ~7% corresponde a germanios con coordinación 5. La mayor contribución al enlace Si-Ge la da el enlace Si4-Ge4 con ~78% y tiene una distancia de 2.40 Å, le siguen enlaces Si5-Ge4 con una distancia de 2.44 Å con un 6% de los enlaces presentes Si-Ge.

En la supercelda de 256 átomos, $n = 3$, se tiene que la esfera de coordinación Si-Si se encuentra en 2.40 Å y está compuesta predominantemente por el enlace Si4-Si4 y corresponde aproximadamente al 83%. La esfera de coordinación Si-Ge se encuentra centrada en 2.44 Å debido a la presencia de germanios tetra-coordinados ~93% y aproximadamente el 7% de germanios son penta-coordinados. Se tienen estas contribuciones debida a la presencia de silicios y germanios penta-coordinados; la sub-coordinación en ambos casos es menor del 1%. La esfera de coordinación Ge-Ge se encuentra centrada en 2.40 Å, cerca del 60 % de silicios tetra-coordinados se encuentra enlazado con algún silicio sub-coordinado; esto implica que la distancia de enlace en esta esfera de coordinación se enlongue hasta 2.40 Å.

Por último, para el caso de la simulación con $n = 4$, esto es a-Si, se tiene para la celda de 108 átomos que el enlace predominante es el de los silicios tetra-coordinados; por tal motivo la posición de la esfera de coordinación se encuentra centrada en 2.36 Å. La pequeña desviación del valor 2.35 Å es debida a los enlaces entre silicios tri-coordinados con tetra-coordinados y con enlaces entre silicios penta-coordinados. En la supercelda de 256 átomos se tiene prácticamente el mismo resultado; casi todos los silicios (93% de estos) presentan un enlace entre silicios tetra-coordinados.

Con la información obtenida de las RDFs, se puede analizar el comportamiento del número de coordinación ya que este es una variable importante en la caracterización de un sólido amorfo debido a que el enlace entre los átomos de dicho sólido no puede ser descrito en una forma puntual; solo tenemos el conocimiento de un enlace promedio entre los átomos. El número de coordinación total, según el criterio adoptado en este trabajo, se considera como la suma de los números de coordinación parciales, medidos en las RDFp en cada aleación. En la figura 5.29 se muestra en a) el número de coordinación total en términos de los números parciales para la supercelda de 108 átomos y en b) se ven los números para la supercelda de 256 átomos.

De la figura 5.29 a) se puede observar que el número de coordinación total (en azul) del sistema a-Si_xGe_{1-x} fluctúa alrededor de 4. En el a-Si, $n = 4$, $N = 4.02$ debido a la coordinación Si4-Si4. De igual manera para la supercelda de 256 átomos, la gran mayoría de silicios es tetra-coordinado y el enlace predominante es el Si4-Si4, dando así un número de coordinación $N = 3.99$.

Para a-Si_{0.25}Ge_{0.75} en la supercelda de 108 átomos, figura 5.29 a), $N = 4.12$ donde el número parcial $N_{\text{Si-Si}} = 0.17$, $N_{\text{Si-Ge}} = 1.64$ y el número parcial $N_{\text{Ge-Ge}} = 2.31$. Lo que esto significa es que en promedio, cada átomo de la muestra, sin importar su especie, tiene una coordinación casi 4; en general hay más enlaces entre átomos tetra-coordinados que entre átomos sub y sobre coordinados. Para el caso de la supercelda de 256 átomos, figura 5.29 b) se tiene que el número de coordinación es $N = 4.02$; los números de coordinación parciales son: $N_{\text{Si-Si}} = 0.18$, $N_{\text{Si-Ge}} = 1.71$ y $N_{\text{Ge-Ge}} = 2.13$; prácticamente igual que la celda de 108 átomos.

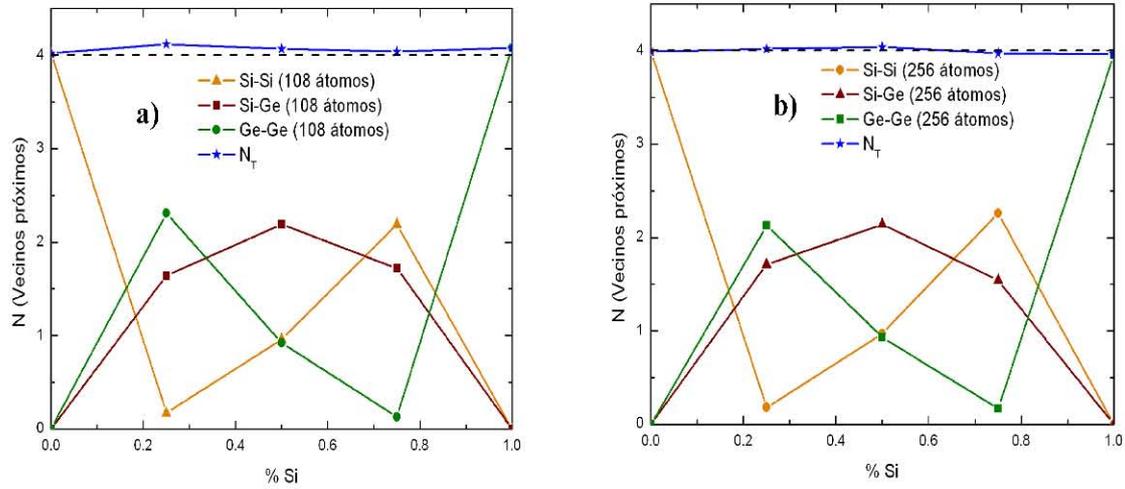


Figura 5.29: Números de coordinación total (azul), y parciales Si-Si (naranja), Si-Ge (vino) y Ge-Ge (oliva) para las aleaciones a-Si_xGe_{1-x}. a) supercelda de 108 y b) supercelda de 256 átomos. Estas se miden en términos de la concentración de silicio en el sistema a-Si_xGe_{1-x}.

Para el sistema a-Si_{0.5}Ge_{0.5} con 108 átomos, figura 5.29 a), se puede ver que el número de coordinación total es $N = 4.07$, donde el número de coordinación para la esfera de coordinación Si-Si es $N_{\text{Si-Si}} = 0.96$, para la esfera Si-Ge es $N_{\text{Si-Ge}} = 2.19$ y para la esfera Ge-Ge es $N_{\text{Ge-Ge}} = 0.92$. El número de coordinación total muestra la presencia de silicios y germanios tetra-coordinados, predominantemente. En la figura 5.29 b), la supercelda de 256 átomos, se tiene un número de coordinación total de $N = 4.04$, donde $N_{\text{Si-Si}} = 0.97$, $N_{\text{Si-Ge}} = 2.14$ y $N_{\text{Ge-Ge}} = 0.93$. Los números de coordinación son prácticamente los mismos, no existe un cambio abrupto entre la supercelda de 108 átomos y la de 256. En ambas superceldas se tiene que la coordinación predominante en Si y Ge es la coordinación 4, sin embargo las RDFp no tienen mínimos en cero debido a la presencia de sobre-coordinaciones; Si y Ge penta-coordinados.

El sistema a-Si_{0.75}Ge_{0.25} en la figura 5.29 a), muestra un número de coordinación total $N = 4.04$ donde los números de coordinación parciales son: $N_{\text{Si-Si}} = 2.19$, $N_{\text{Si-Ge}} = 1.72$ y $N_{\text{Ge-Ge}} = 0.13$. El número de coordinación refleja que alrededor de un átomo de silicio de la muestra, se tiene prácticamente un enlace con 2 silicios; para un germanio se tendrá un enlace con aproximadamente 2 silicios. El enlace entre germanios tiene una contribución muy pequeña, ya que el número de coordinación entre estos es apenas superior a 0.1. Para la supercelda de 256 átomos, figura 5.29 b), se tiene que el número de coordinación es $N = 3.97$, donde los números parciales son $N_{\text{Si-Si}} = 2.26$, $N_{\text{Si-Ge}} = 1.54$ y $N_{\text{Ge-Ge}} = 0.17$, reproduciendo el comportamiento de la supercelda de 108 átomos. En estas superceldas se observa la misma dependencia del enlace en las esferas de coordinación.

Para la estructura a-Si de 108 átomos, figura 5.29 a) se tiene que cerca del 90 % de los silicios presentes son tetra-coordinados, implicando que el enlace de la primera esfera de coordinación sea 2.35 Å y el número de coordinación $N = 3.99$. Para la

supercelda de 256 átomos, se tiene prácticamente el mismo comportamiento, el número de coordinación $N = 4.02$. Esta información es la misma que la del sistema de aleaciones a-Si_{1-x}C_x debido a que se trata de la misma corrida.

5.4.2 Densidades de estados: Electrónicas, vibracionales e ingeniería de la brecha óptica:

En esta sección se muestran las comparaciones entre las DOS y VDOS del sistema de aleaciones a-Si_xGe_{1-x} con $x = 0.25n$ y $n = 1, 2, 3, 4$. Como se dijo en la sección anterior, 5.3, las densidades de estados electrónicos son una función muy sensible a los cambios topológicos de la estructura, por tal motivo se decidió hacer una aproximación tipo Tauc [112] para poder cuantificar la brecha debida a la absorción óptica en las aleaciones y elementos puros generados. Finalmente, se decide hacer un estudio de ingeniería de la brecha que, según [114], se define como “el proceso de control o alteración de la brecha óptica de un material mediante el control de ciertos compuestos semiconductores”.

En la figura 5.30 se muestra la comparación entre las DOS de los elementos puros y de las aleaciones entre Si y Ge, esto es, se muestra la comparación de las DOS para el sistema a-Si_xGe_{1-x} con $x = 0.25n$ y $n = 1, 2, 3, 4$, para las superceldas de 108 y 256 átomos.

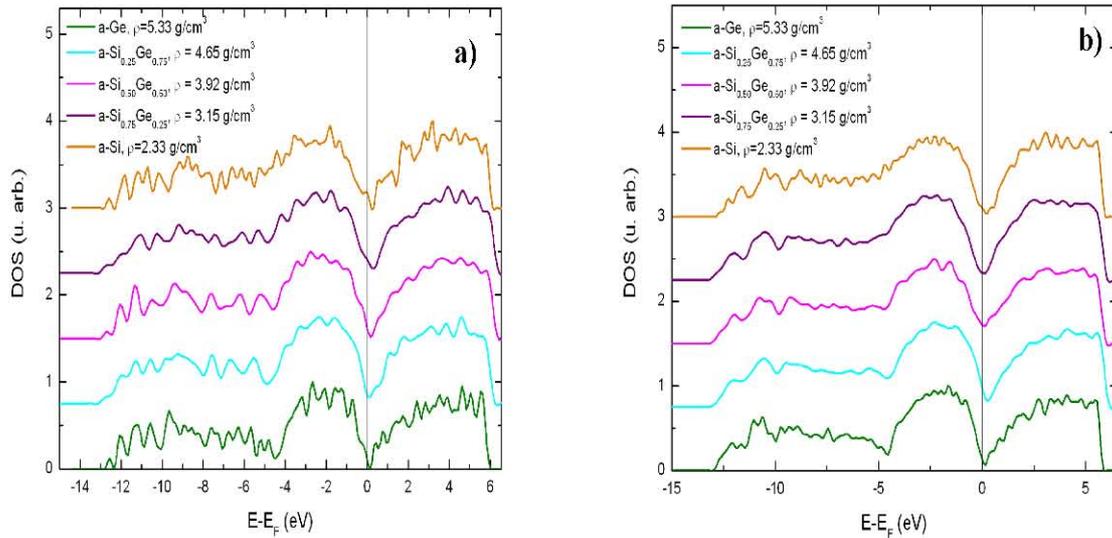


Figura 5.30: Comparación de las DOS para el sistema a-Si_xGe_{1-x} con $x = 0.25n$ y $n = 1, 2, 3, 4$. a) Superceldas de 108 átomos y b) superceldas de 256 átomos.

Cabe mencionar que las energías de Fermi de todas las DOS se ajustan en 0 eV, por motivos de comparación, por lo tanto en todos los sistemas en estas gráficas tienen situada a la izquierda de cero a la banda de valencia y a la derecha la de conducción. En la figura 5.30 a) se muestra en verde la DOS correspondiente a a-Ge en color verde, en esta es claro que alrededor de la energía de Fermi se tiene un mínimo en cero; el valor de

la brecha, según la aproximación de Tauc descrita en 4.3 es 0.99 eV. La banda de valencia de esta DOS está compuesta entre estados *s*, *p* y *d*; de -15 eV hasta -10 eV se tiene que la banda *s* predomina, de -10 eV hasta -5 eV, se tiene un incremento sostenido de estados *p*; de -5 eV hasta 0 eV se tiene que la banda está compuesta, principalmente, por estados *d* y en menor medida estados *p*. El mismo comportamiento podemos ver en la DOS correspondiente a a-Ge, en color verde, en la figura 5.30 b), sólo que alrededor de la energía de Fermi se tiene que no hay cuentas igual a cero, esto se debe a los estados localizados que generan los enlaces sueltos en la muestra; esta gráfica y los valores de los enlaces descritos en secciones anteriores muestra que existen enlaces sueltos en la estructura. El valor de la brecha óptica en esta muestra en esta supercelda, según la aproximación de Tauc, es 1.10 eV.

Para la DOS correspondiente a a-Si_{0.25}Ge_{0.75}, en color cian, la supercelda de 108 átomos, fig. 5.30 a), se tiene que dicha curva empieza a tener cuentas a partir de -13 eV debido a la presencia de germanios con coordinación diferente a 4 y silicios sobrecoordinados, en este caso los enlaces Si-Ge provocan que la banda de valencia se ensanche ligeramente. La dependencia de la banda *s* va de -13 eV hasta -8 eV teniendo un máximo alrededor de -9 eV. La banda *p* crece desde -13 eV hasta 0 eV, sin embargo, el la banda *p* sufre un decaimiento a partir de -5 eV y partiendo de esta energía hasta 0 eV se tiene que los estados *d* predominan. El valor de la brecha óptica obtenida mediante el análisis de Tauc es 1.10 eV. En la figura 5.30 b), en color cian, se tiene prácticamente el mismo comportamiento, la brecha obtenida mediante el método de Tauc es 1.19 eV. Cabe mencionar que estas curvas (en cian en las gráficas) no tienen un mínimo en la energía de Fermi, esto se debe a la existencia de estados localizados debidos a los enlaces sueltos de silicio y germanio, también a la presencia de enlaces flotantes entre silicios y germanios.

Para la DOS de la aleación a-Si_{0.5}Ge_{0.5}, en color magenta, se puede observar de la figura 5.30 a) que la banda de valencia comienza desde -13 eV; esta banda es resultado de la superposición de estados *s-p* en el silicio y germanio, donde los estados *s* y *p* del germanio predominan. A partir de -8 eV se da la banda de conducción correspondiente a estados *s-p* de silicio y germanio; desde el valor -4.55 eV hasta cero se tiene que los estados *d* del silicio predominan; el valor del cálculo de Tauc para la brecha óptica de esta celda es 1.27 eV. Para el caso de la misma aleación con una supercelda de 256 átomos, en color magenta, se tiene el mismo comportamiento en la banda de conducción para los estados *s-p* de silicio y germanio desde -13 eV hasta -8 eV; a partir de -8 eV se tiene una banda *s-p* que corresponde a estados de silicio y germanio; para el final de la banda los estados *d* del silicio predominan. El valor del cálculo de Tauc para la supercelda de 256 átomos de la brecha óptica es 1.08 eV.

La DOS correspondiente a la aleación a-Si_{0.75}Ge_{0.25}, en color violeta, con la supercelda de 108 átomos, figura 5.30 a) muestra que la banda de estados *s-p* de germanio y silicio comienza en -13 eV y termina en -7 eV dando lugar a una contribución en la banda de valencia que depende de estados *s* y *p* de silicio y estados *p* del germanio; la banda alrededor de la energía de Fermi está influenciada por estados *p* y *d* de silicio y germanio. El valor de la brecha óptica obtenida mediante el cálculo de Tauc es de 1.42

eV. Para la DOS, en color violeta, correspondiente a la supercelda de 256 átomos, figura 5.30 b), se tiene que la banda correspondiente a estados *s-p* de silicio carbono se localiza a partir de -13 eV hasta -7 eV donde los estados que componen a esta banda son los *s* y *p* del silicio y germanio. Siguiendo esta banda empieza la contribución de los estados *s* y *p* de silicio, para después terminar con la contribución de los estados *d* del silicio y germanio. La zona alrededor de la energía de Fermi está descrita por estados *d* del silicio y germanio. El valor de la brecha óptica de esta aleación para esta supercelda es de 1.36 eV.

La DOS correspondiente a la estructura de a-Si, en color naranja en ambas superceldas, para una supercelda de 108 átomos se muestra en la figura 5.30 a), aquí se puede ver que la banda de valencia comienza en -13 eV y está compuesta por estados *s* y *p* del silicio, cerca de la energía de Fermi, la forma de la banda está modelada por los estados *p*. El valor de la brecha óptica calculada mediante el método de Tauc es de 1.33 eV. De manera muy similar, se puede observar la DOS correspondiente a la supercelda de 256 átomos en la figura 5.30 b), aquí la banda de conducción empieza en -13 eV y también está compuesta por estados *s* y *p* del silicio; para el final de la banda, prácticamente la influencia de los estados *s* ha desaparecido. El valor de la brecha óptica obtenida mediante el cálculo de Tauc es de 1.34 eV.

Cabe mencionar que estos resultados se obtuvieron mediante un cálculo de energía con la funcional LDA de VWN [74] y la aproximación de Harris [71], que considera átomos poco interactuantes con densidades electrónicas con densidades uniformes. Estas condiciones no pueden ser obtenidas en un sistema semiconductor donde el enlace tetraedral *sp*³ predomina. Sin embargo M. Fuchs [111] afirma que la LDA es una buena aproximación para modelar propiedades estructurales, elásticas y vibracionales; las DOS generadas a partir de una estructura modelada de esta forma “puede ser útil en su interpretación, exceptuando las brechas energéticas” [111]. Por ese motivo se decidió encontrar el valor de la brecha óptica usando el método de Tauc descrito al inicio del capítulo correspondiente a a-Si_{1-x}C_x. Con los resultados de la brecha óptica se propone la *ingeniería de la brecha* a continuación.

En la figura 5.31 se muestra la ingeniería de la brecha, que no es más que los valores de las brechas ópticas como función de la concentración de germanio en el sistema a-Si_xGe_{1-x} con $x = 0.25n$ y $n = 1, 2, 3, 4$. La información obtenida de la figura 5.31 puede ser utilizada para generar semiconductores con características específicas para la movilidad electrónica, como se muestra en [115]. En la figura 5.31 a) se muestra la ingeniería de la brecha de las aleaciones con superceldas de 108 átomos, los valores de las brechas son: para a-Ge = 0.99eV, para a-Si_{0.25}Ge_{0.75} = 1.10 eV, para a-Si_{0.5}Ge_{0.5} = 1.27 eV, para a-Si_{0.75}Ge_{0.25} = 1.42 eV y finalmente para a-Si = 1.33 eV. En el caso de la supercelda de 256 átomos, los valores de las brechas ópticas son: a-Ge = 1.04 eV, para a-Si_{0.25}Ge_{0.75} = 1.19 eV, para a-Si_{0.5}Ge_{0.5} = 1.08 eV, para a-Si_{0.75}Ge_{0.25} = 1.36 eV y finalmente para a-Si = 1.34 eV. La figura 5.31 c) muestra una comparación entre las ingenierías de las brechas en las superceldas de 108 y 256 átomos. De dicha comparación

se puede ver que existen fluctuaciones entre las dos superceldas, siguiendo la misma tendencia.

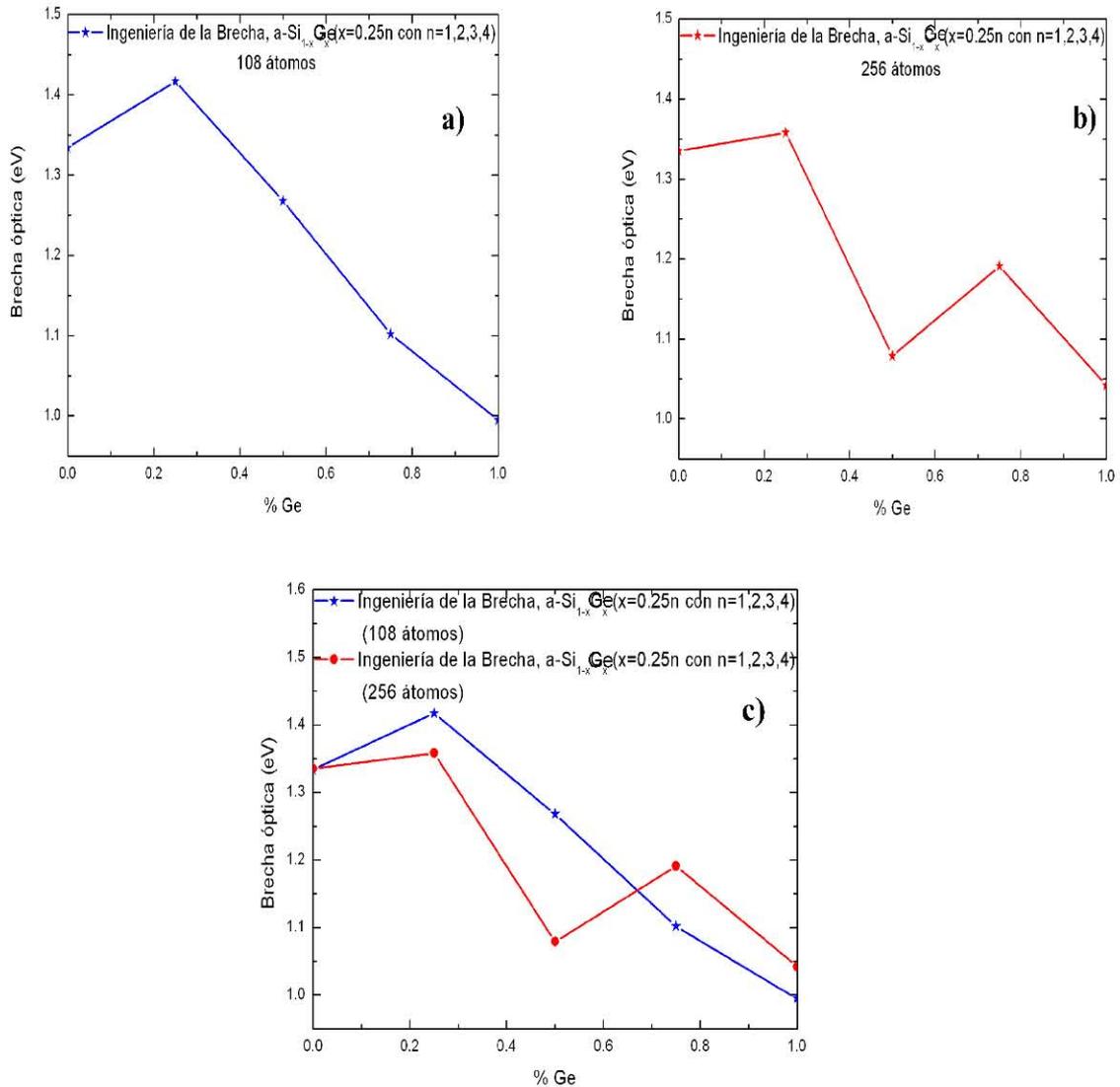


Figura 5.31: Ingeniería de la brecha para el sistema $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ con $x = 0.25n$ y $n = 1, 2, 3, 4$. a) Superceldas de 108 átomos, b) superceldas de 256 átomos y c) comparación de la ingeniería de la brecha para ambas superceldas.

Finalmente en esta sección, en la figura 5.32 se muestran las comparaciones entre las VDOS para las aleaciones $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ con $x = 0.25n$ y $n = 1, 2, 3, 4$ entre las superceldas de 108 átomos y 256 átomos. Se analizaron rangos específicos:

Para la supercelda de 108 átomos, figura 5.32 a), se tiene para la VDOS correspondiente a $a\text{-Ge}$ que el inicio de las cuentas se da a partir de 1 meV, la región

acústica y óptica de esta densidad de estados va de 1 meV hasta 14 meV, está compuesta mayoritariamente por la contribución del enlace tetraedral en Ge; es importante mencionar que la región comprendida entre 15 meV y 40 meV tiene contribuciones de los modos ópticos de los enlaces de los germanios tetraedrales, de hecho en 36.5 meV se tiene el modo correspondiente a enlaces sueltos de [111]. También se puede observar que esta VDOS tiene frecuencias hasta 40 meV, debidas a los enlaces de germanios tri-coordinados que presentan enlaces sueltos. En la supercelda de 256 átomos se tiene el mismo comportamiento; de 1 meV hasta 38 meV se tiene la influencia de germanios tetra-coordenados mutuamente enlazados, aquí la influencia de las sub-coordinaciones es prácticamente nula, al tener sólo 0.78% de germanios sub-coordinados.

Para la VDOS correspondiente a $a\text{-Si}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$ en la supercelda de 108 átomos, figura 5.32 a), muestra el inicio de cuentas a partir de 2.8 meV, la parte de modos acústicos comprendida entre 2.8 y 16.3 meV corresponde casi en su mayoría a los enlaces entre Si y Ge; cabe mencionar que los enlaces entre silicios no contribuye de manera significativa a la VDOS total. Es interesante notar que en el modo 30.75 meV hay un pico prominente debido a anillos hexagonales de germanio, a partir de este modo, la contribución de los enlaces de germanio decrece rápidamente, dejando sólo contribuciones entre Ge-Si y Si-Si. En el modo correspondiente a 46 meV se tiene la contribución de modos de estiramiento en anillos hexagonales donde los fragmentos Si-Ge-Si, Si-Si-Ge y Ge-Ge-Si existen. Para la supercelda de 256 átomos se tiene prácticamente la misma información; solo que presenta cierta suavidad con respecto a la curva obtenida para la supercelda de 108 átomos, como se puede ver en el capítulo correspondiente a esta aleación, en la sección de comparaciones entre las VDOS.

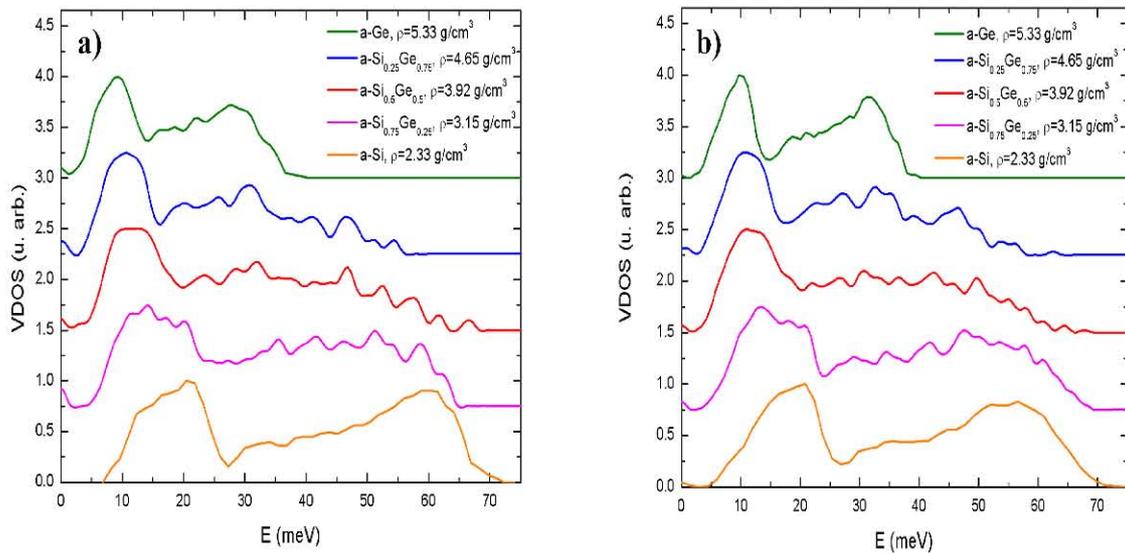


Figura 5.32: Comparación entre las VDOS para el sistema de aleaciones $a\text{-Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ con $x = 0.25n$ y $n = 1, 2, 3, 4$. a) Superceldas de 108 átomos y b) superceldas de 256 átomos.

La VDOS correspondiente a la aleación a-Si_{0.5}Ge_{0.5} para la supercelda de 108 átomos, figura 5.32 a), se observa que el inicio de los modos acústicos está en 3.75 meV, y se tiene que la forma de la VDOS está modelada por los enlaces Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge; aquí cerca del 10 % de la altura de la VDOS corresponden a enlaces entre Si-Si. La contribución de la parcial Ge-Ge se extingue después de los 40 meV, dando lugar a los modos de vibración para los enlaces Si-Si y Si-Ge, esta banda se extiende desde 42 meV hasta 66.8 meV. Es importante notar que el modo centrado en 66.8 meV corresponde a modos de estiramiento de enlaces Si5-Si4, principalmente. En la supercelda de 256 átomos se tiene prácticamente la misma información; el final de la región acústica también está modelada por los enlaces de los silicios con coordinación 5.

La VDOS correspondiente a a-Si_{0.75}Ge_{0.25}, para la supercelda de 108 átomos muestra inicio de cuentas a partir de 4 meV, los enlaces que modelan a esta VDOS son el Si-Si y Si-Ge. Cabe mencionar que la parte acústica de esta VDOS, de 4 a 24 meV, corresponde a modos transversales de germanios y silicios tetra-coordinados y tri-coordinados. La región superior a 24 meV corresponde a vibraciones entre silicios con sub-coordinación y silicios sobre-coordinados enlazados con germanios tetra-coordinados. Un detalle que hay que notar es que existen modos de vibración para Ge-Ge en un rango superior a 40 meV, esto se debe a modos de torsión Ge-Ge originados por modos de estiramiento entre silicios sub-coordinados y germanios sobre-coordinados unidos al fragmento Ge-Ge. La figura 5.32 b) muestra información muy similar para la supercelda de 256 átomos; solo que en esta supercelda existe una ínfima contribución de enlace Ge-Ge para germanios tri-coordinados, esta contribución es en el rango de 4 meV a 40 meV.

Finalmente, en las figuras 4.24 a) y b), se muestran las VDOS correspondientes a la estructura a-Si para superceldas de 108 y 256 átomos, respectivamente. En ambas superceldas, el inicio de la VDOS está en 6.5 meV y esta tiene modos hasta 75 meV. En ambos casos, el enlace predominante dentro de estas distribuciones de estados es el de silicios tetra-coordinados, mutuamente enlazados.

5.5 Conclusiones del bloque que corresponde al grupo de aleaciones a-Si_xGe_{1-x}

a-Si_{0.25}Ge_{0.75}:

- Las estructuras generadas para la aleación a-Si_{0.25}Ge_{0.75} muestran que para el primer pico de la Función de Distribución Radial total (RDF), las tres esferas de coordinación, Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge están superpuestas. Para la celda de 108 átomos, el máximo de la RDF parcial Si-Si se encuentra en 2.44 Å y tiene un número de coordinación igual a 0.17, la RDF parcial Si-Ge está centrada en 2.44 Å y cuenta con un número de coordinación igual a 1.64. La primera esfera de coordinación de la RDF parcial Ge-Ge se encuentra centrada en 2.48 Å debida a la sobre-coordinación del germanio; el número de coordinación parcial para esta RDF es 2.31. El número de coordinación total de este sistema, para la supercelda de 108 átomos es 4.12. La información de la RDF total de la supercelda de 256 átomos es similar, la primera esfera de coordinación de la RDF parcial Si-Si se encuentra en 2.40 Å y tiene un número de coordinación parcial de 0.18; el máximo de la RDF parcial Si-Ge se localiza en 2.44 Å y tiene un número de coordinación parcial igual a 1.71. Finalmente la posición de la primera esfera de coordinación Ge-Ge se localiza en 2.44 Å y tiene un número de coordinación parcial igual a 2.13. El número de coordinación total de la aleación a-Si_{0.25}Ge_{0.75} es 4.02. Las medidas de orden químico en ambas superceldas son 0.62 y 0.63 indicando en ambos casos que existe desorden químico
- Para la distribución de ángulos planos para la supercelda de 108 átomos se tiene que los fragmentos que tienen una mayor contribución son los fragmentos Ge-Ge-Si y Ge-Ge-Ge que alcanzan el máximo alrededor de 103.5°; para este ángulo, el fragmento Ge-Ge-Si se encuentra dentro de anillos hexagonales, mientras que el fragmento Ge-Ge-Ge se encuentra dentro de anillos pentagonales. Se obtiene prácticamente la misma información en la distribución de ángulos planos para la supercelda de 256 átomos. Para ambas superceldas, existen cuentas en ángulos que superan los 140°, estas corresponden a anillos de más de 7 miembros y la contribución de todos los fragmentos es uniforme.
- En la figura 5.5 se muestra la coordinación de los silicios y los germanios en la aleación para ambas superceldas. En la celda de 108 átomos no existen silicios sub-coordinados, aproximadamente el 86 % de los silicios presentes son tetra-coordinados y 14 % de los Si son penta-coordinados. En el germanio, alrededor del 6 % son sub-coordinados, ~ 78 % son tetra-coordinados y aproximadamente el 16 % corresponde a germanios sobre-coordinados. Para la supercelda de 256 átomos, el silicio presenta ~ 3 % de sub-coordinación, ~95 % de los silicios tienen coordinación 4 y ~ 2.5 % es sobre-coordinado. Para el germanio se tiene: ~ 4 % es sub-coordinado, alrededor del 4 % es sobre-coordinado y cerca del 92 % tiene coordinación 4.

- La densidad de estados vibracionales (VDOS) para ambas superceldas empata de una manera similar, de hecho en la región acústica (desde 0 hasta ~ 17 meV) dichas curvas empatan. La discrepancia entre estas curvas para valores mayores a 18 meV proviene de la diferencia de las coordinaciones de los átomos dentro del material; los modos ópticos superiores a 50 meV corresponden a enlaces Si-Si presentes en ambas superceldas. Las discrepancias en la comparación de ambas superceldas en 30 y 45 meV corresponden a las coordinaciones del Ge en ambas superceldas.
- Para la densidad de Estados Electrónicos (DOS) en ambas superceldas, se observa que la banda de valencia va de -13.25 eV hasta 0 eV. Para ambas superceldas, el rango comprendido desde -13.25 eV hasta -9.25 eV corresponde a una superposición de las bandas *s*, *p* y *d* donde los estados *s* son mayoría; a partir de -9.25 eV hasta -4.9 eV se tiene una superposición entre las tres bandas teniendo con mayor contribución a los estados *p*. A partir del valor -4.55 eV se tiene un incremento importante de los estados *d* a la contribución de la banda de valencia desde -4.55 eV hasta 0 eV. Las energías de Fermi de ambas superceldas son -5.56 eV y -5.75 eV para la celda de 108 y 256 átomos, respectivamente. El resultado de las brechas ópticas generadas mediante el programa que simula la absorción óptica [110] es 1.10 eV para la celda de 108 átomos y 1.91 eV para la celda de 256 átomos.

a-Si_{0.5}Ge_{0.5}:

- Se comparan las RDF generadas para las muestras de 108 y 256 átomos para la aleación a-Si_{0.5}Ge_{0.5}. Para la supercelda de 108 átomos se tiene que las tres esferas de coordinación parciales, Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge, contribuyen a la superposición de la RDF total; la posición de la primera esfera de coordinación para la RDF total es 2.44 Å con un número de coordinación total de 4.07 para la supercelda de 108 átomos mientras que para la supercelda de 256 átomos este pico se localiza en 2.44 Å y tiene un número de coordinación total de 4.02. Para la supercelda de 108 átomos, la posición del primer pico de la RDF Si-Si está en 2.40 Å y tiene un número de coordinación parcial igual a 0.96; el primer pico de la RDF parcial Si-Ge se encuentra en 2.44 Å y tiene un número de coordinación parcial igual a 2.19 y la primera esfera de coordinación para la RDF Ge-Ge se encuentra en 2.48 Å y tiene un número de coordinación parcial de 0.92. Para la supercelda de 256 átomos, la primera esfera de coordinación del Si-Si está en 2.40 Å con un número de coordinación de 0.97; para el Si-Ge el máximo está en 2.44 Å y tiene un número de coordinación de 2.14 y el máximo para la parcial Ge-Ge se encuentra en 2.48 Å y tiene un número de coordinación parcial igual a 0.93.
- La comparación entre las densidades de ángulos planos muestra que en ambas superceldas se tienen ángulos de 80° que corresponden a anillos de 4 miembros.

Existen también anillos pentagonales y hexagonales en donde todos los fragmentos contribuyen de manera uniforme. Al comparar las densidades totales entre ambas superceldas, el máximo coincide en 113° y corresponde, principalmente, a anillos hexagonales distorsionados que contienen a todos los fragmentos de manera uniforme.

- La coordinación del Si en ambas superceldas es aproximadamente el 93 % tetra-coordinado y ~ 7 % es penta-coordinado. La coordinación del Ge para la supercelda de 108 átomos corresponde a ~ 2 % de germanio tri-coordinado, ~ 96 % es tetra-coordinado y ~ 2 % es penta-coordinado. En la supercelda de 256 átomos, el total de germanios se divide como: ~ 9 % es sub-coordinado, ~ 81 % es tetra-coordinado y ~ 9 % es penta-coordinado. La existencia de sub-coordinación en el Si y el Ge en ambas superceldas indica la presencia de enlaces sueltos, ya que la hibridación en ambos casos es sp^3 , ya que no existen distancias de enlace menores a 2.35 Å en Si y Ge.
- La VDOS total para ambas superceldas es muy parecida, en la región que comprende el intervalo de 0 a 20 meV ambas VDOS son altamente semejantes. A partir de 21 meV, empieza a haber una discrepancia en la comparación de ambas VDOS debida a la diferencia de las coordinaciones de los germanios que provocan conteos diferentes para frecuencias características; hay que recordar que la región óptica de la VDOS es muy sensible a las variaciones del ambiente atómico local; i.e. a la diferencia de coordinaciones, además, al haber un mayor número de átomos existe un mayor número de estados vibracionales, provocando que la VDOS de la supercelda de 256 átomos sea más suave.
- La densidad de Estados Electrónicos (DOS) en ambas superceldas muestra que para el rango de energías comprendido entre -13.5 y -8.05 eV hay una contribución mayor a esta banda por parte de los estados s . Desde -8.05 eV hasta -4.55 eV se trata de una superposición de estados s y p donde la banda p predomina. En -4.55 eV se muestra un aumento considerable en las bandas p y d hasta -2.75 eV donde comienza una disminución hasta llegar casi a cero; las energías de Fermi para ambas superceldas son -5.71 eV y -5.57 eV para 108 y 256 átomos, respectivamente. Las brechas ópticas, medidas mediante una aproximación tipo Tauc sobre la absorción óptica simulada mediante un programa escrito en Python [110], son 1.27 eV y 1.08 eV para 108 átomos y 256 átomos, respectivamente.

a-Si_{0.75}Ge_{0.25}:

- La comparación entre RDF totales para las superceldas de 108 y 256 átomos muestran comportamientos muy similares. Para la supercelda de 108 átomos se

tiene que las tres esferas de coordinación parciales se localizan en 2.40 Å para Si-Si, 2.44 Å para Si-Ge y Ge-Ge; los números de coordinación para estas esferas de coordinación son 2.19, 1.72 y 0.13 para Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge, respectivamente. La posición del primer pico de la RDF total es 2.44 Å y posee un número de coordinación igual a 4.06. Para la supercelda de 256 átomos las primeras esferas de coordinación parcial se localizan en 2.40 Å, 2.44 Å y 2.44 Å para Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge, respectivamente. Los números parciales de coordinación son 2.26, 1.54 y 0.17 para Si-Si, Si-Ge y Ge-Ge, respectivamente. La posición del primer pico de la RDF total está en 2.40 Å y tiene un número de coordinación total de 4.04. Ambas RDF resultan ser muy similares; las fluctuaciones de la RDF para la celda de 108 átomos en la comparación con la de 256 átomos se deben, principalmente, a la cantidad menor de estos.

- La comparación entre las densidades de ángulos planos muestra que en ambas superceldas se tienen ángulos de 80° que corresponden a anillos de 4 miembros. Existen también anillos pentagonales y hexagonales en donde todos los fragmentos contribuyen de manera uniforme. Al comparar las densidades de ángulos totales entre ambas superceldas, se observa que el máximo coincide 113° y corresponde, principalmente a anillos hexagonales distorsionados ya que se tienen las contribuciones de todos los fragmentos.
- El porcentaje de silicios con coordinación 3 es 1.23 %, para los tetra-coordinados es el 91.36 %, mientras que el porcentaje de silicios penta-coordinados es 7.41 %. Esto reafirma el hecho de que el pico que representa a la distancia Si-Si se encuentre centrado en 2.44 Å. Para la misma supercelda de 108 átomos, la información del germanio es la siguiente: para el Ge, el 3.70 % corresponde a Ge tri-coordinados, el 88.89 % corresponde a germanios tetra-coordinados, el 7.41 % corresponde a Ge penta-coordinados. La posición del pico correspondiente a Ge-Ge para la supercelda de 108 átomos es 2.48 Å. Las coordinaciones superiores a 4 en el germanio, provocan que no se cuente con un mínimo que tenga un valor igual a cero. Para la supercelda de 256 átomos se observa lo siguiente: el 92.97 % es tetra coordinado y el 7.03 % de los silicios presentes es penta-coordinado. Para el caso del germanio en esta muestra se tiene: el 0.78 % de Ge en la muestra es bi-coordinado, el 8.59 % de átomos de Ge de la muestra es tri-coordinado, el 81.25 % es tetra coordinado y el 9.38 % es penta-coordinado.
- La VDOS total para ambas superceldas es muy parecida, en la región que comprende el intervalo de 0 a 20 meV ambas VDOS son altamente semejantes. A partir de 21 meV, empieza a haber una discrepancia en la comparación de ambas VDOS debida a la diferencia de las coordinaciones de los germanios que provocan conteos diferentes para frecuencias características; hay que recordar que la región óptica de la VDOS es muy sensible a las variaciones del ambiente atómico local; i.e. a la diferencia de coordinaciones, además, al haber un mayor número de átomos existe un mayor número de estados vibracionales, provocando

que la VDOS de la supercelda de 256 átomos sea más suave. Finalmente, en la región de energías superiores a 65 meV, la discrepancia entre las VDOS es notoria y es debida a la VDOS parcial Si-Si; la diferencia en ambas es la existencia de sub-coordinación para la supercelda de 108 átomos además del mayor número de silicios penta-coordinados en la muestra de 256 átomos.

- En la Densidad de Estados Electrónicos (DOS) en ambas superceldas se muestra la banda *s* comprendida entre -13.5 eV y -8.05 eV; desde -8.05 eV hasta -4.55 eV se tiene una contribución de estados *s* y *p*, principalmente. A partir de -4.55 eV hasta -2 meV, se tiene un incremento considerable de la contribución de los estados *d* y a partir de -2 eV hasta 0 eV se tiene un decremento en los estados de las bandas *s*, *p* y *d*. Recordemos que la energía de Fermi es trasladada hasta cero por motivos de comparación. Las energías de Fermi para ambas superceldas son -5.77 eV y -5.61 eV para las superceldas de 108 y 256 átomos, respectivamente. Las brechas ópticas, medidas mediante una aproximación tipo Tauc sobre la absorción óptica simulada mediante un programa escrito en Python [110], son 1.42 eV y 1.36 eV para 108 átomos y 256 átomos, respectivamente.

Capítulo 6

Sumario y Conclusiones

En esta tesis se presenta la simulación computacional de la topología atómica, densidades de ángulos planos, densidades de estados vibracionales (VDOS) y densidades de estados electrónicos (DOS) para las estructuras amorfas puras a-C, a-Si y a-Ge; así como las aleaciones a-Si_{1-x}C_x y a-Si_xGe_{1-x}, donde $x = 0.25, 0.5$ y 0.75 . Todo esto se hizo para superceldas de 108 y 256 átomos. Por parte de las estructuras amorfas puras se realizó la simulación de carbono puro en densidades de 2.44 y 3.55 g/cm³, silicio puro con densidad de 2.33 g/cm³, germanio puro con densidad de 5.33 g/cm³. Se simula al grupo de aleaciones a-Si_{1-x}C_x con densidades descritas por la fórmula 4.1 para las concentraciones de silicio iguales a 0.25, 0.5 y 0.75. Se simula también al grupo de aleaciones a-Si_xGe_{1-x}, donde las densidades corresponden a la fórmula 5.1 y se utilizan concentraciones de silicio iguales a 0.25, 0.5 y 0.75. Este estudio de simulación computacional en ambos grupos de aleaciones se realiza para superceldas de 108 y 256 átomos. De estas simulaciones se obtienen las siguientes conclusiones:

Elementos Puros:

- El proceso *undermelt-quench*, en [56] y aplicado por medio del código computacional DMol³ [73] para generar las estructuras amorfas del carbono, silicio, germanio, las aleaciones carbono-silicio y las aleaciones silicio-germanio ha producido resultados estructurales adecuados que han sido comparados con su contraparte experimental, al menos para los elementos puros, ver [29-31, 42-45, 77] y sección 3.2. Este proceso consta de un panel de calentamiento que llega justo por debajo de la temperatura de fusión para luego enfriarlas y aplicar un proceso de 6 ciclos de recocido simulado. Este proceso, aunado a los parámetros simulacionales (ver tablas: 3.1 y 3.4 para carbono; 3.5 y 3.6 para silicio; 3.7 y 3.8 para germanio) resulta en la generación de estructuras amorfas cuyas RDF son comparadas exitosamente con RDF experimentales, ver figura 3.9 para la comparación de a-C de 2.24 g/cm³ con RDF de [77] y comparación de a-C de 3.55 g/cm³ con [31]. Para observar la comparación del silicio, ver la figura 3.15.
- A partir de las estructuras amorfas generadas, se calcularon densidades de ángulos planos, VDOS, DOS y brechas ópticas. Para el caso de carbono, se comparan posiciones en las VDOS parciales con picos IR de la referencia [96] para ambas densidades y superceldas, ver figuras 3.5, 3.6 y 3.8. De estas comparaciones se concluye que las VDOS parciales generadas, representan adecuadamente las posiciones IR de distintos tipos de enlace presentes en carbono. Para el caso del silicio amorfo, se compara la VDOS calculada con la experimental de [42] para ambas superceldas, ver figuras 3.12 y 3.14. De estas se concluye que la estructura generada de a-Si reproduce de manera adecuada el espectro vibracional del a-Si real.

Aleaciones a-Si_{1-x}C_x:

- El éxito de este proceso en las estructuras amorfas puras, llevó a la aplicación de este procedimiento a los grupos de aleaciones previamente descritos aplicando los parámetros simulacionales de los elementos puros en las aleaciones (ver tablas: 4.1, 4.2 y 4.3 para el bloque a-Si_{1-x}C_x) para obtener estructuras amorfas confiables. Para el caso de la aleación a-Si_{0.5}C_{0.5}, se compara con el resultado de la RDF experimental de [43]. Cabe mencionar que la forma como fue producida la muestra experimental, ver discusión página 114 y 115, en este trabajo se considera que dicha muestra posee influencia de la estructura cristalina del SiC. El estudio de las RDF para el sistema de aleaciones, revela la existencia de carbonos sp^2 y sp^3 , que al enlazarse, producen un pico C-C centrado alrededor de 1.34 Å. Siguiendo el análisis de el capítulo 4 se concluye que el carbono presente en una matriz de silicio tiende a formar casi de manera equitativa carbonos sp^2 y sp^3 , provocando que el pico C-C difiera de la posición en el diamante; ver figuras 4.5, 4.16 y 4.25 con sus discusiones correspondientes.
- El cálculo de la VDOS para el sistema a-Si_{1-x}C_x apoya los resultados vistos en la RDF; la región óptica de dicha curva es muy sensible al ambiente atómico local y es una forma de cuantificar la coordinación de los átomos en el material. Analizando las VDOS parciales, se observa que la influencia de la sobrecoordinación del silicio y la coordinación sp^2 del carbono, afecta modos de vibración hacia el extremo óptico, ver la sección 4.4. Esta es una herramienta muy útil para validar las estructuras amorfas generadas de manera simulacional.
- Para el cálculo de las DOS, es sabido (ver [108], por ejemplo) que el formalismo de la DFT-LDA, ver sección 2.1.2, sub estima el valor de la brecha óptica, esto es, la diferencia entre los valores HOMO y LUMO no representa el valor real de la brecha. Por este motivo se decide hacer un estudio de absorción óptica simulado para aplicar la aproximación de Tauc [109], ver sección 4.1.2, y así determinar los valores de las brechas ópticas y así poder hacer una predicción de la ingeniería de la brecha, ver sección 4.5, en esta comparación se observa que el valor de las brechas ópticas disminuye como la concentración de silicio aumenta. Desafortunadamente, las ingenierías de las brechas reportadas contienen hidrógeno, sin embargo, el método propuesto en este trabajo resulta una herramienta útil para hacer descripciones de la brecha óptica de un material semiconductor amorfo.

Aleaciones a-Si_xGe_{1-x}:

- Las estructuras amorfas del sistema a-Si_xGe_{1-x} se generan mediante los parámetros descritos a lo largo del capítulo 5, ver tablas 5.1, 5.2 y 5.3 para el bloque a-Si_xGe_{1-x}, y generan estructuras de las cuales podemos hacer un análisis estructural, vibracional y electrónico de carácter predictivo. Las RDFs y VDOS generadas

permiten entender el ambiente atómico y la naturaleza de los enlaces presentes en la estructura, ver figuras 5.1, 5.2, 5.5, 5.10, 5.11, 5.14, 5.19, 5.20 y 5.23. La importancia de estos resultados recae en la generación de estructuras para poder realizar estudios del comportamiento atómico dentro de las aleaciones.

- Por parte de la DOS, se realiza el cálculo de la brecha óptica para poder tener el estudio de la ingeniería de la brecha, ver sección 5.4.2, se observa que la brecha óptica para la concentración 0.25 % de Ge tiene un máximo para observarse que dichas brechas disminuyen para las siguientes concentraciones. Esto puede deberse a la localización de estados de la banda sp .
- Los procesos de caracterización de este trabajo pretenden ser estandarizados para aleaciones semiconductoras pertenecientes a la familia IV.

Apéndice A

Energía de intercambio y correlación en el formalismo de DFT:

Retomando la notación definida en el capítulo 2, se tiene que la funcional de la energía de un sistema interactuante y sujeto a un potencial externo $V_e(\mathbf{r})$, donde se suma y resta de la energía cinética del sistema no interactuante y el término de Hartree del sistema interactuante:

$$\begin{aligned} E_{V_0}[n(\mathbf{r})] &= T_s[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} V_e(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r} n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r})n(\mathbf{r}) \\ &\quad + \left\{ F[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})] - \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r} n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r})n(\mathbf{r}) \right\} \\ &= T_s[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} V_e(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r} n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

donde, el término $w(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ se define como: $w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \frac{e^2}{2|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}$ y el término correspondiente a la energía de correlación e intercambio se define como:

$$F[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})] - \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r} n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r})n(\mathbf{r}) = E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (\text{A.2})$$

donde, literalmente, la funcional de intercambio y correlación se interpreta como la parte de la funcional universal $F[n(\mathbf{r})]$ resultante de restar la contribución de la energía cinética no interactuante y el término de Hartree del sistema interactuante. De hecho esta manipulación se realiza con la idea de dejar a la funcional de la energía total en términos de dos funcionales; una que depende del potencial externo, la energía cinética no interactuante y del término de Coulomb, mientras que la otra posee a la energía cinética interactuante y a la energía de correlación. Esto se puede ver en la última línea de A.1.

En el texto del capítulo dos, se comenta que la variación con respecto a la densidad de la funcional A.1 tiene que ser un mínimo, esto es, la derivada funcional de la energía A.1 tiene que ser cero cuando la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ es igual a la densidad electrónica del estado base del sistema. Esto se establece en la ecuación (2.15), la forma explícita de esta se deriva como sigue:

Considérese $E_{V_0}[n(\mathbf{r})]$ definida en A.1, si $0 = \delta E_{V_0}[n(\mathbf{r})]$, entonces:

$$\delta T_s[n(\mathbf{r})] + \delta \int d\mathbf{r} V_e(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \delta \iint d\mathbf{r}' d\mathbf{r} n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \delta E_{xc}[n(\mathbf{r})],$$

la variación de la energía cinética, δT_s , se resuelve de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \delta T_s[n(\mathbf{r})] &= \delta \left\{ \sum_i \int \psi_{i,0}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_{i,0}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \\ &= \sum_i \int \left\{ \frac{\partial}{\partial \varepsilon'} \left[(\psi_{i,0}^*(\mathbf{r}) + \varepsilon' \delta \psi_i^*(\mathbf{r})) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) (\psi_{i,0}(\mathbf{r}) + \varepsilon \delta \psi_i(\mathbf{r})) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \left[(\psi_{i,0}^*(\mathbf{r}) + \varepsilon' \delta \psi_i^*(\mathbf{r})) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) (\psi_{i,0}(\mathbf{r}) + \varepsilon \delta \psi_i(\mathbf{r})) \right] d\mathbf{r} \right\}_{\varepsilon=\varepsilon'=0}, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

donde la variación con respecto a la densidad se traduce en la variación con respecto a las funciones de onda, compleja conjugada y no compleja conjugada, siguiendo la definición de la densidad electrónica dada en la ecuación 2.12. La forma de la A.3 se obtiene de la definición de la derivada funcional [Apéndice A de 76] de la funcional G ,

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\frac{G[f(r) + \varepsilon \delta f(r)] - G[f(r)]}{\varepsilon} \right] = \left(\frac{d}{d\varepsilon} G[f(r) + \varepsilon \delta f(r)] \right)_{\varepsilon=0}. \quad (\text{A.4})$$

La variación de la ecuación A.3 resulta ser:

$$\sum_i \int \left(\delta \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_{i,0}(\mathbf{r}) + \psi_{i,0}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \delta \psi_i(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r}, \quad (\text{A.5})$$

donde, tomando en cuenta que la energía cinética es parte de las ecuaciones de Schrödinger de partícula independiente (ec. 2.12), $\psi_{i,0}(\mathbf{r})$, y considerando el carácter hermitiano del operador de energía cinética, la ecuación A.5 se reduce a:

$$\sum_i \int \left[(\varepsilon_i - V_{e,0}(\mathbf{r})) (\delta \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_{i,0}(\mathbf{r}) + \psi_{i,0}^*(\mathbf{r}) \delta \psi_i(\mathbf{r})) \right] d\mathbf{r}, \quad (\text{A.6})$$

aquí, el segundo término entre paréntesis se puede representar como la variación de la densidad electrónica definida en la ec. 2.12, esto despreciando los términos de segundo orden en $\delta \psi_i(\mathbf{r})$ y en $\delta \psi_i^*(\mathbf{r})$, esto es:

$$\delta n(\mathbf{r}) = \delta |\psi_{i,0}(\mathbf{r})|^2 \equiv |\psi_{i,0}(\mathbf{r}) + \delta \psi_i(\mathbf{r})|^2 - |\psi_{i,0}(\mathbf{r})|^2 \cong \psi_{i,0}^*(\mathbf{r}) \delta \psi_i(\mathbf{r}) + \delta \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_{i,0}(\mathbf{r}),$$

por lo tanto, la ecuación A.6 se reduce a la siguiente expresión:

$$\sum_i \int (\varepsilon_i - V_{e,0}(\mathbf{r})) \delta |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \sum_i \varepsilon_i \int \delta |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} - \int V_{e,0}(\mathbf{r}) \sum_i \delta |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}, \quad (\text{A.7})$$

donde, considerando que las funciones $|\psi_{i,0}(\mathbf{r}) + \delta\psi_i(\mathbf{r})|^2$ y $|\psi_{i,0}(\mathbf{r})|^2$ son normalizadas a 1, se tiene que el primer término en A.7 es cero, además se tiene que $\sum_i \delta|\psi_i(\mathbf{r})|^2 = \delta n(\mathbf{r})$, entonces la variación de la energía cinética no interactuante con respecto a la densidad electrónica es:

$$\delta T_s[n(\mathbf{r})] = -\int V_{e,0}(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.8})$$

Aplicando la definición A.4, la variación del término del potencial externo del sistema interactuante se escribe como:

$$\delta \int V_e(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int d\mathbf{r} V_e(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}). \quad (\text{A.9})$$

La variación del término de Hartree (Coulomb), tomando en cuenta la definición de la ec A.4, se tiene que es:

$$\begin{aligned} & \delta \int \int d\mathbf{r}' d\mathbf{r} n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) = \\ & \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left\{ \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon'} (n(\mathbf{r}') + \varepsilon' \delta n(\mathbf{r}')) w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) (n(\mathbf{r}') + \varepsilon \delta n(\mathbf{r})) \right] + \right. \\ & \left. \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left[\frac{\partial}{\partial \varepsilon} (n(\mathbf{r}') + \varepsilon' \delta n(\mathbf{r}')) w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) (n(\mathbf{r}') + \varepsilon \delta n(\mathbf{r})) \right] \right\}_{\varepsilon=\varepsilon'=0} = \\ & \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left\{ [\delta n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) n(\mathbf{r})] + [n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r})] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

donde, debido a la forma de la función $w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \frac{e^2}{2|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}$, al intercambiar las variables \mathbf{r} y \mathbf{r}' en el último término de A.10, donde $w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = w(\mathbf{r}', \mathbf{r})$, se obtiene el resultado de la variación del término de Hartree:

$$\begin{aligned} & \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left\{ [\delta n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) n(\mathbf{r})] + [n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r})] \right\} = \\ & \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left\{ [\delta n(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) n(\mathbf{r})] + [n(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta n(\mathbf{r}')] \right\} = \\ & \int d\mathbf{r}' \delta n(\mathbf{r}') \int d\mathbf{r} \{ 2w(\mathbf{r}', \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \} = \int d\mathbf{r}' \delta n(\mathbf{r}') \int \frac{2e^2 n(\mathbf{r})}{2|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} = \\ & \int d\mathbf{r}' \delta n(\mathbf{r}') e^2 \int \frac{n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Para el término de intercambio y correlación, debido a que no es un término que cuente con una expresión analítica, por ello dicho término se escribe como:

$$\delta E_{xc} [n(\mathbf{r})] = \left. \frac{\delta E_{xc} [n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0(\mathbf{r})}.$$

Una vez obtenidas las variaciones de cada término de la funcional de la energía, y considerando que la variación de esta última debe de ser igual a cero, se tiene que:

$$0 = \int d\mathbf{r} \delta n(\mathbf{r}) \left[-V_{e,0}(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + \left(\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} E_{xc} [n(\mathbf{r})] \right)_{n(\mathbf{r})=n_0(\mathbf{r})} \right], \quad (\text{A.12})$$

Por último, debido a que el integrando con respecto a la variable \mathbf{r} es igual a cero, se tiene que el potencial de Kohn-Sham se escribe como:

$$V_{e,0}(\mathbf{r}) = V_e(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} + \left(\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} E_{xc} [n(\mathbf{r})] \right)_{n(\mathbf{r})=n_0(\mathbf{r})}, \quad (\text{A.13})$$

aquí se representa el potencial efectivo que resulta en las ecuaciones desacopladas de Kohn y Sham, dicho potencial representa la interacción efectiva del electrón asociado a la función de estado ψ_i con el resto de los electrones del sistema; con dicho potencial se pueden resolver las ecuaciones mono-electrónicas que generan a la densidad electrónica que a su vez, minimiza a la energía del sistema.

Apéndice B

Programa para el cálculo de la densidad de estados parcial:

El código fuente desarrollado en Python por el Dr. Ulises Santiago Cortes y colaboración mía. Este programa sigue la idea de la fórmula descrita en [63].

```
#!/usr/bin/env python
# -*- coding: utf-8 -*-

from __future__ import division
from angulos import *
from numpy import *
from math import floor
import re
import getopt
import sys
import time

__author__ = 'Ulises Santiago and Martin Mejia'

def main():
    """Función principal.
    """
    ## argumento, ver documentación del módulo 'getopt'
    try:
        opciones, argumentos = getopt.getopt(sys.argv[1:], \
            "h:r:e:c:", ["help", "archivo_salida=", \
                "distancia_de_enlace=", "archivo_distancias_enlace=", \
                "ocupar-nombre-base="])
    except getopt.error, msg:
        print msg
        print "Para ayuda use --help"
        sys.exit(2)

    ## si se elige la opción de ayuda
    for (opcion, valor) in opciones:
        if opcion in ("-h", "--help"):
            uso(sys.argv[0])
            sys.exit(0)

    ## valores por defecto
    ## condiciones_periodicas = 1      # True
    nombre_archivo_salida = nombre_base() # nombre base del archivo del entrada
    distancia_de_enlace = 2.45
    distancias_de_enlace = {}
    distancias = []

    # procesamiento de opciones
    for (opcion, valor) in opciones:
        if opcion in ("-o", "--archivo_salida"):
```

Apéndice B: Programa para el cálculo de la densidad de estados parcial

```
nombre_archivo_salida = valor
# elif opcion in ("-p", "--condiciones_periodicas"):
#     condiciones_periodicas = int(valor)
elif opcion in ("-r", "--distancia_de_enlace"):
    distancia_de_enlace = float(valor)

elif opcion in ("-e", "--archivo_distancias_enlace"):

    enlaces = open(valor, 'r')

    ## crea las entradas para los enlaces. Existen dos entradas para
    ## cada pareja que forman un enlace, por ejemplo, si en el archivo
    ## se registra Si - Mg 2.57, puede accederse a esta informaciÃ³n
    ## mediante [Si][Mg] o bien [Mg][Si].
    for linea in enlaces:
        entrada = linea.split()
        distancias_de_enlace[entrada[0]] = {}
        distancias_de_enlace[entrada[1]] = {}

    enlaces.close()
    enlaces = open(valor, 'r')

    ## obtiene la informaciÃ³n del enlaces
    for linea in enlaces:
        entrada = linea.split()
        distancia = float(entrada[2])
        distancias_de_enlace[entrada[0]][entrada[1]] = distancia
        distancias_de_enlace[entrada[1]][entrada[0]] = distancia

        distancias += [distancia]

    enlaces.close()

else:
    assert False, "Opcion inmanejable: " + opcion

# procesamiento de argumentos
nombre_archivo = argumentos[0]
posicion_atomos, a, b, c, alfa, beta, gama = \
    administra_coordenadas(nombre_archivo)

tipos_atomos = tipos_de_atomos(posicion_atomos)
num_tipos_atomos = len(tipos_atomos)
num_atomos = cantidad_de_cada_tipo(tipos_atomos, posicion_atomos)
num_atomos_total = numero_total_de_atomos(num_atomos)
distancias += [distancia_de_enlace]
max_distancia_enlace = max(distancias)
#print a,b,c

## Estas son "dos parejas" de ciclos que recoren, cada una, el tipo y el nÃº-
## mero de Ã¡tomo, de esta forma cada Ã¡tomo se compara con todos los demÃ¡s.
for atomo in tipos_atomos:
    for numero in posicion_atomos[atomo].keys():
```

Apéndice B: Programa para el cálculo de la densidad de estados parcial

```
for atomo_o in tipos_atomos:
    for numero_o in posicion_atomos[atomo_o].keys():
        try:
            ## si se dieron los enlaces a través de un archivo
            radio = distancias_de_enlace[atomo][atomo_o]
        except KeyError:
            ## el valor por defecto
            radio = distancia_de_enlace

        ## Determina si un átomo "puede" estar enlazado a otro de
        ## forma directa o mediante una translación en la supercelda
        ## (condiciones periódicas) genera las coordenadas de tal --
        ## translación.
        cambio_coor = A_donde((a,b,c), max_distancia_enlace, \
            posicion_atomos[atomo][numero]['original'], \
            posicion_atomos[atomo_o][numero_o]['original'])

        ## Si están enlazados los dos átomos, sin importar que sea
        ## a través de una translación
        if cambio_coor.XYZ() != None:

            if enlazados(posicion_atomos[atomo][numero]['original'], \
                cambio_coor.XYZ(), radio): #distancia_de_enlace):
                x, y, z = cambio_coor.XYZ()

                ## comprueba si el átomo no hace referencia a sí mismo
                hacer = True
                if numero == numero_o and atomo == atomo_o:
                    hacer = False

                ## sino es el mismo
                if hacer:
                    ## registra el átomo con el que se enlaza
                    if posicion_atomos[atomo][numero]['adyacentes'].has_key(atomo_o):
                        posicion_atomos[atomo][numero]['adyacentes'] \
                            [atomo_o][numero_o] = array([x, y, z])
                    else:
                        posicion_atomos[atomo][numero]['adyacentes'] \
                            [atomo_o] = {numero_o: array([x, y, z])}

        ## almacena el tipo de átomo y su coordinación
        coordinacion={}
        ## almacena el número de coordinación y de átomos que elemento la tiene
        coordinacion_inv={}

    for i in tipos_atomos:
        coordinacion[i] = {}

    for atomo in tipos_atomos:
        for numero in posicion_atomos[atomo].keys():
            coordinacion[atomo][numero] = 0
```

Apéndice B: Programa para el cálculo de la densidad de estados parcial

```
for atomo_o in posicion_atomos[atomo][numero]["adyacentes"].keys():
    coordinacion[atomo][numero] += \
        len(posicion_atomos[atomo][numero]["adyacentes"][atomo_o])

#coordinacion_inv[coordinacion[atomo][numero]] = {}
if not coordinacion_inv.has_key(coordinacion[atomo][numero]):
    coordinacion_inv[coordinacion[atomo][numero]] = {}

try:
    coordinacion_inv[coordinacion[atomo][numero]][atomo] += [numero]
except KeyError:
    coordinacion_inv[coordinacion[atomo][numero]][atomo] = []
    coordinacion_inv[coordinacion[atomo][numero]][atomo] += [numero]

#print coordinacion
for i in coordinacion_inv:
    print i
    for j in coordinacion_inv[i]:
        print j, len(coordinacion_inv[i][j])
    print coordinacion_inv[i][j]
print

## desplazamientos
## tipo -> numero -> v_vibracion -> vector
desplazamientos = {}

leer_modos_1 = re.compile("^s+vibrational")
leer_modos_2 = re.compile("^s+d+s+(?:[-+]?\d+\.\d*(?:[eE][-+]?\d+)?)+\n"
    "s+([-+]??\d+\.\d*(?:[eE][-+]?\d+)?)")
leer_vibraciones_1 = re.compile("^s+Frequencies")

vibraciones = []

archivo = open(nombre_archivo_salida + '.outmol', 'r')

for linea in archivo:
    if re.match(leer_modos_1, linea) != None:
        break

num_modos = 0
for linea in archivo:
    vibracion = re.match(leer_modos_2, linea)
    if re.match(leer_modos_2, linea) != None:
        #print linea
        vibraciones += [float(vibracion.group(1))]
        num_modos += 1
    elif re.match(leer_vibraciones_1, linea) != None:
        break

#sys.exit()
```

Apéndice B: Programa para el cálculo de la densidad de estados parcial

```
coordenada = {'x':0, 'y':1, 'z':2}
desplazamientos = {}

for tipo in tipos_atomos:
    desplazamientos[tipo] = {}
    for numero in posicion_atomos[tipo].keys():
        desplazamientos[tipo][numero] = {}
        for vibracion in xrange(1, num_modos+1):
            desplazamientos[tipo][numero][vibracion] = zeros(3)

cont_elemento = {}
for i in tipos_atomos:
    cont_elemento[i] = 0

## número total de Átomos
cont = 0
vibracion_inicial = 1

#patron_vibraciones = \
#a re.compile('\s+(\w+)\s+([xyz])(?\s+([-+]?\.\d+\.\d*(?:[eE][-+]?\d+)?)){1,9}')
patron_vibraciones = \
re.compile('^(\s+(\w+)\s+([xyz])' +
            '\s+([-+]?.\d+\.\d*(?:[eE][-+]?.\d+)?)*9 )

for linea in archivo:
    parametros_celda = re.match(patron_vibraciones, linea)

    if parametros_celda != None:
        ## si en el primer grupo está el nombre de un elemento
        if parametros_celda.group(1) != None:
            #print'Hola'

            tipo = parametros_celda.group(1)
            #print "---", tipo
            cont_elemento[tipo] += 1
            cont += 1
        else:
            for i in tipos_atomos:
                cont_elemento[i] = 0
            continue

    cont1 = 0
    #print linea
    for vibracion in xrange(vibracion_inicial, vibracion_inicial+9):
        if parametros_celda.group(3+cont1) == None:
            cont1 += 1
            continue

    #print cont_elemento[tipo], tipo, parametros_celda.group(2)
```

Apéndice B: Programa para el cálculo de la densidad de estados parcial

```
try:
    desplazamientos[tipo][cont_elemento[tipo]]\
    [vibracion][coordenada[parametros_celda.group(2)]] =\
    parametros_celda.group(3+cont1)
    cont1 += 1
except KeyError:
    pass
    #print cont_elemento[tipo], tipo, parametros_celda.group(2)

if num_modos < cont*3:
    cont = 0
    vibracion_inicial += cont1

a_supertotal = open(nombre_archivo_salida + "_" + "suma_total_v.dat", "w")
#print '--', nombre_archivo_salida

archivos = {}
for modo in range(1, num_modos+1):
    numerador_total = 0.0
    numeradores = {}
    denominadores = {}
    for coord in coordinacion_inv:
        #if coord==0: continue
        for X in coordinacion_inv[coord]:
            for i in coordinacion_inv[coord][X]:
                for Y in posicion_atomos[X][i]["adyacentes"].keys():
                    for j in posicion_atomos[X][i]["adyacentes"][Y].keys():
                        coordinacion_Y= coordinacion[Y][j]
                        dif_vec = desplazamientos[X][i][modo] - \
                            desplazamientos[Y][j][modo]
                        numerador = dot(dif_vec, dif_vec)

                        nombre_1 = str(X) + str(coord) + '-' + str(Y) + \
                            str(coordinacion_Y)
                        nombre_2 = str(Y) + str(coordinacion_Y) + '-' + \
                            str(X) + str(coord)

                        if numeradores.has_key(nombre_1) or \
                            numeradores.has_key(nombre_2):
                            try:
                                numeradores[nombre_1] += numerador
                            except KeyError:
                                numeradores[nombre_2] += numerador

                        else:
                            numeradores[nombre_1] = numerador

                    numerador_total += numerador

for nombre in numeradores:
    denominadores[nombre] = numeradores[nombre]/numerador_total
```

Apéndice B: Programa para el cálculo de la densidad de estados parcial

```
for nombre in denominadores:
    try:
        for i in range(int(denominadores[nombre]*100)):
            archivos[nombre].write("%g\n"%vibraciones[modo-1])
            a_supertotal.write("%g\n"%vibraciones[modo-1])
    except KeyError:
        archivos[nombre] = open(nombre_archivo_salida + "_" + nombre + \
            '_v.dat', 'w')
        for i in range(int(denominadores[nombre]*100)):
            archivos[nombre].write("%g\n"%vibraciones[modo-1])
            a_supertotal.write("%g\n"%vibraciones[modo-1])

for nombre in denominadores:
    archivos[nombre].close()

a_supertotal.close()

if __name__ == '__main__':
    main()
```

Apéndice C

Descripción del algoritmo BFGS

El algoritmo BFGS es un algoritmo cuasi-newtoniano de diferencias finitas, que permite encontrar el mínimo más cercano en una superficie n-dimensional dada. Dicho algoritmo se puede resumir en la siguiente rutina:

PASO 0: Dado un vector $\mathbf{r}_1(x_1, \dots, x_n)$ y una matriz cuadrada n-dimensional \mathbf{B}_1 , ambas definidas positivas; calcular $\mathbf{g}_1 = \nabla f(\mathbf{r}_1)$. Si $\mathbf{g}_1 = 0$, terminar; de otra forma definir el índice $k = 1$

PASO 1: Definir $\mathbf{d}_k = -\mathbf{B}_k^{-1} \mathbf{g}_k$.

PASO 2: Realizar la operación $\mathbf{r}_{k+1} = \mathbf{r}_k + \alpha_k \mathbf{d}_k$ con $\alpha_k > 0$ y $\mathbf{g}_{k+1} = \nabla f(\mathbf{r}_{k+1})$. Si $\mathbf{g}_{k+1} = 0$, terminar.

PASO 3: Se define la matriz $\mathbf{B}_{k+1} = \mathbf{B}_k - \frac{\mathbf{B}_k \mathbf{s}_k \mathbf{s}_k^T \mathbf{B}_k}{\mathbf{s}_k^T \mathbf{B}_k \mathbf{s}_k} + \frac{\mathbf{y}_k \mathbf{y}_k^T}{\mathbf{s}_k^T \mathbf{y}_k}$, donde $\mathbf{s}_k = \alpha_k \mathbf{d}_k$ y $\mathbf{y}_k = \mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k$. El superíndice T significa transpuesta.

PASO 4: Si $k = k+1$, entonces pasar al paso 1.

Traduciendo esta rutina a las variables del sistema, la función $f(\mathbf{r}_1)$ es la funcional de Harris [37] para la energía total del sistema para el punto $\mathbf{r}_1(x_1, \dots, x_n)$ y la matriz \mathbf{B}_1 que es la matriz hessiana en el punto $\mathbf{r}_1(x_1, \dots, x_n)$ en el espacio de las funcionales de la energía. Una vez obtenida la estructura amorfa vía el método mencionado en los capítulos de resultados, 3, 4, y 5, este algoritmo encuentra el punto $\mathbf{r}_1(x_1, \dots, x_n)$ para el cual la energía es mínima en la superficie energética del sistema. Este punto no necesariamente es el *minimum minimorum*. Las estructuras generadas por este algoritmo de minimización son ligeramente diferentes en términos de energía y geometría que las estructuras obtenidas mediante el proceso de DM.

Referencias:

- [1] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, Harcourt College Publishers (1976).
- [2] E. Elbaz, Quantum: The Quantum Theory of Particles, Fields and Cosmology, Springer-Verlag (2001).
- [3] S. R. Elliot, Physics of Amorphous Materials, second edition, Longman Scientific and technical (1990).
- [4] A. P. Sutton, Electronic structure of materials, Clarendon press, Oxford (1994).
- [5] A. Guinier, Diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies, W. H. Freeman and company (1963).
- [6] B. E. Warren, X-ray diffraction, Dover publications Inc., New York (1990).
- [7] Y. Waseda, The structure of non-crystalline materials, McGraw-Hill (1980).
- [8] G. P. Srivastava, The physics of phonons, Adam Hilger, IOP Publishing Ltd (1990).
- [9] V. I. Ivashenko, P. E. A. Turchi, V. I. Shevshenko, L. A. Ivashenko, G. V. Rusakov, Phys. Rev. B **66**, 195201 (2002). La definición del modelo de amarre fuerte sp^3s^* se describe por primera vez en: P. Volg, H. P. Hjalmarson, J. D. Dow, J. Phys. Chem. Solids, **44**, 365 (1983).
- [10] V.I Ivashenko, V.I. Shevshenko, Appl. Surf. Sci. **184**, 137 (2001).
- [11] J. Tersoff, Phys. Rev. B **49**, 16349 (1994).
- [12] J. P. Rino, I. Ebbsjö, P. S. Branicio, R. K. Kalia, A. Nakano, F. Shimojo, P. Vashishta, Phys. Rev. B **70**, 045207 (2004).
- [13] P.C. Kelires, Phys. Rev. B **46**, 10048 (1992).
- [14] M. Ishimaru, I. T. Bae, Y. Hirotsu, K. E. Sickafus, Phys. Rev. Lett. **89**, 055502 (2002).
- [15] F. Finocchi, G. Galli, M. Parrinello, C. M. Bertoni, Phys. Rev. Lett. **68**, 3044 (1992).
- [16] C. Meneghini, F. Boscherini, E. Evangelisti, S. Mobilio, Phys. Rev. B, **50**, 11535 (1994).

- [17] M. Ishimaru, Nucl. Instr. and Meth. B, **250**, 309 (2006).
- [18] J. Tersoff, Phys. Rev. B, **39**, 5666 (1989).
- [19] E. Y. Peña, M. Mejía, J. A. Reyes, R. M. Valladares, Fernando Alvarez, Ariel A. Valladares, J. Non-Cryst. Solids, **338-340**, 258-340 (2004).
- [20] N. J. Shevchik, J. S. Lannin, J. Tejeda, Phys. Rev. B, **7**, 3987 (1973).
- [21] K. Laaziri, S. Rooda, J. M Baribeau, J. Non-Cryst. Solids, **191**, 193 (1995).
- [22] E. Kim, Y. H. Lee, C. Chen, T. Pang, Phys. Rev. B, **56**, 10200 (1997).
- [23] E. Ko, M. Jain, J. R. Chelikowski, J. Chem. Phys. **117**, 3476 (2002).
- [24] M. Ishimaru, M. Yamaguchi, Y. Hirotsu, Phys. Rev. B, **68**, 235207 (2003).
- [25] D. Frenkel, B. Smit, "Understanding Molecular Simulation", Academic Press (2002).
- [26] R. Carr, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- [27] Conversación con el Dr. Ariel Alberto Valladares Clemente.
- [28] Ariel A. Valladares, "Glass Materials Research Progress" Chap. 3, Editor: Jonas C. Wolf and Luka Lange, Ed. Nova Science Publishers, Inc. (2008).
- [29] F. Li, J. S. Lannin, Phys. Rev. Lett., **65**, 1905 (1990).
- [30] P. H. Gaskell, A. Saaed, P. Chieux, D. R. McKenzie, Phys. Rev. Lett., **67**, 1286 (1991).
- [31] K. W. R. Gilkes, P. H. Gaskell, J. Robertson, Phys. Rev. B, **51**, 12303 (1995).
- [32] V. I. Merkulov, J. S. Lanin, C. H. Murno, S. A. Asher, V. S. Veerasamy, W. I. Milne, Phys. Rev. Lett., **78**, 4869 (1997).
- [33] H. Hirari, M. Terauchi, M. Tanaka, K. Kondo, Phys. Rev. B, **60**, 6357 (1999).
- [34] J. M. Pharr, D. L. Callahan, S. D. McAdams, T. Y. Sui, S. Anders, A. Anders, J. W. Ager III, I. G. Brown, S. R. P. Silva, J. Robertson, Appl. Phys. Lett., **68**, 779 (1996).
- [35] K. J. Koivusaari, T. T. Rantala, J. Levoska, S. Leppävuori, Appl. Phys. Lett., **76**, 2794 (2000).

- [36] Hugh O. Pierson, Handbook of Chemical Vapor Deposition, second edition, Noyes Publications (1999).
- [37] Z. Lin, J. Harris, J.Phys.:Condens. Matter **5**, 1055 (1992).
- [38] V. I. Ivanov-Omskiĭ, A. Tagliaferro, G. Fanchini, S. G. Yastrebov, Semiconductors, **36**, 110 (2002).
- [39] G. Kopidakis, I. N. Remediakis, M. G. Fyta, P. C. Kelires, Diam. Rel. Mater., **16**, 1875 (2007).
- [40] N. Maley, J. S. Lannin, A. G. Cullis, Phys. Rev. Lett., **53**, 1571 (1984).
- [41] P. Baiertl, W. Kiefer, J. Raman Spectrosc., **15**, 360 (1984).
- [42] W. A. Kamitakahara, H. R. Shanks, J. F. Mc Clelland, U. Bucheneau, F. Gompf, L. Pintschovius, Phys. Rev. Lett., **52**, 644 (1984).
- [43] J. Fortner, J. S. Lannin, Phys. Rev. B, **39**, 5527 (1989).
- [44] M. Ishimaru, S. Munetoh, T. Motooka, Phys. Rev. B, **23**, 15133 (1997).
- [45] K. Laaziri, S. Kycia, S. Rooda, S. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, S. C. Moss, Phys. Rev. B, **60**, 13520 (1999).
- [46] P. M. Voyles, N. Zotov, S. M. Nakhmanson, D. A. Drabold, J. M. Gibson, M. M. J. Treacy, P. Keblinski, J. of Appl. Phys., **90**, 4437 (2001).
- [47] F. H. Stillinger, T. A. Weber, Phys. Rev. B, **31**, 5262 (1985).
- [48] R. L. C. Vink, G. T. Barkema, W. F. van der Weg, N. Mousseau, J. Non-Cryst. Sols., **282**, 248 (2001).
- [49] N. Mousseau, G. T. Barkemma, Phys. Rev. E, **57**, 2419 (1999).
- [50] P. Biswas, Phys. Rev. B, **65**, 125208 (2002).
- [51] M. S. Daw, M. I. Baskes, Phys. Rev. B, **29**, 6443 (1984).
- [52] P. Biswas, R. Atta-Fynn, D. A. Drabold, Phys. Rev. B, **69**, 195207 (2004).
- [53] N. Berstein, J. L. Feldman, M. Fornari, Phys. Rev. B, **74**, 205202 (2006).
- [54] N. Berstein, m. j. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, N. I. Papanicolaou, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, Phys. Rev. B, **62**, 4477 (2000).

- [55] J. L. Feldman, J. Q. Broughton, and F. Wooten, *Phys. Rev. B*, **43**, 2152 (1991).
- [56] A. Valladares, R. M. Valladares, F. Álvarez-Ramírez, A. A. Valladares, *J. Non-Cryst. Sols.*, **352**, 1032 (2006).
- [57] Sitio web en donde se describen las propiedades físicas del carburo de silicio cristalino, consultado el día 26 de marzo de 2014:
http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat2H.php?ewd_token=jLghhUkrUi8Knvo4O2Ap9eONaGFakR&n=ExYIGrwGiRoqjqNETHkumeJhufesSu&ewd_urlNo=GFCat2L3&Head=SI67
- [58] B. A. Gillespie, H. N. G. Wadley, *J. of Cryst. Growth*, **311**, 3195 (2009).
- [59] B. A. Gillespie, X. W. Zhou, D. A. Murdick, H. N. G. Wadley, R. Drautz, D. G. Pettifor, *Phys. Rev. B*, **75**, 155207 (2007).
- [60] E. P. Donovan, F. Speapen, D. Turnbull, *J. of Appl. Phys.*, **57**, 1795 (1985).
- [61] M. C. Payne, A. F. J. Levi, W. A. Phillips, J. C. Inkson, C. J. Adkins, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, 1643 (1984).
- [62] N. Maley, J. S. Lannin, *Phys. Rev. B*, **35**, 2456 (1987).
- [63] A. M. Bouchard, R. Biswas, W. A. Kamitakahara, G. S. Grest, C. M. Sokoulis, *Phys. Rev. B*, **38**, 10499 (1988).
- [64] P. N. Keating, *Phys. Rev.*, **145**, 367 (1966).
- [65] N. Maley, D. Beeman, J. S. Lannin, *Phys. Rev. B*, **38**, 10611 (1988).
- [66] M. Ishimaru, M. Yamaguchi, Y. Hirotsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 7966 (2004).
- [67] J. Harris, *Phys. Rev. A*, **29**, 1648 (1984).
- [68] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [69] W. Kohn, J. L. Sahm, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [70] R. M. Dreizler, E. K. U. Gorss, *Density functional theory*, Springer-Verlag, 1990.
- [71] J. Harris, *Phys. Rev. B*, **31**, 1170 (1985).
- [72] D. M. Ceperley, B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).

- [73] Fernando Álvarez Ramírez, Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM (2002).
- [74] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [75] F. W. Averill, G. S. Painter, *Phys. Rev. B*, **41**, 10344 (1990).
- [76] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (1989).
- [77] F. Li, J. S. Lannin, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1905 (1990).
- [78] L. M. Mejía-Mendoza, R. M. Valladares, A. A. Valladares, *Mol. Sim.*, **34**, 989 (2008).
- [79] A. Valladares, J. Díaz-Celaya, J. Galván-Colín, L. M. Mejía-Mendoza, J. Reyes-Retana, R. M. Valladares, A. Valladares, F. Álvarez, D. Qu, J. Shen, *Materials*, **2011**, 4, 716 (2011).
- [80] R. Zallen, “The physics of amorphous solids”, John-Wiley & Sons, 1983.
- [81] F. Wooten, K. Winer, D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1392 (1985).
- [82] Y. Waseda, “The structure of non-crystalline materials, liquids and amorphous solids”, Mc Graw Hill International (1980).
- [83] Cristina Romero Rangel, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias UNAM (2007)
- [84] C. C. Tsai, T. A. Gabriel, J. R. Haines, D. A. Rasmussen, 21st IEEE/NPSS Symposium on Fusion Engineering. IEEE. 2007, pp. 3. Piscataway, NJ, USA. Conference Paper (2007).
- [85] A. I. Savvatimskiy, *Carbon*, **43**, 1115 (2005).
- [86] B. Delley, *J. Chem. Phys.* **92**, 508 (1990), B. Delley, *J. Chem. Phys.* **113**, 7756 (2000).
- [87] Materials Studio v. 3.2, DMol³ Theory, Manual del usuario, Accelrys Software Inc. (2005).
- [88] A. H. Stroud, “Approximate Calculation of Multiple Integrals”, Prentice-Hall: Englewood Cliffs (1971).
- [89] J. Hutter, H. P. Lüthi, F. Dierderich, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 116 (1994).

- [90] S. Le Roux, V. Petkov, *J. Appl. Cryst.*, **43**, 181 (2010).
- [91] R. Zallen, *The physics of amorphous solids*, John Wiley & Sons, Inc. (1998).
- [92] M. A. Fox, J. K. Whitesell, *Organische Chemie: Grundlagen, Mechanismen, Biorganische Anwendungen*, Springer (1995).
- [93] Q. Wang, D. D. Allred, L. V. Knight, *J. Raman Spectrosc.*, **26**, 1039 (1995).
- [94] R. Niclow, N. Wakabayashi, H. G. Smith, *Phys. Rev. B*, **5**, 4951 (1972).
- [95] W. A. Phillips (Editor), “*Amorphous Solids, Low Temperature Properties*”, Springer, Berlin (1981). Ver también: M. Wyart, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Europhys. Lett.*, **72** (3), 486 (2005).
- [96] J. Robertson, *Mat. Sci. Eng.*, **R 37**, 129 (2002). Los valores para el IR en C-C se dan en : C. Thompspon, S. Reich, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5214 (2000) ; B. Dishler, “Amorphous hydrogenated carbon films” en P. Koidil, P. Oelhafen (Eds.) en *Proceedings of the EMRS Symposium*, **17**, Les Editions de Physique, Paris, p. 189 (1987); T. Heitz, B. Drevillon, C. Godet, J. E. Bouree, *Phys. Rev. B*, **58**, 13957 (1998).
- [97] T. Gray, “*The Elements: A Visual Exploration of Every Known Atom in the Universe*”, Black Dog and Leventhal Publishers (2009).
- [98] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. Keiter, “*Inorganic Chemistry*”, fourth edition, Harper Collins College Publishers (1993).
- [99] A. Sekiguchi, R. Kinjo, M. Ichinohe, *Science*, **305** (5691), 1755 (2004).
- [100] R. West, M. Fink, J. Michael, *Science*, **214**, 1343 (1981)
- [101] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kalluri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, 191 (1981).
- [102] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.*, **2008**, 2832 (2008).
- [103] B. Delley, *Phys. Rev. B*, **66**, 155125 (2002).
- [104] C. G. Broyden, *J. of the Institute of Mathematics and Its Applications* 6 76-90 (1970); R. Fletcher, *Comput. J.* 7 149-154 (1964); D. F. Shanno, *Math. Oper. Res.* 3 244-256 (1978).
- [105] R. Alben, D. Weaire, J. E. Smith Jr., M. H. Brodsky, *Phys. Rev. B*, **11**, 2271 (1975).

- [106] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **5**, 486 (1984).
- [107] R. I. Scace, R. A. Sack, *Silicon Carbide high temperature semiconductor*, proceedings of the conference, Boston (1960).
- [108] M. Fuchs, “Comparison of exchange-correlation functional: from LDA to GGA and beyond”, *Density-Functional Theory Calculations for Modelling Materials and Bio-Molecular Properties and Functions – A Hands-On Computer Course*, UCLA (2005).
- [109] D. L. Wood, J. Tauc, *Phys. Rev. B*, **5**, 3144 (1972).
- [110] C. U. Santiago, Programas absorción y excitación, códigos escritos en PYTHON 2.3, Agosto 2011. La aplicación de estos programas derivan en la publicación: C. U. Santiago-Cortés, L. M. Mejía-Mendoza, R. M. Valladares, A. Valladares, A. A. Valladares, *J. non-Cryst. Sols.*, **358**, 596 (2011).
- [111] J. A. Reyes, Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM (2011).
- [112] P. R. Van Loan, *Am. Mineral.*, **52**, 946 (1967).
- [113] E. Prince, Editor, “International Tables for Crystallography” volume C, third edition (2004).
- [114] S. S. Iyer, K. Eberl, M. S. Goorsky, F. K. LeGoues, J. C. Tsang, F. Cardone, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 356 (1992).
- [115] R. Al-Jishi, G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **26**, 4514 (1982).
- [116] *Origin Reference Guide v 7.5*, Origin Lab Corporation (2003).
- [117] E. Kasper, K. Lyutovich, Editors, “Properties of Silicon Germanium and SiGe:Carbon”, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, UK (2000).