

# **Universidad Nacional Autónoma de México**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

## **PROPIEDADES TOPOLÓGICAS DEL CARBURO DE SILICIO AMORFO**

Tesis de Licenciatura para obtener el grado de

**FÍSICO**

**PRESENTA**

**Luis Martín Mejía Mendoza**

**DIRECTORA DE TESIS: DRA. RENELA MARÍA VALLADARES MC NELIS**

2006



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.

## **Agradecimientos:**

Un profundo agradecimiento a mis padres por el apoyo y amor incondicionales que me han dado.

A la Dra. Renela Valladares Mc Nelis por su paciente y gran dirección de esta tesis.

Agradezco al Dr. Ariel Valladares por brindarme todos los recursos para la realización de esta tesis.

A los Drs. Juan Carlos Alonso Huitrón, Fernando Álvarez Ramírez y Armando Ortíz Rebollo por sus valiosas observaciones y colaboración.

A la DGAPA-UNAM que apoyó la realización de esta tesis.

A la DGSCA-UNAM que nos proporcionó el tiempo de cómputo necesario para realizar las simulaciones que comprenden este trabajo.

Y a todas las demás personas que han estado cerca de mi a lo largo de mi vida.

## Resumen

El objetivo de esta tesis es generar la estructura del carburo de silicio amorfo (a-SiC) a partir de una simulación por dinámica molecular utilizando métodos *ab initio*.

Se construye una supercelda de carburo de silicio cristalino tetraedral que consta de 32 átomos de C y 32 átomos de Si químicamente ordenados; dicha supercelda se somete a un proceso térmico simulado computacionalmente que consta de un calentamiento cercano, pero inferior, al punto de fusión y un enfriamiento rápido hasta el cero absoluto, para después realizar seis procesos de recocido. Este proceso térmico se realiza para obtener la estructura amorfa de dicha aleación sin que se licue [3] y se realiza mediante el programa FASTSTRUCTURE SIMULATED ANNEALING [24].

Una vez optimizada dicha estructura, se calculan las Funciones de Distribución Radial total (FDR) y parciales (FDRP) y se comparan con resultados teóricos y experimentales [25, 31, 32, 34].

En nuestra RDF total se observa un pequeño pico en 1.29 Å lo que es poco común en este tipo de aleaciones. Dicho pico sugiere la *posible* existencia de unos cuantos átomos doblemente enlazados. Hay que hacer notar que para comparar la FDR total simulada en esta tesis con la FDR experimental, se hizo un pesado para cada FDRP (capítulo IV, sección 4.3.2) tomando en cuenta los factores de estructura atómicos y sus contribuciones a la FDR total.

Las distancias experimentales correspondientes a los primeros vecinos de C-C, Si-C y Si-Si dados en [25] son: 1.54, 1.88, 2.38 Å respectivamente, los valores correspondientes a los segundos vecinos Si-Si es 3.11 Å. Los valores obtenidos por nosotros para los primeros vecinos de C-C, Si-C y Si-Si son: 1.30 Å para el pico que se supone representan enlaces dobles entre carbonos, no se observan enlaces sencillos C-C, 1.80 Å para el Si-C y 2.45 Å para el Si-Si primeros vecinos. Para Si-Si segundos vecinos el pico se encuentra en 3.00.

## Resumen

El objetivo de esta tesis es generar la estructura del carburo de silicio amorfo (a-SiC) a partir de una simulación por dinámica molecular utilizando métodos *ab initio*.

Se construye una supercelda de carburo de silicio cristalino tetraedral que consta de 32 átomos de C y 32 átomos de Si químicamente ordenados; dicha supercelda se somete a un proceso térmico simulado computacionalmente que consta de un calentamiento cercano, pero inferior, al punto de fusión y un enfriamiento rápido hasta el cero absoluto, para después realizar seis procesos de recocido. Este proceso térmico se realiza para obtener la estructura amorfa de dicha aleación sin que se licue [3] y se realiza mediante el programa FASTSTRUCTURE SIMULATED ANNEALING [24].

Una vez optimizada dicha estructura, se calculan las Funciones de Distribución Radial total (FDR) y parciales (FDRP) y se comparan con resultados teóricos y experimentales [25, 31, 32, 34].

En nuestra RDF total se observa un pequeño pico en 1.29 Å lo que es poco común en este tipo de aleaciones. Dicho pico sugiere la *posible* existencia de unos cuantos átomos doblemente enlazados. Hay que hacer notar que para comparar la FDR total simulada en esta tesis con la FDR experimental, se hizo un pesado para cada FDRP (capítulo IV, sección 4.3.2) tomando en cuenta los factores de estructura atómicos y sus contribuciones a la FDR total.

Las distancias experimentales correspondientes a los primeros vecinos de C-C, Si-C y Si-Si dados en [25] son: 1.54, 1.88, 2.38 Å respectivamente, los valores correspondientes a los segundos vecinos Si-Si es 3.11 Å. Los valores obtenidos por nosotros para los primeros vecinos de C-C, Si-C y Si-Si son: 1.30 Å para el pico que se supone representan enlaces dobles entre carbonos, no se observan enlaces sencillos C-C, 1.80 Å para el Si-C y 2.45 Å para el Si-Si primeros vecinos. Para Si-Si segundos vecinos el pico se encuentra en 3.00.

## Índice General:

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>I Morfología de los Sólidos</b>	<b>2</b>
1.1 Estructura de los sólidos cristalinos .....	2
1.1.1 Red espacial .....	2
1.1.2 Red recíproca .....	4
1.1.3 Implicaciones de la periodicidad .....	5
1.1.4 Difracción de ondas electromagnéticas .....	8
1.2 Estructura de los sólidos amorfos .....	9
1.2.1 Desorden en un material .....	8
1.2.2 Patrón de difracción de un material amorfo; su estructura .....	9
1.2.3 Dispersión de electrones .....	13
<b>II Teoría de Funcionales de la densidad y Dinámica Molecular</b>	<b>16</b>
2.1 Funcionales de la densidad .....	16
2.1.1 Principio variacional para el estado base .....	16
2.1.2 Sistemas de muchas partículas .....	17
2.1.3 El modelo de Thomas-Fermi-Dirac .....	18
2.1.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn .....	20
2.1.5 Ecuaciones de Kohn-Sham .....	23
2.1.6 Energía de correlación e intercambio: Aproximación Local de la Densidad .....	25
2.1.7 Cálculo de la energía del estado base de un sistema vía la funcional de Harris .....	26
2.2 Dinámica molecular (DM) .....	28
2.2.1 El proceso de DM .....	28
2.2.4 El método de Lin-Harris .....	30
<b>III Resultados para <math>\alpha</math>-SiC</b>	<b>32</b>
3.1 Descripción de los elementos utilizados .....	32
3.1.1 El silicio (Si) .....	32
3.1.2 El carbono (C) .....	33
3.2 Parámetros de simulación y optimización de la energía .....	35
3.2.1 Condiciones a la frontera y parámetros de simulación .....	35

3.2.2	Optimización de la Energía .....	38
3.3	Resultados: La estructura del $\alpha$ -SiC .....	39
3.3.1	Funciones de Distribución Radial Total y Parciales .....	39
3.3.2	Pesado de la FDR Total .....	44
3.3.3	Comparación de nuestra FDR con las simuladas de Manabu <i>et. al.</i> , Ivashenko <i>et. al.</i> , Rino <i>et. al.</i> , Kelires y la FDR experimental de Manabu <i>et. al.</i> .....	47
3.3.4	Comparación con FDR teóricas .....	52
3.3.5	Discusión de los Resultados .....	61
	<b>Conclusiones</b> .....	<b>63</b>
	<b>Apéndice</b> .....	<b>65</b>
	Forma del algoritmo BFGS para la optimización de la energía .....	65
	<b>Referencias</b> .....	<b>66</b>

## Introducción

El objetivo principal de este trabajo es mostrar que por medio de cálculos *ab initio* utilizando la dinámica molecular de Lin y Harris [22] y generando estructuras con relativamente pocos átomos (en este caso 64), es posible reproducir de manera confiable la estructura de corto alcance (SRO por sus siglas en inglés) de un material amorfo. Esto se ha hecho con éxito para la estructura amorfa del carbono [16] y se muestra en el presente trabajo que la estructura de corto alcance para el carburo de silicio amorfo (a-SiC) mediante dicho método es razonable comparada con el único experimento reportado en la literatura [25].

Este trabajo consta de la amorfización simulada computacionalmente de una supercelda de carburo de silicio para obtener así la estructura amorfa de dicha aleación. Para este fin se parte de una supercelda periódica cristalina de 32 átomos de Si y 32 de C químicamente ordenados<sup>1</sup>, la cual es sometida a un proceso térmico computacional utilizando métodos *ab initio* de simulación basados en la dinámica molecular de Lin y Harris. El proceso térmico se simula por medio del código computacional FASTSTRUCTURE SIMULATED ANNEALING [24] y en este proceso se calienta linealmente la supercelda originalmente cristalina hasta llegar por abajo y cerca del punto de fusión, para después aplicar un enfriado lineal hasta el cero absoluto; posteriormente se aplican seis procesos de recocido. Para obtener el arreglo atómico de menor energía local se emplea un algoritmo de optimización de la estructura (BFGS [28]) que utiliza un generador rápido de fuerzas; todo esto para obtener una estructura amorfa de energía local mínima, a partir de la supercelda cristalina inicial. Obtenida dicha estructura, se calculan las Funciones de Distribución Radial total y parciales.

En el primer capítulo se trata la estructura de los materiales cristalinos y cómo, por medio de técnicas de difracción, es posible encontrar su estructura. Es aquí donde se define el concepto de función de distribución radial y se explica brevemente como se aplica la técnica de difracción de electrones a sólidos amorfos, ya que ésta es la técnica utilizada para obtener las funciones de distribución radial en el único resultado experimental que hemos encontrado. En el segundo capítulo se exponen las bases teóricas del código utilizado para la simulación [24]. En el tercer capítulo se dan las características principales de los elementos utilizados (C y Si) y se explican los parámetros de la simulación. También se muestra la comparación entre los resultados obtenidos en el presente trabajo y un experimento [25] y nuestros resultados comparados con otros resultados teóricos reportados [25, 31, 32, 34]; se presenta también el resultado de dichas comparaciones así como su análisis. Por último se presentan las conclusiones obtenidas de las comparaciones con el experimento [25] y con los resultados teóricos simulacionales [25, 31, 32, 34].

---

<sup>1</sup> Esto es un carbono esta enlazado tetraédricamente con cuatro silicios, y viceversa.



---

## CAPÍTULO I

### Morfología de los Sólidos

---

#### 1.1 Estructura de los sólidos cristalinos

De los estados de agregación en forma macroscópica de la materia, uno de los mejor estudiados es el de los sólidos cristalinos. En este capítulo se comenzará por hablar de la estructura periódica que da forma a los sólidos cristalinos [1], para entender la manera como se realiza la caracterización de la estructura de los sólidos. Existen también los sólidos policristalinos y quasicristalinos [2] pero no se incluirán en esta discusión. Se comenzará por hablar de la importancia de la definición de la red espacial para el estudio de sólidos cristalinos y cómo, por medio de un conjunto de vectores, se conoce la posición de un átomo. Después se explica como por medio de dispersión de rayos X se encuentra experimentalmente la estructura de un cristal. Todo esto es para dar pie a la manera en que por medio de técnicas de dispersión se puede obtener la estructura de corto alcance (SRO) de un sólido amorfo.

##### 1.1.1 Red espacial

La estructura de los cristales puede ser descrita en términos de una *red*, con un grupo de átomos fijo a cada punto de la misma. El grupo de átomos se denomina *base* y cuando se repite espacialmente forma la estructura cristalina. La red se define por medio de tres vectores de traslación fundamentales  $\mathbf{a}_i$  tales que en el punto  $\mathbf{r}$  y en el punto  $\mathbf{r}'$  el arreglo atómico se ve igual; la relación entre estos vectores es:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i, \quad (1.1)$$

aquí los  $n_i$  son números enteros cualesquiera, el conjunto de vectores de traslación primitivos  $\mathbf{a}_i$  es el conjunto de vectores que forman la *red espacial*. Entonces la red es un conjunto de puntos regularmente distribuidos en el espacio. Los extremos de los vectores determinan la posición de los puntos de la red (puntos que corresponden a la posición de los átomos). El paralelepípedo construido con los vectores  $\mathbf{a}_i$  se denomina la *celda primitiva*. El volumen de esta celda está dado por:

$$V = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|, \quad (1.2)$$

y es el arreglo atómico más pequeño que funciona como base en la construcción del mismo; en otras palabras, por medio de celdas primitivas se puede llenar completamente el espacio donde se define la red; dando lugar así a un *crystal*.

Con la definición (1.1) de los vectores de traslación primitivos se afirma que no puede existir una celda de menor volumen que funcione como base para la construcción del cristal. Una celda primitiva especial es la celda de *Wigner-Seitz*, la cual se construye trazando líneas con origen en un punto de la red que se conecta a los puntos de la red más cercanos. Hecho esto se trazan líneas normales (o planos) en el punto medio de estas líneas, entonces el volumen encerrado por estas líneas (planos) normales es igual al volumen de la celda primitiva. En la figura 1.1 se muestra la celda de Wigner-Seitz (área sombreada) de una red bidimensional.

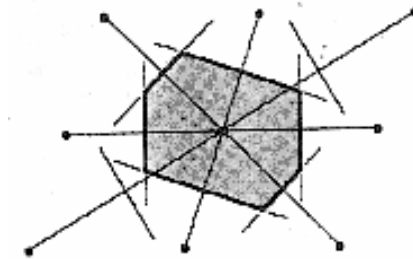


Figura 1.1: Celda elemental de Wigner-Seitz de una red bidimensional.

Como se mencionó, teniendo el concepto de celda primitiva se puede construir al cristal por medio de la *traslación* de esta celda. Esta operación de traslación se define como:

$$\mathbf{T} = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i, \quad (1.3)$$

donde cualquier par de puntos de la red están conectados por un vector de este tipo.

El número de átomos en la base puede ser uno, o varios. La posición de un átomo  $j$  de la base, relativa a un punto asociado de la red se define como:

$$\mathbf{r}_i = \sum_i x_{ij} \mathbf{a}_i, \quad (1.4)$$

donde los  $\mathbf{a}_i$  son los vectores de translación. Los coeficientes  $x_{ij}$  se encuentran definidos entre cero y uno, esto es, para una base de  $m$  átomos se tienen a lo más  $m$  vectores  $\mathbf{r}_i$ .

### 1.1.2 Red recíproca

Teniendo en cuenta el concepto de la red espacial y la celda primitiva, se puede introducir el concepto de *red recíproca*. Esta esencialmente es una red como la red espacial, pero con la diferencia de que está descrita en el espacio de los vectores de onda  $\mathbf{k}$ . La red recíproca de un cristal en el espacio  $k$  es el conjunto infinito de puntos determinados por los vectores de la misma red; esto es:

$$\mathbf{G} = \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{b}_i, \quad (1.5)$$

donde los  $m_i$  son números enteros y  $\mathbf{b}_i$  son los vectores elementales de la red recíproca, relacionados con los vectores  $\mathbf{a}_i$  de las traslaciones principales de la red espacial por medio de las igualdades:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V} (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V} (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V} (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2), \quad (1.6)$$

El volumen  $V$  se define como en (1.2). El producto escalar de los vectores de la red espacial y los de la red recíproca da como resultado:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (1.7)$$

Además el volumen de la celda básica en el espacio recíproco (en analogía con el espacio real) es:

$$\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3 = \frac{(2\pi)^3}{V}. \quad (1.8)$$

El paralelepípedo de la celda básica de la red recíproca, lo mismo que la celda primitiva de la red espacial, suele no reflejar las propiedades de simetría de la red. Por esto se elige una celda en forma de poliedro cuyas caras son planos que pasan perpendicularmente por los puntos medios de las rectas que unen el punto  $\mathbf{k} = 0$  con los más próximos de la red recíproca. A esta celda se le llama la *primera zona de Brillouin* (que es el análogo de la celda de *Wigner-Seitz* en el espacio real).

### 1.1.3 Implicaciones de la periodicidad

En la naturaleza no existen los cristales de tamaño infinito lo que lleva al problema de incorporar la superficie del mismo en cualquier cálculo realista. Entonces ¿cómo aplicar la simetría de traslación a un cristal finito? La respuesta es introduciendo condiciones a la

frontera apropiadas donde el problema de la superficie se resuelve utilizando las *condiciones a la frontera cíclicas* conocidas también con el nombre de *condiciones de Born-von Kármán* (BK). Para su definición considérese un cristal en forma de paralelepípedo cuyas aristas sean  $N_1 \mathbf{a}_1$ ,  $N_2 \mathbf{a}_2$ ,  $N_3 \mathbf{a}_3$ , siendo las  $N_i$  números enteros y las  $\mathbf{a}_i$  los vectores de traslación; este paralelepípedo es un múltiplo del paralelepípedo de la celda primitiva. Ahora se supone que en las fronteras del paralelepípedo, o celda inicial, se coloca una sucesión infinita de cristales iguales; lo que implica que si se hace una traslación de cualquier punto de dicha celda, pasará a un punto de una celda vecina.

Cualquier problema concerniente con la estructura electrónica de la materia, en principio es soluble por medio de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo; en algunos casos, para sistemas estacionarios –como el concerniente a moléculas o átomos– se utiliza la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Aquí se trabajará con un sistema estacionario de  $N$  átomos con sus correspondientes electrones, dicha ecuación es [8]:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}),$$

donde el operador Hamiltoniano es igual a la suma de los operadores de energía cinética, energía potencial y energía de Coulomb; esto es:  $\hat{H} = \hat{H}_k + \hat{H}_v + \hat{H}_c$  respectivamente. A la función  $\Psi$  se le conoce como *función de onda o función de estado*. Además esta función en general depende de las coordenadas de espín; las coordenadas espaciales son continuas y las coordenadas de espín son discretas. Debido a que los electrones son fermiones  $\Psi$  es antisimétrica con respecto al intercambio de coordenadas (espaciales y de espín) de cualquier par de electrones.

En un material cristalino la periodicidad de la estructura atómica impone condiciones en las funciones de onda que describen a los electrones, las cuales también deben ser periódicas. Si identificamos a la periodicidad con un operador de traslación  $T_n$  entonces al aplicarlo sobre una función de estado que sea su eigenfunción se tiene:

$$T_n\Psi(\mathbf{r}) = t_n\Psi(\mathbf{r}). \quad (1.9)$$

Las funciones propias en un cristal cumplen con la condición  $T_n\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{a})$  [1], y con la condición:

$$\langle \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) | \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{a}) \rangle = \langle \Psi(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}) \rangle; \quad (1.10)$$

además, debido a que existe una simetría de traslación en el cristal, se tiene que el módulo al cuadrado del valor propio del operador de traslación es uno, por lo tanto:

$$t_n(\mathbf{k}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.11)$$

donde  $\mathbf{k}$  es un vector de onda arbitrario en el espacio recíproco. Así los valores propios y las funciones propias son caracterizadas por el vector de onda, es decir:

$$T_n \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.12)$$

Ahora, para determinar las propiedades del operador de traslación  $T$  en el espacio recíproco es necesario conocer la variación del vector de onda  $\mathbf{k}$ . Para esto considérense los vectores de la forma

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}, \quad (1.13)$$

donde  $\mathbf{G}$  es un vector arbitrario de la red recíproca del cristal. Dadas las ecuaciones (1.3) y (1.10) es claro que la expresión  $e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{T}} = 1$ . Por lo tanto los vectores  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{k}'$  son equivalentes respecto al valor propio del operador de traslación, esto es:

$$\Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = T_n \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.14)$$

Lo que implica que  $\Psi_{\mathbf{k}}$  es también una función periódica. Por lo general, se elige la primera zona de Brillouin como el lugar donde se encuentran todas las funciones propias  $\Psi_{\mathbf{k}}$  (además el centro de esta zona coincide con  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ ). A la ec. (1.12) se le conoce como el *teorema de Bloch*.

#### 1.1.4 Difracción de ondas electromagnéticas

Al hacer incidir una onda electromagnética en un cristal de longitud de onda comparable con las distancias interatómicas, el patrón de difracción que se espera ver es un conjunto de puntos bien definidos para un arreglo monocristalino (o anillos bien definidos para un arreglo policristalino). De los experimentos de difracción se puede obtener el factor de estructura del cristal.

Teniendo en cuenta la forma de los vectores de onda en el espacio recíproco y la periodicidad en el mismo se puede saber la estructura de la red recíproca mediante la difracción de ondas electromagnéticas, esto es [2], *el conjunto de vectores  $\mathbf{G}$  determinan las posibles direcciones de las reflexiones de ondas electromagnéticas*. Para ilustrar este enunciado, se supone un cristal en el cual a cada átomo le corresponde una densidad de electrones  $n(\mathbf{r}) = \langle \Psi(\mathbf{r}) | \Psi(\mathbf{r}) \rangle$  dada, de tal forma que dicha densidad es periódica ante una traslación. Ahora supóngase que se hace incidir luz sobre dicho cristal de tal manera que los valores de los vectores de onda incidente  $\mathbf{k}_i$  y dispersado  $\mathbf{k}_d$  son conocidos. Se sabe [2] que la amplitud de la onda dispersada por un elemento de volumen es proporcional a la densidad de electrones  $n(\mathbf{r})$ . La *amplitud de dispersión* (amplitud total) de los vectores de campo eléctrico o magnético en la onda dispersada se define como:

$$F = \int e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} n(\mathbf{r}) d\mathbf{V} = \int e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} n(\mathbf{r}) d\mathbf{V}, \quad (1.15)$$

donde  $\Delta\mathbf{k}$  es el vector de dispersión, *i.e.* la diferencia de fase entre la radiación incidente y la reflejada dispersada por la densidad local electrónica  $n(\mathbf{r})$ . Dado que  $\mathbf{G} = \Delta\mathbf{k}$  e integrando la ec. (1.15) a lo largo de una celda primitiva se tiene:

$$F = N \int e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} n(\mathbf{r}) d\mathbf{V} = NS_G, \quad (1.16)$$

donde  $S_G$  es el *factor de estructura*, la integral corre a lo largo de una celda con el origen en una de los vértices. Si se tienen  $m$  átomos en la base, la densidad de electrones interactuantes con el átomo  $j$  en la posición  $\mathbf{r}$ , está dada por:  $n(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^m n_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ ; entonces insertando esta definición de densidad en la ec. (1.16) se obtiene el factor de estructura en la base:

$$S_G = \sum_j f_j e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}_j}. \quad (1.17)$$

La función

$$f_j = \int e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} n_j(\mathbf{R}) d\mathbf{V}, \quad (1.18)$$

se conoce como el *factor de estructura atómico* [2];  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$ .

La  $f_j$  es la medida de la dispersión ocasionada por el átomo  $j$  en la celda unitaria. El valor de  $f$  involucra el número y la distribución de los electrones atómicos, así como la longitud de onda y el ángulo de la radiación dispersada.

Si se integra sobre todas las variables angulares se obtiene [2]:

$$f_j = 4\pi \int n_j(\mathbf{r}) r^2 \frac{\text{sen}(Gr)}{Gr} dr. \quad (1.19)$$

Si se supone que la densidad electrónica se concentra en el origen, entonces  $f_j = Z$ , donde  $Z$  es el número de electrones atómicos. Esto significa que  $f_j$  mide la razón de la amplitud de la onda dispersada por la densidad electrónica en un átomo, entre la amplitud dispersada por un electrón.

## 1.2 Estructura de los sólidos amorfos

De las secciones anteriores se puede concluir que “*un cristal ideal es un arreglo periódico de átomos (o grupos de átomos) en tres dimensiones cuya extensión es infinita*” [3]. En esta sección se definirá el concepto de sólido amorfo y se hablará de la manera en la que se determina la estructura de corto alcance de un material amorfo (SRO por sus siglas en inglés) de manera experimental. Por último se dará una breve explicación de las tres técnicas de dispersión más comúnmente utilizadas para la determinación de la estructura de corto alcance en los sólidos amorfos.

### 1.2.1 Desorden en un material

El desorden en un material cristalino puede definirse como una aleatoriedad de algún tipo [2] en la red. Por “aleatoriedad de algún tipo” se entiende la pérdida de estructura cristalina, esto es, la pérdida del concepto de celda elemental del cristal. Entre los tipos de desorden existentes, los más importantes son: el desorden de tipo topológico, magnético o de espín (en una red regular), sustitucional y de tipo térmico (vibracional).

El desorden topológico (o geométrico) es aquel donde ya no se cumple la simetría de traslación de ninguna forma; esto es, cuando se pierde por completo la noción de periodicidad del cristal al no poder hablar de una celda primitiva que se repita. Lo anterior no implica que los átomos puedan ocupar cualquier posición en el espacio, sino que preservan un *orden a corto alcance*. Todos los sólidos amorfos y los vítreos<sup>1</sup> se distinguen entonces por la carencia de periodicidad.

Cuando se presenta un desorden de tipo magnético (de espín), se tiene que la red cristalina se preserva, pero cada sitio atómico tiene un momento angular intrínseco que se encuentra orientado de manera aleatoria. Los momentos magnéticos locales se “congelan” en un conjunto de orientaciones particulares (aunque aleatorias). Este tipo de situaciones ocurre en aleaciones magnéticas diluidas (como Au-Fe). Los materiales que son topológicamente desordenados y tienen este tipo de desorden magnético son conocidos por el nombre de vidrios de espín (spin glasses).

En el desorden sustitucional la red cristalina se preserva, pero el material puede ser considerado como una aleación; con un elemento que sustituye aleatoriamente a los átomos del otro elemento de la red original.

El desorden de tipo vibracional de una red cristalina es aplicable a cristales “reales” debido a que un cristal vibra siempre aún en el cero absoluto. Esto es debido a la temperatura del

---

<sup>1</sup> Un sólido vítreo es aquel cuya estructura aleatoria se obtiene mediante un proceso de enfriado desde el fundente (líquido) hasta por debajo de su punto de “congelación”, donde el enfriado es tan rápido que el material no presenta fases de recristalización [2].

material y a las vibraciones del punto cero respectivamente. Debido a que el cristal se encuentra sujeto a una temperatura, los átomos en la red se encuentran vibrando alrededor de la posición del punto de equilibrio en la red. Cabe mencionar que este tipo de desorden no se puede considerar como un *desorden topológico* debido a que los átomos oscilan alrededor de las posiciones *crystalinas* de la red. En la figura 1.2 se muestra el desorden topológico y el desorden sustitucional, debido a que son los dos tipos de desorden de los que trata el presente trabajo.

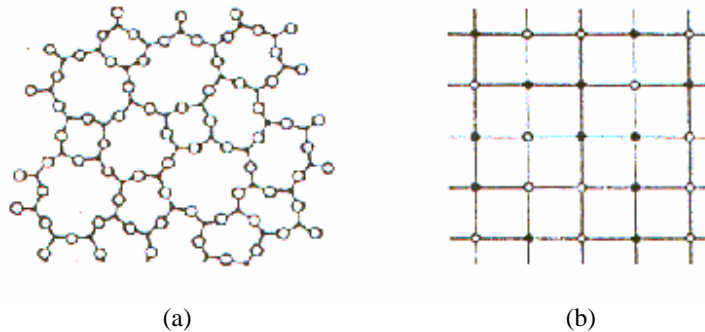


Figura 1.2: Tipos de desorden a) topológico y b) sustitucional.

De lo anterior se sabe que partiendo de la periodicidad de un sólido cristalino, es relativamente fácil entender su estructura en términos de la difracción de ondas electromagnéticas. Pero ¿qué pasa para sólidos que no son cristales perfectos (debido a impurezas intersticiales o sitios vacantes en la red, por ejemplo)? y más aún, ¿qué sucede al analizar un material que no posee una estructura definida?. Dicho análisis de estructura para un sólido *amorfo* en toda su extensión no ha sido posible, pero vía difracción de ondas electromagnéticas (o partículas) se puede obtener información acerca de su *estructura de corto alcance*, la cuál se puede explicar en términos de la aproximadamente constante separación de los átomos que son vecinos más próximos de un átomo dado. Dicha estructura para un sólido binario covalente amorfo [3] se da en términos del poliedro de coordinación<sup>2</sup> para la fase cristalina del mismo, por lo tanto, los parámetros suficientes para determinar dicho poliedro son: el número de primeros vecinos  $N_j$  alrededor de un átomo  $i$ , la longitud de enlace de los vecinos próximos  $r_{ij}$ , así como el ángulo de enlace subtendido por el átomo  $i$ ,  $\theta_j$ .

## 1.2.2 El patrón de difracción de un material amorfo; su estructura

Es sabido que cuando cualquier tipo de onda se encuentra con un obstáculo, esta se puede difractar; cuando el tamaño del obstáculo es comparable al tamaño de la longitud de onda dicha difracción es más notoria. Cuando se hacen incidir rayos-X o partículas, como neutrones o electrones, sobre un material amorfo el patrón de difracción visto en un plano

<sup>2</sup> 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.



perpendicular al haz de partículas incidentes es uno o más anillos difusos (halos), por lo cuál una descripción unívoca de su estructura no es posible. Tanto en un amorfo monoatómico como en uno poliatómico la difracción permite obtener la *función de distribución radial* (FDR), de donde se obtiene la estructura atómica de corto alcance; es decir, las posiciones promedio de los átomos cercanos a un átomo dado. Se ha encontrado que para los materiales amorfos, los primeros vecinos se encuentran a valores comparables a los del material cristalino correspondiente.

A pesar de que el patrón de difracción de un amorfo difiere del de un sólido policristalino en la intensidad de las franjas y su nitidez, no existe una significativa diferencia entre ellos. La caracterización de un material vítreo o un amorfo se hace a través de la FDR,  $J(r)$ , la cuál se obtiene mediante el análisis de Fourier del factor de estructura determinado mediante rayos X (o electrones, o neutrones). En la literatura existen varias maneras de definir la FDR, en este trabajo se toma el enfoque dado en la referencia [3]; esto es, la  $J(r)$  se define como:

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r), \quad (1.20)$$

donde  $\rho(r)$  es el número promedio de átomos a una distancia  $r$  de un átomo cualquiera en el material. A esta función se le conoce la función de correlación de pares atómicos [2,3,4]; si  $r$  es mucho menor que la distancia promedio de separación entre primeros vecinos entonces  $\rho(r)$  es cero, y si  $r$  tiende a infinito vale  $\rho_0$  (densidad atómica promedio). Entre estos valores límite la FDR presenta un carácter oscilatorio, y si se determina el área de un pico dado, se obtiene el número de coordinación para dicho pico. El problema es que al crecer  $r$ , se hace cada vez más difícil definir un pico. Esto se puede ver en la figura 1.3.

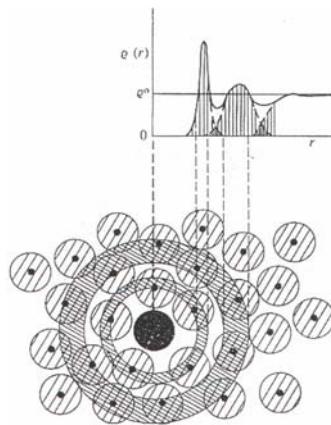


Figura 1.3: Función de distribución radial para un sólido amorfo normalizada a  $\rho_0$ .  $\rho_0$  corresponde a la densidad atómica promedio.

Para tener una función adimensional cuya interpretación es la probabilidad de encontrar un átomo a una cierta distancia  $r$  de un átomo cualquiera del material, se divide la  $J(r)$  entre  $4\pi r^2 \rho_0$  para tener así una nueva función  $g(r) = \rho(r) / \rho_0$ . La interpretación de dicha función

sería la probabilidad de encontrar un átomo a una cierta distancia  $r$  de otro átomo del material [5], pudiéndose obtener información de la estructura de corto alcance que puede ser independiente de la densidad del material; esto es, es independiente del método experimental de la *amorfización*, ya que la densidad del material depende del método de preparación. Para un sistema poliatómico se define la FDR parcial FDRP  $g_{ij}(r)$  como la probabilidad de encontrar un átomo de la especie  $j$  alrededor de cualquier átomo de la especie  $i$ .

De la definición (1.20) se puede ver que la FDR es una función lineal de la  $\rho(r)$ . Para encontrar la forma de la FDR es necesario recordar la ec. (1.18) donde ahora el vector de onda dispersado no puede describirse en términos de vectores de la red recíproca por que ésta no existe en materiales amorfos. Entonces la amplitud de dispersión en un material amorfo es:

$$S(\Delta\mathbf{k}) = \sum_m f_m e^{-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_m}, \quad (1.21)$$

donde  $f_m$  es el factor de estructura atómico definido en la ec. (1.17) con  $\mathbf{G}$  substituido por  $\Delta\mathbf{k}$ . Sabiendo que la intensidad de una onda dispersada queda descrita como  $I = S^*(\Delta\mathbf{k})S(\Delta\mathbf{k})$ , entonces la intensidad dispersada queda dada por:

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{-ikr_{mn} \cos\theta}, \quad (1.22)$$

donde  $k$  es la magnitud de  $\Delta\mathbf{k}$ ,  $r_{mn}$  representa la distancia  $|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n|$  y el ángulo  $\theta$  se mide entre  $\Delta\mathbf{k}$  y el vector  $\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$ . Debido a que el material que está dispersando la onda es un amorfo entonces el vector  $\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_n$  puede tomar cualquier dirección, por este motivo se debe considerar el valor promedio del factor de fase en una esfera de radio constante  $r_{mn}$ ; esto es:

$$\langle e^{-ikr_{mn} \cos\theta} \rangle = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{r_{mn}} e^{-ikr_{mn} \cos\theta} r^2 \sin\theta \, dr d\phi d\theta}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{r_{mn}} r^2 \sin\theta \, dr d\phi d\theta} = \frac{\text{sen}(kr_{mn})}{kr_{mn}}, \quad (1.23)$$

Insertando la ec. (1.23) en (1.22) se obtiene la *fórmula de Debye* para un grupo de átomos dispersores en una estructura atómica; esto es:

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\text{sen}(kr_{mn})}{kr_{mn}}, \quad (1.24)$$

Si se considera que el material está formado por  $N$  átomos de un mismo tipo ( $f_m = f_n = f$ ) e introduciendo el factor  $[\rho(r) - \rho_0]$  para pasar de una sumatoria a una integral [3] (el cuál tiende a cero cuando crece  $r$ ) entonces la amplitud de dispersión viene dada por:

$$I = Nf^2 \left[ 1 + 4\pi \int_0^{\infty} r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\text{sen}(kr)}{kr} dr \right], \quad (1.25)$$

donde, como se mencionó antes, la densidad promedio  $\rho_0$  es la densidad del material.

Ahora se introduce el factor de estructura para el amorfo el cuál tiene la forma  $S(k) = I / Nf^2$ , entonces dicho factor de estructura en términos de la intensidad de radiación es:

$$S(k) = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\text{sen}(kr)}{kr} dr. \quad (1.26)$$

Expresando la  $\rho(r)$  en términos de la  $g(r)$  y la densidad promedio del material, se tiene que  $\rho(r) - \rho_0$  puede ser escrita como  $\rho_0(g(r) - 1)$ . Aplicándole a  $S(k)$  una transformada inversa de Fourier, se obtiene que la  $g(r)$  es:

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^{\infty} F(k) \text{sen}kr dk, \quad (1.27)$$

donde  $F(k) = k(S(k) - 1) = k \left[ \frac{I}{Nf^2} - 1 \right]$ , y se le conoce como la intensidad de dispersión reducida. Cabe mencionar que este análisis que se hace de la  $g(r)$  es un análisis radial, o en otras palabras unidimensional. *Esta es la FDR de un sistema monoatómico y es derivada directamente de la amplitud de dispersión obtenida experimentalmente.*

Para determinar la FDR de un sistema poliatómico, *i.e.* determinar las FDR parciales, considérese un material con  $m$  tipos de átomos distintos, tal que se cumpla la relación  $\sum_i m_i = N$ , donde  $N$  es el número total de átomos; además a cada átomo en el sólido le corresponde una fracción dada por  $x_i = m_i / N$  y tiene asociado un factor de estructura atómica  $f_i$ . Al igual que en el caso monoatómico se puede definir una  $\rho(r)$ , pero ahora esta es una función de las densidades parciales  $\rho_{ij}(r)$  las cuales se interpretan como la distribución de átomos  $j$  alrededor de un átomo  $i$ . Volviendo a la forma de la intensidad dispersada por un electrón en términos de la densidad [3]:

$$I = N \left[ \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 (\rho(r) - \rho_0) \frac{\text{sen}(kr)}{kr} dr \right], \quad (1.28)$$

donde  $\sum_i x_i f_i = \langle f \rangle$  y  $\sum_i x_i f_i^2 = \langle f^2 \rangle$  y la densidad se define ahora como:

$$\rho(r) = \sum_{ij} W_{ij} \frac{\rho_{ij}(r)}{x_j}, \quad (1.29)$$

donde los factores de peso se definen por  $W_{ij} = x_i x_j f_i f_j / \langle f \rangle^2$ . La intensidad reducida es:

$$F(k) = \frac{I}{N \langle f \rangle^2} - \frac{\langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} = 4\pi \int_0^\infty r [\rho(r) - \rho_0] \text{sen}(kr) dr, \quad (1.30)$$

donde el factor de estructura es  $S_{ij}(k) = I / N \langle f \rangle^2$ .

Para calcular las FDRP,  $g_{ij}(r)$ , se realiza una transformada de Fourier de la intensidad reducida para obtener:

$$g_{ij}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty k (S_{ij}(k) - 1) \text{sen}(kr) dk, \quad (1.31)$$

la cuál nos da la probabilidad en el espacio real de encontrar átomos de la especie  $j$  alrededor de un átomo de la especie  $i$ . La forma de los factores de estructura  $S_{ij}(k)$  para una estructura binaria se definen como:  $x_1^2 I_{11}(k) + x_1 x_2 I_{12}(k) + x_2^2 I_{22}(k)$ , donde  $I_{ij}$  son funciones parciales de interferencia definidas en [3]; esta es una expresión de utilidad, debido a que el material que se reporta en este trabajo es un material binario.

### 1.2.3 Dispersión de electrones

El trabajo experimental con el que se compararán los resultados de esta tesis utiliza una técnica de dispersión de electrones. Por tal motivo se expone brevemente dicha técnica.

Un experimento de dispersión de electrones generalmente se realiza en un microscopio de transmisión de electrones (TEM por sus siglas en inglés) con un rango de energía típicamente de alrededor de 75 keV que corresponden a longitudes de onda del orden de 0.16 Å; la longitud de onda se mantiene constante y el ángulo de dispersión  $\theta$  se varía para detectar los electrones dispersados. Los electrones son dispersados por la densidad electrónica y los núcleos de los átomos de la muestra. Debido a que el aparato natural es un microscopio

electrónico, las muestras amorfas preparadas para el estudio de dispersión son películas delgadas de aproximadamente 200 nm de grosor.

El factor de estructura atómico para la dispersión de electrones de manera general viene dado por:

$$f_e = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\text{sen}(kr)}{kr} dr. \quad (1.32)$$

Cuando se utiliza el hecho de que se conocen los factores de estructura dados por la dispersión de rayos-X, se tiene que el factor de estructura atómico para electrones dependiente del valor de rayos-X y de la magnitud de los vectores de onda es:

$$f_e(k) = \frac{2m_e e^2}{\hbar^2} \left[ \frac{Z - f_x(k)}{k^2} \right], \quad (1.33)$$

donde  $m_e$  es la masa del electrón,  $e$  su carga y  $f_x(k)$  son los valores de los factores de estructura atómicos medidos por medio de dispersión de rayos-X. Debido a las interacciones coulombianas, la dispersión por electrones es más fuerte que en el caso de rayos-X.

En la tabla 2.1 se muestran brevemente las ventajas y desventajas de la utilización de técnicas de difracción de rayos X, electrones y neutrones.

Tipo	Ventajas	Desventajas
Rayos X ( $\lambda$ fija, $\theta$ variable)	Muestras en polvo o películas gruesas. El factor de estructura atómico $f_m$ puede ser calculado. Existen fuentes diversas para ser utilizadas en casi cualquier laboratorio.	Se obtiene un valor pequeño para $\mathbf{k}_{max}$ para muchos tipos de fuentes. El factor $f_m$ decrece rápidamente como decrece $\mathbf{k}$ . Las FDRP son difíciles de calcular para sistemas multicomponentes
Neutrones ( $\lambda$ fija, $\theta$ variable para eje doble y triple)	La longitud de dispersión $\langle b \rangle$ es independiente del vector $\mathbf{k}$ . Las FDRP son fáciles de extraer para sistemas multicomponentes.	Un reactor nuclear es necesario. Se requiere mucho material. $\langle b \rangle$ debe ser determinada experimentalmente para cada isótopo.
Electrones ( $\lambda$ fija, $\theta$ variable)	Se utiliza un microscopio electrónico de transmisión o de barrido. Se puede examinar el crecimiento de películas delgadas <i>in situ</i> .	La dispersión es muy fuerte, debido a esto al aumentar el grosor (mayor o igual a 100 nm) se tiene dispersión múltiple. Las FDRP son difíciles de calcular para sistemas multicomponentes

Tabla 2.1: Ventajas y desventajas de las técnicas de dispersión comúnmente usadas [3, p. 90].

El paso a seguir es describir el proceso utilizado para generar las estructuras amorfas de nuestro sistema binario de silicio y carbono. Dicho proceso consiste en aplicar procesos térmicos a una muestra cristalina, basándose en una formulación con *funcionales de la densidad* (DFT por sus siglas en inglés) y con *dinámica molecular* para describir las interacciones entre núcleos y densidades electrónicas del material utilizando la aproximación de Born-Openheimer, durante estos procesos térmicos.

---

## CAPÍTULO II

### Teoría de Funcionales de la Densidad y Dinámica Molecular

---

#### 2.1 Funcionales de la densidad

El objetivo de este trabajo es el de simular la interacción de 64 átomos donde existen fuerzas eléctricas, de correlación e intercambio, que esencialmente se reduce a poder resolver la ecuación de Schrödinger para dicho sistema. Encontrar la solución de un problema de muchos cuerpos ha sido uno de los problemas más grandes que ha enfrentado la física a lo largo de su historia, no obstante, con el desarrollo de nuevas teorías y el desarrollo del supercómputo se han podido hacer aproximaciones que generan datos comparables con los resultados experimentales. En 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 como se aplica en el método de dinámica molecular desarrollado por Lin y Harris y sigue lo expuesto en la Ref. 5.

##### 2.1.1 Principio variacional para el estado base

Uno de los principales problemas de la mecánica cuántica es determinar las propiedades de un sistema en su estado de mínima energía (estado base). La forma directa de resolver este problema implica la solución de la ec. de Schrödinger, el problema de esta ecuación es que solo para unos cuantos casos es analíticamente soluble. Sin embargo existe otra forma de plantear el mismo problema en términos *variacionales*. El valor esperado de la energía de un sistema descrito por una función de estado normalizable cualquiera es:

$$\langle E \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.1)$$

Si esta función de estado es la correspondiente a la del estado base, entonces la ec. (2.1) corresponderá a la energía del estado base. Si se tiene una función de estado de prueba, entonces el *principio variacional* establece que:

$$\langle E \rangle \geq E_0, \quad (2.2)$$

con  $E_0$  la energía del estado base, además se tiene que  $E_0 \leq E_1 \leq \dots \leq E_n$ . Al expandir una función de prueba  $\Psi$  en términos de las eigenfunciones normalizadas del Hamiltoniano,

$$\Psi = \sum_i C_i \Phi_i, \quad (2.3)$$

se obtiene usando la ec. (2.1):

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \left\langle \sum_i C_i \Phi_i \left| \hat{H} \right| \sum_j C_j \Phi_j \right\rangle = \sum_{ij} C_i^* C_j E_j \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \sum_i |C_i|^2 E_i \\ &\geq E_0 \sum_i |C_i|^2 = E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Entonces la condición (2.2) implica que para cualquier función de estado expandible en las eigenfunciones del Hamiltoniano, se tiene que su energía será *mayor o igual a la energía del estado base*.

Cabe mencionar que la ec. (2.1) tiene la forma de una funcional, esto es, la expresión  $\langle E \rangle$  puede ser escrita como  $\langle E \rangle = E[\Psi]$ , esto es, *la energía es una funcional* de la función de estado  $\Psi(x_i)$ .

### 2.1.2 Sistemas de muchas partículas

Casi todos los problemas dentro del estado sólido implican la descripción de sistemas de muchas partículas interactuantes, la solución de dichos sistemas en forma exacta es tanto clásica como cuánticamente imposible, por lo que se hace necesario encontrar una solución aproximada al sistema. Al resolver la ec. de Schrödinger se obtiene la función de estado  $\Psi(x_i)$  que contiene la totalidad de las propiedades físicas del sistema, así que se desarrollaron varios métodos para poder aproximarla satisfactoriamente.

Una de estas aproximaciones fue desarrollada por Hartree y Fock [7, 8]. El método de Hartree-Fock consiste en expandir la función de estado  $\Psi(x_i)$  en términos de funciones de estado monoeléctricas de partículas no interactuantes, donde por el principio de exclusión de Pauli (introducido por Slater y Fock) dos de estas funciones no pueden ser iguales ya que si esto ocurriese, su producto *antisimétrico* sería cero. Es común utilizar combinaciones lineales de orbitales atómicos según el método de Hund y Mülliken [9]. Entonces la función de estado se expresa como un determinante de las funciones monoeléctricas de partículas no interactuantes [8]:



$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_n(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_n) & \dots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix}. \quad (2.5)$$

Se aplica el principio variacional (2.2) con la restricción de ortogonalidad de las funciones de estado  $\psi_i$  [8] para obtener una ecuación de una sola partícula que satisface la ecuación

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(x) + \Phi_i \right] \psi_i(x) = \varepsilon_i \psi_i(x), \quad (2.6)$$

donde  $V_{ext}(x)$  es cualquier potencial externo de la posición y  $\Phi_i$  es el potencial coulombiano entre electrones. La principal desventaja del esquema de Hartree-Fock es que la función de estado de un sistema de partículas interactuantes, en este caso electrones, no puede ser representada exactamente por una función determinantal o una combinación lineal de estas. Lo anterior lleva a que la energía de Hartree-Fock ( $E_{HF}$ ) difiera de la energía “exacta”  $E$  del sistema. A este error en la energía se le llama *energía de correlación*, la cual se define como:

$$E_{HF}^{corr} = E - E_{HF}. \quad (2.7)$$

Otra desventaja es la manipulación de las ecuaciones, pues debido a que el sistema está descrito por la función de estado  $\Psi(x_i)$  se tiene que trabajar con todas las coordenadas  $x_i$ , lo cuál hace el problema computacionalmente muy demandante. Este problema inspiró la pregunta ¿existirá una manera de describir a un sistema en términos de una cantidad que dependa de un número menor de variables?. La respuesta es sí, el reemplazo de la función de estado  $\Psi(x_i)$  resultó ser la densidad electrónica  $\rho(x, y, z)$ ; emplear esta cantidad implica una reducción del número de variables de  $3N$  a solo 3.

### 2.1.3 El modelo de Thomas-Fermi-Dirac

El primer modelo donde se toma a la densidad electrónica como variable del sistema fue desarrollado por Thomas y Fermi en la década de 1920 [10]. En esta aproximación, se supone que los electrones se encuentran uniformemente distribuidos en el espacio y su movimiento es no correlacionado, esto es, se tienen partículas totalmente independientes. Empleando métodos estadísticos se encontró que la energía cinética de los electrones puede ser descrita localmente por  $T[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ . Si se toma la interacción electrón-núcleo y el potencial coulombiano se tiene que la energía del modelo de Thomas-Fermi está dada por la funcional:

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) V_{en}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.8)$$

donde  $C_F = 2.8712$  y  $r_{12}$  es la distancia entre el electrón en  $\mathbf{r}_1$  y el electrón en  $\mathbf{r}_2$ .

Sin embargo es sabido que por el efecto de la correlación en el movimiento electrónico, esta energía cinética no es adecuada, por lo que debe ser corregida. Parte de este problema fue solucionado por Dirac, quién tomando en cuenta la naturaleza fermiónica de los electrones, introdujo una función de estado antisimétrica ante el intercambio de cualquier par de partículas. La antisimetría espacial de las funciones de estado monoeléctricas provoca una separación espacial entre los electrones, lo que lleva a una reducción de la energía coulombiana del sistema. Es precisamente esta reducción en energía a la que se le da el nombre de *energía de intercambio*  $E_{xc}$ , por lo tanto la corrección entre espines implica la corrección a la energía. A la funcional que contiene esta corrección se le conoce como la funcional de Thomas-Fermi-Dirac (calculada por Dirac en 1930),

$$E_{TFD}[\rho(\mathbf{r})] = E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] - C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.9)$$

donde  $C_x = 0.7386$ .

El poder describir la energía total de un sistema como una funcional única de la densidad electrónica es una ventaja considerable respecto a los demás métodos, pues a diferencia de la función de estado, la densidad electrónica es un observable. Desafortunadamente este modelo no predice de manera adecuada la energía de enlace molecular, además de que la precisión en los cálculos no es tan buena como en los métodos tradicionales (Hartree-Fock).

No fue si no hasta 1964 que Hohenberg y Kohn [11] mostraron que la funcional  $E_{TFD}$  para el estado base del sistema es una aproximación a una funcional universal  $E[\rho(\mathbf{r})]$  para el estado base, así como la existencia de un principio variacional asociado a la energía del estado base de dicho sistema.

#### 2.1.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Pierre C. Hohenberg y Walter Kohn en 1964 (HK) fueron los primeros en establecer de forma rigurosa a la densidad como una variable válida para describir al sistema. Para ello se considera un gas de electrones encerrado en un volumen grande, moviéndose bajo la influencia de un potencial externo  $V(\mathbf{r})$  y sintiendo repulsión Coulombiana. Ahora la variable del sistema es la *densidad electrónica* definida como:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \int \gamma(x'_1, \dots, x'_n, x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n = \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle, \quad (2.10)$$

con  $\gamma = \gamma(x'_1, \dots, x'_n, x_1, \dots, x_n) = \Psi_0^*(x'_1, \dots, x'_n) \Psi_0(x_1, \dots, x_n)$ , donde la función de estado para el estado base del sistema es  $\Psi_0$  y este sistema es *no degenerado*<sup>1</sup>.

### Primer Teorema

Si se denota a la energía del estado base como  $E_0$ , el primer teorema afirma que:

*El potencial externo  $V_{ext}$  es una funcional única de la densidad electrónica  $\rho_0$  más una constante trivial aditiva (funcional universal)*

$$\int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho_0(\mathbf{r})] = E_0, \quad (2.11)$$

Cabe mencionar que dicho potencial externo no está restringido únicamente a los potenciales coulombianos. La demostración de este teorema se realiza por *reductio ad absurdum*. Considérese un par de sistemas de  $N$  electrones cuyos Hamiltonianos cumplen con la relación  $\hat{H} = (\hat{T} + \hat{V}_{ee}) + \hat{V}_{ext}$ , donde  $\hat{T}$  es la energía cinética,  $\hat{V}_{ee}$  es la energía de interacción electrón-electrón (energías coulombianas, de intercambio y correlación) y  $\hat{V}_{ext}$  es el potencial externo que actúa sobre los electrones. Si las funciones de estado para el estado base de ambos sistemas son normalizadas a uno, entonces las energías de dicho estado se dan por la ec. (2.1) como:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle, \\ E'_0 &= \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle \end{aligned} \quad (2.12)$$

Si se dividen las ecuaciones anteriores en dos términos, el término electrónico  $\hat{T} + \hat{V}_{ee}$  y al término de interacción “externo”  $\hat{V}_{ext}$ . Al primer término se le conoce como la *funcional universal*  $F[\rho(\bar{r})] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle$ . Con esta división se tiene que la ec. (2.12) se puede escribir como:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

---

<sup>1</sup> Un sistema es degenerado cuando para la ecuación de Schrödinger existe más de una función de estado asociada a la misma energía.

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | \hat{T}' + \hat{V}'_{ee} | \Psi'_0 \rangle + \int V'_{ext}(\mathbf{r}) \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Se supuso que las funciones de estado  $\Psi_0$  y  $\Psi'_0$  generan exactamente la misma densidad electrónica  $\rho_0$  a pesar de que provienen de distintos Hamiltonianos,

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi'_0 | \Psi'_0 \rangle, \quad (2.14)$$

y usando el hecho de que existe un principio variacional para estas funciones de estado, entonces se cumple la relación,

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | \hat{H}' | \Psi'_0 \rangle > \langle \Psi_0 | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle, \quad (2.15)$$

(ya que la función  $\Psi_0$  no es la función de estado para el estado base del sistema descrito por el Hamiltoniano  $\hat{H}'$ ) debido a que la funcional universal es la misma para ambos sistemas, es posible eliminarla de ambos lados de la desigualdad con lo cuál se obtiene<sup>2</sup>:

$$E'_0 > E_0 + \int (\hat{V}'_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}_{ext}(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

Ahora, si se toma a la función de estado  $\Psi'_0$  como función de prueba para el Hamiltoniano  $\hat{H}$ , se obtiene que la energía del estado base del sistema no primado es:

$$E_0 > E'_0 + \int (\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.17)$$

y sumando las ecuaciones (2.16) y (2.17) se tiene:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (2.18)$$

lo cuál es una contradicción; por lo tanto no pueden existir dos potenciales externos distintos que generen la misma densidad electrónica. En resumen, se concluye que: *El potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  se determina por la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  más una constante aditiva.*

### Segundo teorema

El segundo teorema afirma que:

---

<sup>2</sup> Como la funcional  $F$  es la misma para ambos sistemas, entonces:  $\hat{H} \neq \hat{H}' \Rightarrow \hat{V}_{ext} \neq \hat{V}'_{ext}$

Existe un principio variacional asociado a esta funcional, esto es, al conocer  $\rho_0(\mathbf{r})$  se puede determinar un cota superior de la energía del estado base definida como  $E[\rho(\mathbf{r})]$ .

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \geq E_0, \quad (2.19)$$

Para demostrar este teorema, supóngase una densidad de prueba  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})^3$ , que por el teorema anterior se sabe que determina de forma unívoca al potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  y al Hamiltoniano del sistema; por lo tanto determina la función de estado  $\tilde{\Psi}$ , es decir existe una relación unívoca entre la  $\tilde{\Psi}$ , la  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  y el potencial  $V_{ext}(\mathbf{r})$  [12]. Se toma la función  $\tilde{\Psi}$  como la función de prueba del Hamiltoniano (el cuál tiene al potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ ) y al igual que para el caso de la densidad del estado base, se aplica el principio variacional a dicha función obteniéndose:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \leq \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle. \quad (2.20)$$

Si se utiliza la forma de la funcional universal  $F[\rho(\mathbf{r})]$ , entonces la ec. (2.20) adopta la forma:

$$E_0 = E_{V_{ext}}[\rho_0(\mathbf{r})] = F[\rho_0(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \leq F[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.21)$$

donde  $E_{V_{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$  indica que es una funcional de la energía con respecto a un potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ .

La gran desventaja de los teoremas mencionados en esta sección, es que indican la existencia de una funcional que refleja fielmente al sistema y tiene además un principio variacional asociado a ella; sin embargo, no se da explícitamente la forma de la funcional universal  $F$ , por lo que es necesario hacer aproximaciones para encontrar su forma. Por ejemplo, la funcional de Thomas-Fermi-Dirac (ec. (2.9)) es una aproximación a la funcional universal  $F$ .

---

<sup>3</sup>  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  tal que  $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$  y  $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$  donde  $N$  es el número total de electrones del sistema.

### 2.1.5 Ecuaciones de Kohn-Sham

En 1965 W. Kohn y J. Sham (KS) [13] desarrollan un esquema que permite expresar la funcional universal  $F$  como la energía cinética de las partículas independientes que reproducen la densidad del estado base del sistema  $\rho_0$ , más dos términos en los que se incluye la energía coulombiana y la *energía de intercambio y correlación*. De nuevo, el problema de  $N$  electrones interactuantes se resume al problema de  $N$  electrones independientes, que “sienten” un potencial promedio (efectivo) que simula la interacción con el resto. Lo que hicieron KS es introducir orbitales en los problemas en que la energía cinética puede calcularse de forma sencilla, manteniendo un término de corrección el cuál es tratado de manera independiente.

Debido a que la energía cinética de un sistema se expresa como:

$$\hat{T} = \sum_i^N \langle \psi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \psi_i \rangle, \quad (2.22)$$

donde los kets  $|\psi_i\rangle$  ahora representan orbitales moleculares. Ahora para un sistema electrónico, la densidad total de electrones esta dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \langle \psi_i(\mathbf{r}) | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2.23)$$

El *potencial efectivo de KS* se define como [13]:

$$v_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

El último de los términos de este potencial proviene de la energía de intercambio y correlación y tiene la forma

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.25)$$

Para un  $v_{eff}^{KS}$  dado se obtiene la densidad  $\rho(\mathbf{r})$ . Las ecuaciones monoeléctricas tienen la forma:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

de tal manera que se cumple que la densidad electrónica del sistema  $\rho(\mathbf{r})$  está dada por la ec. (2.23). Como se puede observar,  $v_{eff}^{KS}$  está relacionado con la densidad vía la ec. (2.24); por lo tanto las ecs. (2.26), (2.25) y (2.23) deben ser resueltas de manera *autoconsistente*. La forma de la energía total es:

$$E_{Total}[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i, \text{ocupados}} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.27)$$

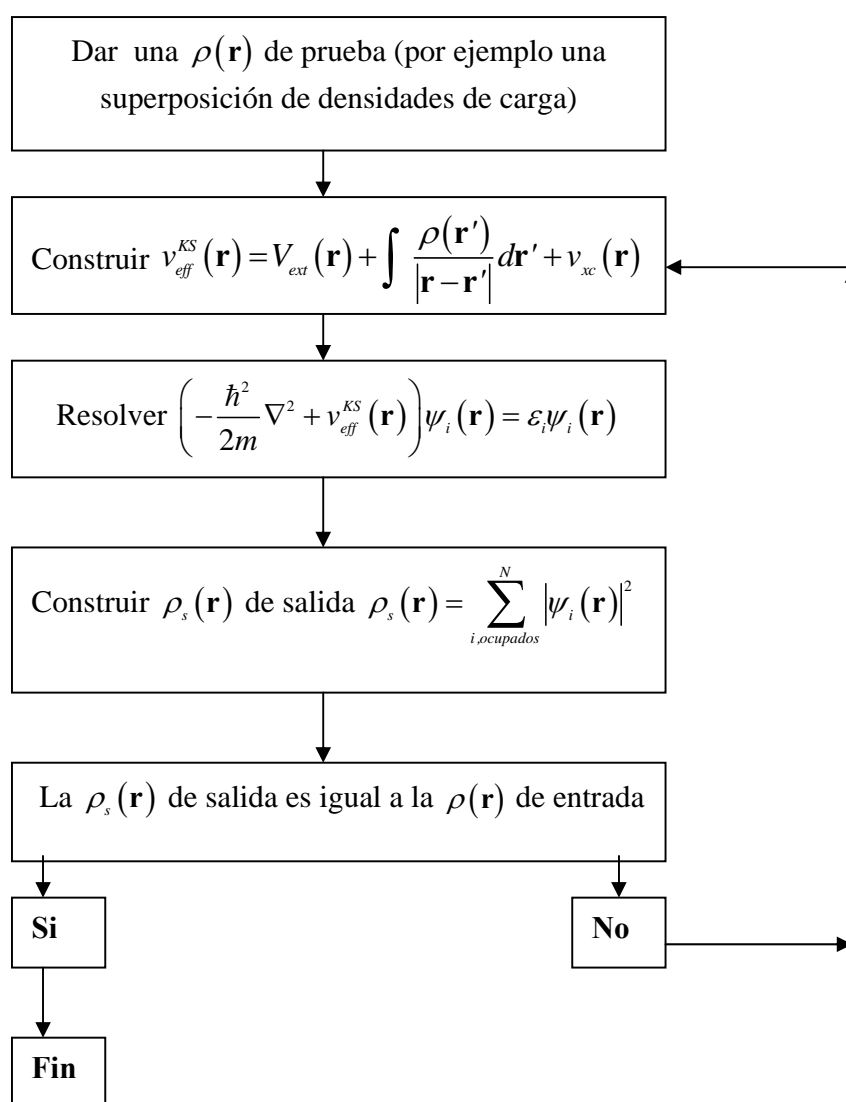


Figura 2.1: : Método autoconsistente de Kohn y Sham .

Al conjunto de ecuaciones (2.23), (2.25), (2.62) y (2.27) se le conoce como *ecuaciones de Kohn y Sham* [13]. En la figura 2.1 se muestra un diagrama de flujo del método autoconsistente de Kohn y Sham.

### 2.1.6 Energía de correlación e intercambio: Aproximación Local de la Densidad

Como se vio en la sección anterior, el problema de aproximar la funcional universal  $F$ , se traslada al problema de calcular el término de la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$  más el término de la energía cinética de las partículas no interactuantes  $T_s$ . El problema de la formulación de KS es que el término  $E_{xc}$  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:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.28)$$

donde  $\varepsilon_{xc}$  es la energía de correlación por partícula en un gas uniforme de electrones de densidad  $\rho(\mathbf{r})$  [14]. El potencial de correlación e intercambio es la derivada funcional<sup>4</sup> de la energía definida por la ec. (2.9), esto es:

$$v_{xc}^{LDA}(\bar{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho(\bar{r})} E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.29)$$

por lo tanto, el esquema de KS adopta la forma:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

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  $\varepsilon_{xc}$ , por lo que el problema se traslada a aproximar dicho término. Recordando la aproximación hecha por Thomas-Fermi-Dirac [10], se tiene una

<sup>4</sup> Ver apéndice A de [8].



aproximación de la energía de intercambio dada por el segundo término de la ec. (2.9); así la energía de intercambio y correlación puede separarse como:

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.31)$$

entonces por la ec. (2.11) se tiene que el potencial de la energía de intercambio esta dado por:

$$v_x^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} E_x(\mathbf{r}) = -\frac{4}{3} C_x \rho^{4/3}(\mathbf{r}). \quad (2.32)$$

La energía de correlación se modela con la aproximación de Vosko, Wilk y Nusair (VWN) [15], 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 a [15] o al capítulo 7 de [12]. 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 [16-19].

### 2.1.7 Cálculo de la energía del estado base del sistema vía la Funcional de Harris

Debido a que el esquema de KS es un método autoconsistente, el costo computacional es alto, por ese motivo en 1985 J. Harris [20] 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 KS.

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{1+2}(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}), \quad (2.33)$$

donde  $\rho_{1+2}(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r}) + \rho_2(\mathbf{r})$ . Los potenciales de coulomb y de intercambio y correlación son evaluados en términos de la densidad total del sistema  $\rho_{1+2}$  [21]. Sabiendo que la ecuación monoelectrónica a resolver en el esquema de Harris es:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \tilde{V}_{eff}(\rho_{1+2}(\mathbf{r})) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \tilde{\epsilon}_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.34)$$

donde el potencial efectivo es ahora [20]:

$$\tilde{V}_{eff} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{1+2}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\delta}{\delta \rho_{1+2}(\mathbf{r})} E_{xc}[\rho_{1+2}(\mathbf{r})] + V_{ext}, \quad (2.35)$$

y el potencial externo está dado principalmente por la interacción entre los núcleos, se tiene que la energía del sistema descrito por la densidad (2.33) es [20]:

$$E_H = \sum_n \tilde{\epsilon}_n - \int \rho_{1+2}(\mathbf{r}) \left[ \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{1+2}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho_{1+2}(\mathbf{r})]}{\delta \rho_{1+2}(\mathbf{r})} \right] d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho_{1+2}(\mathbf{r})] \quad (2.36)$$

Harris en 1985 hace notar el carácter variacional de esta funcional [20]; además señala que no se debe considerar esta funcional como una sustitución de  $\rho_{1+2}$  en el esquema de KS, ya que el potencial de la ec. (2.35) 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 (2.34). Para ello se expande cada orbital  $\psi_i$  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 secular<sup>5</sup> que involucra matrices de traslape [20].

La energía de Harris  $E_H$  es una aproximación a la energía de KS  $E_{KS}$ , ya que  $E_H[\rho_0(\mathbf{r})] = E_{KS}[\rho_0(\mathbf{r})]$  en la densidad del estado base  $\rho_0$ . Además de que la densidad de prueba  $\rho_{1+2}$  es arbitraria, por lo que dicha densidad no es en general la misma densidad generada por la ec. (2.34), es decir dicha densidad no es generada por el potencial  $\tilde{V}_{eff}$  y por lo tanto no es un método autoconsistente.

## 2.2 Dinámica molecular

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

<sup>5</sup> 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.

proceso determinista en el sentido de que es necesario conocer las posiciones de las partículas en el tiempo para así conocer su evolución.

### 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  $\Psi^n(\mathbf{r})$ :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi^e(\mathbf{r})\Psi^n(\mathbf{r}), \quad (2.37)$$

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:

$$F = m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2} = -\nabla V(\mathbf{r}), \quad (2.38)$$

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. (2.38), 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 atómicos<sup>6</sup>. 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. (2.38), 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)  $\Delta t$ . A continuación se dan unos pasos básicos para resolver la ec. (2.38):

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

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \sum_n \frac{1}{n!} \frac{\partial^{(n)}}{\partial t^{(n)}} \mathbf{r}(t) (\Delta t)^n = \mathbf{r}(t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}(t) + \frac{(\Delta t)^2}{3} \mathbf{a}(t) + O(\Delta^3 t), \quad (2.39)$$

después, se despeja la aceleración de la ecuación anterior y se sustituye en la ecuación (2.38):

$$F = m\mathbf{a}(t) = \frac{3m}{(\Delta t)^2} \left[ \mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t) - \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}(t) \right], \quad (2.40)$$

reacomodando términos se tiene:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{v}(t) + \frac{(\Delta t)^2}{3m} F. \quad (2.41)$$

---

<sup>6</sup> Como por ejemplo, el tipo de bases atómicas a usar.

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:

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

$$E_K = \frac{1}{2} \sum_i m_i \langle v_i^2 \rangle$$

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) [22] en 1992. Dicho método emplea una expansión de orbitales moleculares esféricos de la densidad electrónica y además utiliza la funcional de Harris, ec. (2.36), 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  $\lambda_i$  al conjunto de parámetros de la densidad electrónica pertenecientes al sitio  $i$ , entonces dicho Lagrangiano es:

$$L[\mathbf{R}_i, \dot{\mathbf{R}}_i, \lambda_i, \dot{\lambda}_i, \boldsymbol{\alpha}_i, \dot{\boldsymbol{\alpha}}_i] = \frac{1}{2} \sum_i [M_i \dot{\mathbf{R}}_i^2 - M_{\lambda_i} \dot{\lambda}_i^2 + M_{\alpha_i} \dot{\boldsymbol{\alpha}}_i^2] - E_H(\mathbf{R}_i, \lambda_i, \boldsymbol{\alpha}_i), \quad (2.42)$$

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

$$\begin{aligned}M_i \ddot{\mathbf{R}}_i &= -\nabla_{\mathbf{R}_i} E_H \\M_{\lambda_i} \ddot{\lambda}_i &= \frac{\partial E_H}{\partial \lambda_i} \\M_{\alpha_i} \ddot{\alpha}_i &= -\frac{\partial E_H}{\partial \alpha_i}\end{aligned}\tag{2.43}$$

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  $\lambda_i$  y  $\alpha_i$ ). 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. (2.43). Los iones se mueven en la dirección de las fuerzas durante un tiempo  $\Delta t$  hasta llegar a las nuevas coordenadas, donde se reinicia el proceso.

---

## CAPÍTULO III

### Resultados para a-SiC

---

### 3.1 Descripción de los elementos utilizados

Para poder apreciar las propiedades geométricas del carburo de silicio amorfo (*a*-SiC) es necesario partir de un punto de comparación, esto es, se necesita conocer la estructura de dicha aleación en la fase cristalina para poder hacer análisis posteriores.

#### 3.1.1 El silicio (Si) [23]

Número atómico: 14

Densidad:  $2.3295 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , para una celda cúbica tipo diamante con arista de longitud 5.431 Å.

Temperatura de fusión: 1682 K.

El Si al igual que varios elementos del grupo IV de la tabla periódica forma estructuras cristalinas tetraedrales debido a la existencia de enlaces híbridos  $sp^3$ ; esto es, cada átomo se encuentra enlazado de forma tetraédrica con sus vecinos próximos y este enlace da origen a estructuras cristalinas tipo diamante. Como se dijo en el capítulo 1, las estructuras cristalinas se encuentran caracterizadas en su totalidad por medio de la celda unitaria; al propagar dicha celda unitaria se obtiene el cristal. Tiene una valencia de 4 y comparte solo un electrón por enlace (esto es forma enlaces simples) y se tiene que la longitud de este enlace es de 2.352 Å.

En la tabla 3.1 se muestran la distancia a la que se encuentran los vecinos cercanos alrededor de un átomo dado en la estructura cristalina para una celda cúbica tipo diamante. El ángulo plano tetraedral para una celda de este tipo es de  $\theta = 109.47^\circ$ ; con este ángulo y la distancia a primeros vecinos es posible conocer la distancia a los segundos vecinos. Otra característica que tiene el silicio cristalino es que se encuentra formado exclusivamente por anillos de seis átomos de tipo silla<sup>1</sup>, esto se puede ver en la figura 3.1.

---

<sup>1</sup> Se refiere a la conformación más estable para anillos de seis átomos enlazados simplemente.

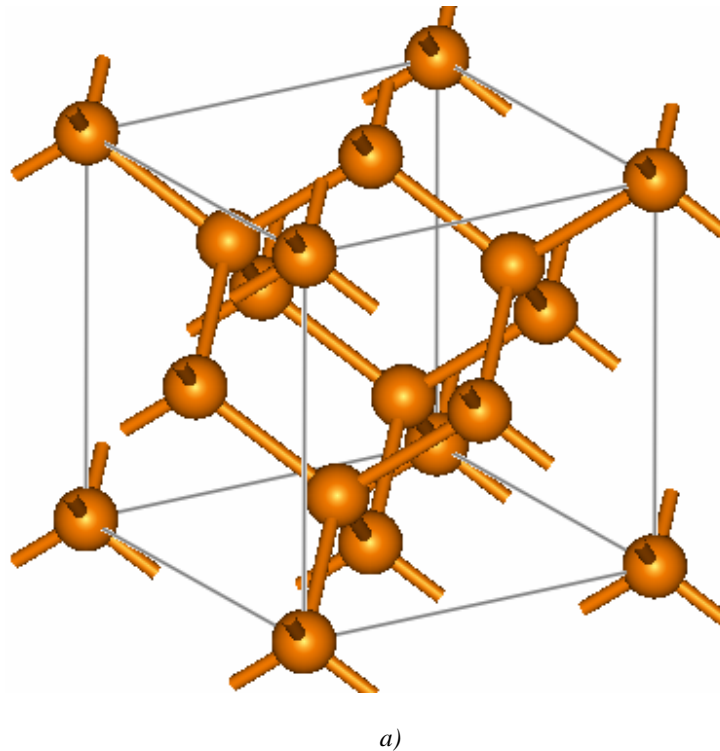


Figura 3.1: Celda unitaria tipo diamante del silicio

Vecino	Distancia (Å) [5, 23]	Número de vecinos
1°	2.352	4
2°	3.840	12
3°	4.503	12
4°	5.430	6

Tabla 3.1: Vecinos cercanos en la celda tetraedral del silicio cristalino.

### 3.1.2 El carbono (C) [23]

Número atómico: 6

Densidad:  $3.5163 \frac{g}{cm^3}$ , para una celda cúbica tipo diamante con arista de longitud 3.567 Å.

Temperatura de fusión:  $(3800 \pm 200)$  K para el diamante.

Como se dijo en la sección anterior, el carbono forma (entre otras estructuras) una estructura tipo diamante. Al igual que el silicio, tiene valencia 4 pero ésta es la única similitud ya que el carbono si puede hacer múltiples enlaces y es posible tener híbridos del



tipo  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ . En la estructura tipo diamante la distancia en el enlace es de  $1.54 \text{ \AA}$  y el ángulo plano es  $\theta = 109.47^\circ$ . La estructura de esta celda se da en la figura 3.2 y en la tabla 3.2 se muestran la distancia a la que se encuentran los vecinos alrededor de un átomo dado en dicha celda. La celda unitaria del carbono tipo diamante se encuentra formada por anillos tipo silla, al igual que en el silicio.

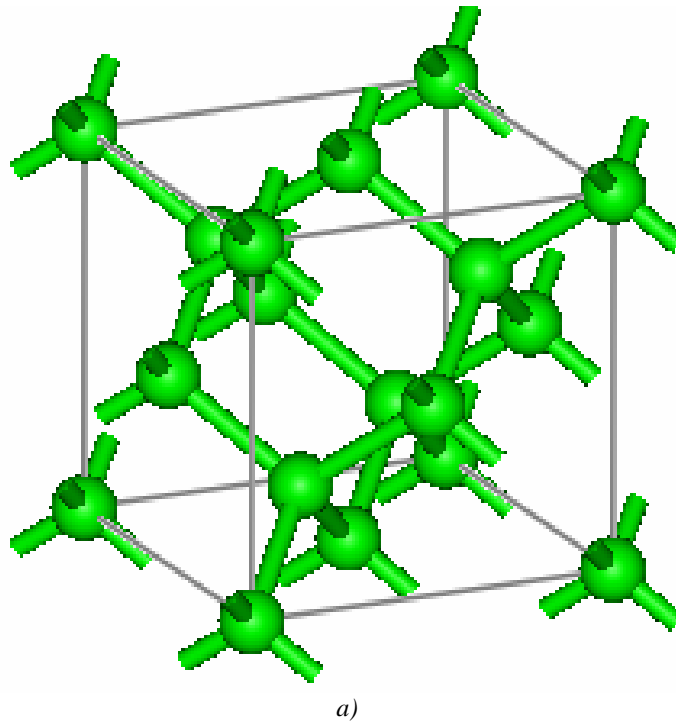


Figura 3.2: Celda unitaria tipo diamante del carbono

Vecino	Distancia ( $\text{\AA}$ ) [23]	Número de vecinos
1°	1.544	4
2°	2.522	12
3°	2.957	12
4°	3.567	6

Tabla 3.2: Vecinos cercanos en la celda tetraedral del carbono cristalino.

Como se puede ver en las tablas 3.1 y 3.2, se tiene que los números de vecinos cercanos son los mismos; esto se debe a que se trata de la misma celda elemental para los dos elementos.

## 3.2 Parámetros de simulación y optimización de la energía

El objetivo de realizar este estudio por medio de la simulación computacional de la estructura amorfa es obtener la topología atómica y de ésta calcular las FDRs, utilizando un método desarrollado en el grupo de trabajo con el que realicé las simulaciones [16].

### 3.2.1 Condiciones a la frontera y parámetros de simulación

Para obtener la estructura amorfa, se utilizó el código FASTSTRUCTURE SIMMULATED ANNEALING (FSSIMMAN) [24] el cuál utiliza el método de DM desarrollado por LH [22]. Para realizar la simulación es necesario definir las condiciones a la frontera con las que se van a trabajar. Si se supone un sistema en donde las condiciones a la frontera son el término del cristal (*i.e.* un sistema finito), esto implica que los átomos cerca de la frontera (o en la frontera) tendrán menos vecinos próximos que los átomos del interior, lo que a su vez implica, que la estructura de corto alcance se vea afectada. Una forma de remediar este problema es saturando los átomos de la frontera con H, pero esto es meter un agente externo a la aleación que se quiere simular. Otra solución es considerar las condiciones a la frontera periódicas. Esta última es la condición con la que se trabajará debido a que lo que nos interesa es reproducir la estructura de bulto. Se utiliza una supercelda de 64 átomos debido a que en trabajos anteriores [18] se ha demostrado que dicha cantidad de átomos genera resultados razonables.

Al construir dicha supercelda, se le asignó la densidad de  $2.75 \frac{g}{cm^3}$  debido a reportes experimentales dados en la referencia [25] y una arista de  $9.185 \text{ \AA}$ . Dicha supercelda se muestra en la figura 3.3. Una vez construido el sistema inicial es necesario establecer los parámetros para poder calcular la energía mínima del sistema y poder conocer así la configuración del mismo, estos parámetros pueden ser divididos en dos partes. La primera consta de los parámetros que permiten determinar las fuerzas interatómicas del sistema, las cuales se obtienen a partir del valor esperado de la energía  $\langle E \rangle$ ; la segunda consta únicamente de parámetros que involucra la dinámica molecular. Como se dijo en el capítulo 2, determinar la energía de un sistema vía el método de HK, es equivalente a conocer el término de la energía de intercambio y correlación  $E_{xc}$ . Con la aproximación LDA se tiene que este problema se reduce a aproximar una funcional para la energía de intercambio, la cuál es modelada mediante la parametrización de VWN [15]. Debido a la implementación computacional en el código FSSIMMAN dada en parte por el método de LH, los elementos de la matriz Hamiltoniana son calculados numéricamente usando un método en el cuál se integra por mallas en la celda. En resultados anteriores [18] se mostró que la malla de integración burda genera resultados buenos, pero esta vez se escogió una malla de integración media para tener una mejor aproximación a la energía mínima del sistema. Otro punto de interés en la evaluación de  $\langle E \rangle$  es escoger una base atómica apropiada para

resolver la ecuación monoeléctrica de Schrödinger y así calcular el término de la ec. (2.36) relacionado con los eigenvalores de la energía para cada densidad.

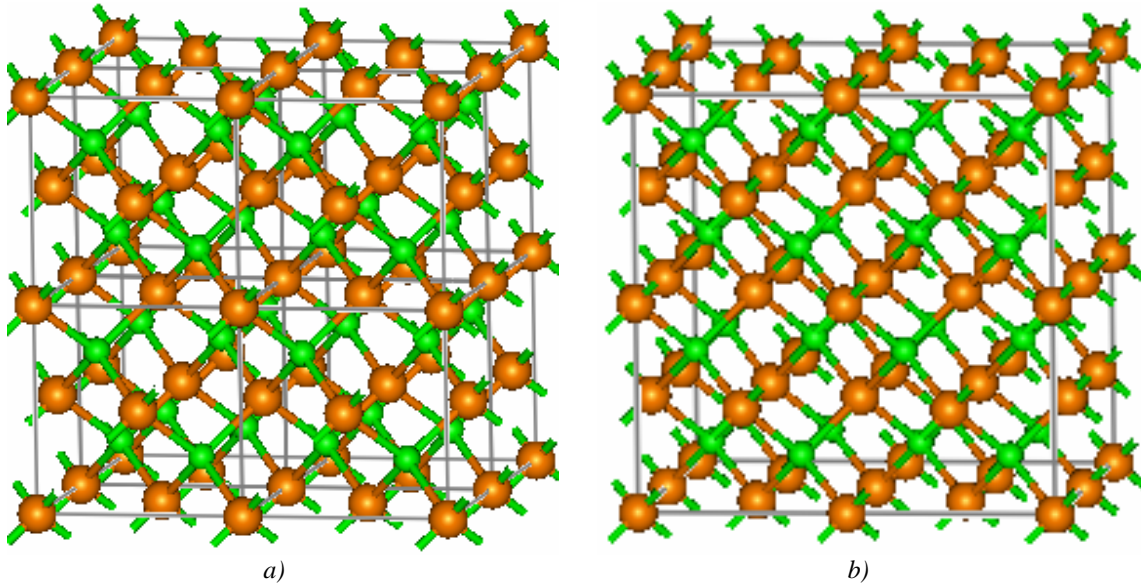


Figura 3.3: a) Ocho celdas unitarias de  $c$ -SiC con una arista de  $l = 4.593 \text{ \AA}$  con 4 átomos de Si y 4 de C. b) Supercelda de  $c$ -SiC construida a partir de las celdas unitarias, con una arista de  $l = 9.185 \text{ \AA}$  y 32 átomos de Si y 32 de C. Ambas configuraciones tienen una densidad de  $\rho = 2.75 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ .

La elección de dicha base atómica es la base conocida como *Standard* debido a que se trata de una red covalente, esto es, se pueden presentar enlaces híbridos entre corazas  $s$  y  $p$ . La base *Standard* agrega a cada electrón de valencia una función base, haciendo el cálculo de la energía más preciso, pero haciendo también el cálculo más lento. Esto se hace para ver una mejora en los resultados de la referencia [18]. Debido a que el carbono es muy versátil, se decidió utilizar una aproximación de coraza llena (*full core approximation*), esto es, a los electrones cercanos al núcleo (electrones de la coraza) se les da la misma importancia que a los electrones de valencia. La ocupación de los orbitales se realiza partiendo de la energía más baja, llenando cada uno de ellos con un máximo de 2 electrones (por el principio de exclusión de Pauli) hasta completar el número total de electrones que se involucran en el cálculo.

El radio de corte<sup>2</sup> se toma de  $5 \text{ \AA}$  debido a que para el silicio se tienen interacciones con los segundos vecinos [26, 5] y para el carbono dicho radio de corte es menor (de  $3 \text{ \AA}$  [16]). Para el caso de los orbitales atómicos, se utiliza la base *Standard*, debido a que la representación de la densidad del sistema está dado como una combinación lineal de

<sup>2</sup> Se define como radio de corte  $r_c$  la distancia a partir de la cuál el orbital de ión atómico se vuelve cero.

orbitales (funciones de estado) esféricamente simétricas, esta aproximación utiliza una base para los enlaces tipo *s-p*. Esta parte de los parámetros electrónicos se resume en la tabla 3.3.

Método	Proceso del recocido simulado
Opciones del Método	Funcional de intercambio: <i>VWN</i> Malla de integración: <i>MEDIA</i> Ocupación de los orbitales: <i>STANDARD</i>
Bases	Coraza: <i>LLENA</i> Base Orbital: <i>STANDARD</i> con $r_c$ de 5 Å Conjunto Base para la Densidad: <i>STANDARD</i> con $r_c$ de 5 Å

Tabla 3.3: Parámetros electrónicos utilizados en la simulación del *a-SiC*.

La otra parte de parámetros a considerar son aquellos que involucran la DM, en los cuales se debe tener en cuenta las temperaturas, los tiempos por paso, etc. La manera más común para generar una estructura amorfa utilizando la DM es iniciar con una estructura cristalina y llevarla hasta el estado líquido, de donde se enfría rápidamente para obtener la estructura amorfa. A este proceso se le conoce como enfriar desde el fundente para generar un material *vítreo*. En este trabajo se toma un enfoque distinto; lo que se hace es calentar el material lo suficiente para que se muevan los átomos y se pierda la estructura cristalina. Este proceso consta de calentar primeramente la supercelda de la figura 3.3 de una manera lineal desde la temperatura ambiente de 300 K hasta una temperatura de 2800 K (de una temperatura máxima<sup>3</sup> de 3223.15 K [27]) que es por debajo de la temperatura de fusión del material para, posteriormente, enfriarlo hasta 0 K. Para permitir el relajamiento de la estructura el sistema se somete a una serie de procesos de recocido a 300 K y enfriado hasta 0 K. El proceso de recocido consta de 6 procesos de DM a temperatura constante y 6 procesos de DM con un enfriamiento lineal. En la tabla 3.4 y en la figura 3.4 se muestra el proceso.

Otro parámetro importante que involucra la DM es el tiempo por paso, el cual significa “el tiempo suficientemente grande para que el sistema se desarrolle y el tiempo suficientemente pequeño para que las integrales de movimiento converjan”. Esto implica que debe existir una discretización del tiempo cuya unidad básica es el tiempo por paso  $\Delta t$  (que se definió en la sección 2.2.1 del capítulo anterior); en este trabajo el tiempo por paso es de 4 fs debido a que es el tiempo por paso al que el sistema es más estable [16].

<sup>3</sup> En [27] se tiene que el intervalo de temperatura de fusión de esta aleación es de 2923.15-3223.15 K.

Temperatura inicial (K)	Temperatura final (K)	Pasos de simulación
300	2800	100
2800	0	112
300*	300*	30*
300*	0*	12*

Tabla 3.4: Proceso de amorfización para el c-SiC, las filas con \* se repiten 6 veces.

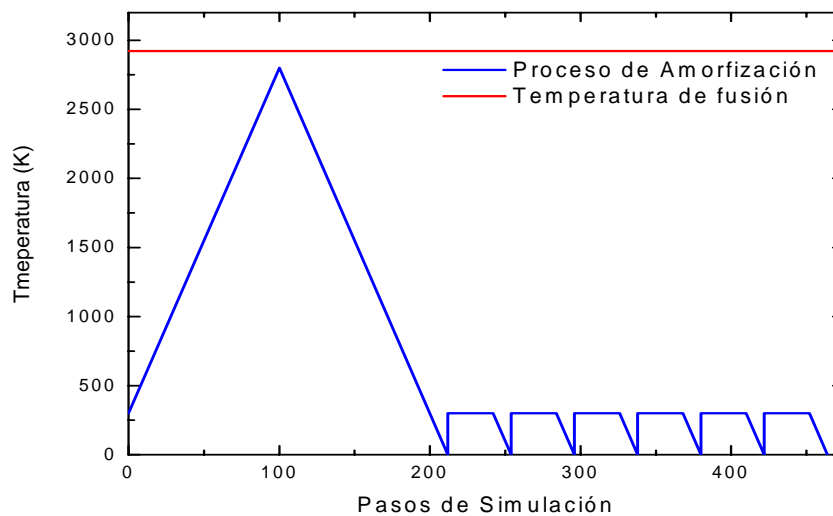


Figura 3.4: Forma gráfica del proceso de amorfización. En color rojo se muestra la temperatura de fusión del material y en color azul se muestra el proceso de amorfización.

### 3.2.2 Optimización de la energía

Una vez que se obtiene la estructura amorfa, es necesario garantizar que esta se encuentra en el estado de menor energía local posible. Para esto se realiza un proceso de optimización de la energía con el código FSSIMANN. Al igual que el proceso de recocido, se utilizan los mismos parámetros electrónicos, pero ahora el proceso ya no es de DM, sino que es un método conocido como *método BFGS* [28]. Dicho método consta de un algoritmo de diferencias finitas quasi-Newtoniano, para encontrar el punto mínimo de la superficie equipotencial. Dicho algoritmo se muestra en el apéndice al final de este trabajo.

### 3.3 Resultados: La estructura del $\alpha$ -SiC

#### 3.3.1 Funciones de Distribución Radial Total y Parciales

Se toma la supercelda de la fig.3.3 que tiene una densidad  $2.75 \text{ g/cm}^3$  [25]. A esta celda se le aplica el proceso descrito en la tabla 3.4 para posteriormente aplicarle el proceso de optimización de energía, así se obtiene la estructura amorfa del  $\alpha$ -SiC la cuál se muestra en la figura 3.5 y en la figura 3.6 se muestra la misma estructura solo que con cada elemento por separado.

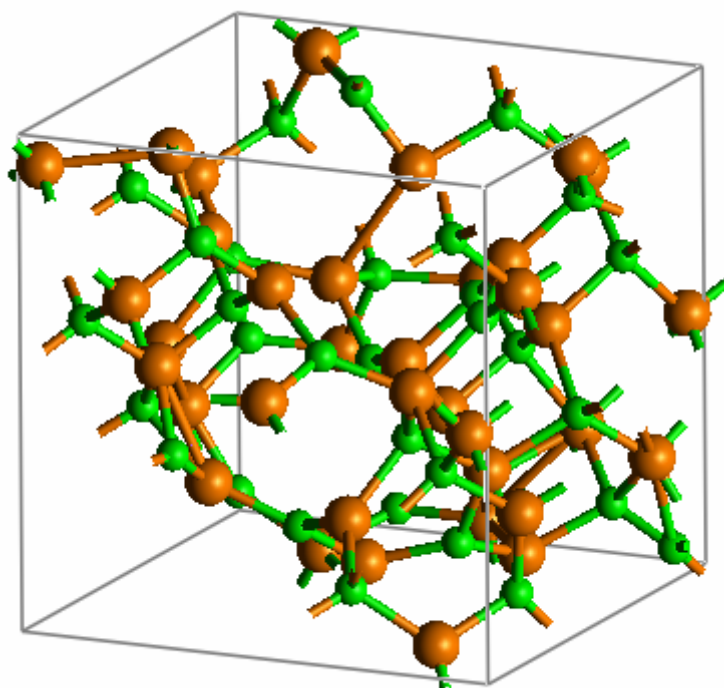
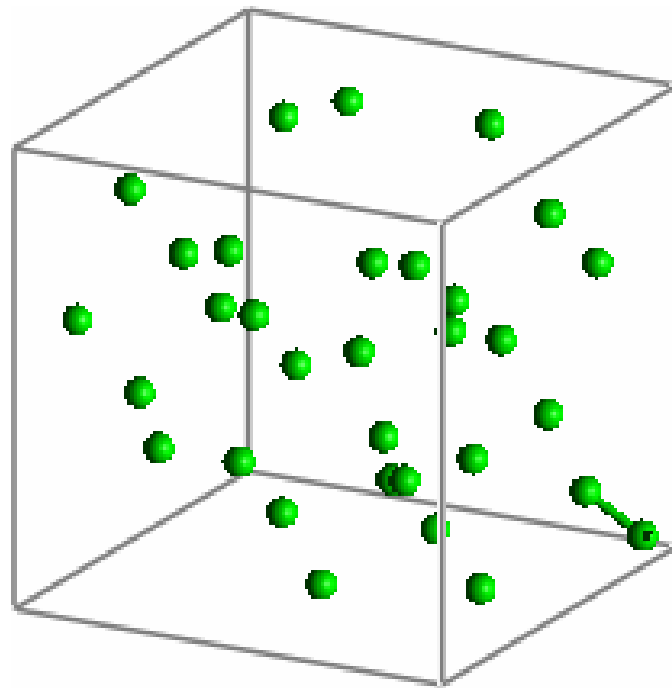
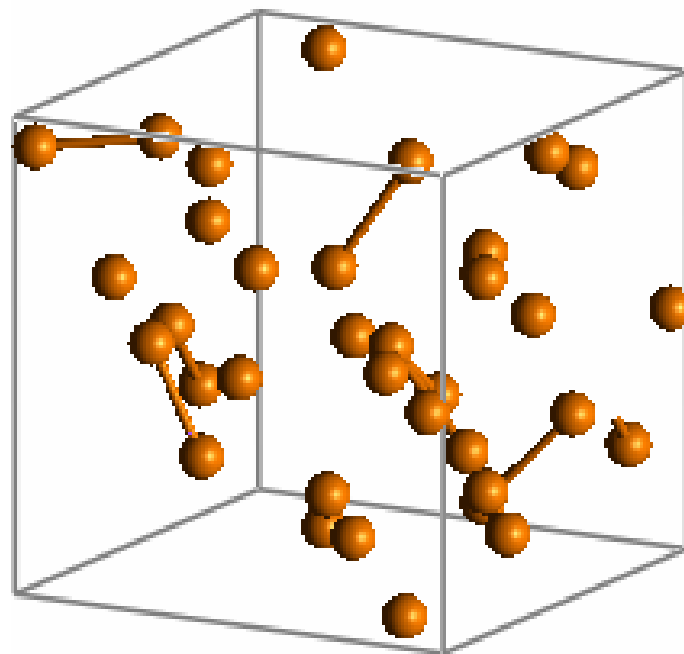


Figura 3.5: Estructura amorfa de la celda cúbica del Carburo de Silicio. Los carbonos se muestran en color verde y los silicios en color naranja.

De la figura 3.6 se puede observar que la estructura amorfa obtenida para el carburo de silicio presenta un cierto grado de orden químico ya que en 3.6 a) se muestran solamente dos carbonos enlazados y en 3.6 b) se muestran seis pares de silicios enlazados. Una vez obtenida la estructura amorfa, se calculan las FDR parciales (FDRP) y la total. Las FDRP son de gran interés debido a que dependiendo del modo experimental utilizado para analizar las muestras (rayos X, neutrones, electrones, etc.) la FDR total muestra una traslación de los picos, no así las FDRP.



a)



b)

Figura 3.6: Estructura amorfa de la celda cúbica del Carburo de Silicio. a) Se muestran los carbonos en color verde, b) se muestran los silicios en color naranja.

Conociendo las FDRP por medio de un pesado, se obtienen resultados para comparar con cualquier experimento aplicando únicamente una transformación en términos de la técnica de dispersión utilizada [3]. Además de hacer un pesado en las FDR que se comparan con los resultados experimentales, a *todas* las gráficas se les aplica un *suavizado de Fourier* de 3 puntos, que es una técnica comúnmente usada en la literatura. Dicha técnica consta en definir una “frecuencia” de corte que esencialmente consta en tomar tres puntos consecutivos de datos y promediar a uno solo. Para un suavizado de  $n$  puntos, la frecuencia de corte se define como:

$$F = \frac{1}{n\Delta t}, \quad (3.1)$$

donde  $\Delta t$  es la distancia entre puntos en la abscisa y  $n$  es el número de puntos a los que se quiere suavizar. Es fácil ver que para un valor grande de  $n$  la frecuencia  $F$  es muy pequeña; esto significa que se tiene una gran pérdida de información (debido a que los  $n$  puntos de la aproximación se aproximan a un solo punto). Como ya se dijo, el número de puntos a suavizar es 3.

Las FDR reportadas en este trabajo se graficarán de la siguiente forma:

$$FDR = g(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_0(\mathbf{r})}, \quad (3.2)$$

dicha ecuación es adimensional y representa la probabilidad de encontrar un átomo a una distancia  $r$  de otro átomo en el material.

Es importante mencionar que la FDR es una descripción unidimensional de la estructura tridimensional de tal manera de que dicha representación es un promedio espacial de posiciones solo para distancias equivalentes a los dos vecinos más cercanos en el material.

En las FDRP (así como en la FDR total) simuladas (figuras 3.7 a 3.10) se observa que los primeros vecinos C-C se encuentran a una distancia de 1.29 Å, los segundos vecinos C-C se encuentran a 2.95 Å; los primeros vecinos Si-C se encuentran a 1.80 Å mientras que los segundos vecinos se encuentran a 3.49 Å; los primeros vecinos Si-Si se encuentran a 2.44 Å (donde esta distancia corresponde a un hombro que se discutirá mas tarde) mientras que los segundos vecinos se encuentran a 3.00 Å.



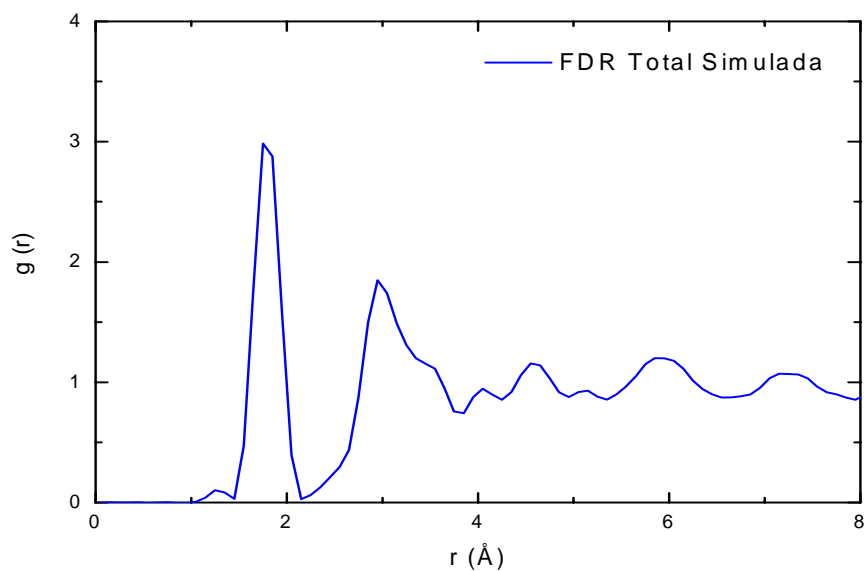


Figura 3.7: Función de Distribución Radial Total del carburo de silicio amorfo (a-SiC)..

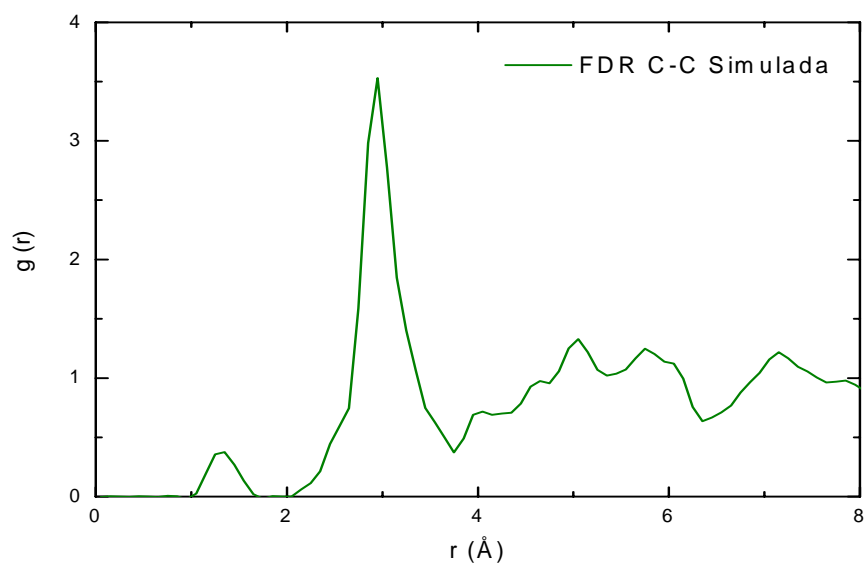


Figura 3.8: Función de Distribución Radial Parcial C-C en el carburo de silicio amorfo.

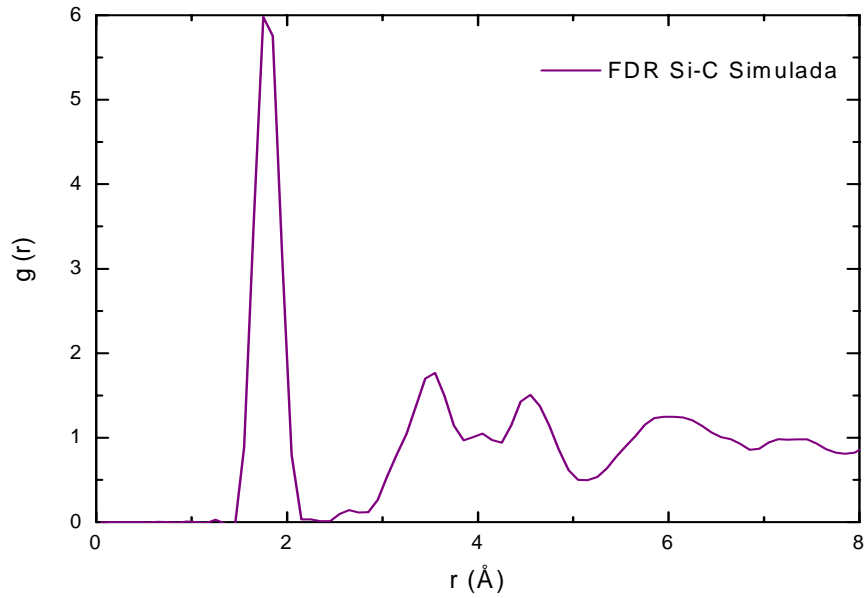


Figura 3.9: Función de Distribución Radial Parcial Si-C en el carburo de silicio amorfo.

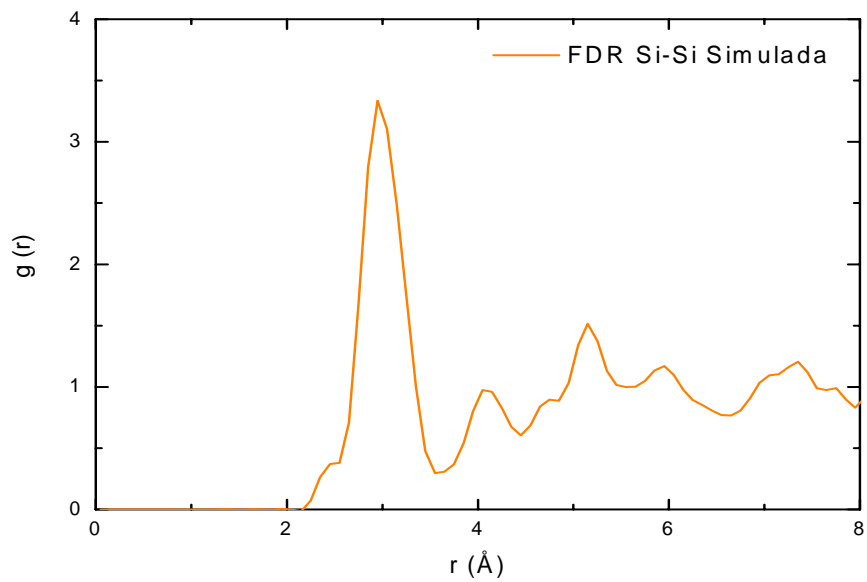


Figura 3.10: Función de Distribución Radial Parcial Si-Si en el carburo de silicio amorfo.

### 3.3.2 Pesado de la FDR Total

Debido a que en este trabajo se simula una aleación binaria, es necesario conocer los factores de estructura atómicos  $f$  obtenidos mediante un análisis experimental, esto con el fin de *pesar* las muestras obtenidas computacionalmente para poder comparar así la FDR total obtenida con la FDR total experimental.

Para pesar las muestras es necesario conocer los factores de estructura atómicos para los tipos de dispersión. Como se vio en el capítulo 1, solo se describe un proceso de difracción: difracción de electrones. Debido a que la única referencia experimental con la que se comparan nuestros resultados utilizó difracción de electrones, el pesado se realiza con los datos experimentales de los factores de estructura atómicos para el silicio y el carbono obtenidos por medio de esta técnica de difracción [30].

De igual manera en el capítulo 1 se estableció que para determinar la intensidad de dispersión del sistema poliatómico se debe tomar en cuenta la densidad del sistema, la cual viene dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_j W_{ij} \frac{\rho_{ij}(\mathbf{r})}{x_j}, \quad (3.3)$$

donde  $x_i$  es la fracción atómica y los  $W_{ij}$  son los factores de peso definidos como:

$$W_{ij} = \frac{x_i x_j f_i f_j}{\langle f \rangle^2}, \quad (3.4)$$

y  $\langle f \rangle$  se define como en el capítulo 1. Entonces los pesos de las FDRP sobre la FDR total se determinan como:

$$g(r) = W_{C-C} g_{C-C}(r) + 2W_{Si-C} g_{Si-C}(r) + W_{Si-Si} g_{Si-Si}(r). \quad (3.5)$$

La forma explícita adoptada por la FDR total en términos de las FDRP [5] cuando se tiene el valor de los factores de estructura atómicos es:

$$g(r) = \frac{C_{Si}^2 f_{Si}^2}{\langle f \rangle^2} g_{C-C}(r) + 2 \frac{C_{Si} C_C f_{Si} f_C}{\langle f \rangle^2} g_{Si-C}(r) + \frac{C_C^2 f_C^2}{\langle f \rangle^2} g_{Si-Si}(r), \quad (3.6)$$

donde  $C_x$  es la concentración del elemento  $x$  en el material,  $f_x$  es el factor de estructura atómico del elemento  $x$  y  $\langle f \rangle^2 = (C_C f_C + C_{Si} f_{Si})^2$ . Los factores de estructura atómicos  $f_C$  y  $f_{Si}$  fueron tomados de [30].

Si se quieren ver las contribuciones de las FDR parciales normalizadas a los valores de las densidades correspondientes para la FDR total no pesada, se tiene que la FDR total puede ser escrita como:

$$g(r) = \omega_{C-C} g_{C-C}(r) + 2\omega_{Si-C} g_{Si-C}(r) + \omega_{Si-Si} g_{Si-Si}(r), \quad (3.7)$$

donde ahora los factores de peso dados únicamente en términos de la concentración del material son:

$$\omega_{ij} = \frac{(\text{numero de atomos del elemento } i) \cdot (\text{numero de atomos del elemento } j)}{[\text{numero total de atomos}]^2}. \quad (3.8)$$

En la figura 3.11 se muestra la contribución de las FDRP sobre la FDR total no pesada. De esta gráfica se puede determinar la densidad de cada elemento en la muestra, así que en la tabla 3.5 se muestran las densidades presentes en la muestra de Si, C y SiC. En la figura 3.12 se muestra la FDR total pesada en términos de las FDRP pesadas (ec.(3.6)). Esta última se pesó para un vector de onda incidente correspondiente a  $4\pi/\lambda = 2k = 60nm^{-1}$  y una intensidad de  $90keV$ , debido a que es la mayor intensidad que se pudo encontrar en la literatura [30]. Por último en la tabla 3.6 se muestran los factores de peso correspondientes a una dispersión de electrones. En la figura 3.13 se muestra la comparación entre las FDR totales pesada y no pesada.

Factores de concentración $\omega_{ij}$	$g(r)$ Parcial	Densidad de la concentración ( $g/cm^3$ )
0.25	C-C	0.6875
0.50	Si-C	1.3750
0.25	Si-Si	0.6875

Tabla 3.5: Densidades de C-C enlazados, Si-Si y Si-C.

Factores de Peso $W_{ij}$	$g(r)$ Parcial
0.09200075	C-C
0.42263101	Si-C
0.48536824	Si-Si

Tabla 3.6: Factores de peso para C-C enlazados, Si-Si y Si-C determinados por medio de los factores de estructura atómicos de la ref. [30].

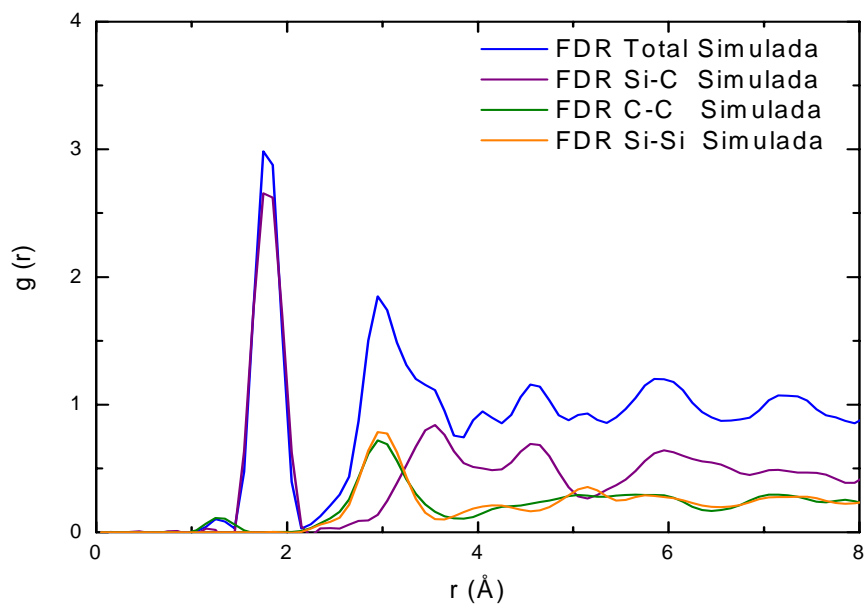


Figura 3.11: Aportación de las FDRP a la FDR total para el carburo de silicio amorfo. La FDRP C-C aparece de color verde, la Si-Si en naranja y la Si-C en violeta.

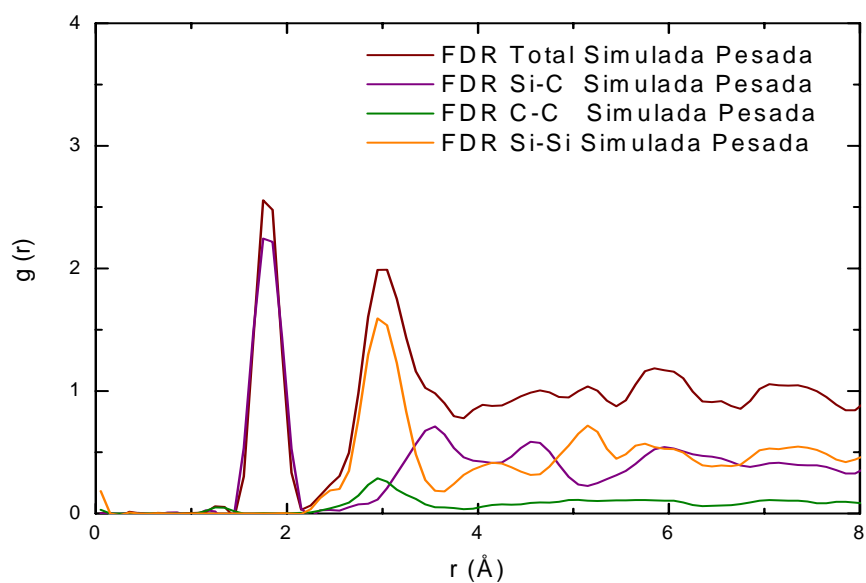


Figura 3.12: Aportación de las FDRP a la FDR total pesada, para el carburo de silicio amorfo. Los factores de peso fueron calculados para dispersión con electrones con una intensidad de 90 keV y un vector de onda de  $60\text{nm}^{-1}$ .

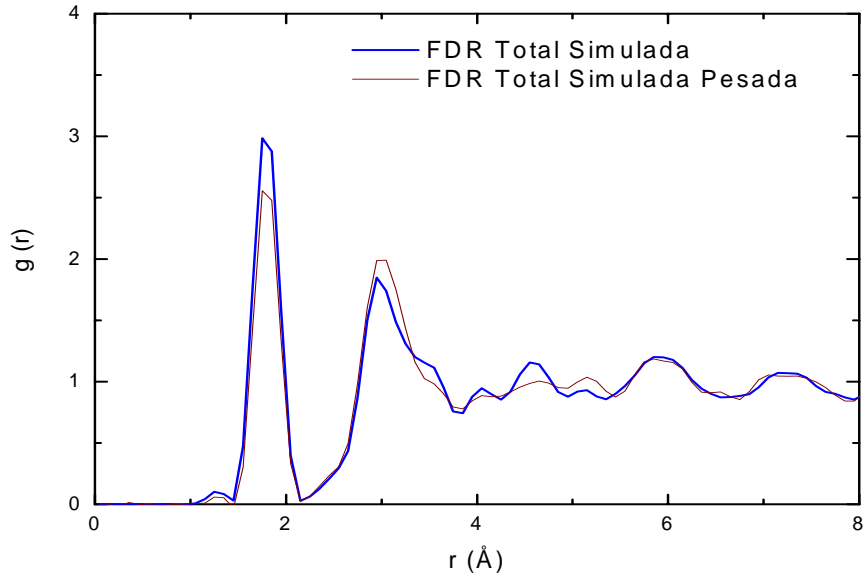


Figura 3.13: Comparación entre las FDR total pesada y la no pesada. La FDR pesada se muestra en azul y la no pesada en color vino.

En la figura 3.13 se puede observar un cambio mayor en la posición de los picos correspondientes al silicio que en los picos correspondientes al carbono. Esto es debido a que los electrones son dispersados por el núcleo y la densidad electrónica de cada átomo, haciendo más notoria la dispersión en el átomo de mayor tamaño, esto es en el silicio. Las distancias correspondientes a los picos prominentes de la FDR pesada son: 1.30 Å para el primer pico (correspondiente a la distancia C-C a primeros vecinos), el segundo pico se encuentra en 1.80 Å y corresponde a la distancia de primeros vecinos del Si-C y por último, el pico correspondiente a los segundos vecinos Si-Si que se encuentra en 3.00 Å.

### 3.3.3 Comparación de nuestra FDR con las simuladas de Manabu *et al.*, Ivashenko *et al.*, Rino *et al.*, Kelires *et al.* y la FDR experimental de Manabu *et al.*

Una vez obtenida la estructura amorfa del material, es necesario validar dicha estructura. Esto se hizo comparando con datos experimentales recientes, publicados en la referencia [25]. Cabe mencionar que en esta referencia solo se reporta la FDR total y no las parciales. A continuación se presenta en la figura 3.14 la FDR pesada con la FDR experimental.

En dichas comparaciones no se reportan incertidumbres debido a que no se tiene una manera concisa de determinar la distancia entre puntos de las FDR reportadas en [25], [31], [32] y [34].

En la referencia [25] la estructura amorfa de carburo de silicio se produce mediante la implantación de iones sobre una oblea, para después realizar un recocido a 800 °C para relajar la estructura. Esto se realiza para garantizar la producción libre de hidrógeno que se tiene en materiales producidos a partir de la fase de vapor. Dicha irradiación se hace con un haz de iones de Ar de 150 keV sobre obleas de 6H-SiC con orientación [0 0 0 1], que produce una superficie amorfa de aproximadamente 220 nm de espesor. La difracción de electrones se realiza mediante microscopia de transmisión electrónica (TEM) con un espectro de longitudes de onda hasta de 28.5 pm.

Como se dijo en el capítulo 2, el proceso de amorfización usado mantiene la densidad del sistema constante, se escogió la densidad de la fase amorfa de Manabu *et al.* de 2.75 g/cm<sup>3</sup>. En la figura 3.15 se muestra la comparación entre la FDR total simulada de la referencia [25] con la FDR experimental de la misma referencia; en la figura 3.16 se muestra la FDR total simulada de la referencia [31] con la FDR total experimental de [25]; en la figura 3.17 se muestra la FDR total simulada de la referencia [32]; en la figura 3.18 se muestra la comparación entre la FDR total simulada de [34] con la FDR experimental de [25].

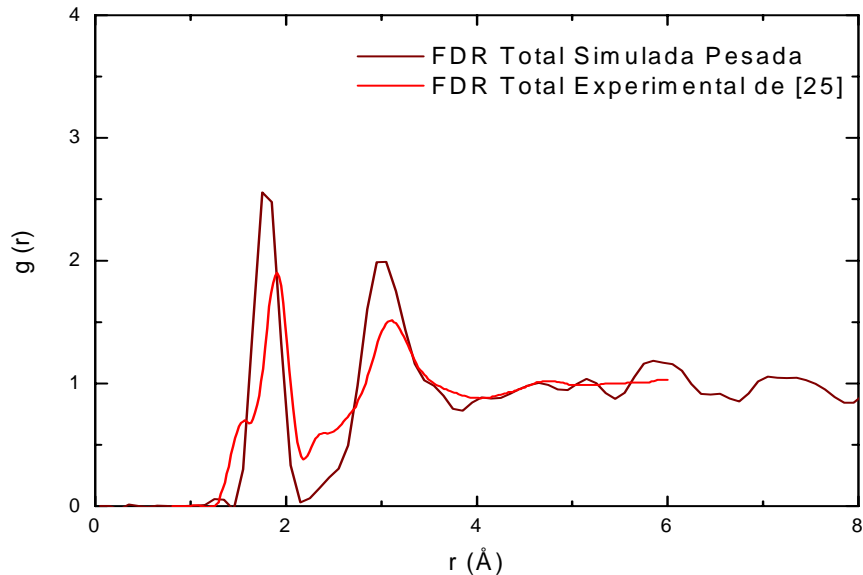


Figura 3.14: Comparación de nuestra FDR simulada pesada con la FDR experimental de Manabu *et al.* [25] del carburo de silicio amorfo.

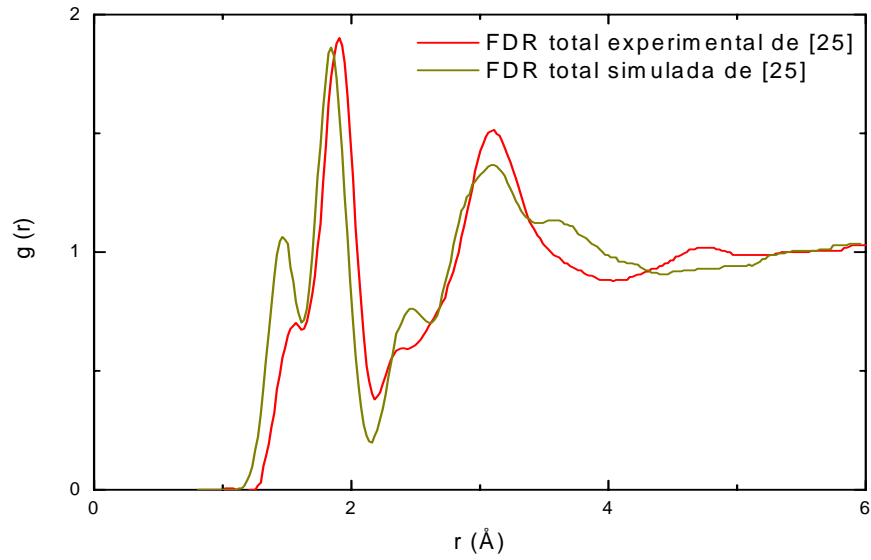


Figura 3.15: Comparación de la FDR simulada de de Manabu et al. [25] con la FDR experimental de [25] del carburo de silicio amorfo.

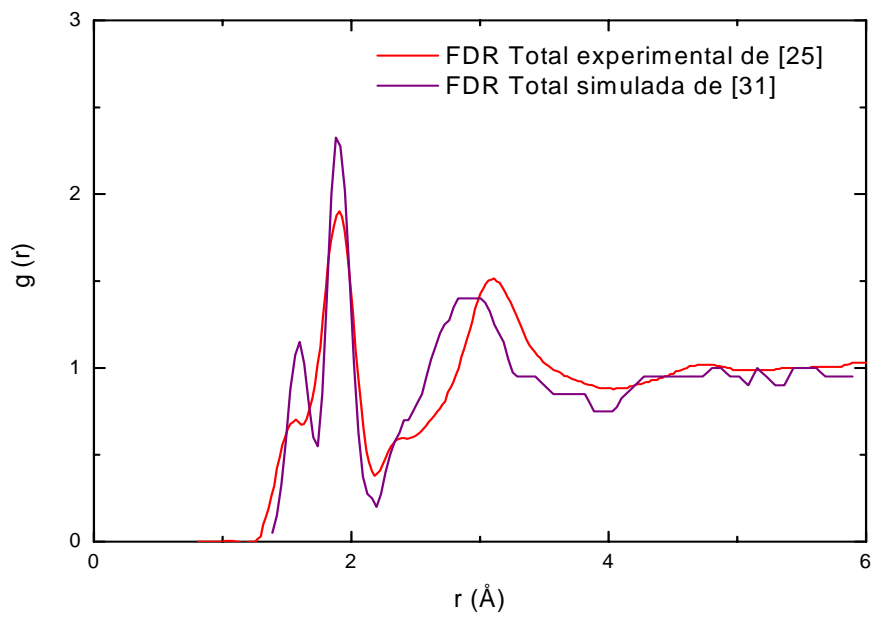


Figura 3.16: Comparación de la FDR simulada de Ivashenko et al. [31] con la FDR experimental [25] del carburo de silicio amorfo.



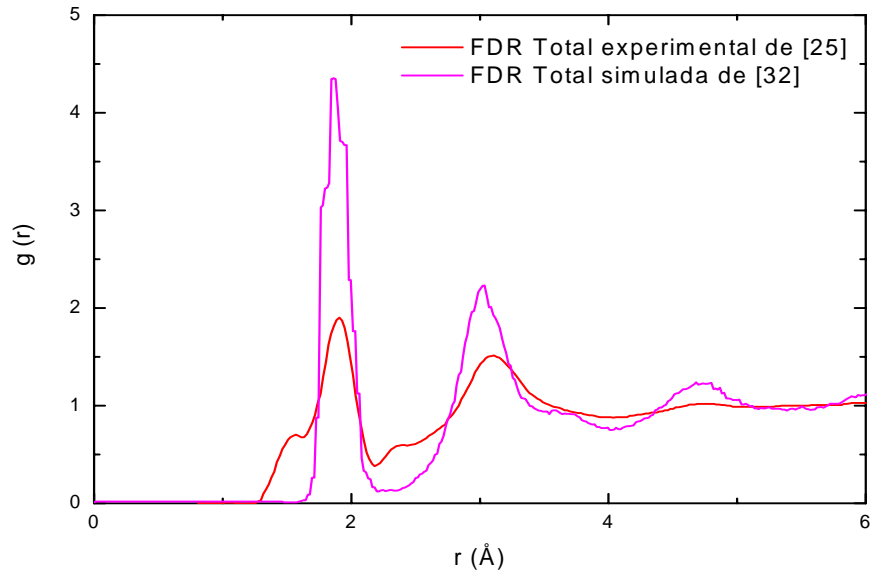


Figura 3.17: Comparación de la FDR simulada de Rino et al. [32] con la FDR experimental [25] del carburo de silicio amorfo.

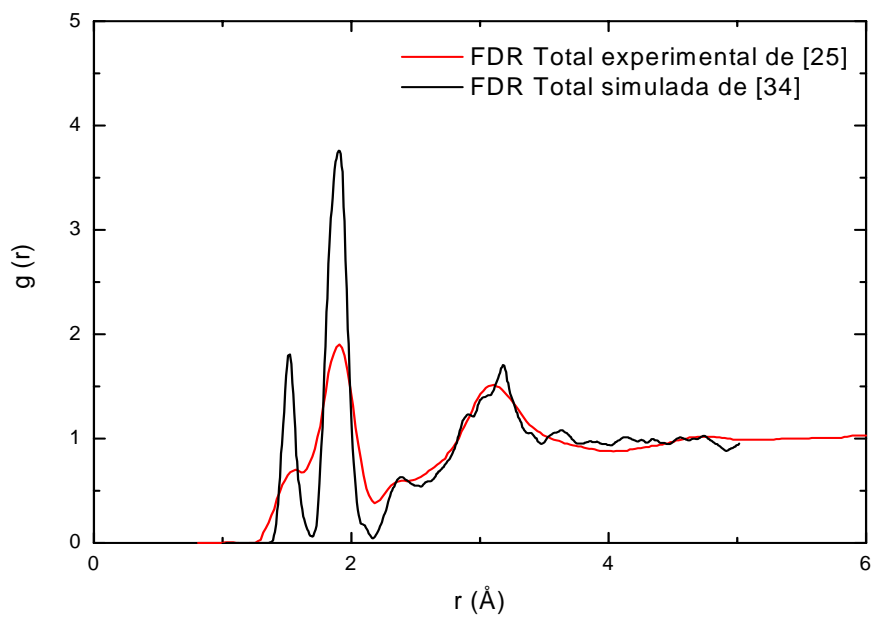


Figura 3.18: Comparación de la FDR simulada de Kelires [34] con la FDR experimental [35] del carburo de silicio amorfo.

Como se puede ver en la figura 3.14, el pico correspondiente a los primeros vecinos C-C en la FDR total simulada pesada, no coincide con el pico correspondiente en la FDR experimental. Una vez hecho el pesado de la FDR, se compara de nuevo con la FDR total de la ref. de Manabu *et al.* [25]. Es claro que los picos correspondientes a los primeros vecinos C-C y Si-C de la FDR experimental se encuentran contenidos en el pico Si-C simulado. También hay que hacer notar que la distancia C-C dada por la FDR simulada (pesada) es de 1.30 Å, que se relacionaría con la distancia del doble enlace C-C (1.34 Å) y la distancia reportada experimental es de 1.54 Å que es la asociada a la distancia de enlace sencillo. La distancia entre primeros vecinos de Si-C se encuentra en 1.80 Å donde el resultado experimental reporta 1.88 Å y los primeros vecinos de Si-Si se encuentran en 2.45 Å para la FDR simulada pesada y para la FDR experimental es de 2.38 Å, los segundos vecinos del silicio en la FDR pesada se encuentran en 3.00 Å, mientras que el reporte experimental es de 3.11 Å.

En la figura 3.15, comparando la FDR total simulada de [25] con la experimental se tiene que el pico correspondiente a la distancia C-C se encuentra en 1.49 Å (donde el experimental es de 1.54 Å); el pico correspondiente a los primeros vecinos de Si-C se encuentra en 1.85 Å (1.88 Å); el pico correspondiente a los primeros vecinos de Si-Si está en 2.47 Å (2.39 Å); el pico de Si-Si segundos vecinos se encuentra en 3.09 Å (3.11 Å).

Para la figura 3.16, en donde se compara la FDR total simulada de [31] con la experimental se tiene que el pico correspondiente a los primeros vecinos de C-C se encuentra en 1.59 Å (donde el experimental es de 1.54 Å); el pico correspondiente a los primeros vecinos Si-C se encuentra en 1.89 Å (1.88 Å); el pico correspondiente a los primeros vecinos de Si-Si se encuentran en 2.40 Å (2.45 Å) y por último se tiene que los segundos vecinos del Si-Si se encuentran en 2.95 Å (3.11 Å).

Las RDFs reportadas en [32] son únicamente las FDRP, la FDR total se construye a partir de las FDRP utilizando la ec. (3.7). Para la figura 3.17 en donde se compara la FDR total simulada de [32] con la experimental, se tiene que el primer pico corresponde a la distancia Si-C, el cuál se encuentra en 1.86 Å (1.88 Å), el segundo pico prominente se encuentra en 3.04 Å (3.11 Å que corresponde a la distancia entre segundos vecinos del Si).

Para la figura 3.18 (FDR total de [34] comparada con la experimental), se tiene que el pico de los primeros vecinos de C-C se encuentran en 1.52 Å (1.54 Å); el pico correspondiente a los primeros vecinos Si-C se encuentra en 1.90 Å (1.88 Å); el pico correspondiente a los primeros vecinos de Si-Si está en 2.40 Å (2.45) y el pico correspondiente a los segundos vecinos del Si-Si se encuentra en 2.80 Å (3.11 Å).

De dichas comparaciones se resume lo siguiente:

Al comparar nuestra FDR total pesada con la referencia experimental [25] (figura 3.14) se tiene una diferencia entre los primeros vecinos de C-C de 0.24 Å; para los primeros vecinos Si-C dicha diferencia es de 0.09 Å; entre los primeros vecinos Si-Si se tiene (apoyado en la

FDRP simulada) se tiene una diferencia de  $0.01 \text{ \AA}$  y para los segundos vecinos de Si-Si se tiene que la diferencia es de  $0.11 \text{ \AA}$ . De aquí es claro que el pico con una mayor discrepancia con el experimento [25] es el correspondiente a los primeros vecinos de C-C, los picos que mejor se ajustan son los correspondientes a los primeros y segundos vecinos de Si-Si.

Al comparar la FDR total simulada de [25] con el experimento [25] (figura 3.15), se tiene que la diferencia entre las posiciones de los picos correspondientes a C-C es de  $0.05 \text{ \AA}$ ; la diferencia entre los picos correspondientes a los primeros vecinos de Si-C es  $0.03 \text{ \AA}$ ; la diferencia correspondiente a los primeros vecinos del silicio es  $0.08$  y por último la diferencia para los picos de Si-Si correspondientes a los segundos vecinos es  $0.02 \text{ \AA}$ .

Siguiendo el mismo esquema, se tiene que al comparar la FDR total simulada de [31] con el experimento [25] (figura 3.16) se tiene que la distancia entre los picos correspondientes a C-C es  $0.05 \text{ \AA}$ ; la diferencia correspondiente a los primeros vecinos Si-C es  $0.01 \text{ \AA}$ ; la diferencia correspondiente a los primeros vecinos de Si-Si es  $0.05 \text{ \AA}$ ; mientras que la diferencia para los segundos vecinos Si-Si es  $0.16 \text{ \AA}$ .

Ahora, comparando la FDR total de la referencia [32] con la FDR total experimental [25] (figura 3.17) la diferencia correspondiente a los primeros vecinos de Si-C es  $0.02 \text{ \AA}$ ; la diferencia correspondiente a los picos de los segundos vecinos de Si-Si es  $0.07 \text{ \AA}$ .

Comparando la FDR total de [34] con la FDR total experimental [25] (figura 3.18); la diferencia correspondiente a la distancia de primeros vecinos C-C es  $0.02 \text{ \AA}$ ; la diferencia correspondiente a los primeros vecinos de Si-C es  $0.02 \text{ \AA}$ ; la diferencia correspondiente para los segundos vecinos de Si-Si es  $0.31$ .

### 3.3.4 Comparación con FDR teóricas

Las FDR no pesadas obtenidas en este trabajo se comparan con las FDR totales simuladas por Manabu *et al.* [25], Ivashenko *et al.* [31], Rino *et al.* [32] y Kelires [34]. La referencia [31] contiene la FDR total y la FDRP simuladas mediante un modelo de dinámica molecular con un potencial de interacción de Tersoff [35] basado en enlaces del tipo  $sp^3s^*$  por medio de fuerzas del tipo *Tight-binding*. Este tipo de método es utilizado para redes covalentes tipo diamante y compuestos de Zn; se utiliza esta aproximación debido a que se puede hacer una mejor descripción de la banda más baja de conducción de dichos materiales [33]. En dicho trabajo se amorfizaron celdas de 216 átomos (108 C y 108 Si).

En [32] se realiza una DM que involucra un potencial de interacción de dos y tres cuerpos<sup>4</sup>, de tal manera que se modelan las interacciones estéricas, coulombianas y se incluyen términos para modelar la interacción de los enlaces covalentes. En dicho trabajo se simula el calentamiento lento hasta alcanzar un fundente a 3800 K para después enfriar lentamente y obtener así una estructura de mínima energía.; aquí se amorfizaron superceldas de 10684 átomos (5324 C y 5324 Si).

En [34] se realiza una DM mediante un método Monte Carlo basado en un potencial semi-empírico de Tersoff [35]. Se simula un calentamiento lento de una celda tetraedral hasta llegar al fundente (5000 K), para dejarlo enfriar hasta temperatura ambiente (300 K). El número de átomos de la supercelda es de 216 átomos (108 C y 108 Si).

Se compara la FDR total no pesada con las FDR totales de Manabu *et. al.* [25], Ivashchenko *et. al.* [31], Rinho *et. al.* [32] y Kelires [34]. En la figura 3.19 se muestra la FDR total simulada no pesada y la FDR total de [25]; en la figura 3.20 se muestra la FDR simulada no pesada total y la FDR total de [31]; en la figura 3.21 se muestra la FDR total simulada no pesada y la FDR total de [32] y en la figura 3.22 se muestra la FDR total no pesada y la FDR total de [34]. En las figuras 3.23, 3.24, 3.25 se muestran las FDRP simuladas y las FDRP de [31] correspondientes a C-C, Si-C y Si-Si, respectivamente. En las figuras 3.26, 3.27, 3.28 se muestran las FDRP simuladas de [32]; en 3.29, 3.30, 3.31 se muestran las FDRP simuladas de [34].

De la figura 3.19 se observa que el pico de primeros vecinos del C-C para nuestra FDR simulada no pesada es 1.29 Å (como se dijo antes) y para la FDR simulada es 1.49 Å [25]; el segundo pico de la FDR total de [25] se encuentra en 1.85 Å que se aproxima al pico de primeros vecinos Si-C de nuestra FDR simulada (1.80 Å); el tercer pico de la FDR de [25] se encuentra en 2.47 Å, que en nuestra FDR simulada corresponde a un hombro<sup>5</sup> correspondiente a la FDRP de Si-Si en 2.44 Å; el cuarto pico de [25] se encuentra en 3.09 Å que corresponde al pico de segundos vecinos del Si-Si (que en este trabajo es de 3.00 Å).

En la figura 3.20 se observa que el primer pico de la FDR total de [31] se encuentra en 1.59 Å que corresponde al pico de primeros vecinos para C-C; el segundo pico de [31] se encuentra en 1.89 Å, que corresponde a los primeros vecinos de Si-C; el tercer pico se encuentra en 2.40 Å [31], lo que correspondería a los primeros vecinos de Si-Si; el cuarto

<sup>4</sup> EL potencial es de la forma  $V = \sum_{i < j} V_{ij}^{(2)}(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} V_{ijk}^{(3)}(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{r}_{ij})$ , 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 al utilización de dicho potencial, ver [35].

<sup>5</sup> Este hombro quizás corresponda a los primeros vecinos Si-Si, el problema es que es un pico demasiado pequeño como para considerarlo representativo de la distancia de enlace entre primeros vecinos. Sin embargo en las FDRP de [34] y [36] correspondientes a Si-Si, se puede observar que dicho hombro corresponde a la distancia entre primeros vecinos Si-Si.

pico se encuentra en 2.95 Å [31] el cuál puede ser relacionado con los segundos vecinos del Si-Si en la FDR total simulada.

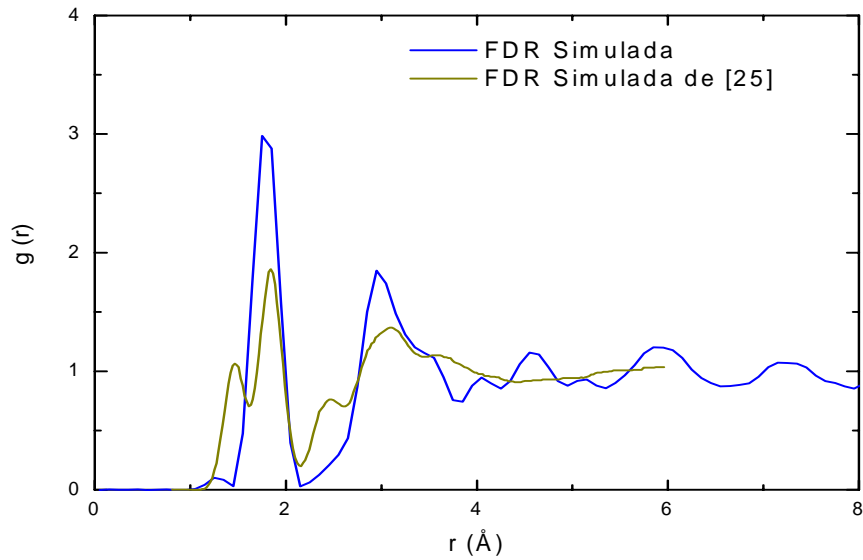


Figura 3.19: Comparación de nuestra FDR simulada no pesada con la FDR simulada de Manabu et al. [25] del carburo de silicio amorfo.

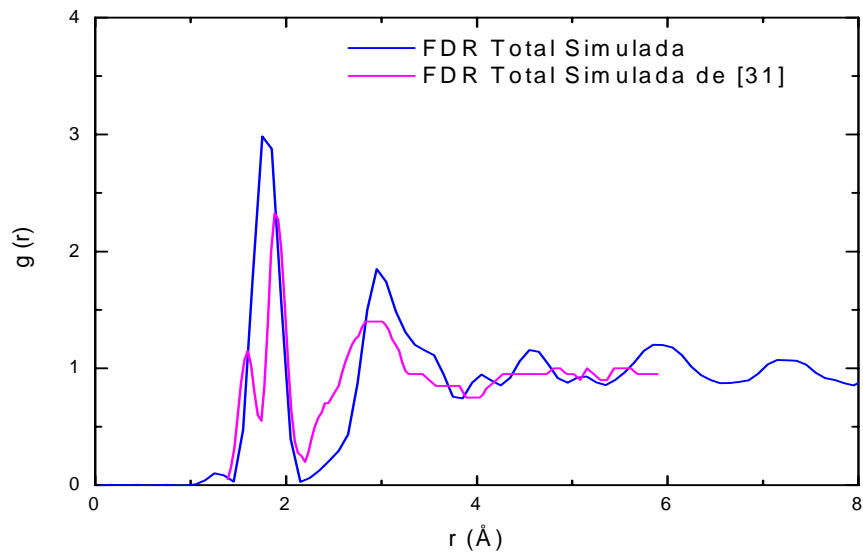


Figura 3.20: Comparación de nuestra FDR simulada no pesada con la FDR simulada de Ivashenko et al. [31] del carburo de silicio amorfo.

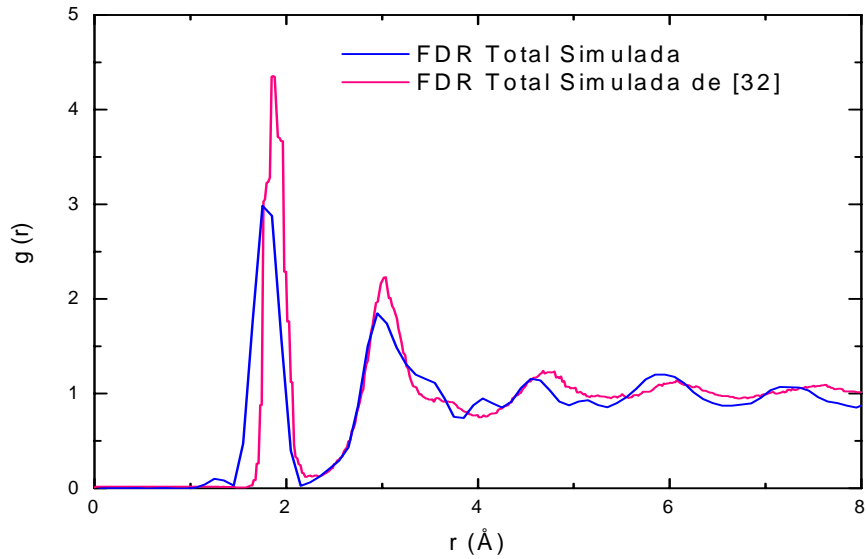


Figura 3.21: Comparación de nuestra FDR simulada no pesada con la FDR simulada de Rino et al. [32], construida a partir de las FDRP del carburo de silicio amorfo.

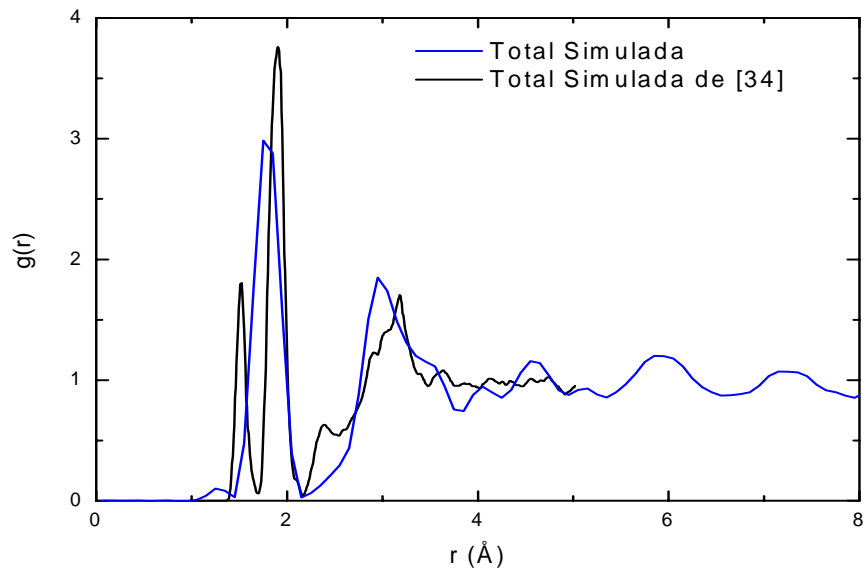


Figura 3.22: Comparación de nuestra FDR simulada no pesada con la FDR simulada de Kelires [34] del carburo de silicio amorfo.

En la figura 3.21 se observa que el primer pico de la FDR total de [32] se encuentra a 1.86 Å, que se aproxima al valor de la distancia de los segundos vecinos C-C (1.80 Å). Cabe mencionar que en [32] se obtiene un hombro en aproximadamente 1.50 Å (que se aproxima a la distancia de primeros vecinos de carbono con enlazado simple). El segundo pico se encuentra en 3.04 Å [32], que corresponde a la distancia entre primeros vecinos de Si-Si.

Se puede ver en la figura 3.22 que el primer pico de la FDR total de [34] se encuentra en 1.52 Å, que se aproxima a la distancia de primeros vecinos del C-C simplemente enlazados (1.54 Å); el segundo pico se encuentra en 1.90 Å [34], el cual corresponde a la distancia entre primeros vecinos de Si-C; el tercer pico se encuentra en 2.38 Å [34], que corresponde a la distancia entre primeros vecinos del Si-Si.

En las figuras 3.23-3.31 se muestran nuestras FDRP simuladas comparadas con [31], [32] y [34]. De estas se puede hacer una medida más clara de las distancias de los picos; es ahí donde se puede decir que el hombro de la FDRP Si-Si corresponde a la distancia entre primeros vecinos para la FDRP Si-Si.

De dichas comparaciones se resume lo siguiente:

Al comparar la FDR total simulada no pesada con la FDR total simulada de [25] se tiene que la diferencia entre los picos correspondientes a los primeros vecinos de C-C es de 0.2 Å; la diferencia correspondiente al pico de los primeros vecinos en Si-C es de 0.05 Å; para el pico correspondiente a los primeros vecinos de Si-Si se tiene que la diferencia es de 0.4 y para los segundos vecinos se tiene que la diferencia es de 0.09 Å. De nuevo el pico donde existe mayor discrepancia es para el correspondiente a C-C, mientras que para los primeros y segundos vecinos de Si-Si se tiene un ajuste bastante bueno.

Al comparar la FDR total simulada no pesada con la FDR total simulada de [31] se tiene la diferencia entre los primeros vecinos C-C es de 0.3 Å; la diferencia para el pico de Si-C es de 0.1 Å; la diferencia para el pico correspondiente a los primeros vecinos del Si-Si es de 0.04 Å y la diferencia de los segundos vecinos Si-Si es 0.18 Å. De nuevo el pico donde existe mayor discrepancia es para el correspondiente a C-C, mientras que para los primeros y segundos vecinos de Si-Si se tiene un ajuste bastante bueno.

Siguiendo con el mismo esquema, se tiene para [32] que la diferencia entre el primer pico que corresponde a la distancia de segundos vecinos<sup>6</sup> del C-C es de 0.14 Å, la diferencia del pico de primeros vecinos de Si-C es de 0.06 Å. Esta referencia habla de la existencia de un hombro en la FDRP C-C en 1.50 Å, por lo tanto la diferencia entre este hombro y el primer pico de la FDR total simulada no pesada es de 0.2 Å. Por último la diferencia del pico correspondiente a los primeros vecinos del Si-Si es 0.03 Å.

---

<sup>6</sup> Esta distancia se calcula usando la comparación entre las FDRP correspondientes.

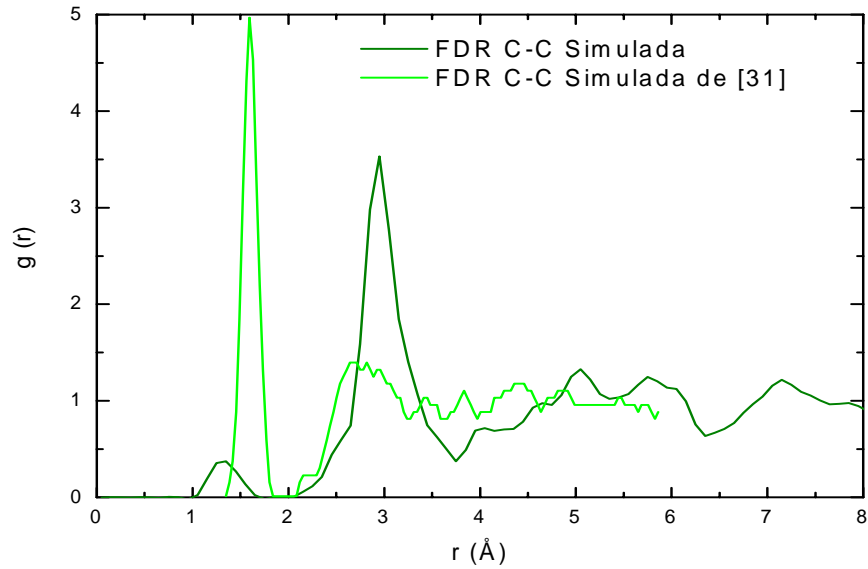


Figura 3.23: Comparación de nuestra FDRP C-C simulada con la FDRP C-C simulada de Ivashenko et al. [31] del carburo de silicio amorfo.

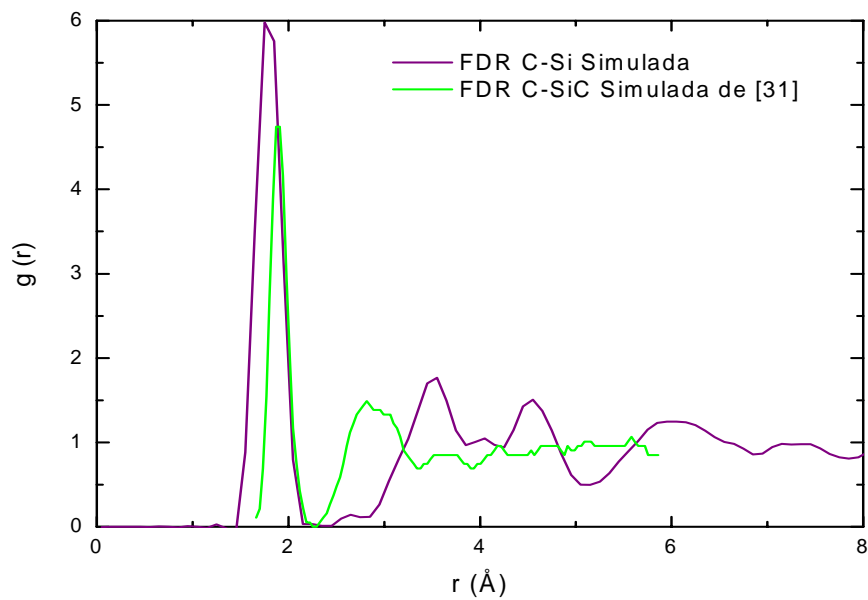


Figura 3.24: Comparación de nuestra FDRP C-Si simulada con la FDRP C-Si simulada de Ivashenko et al. [31] del carburo de silicio amorfo.



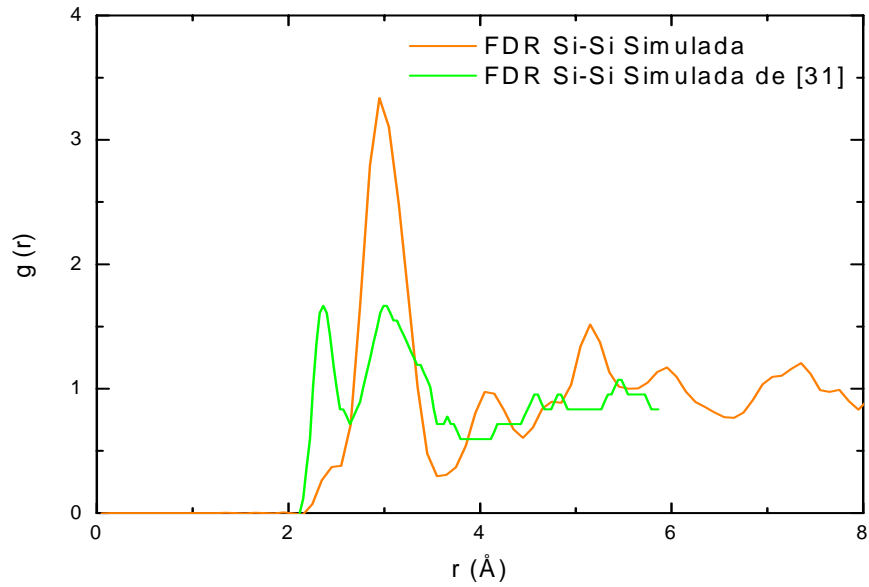


Figura 3.25: Comparación de nuestra FDRP Si-Si simulada con la FDRP Si-Si simulada de Ivashenko et al. [31] del carburo de silicio amorfo.

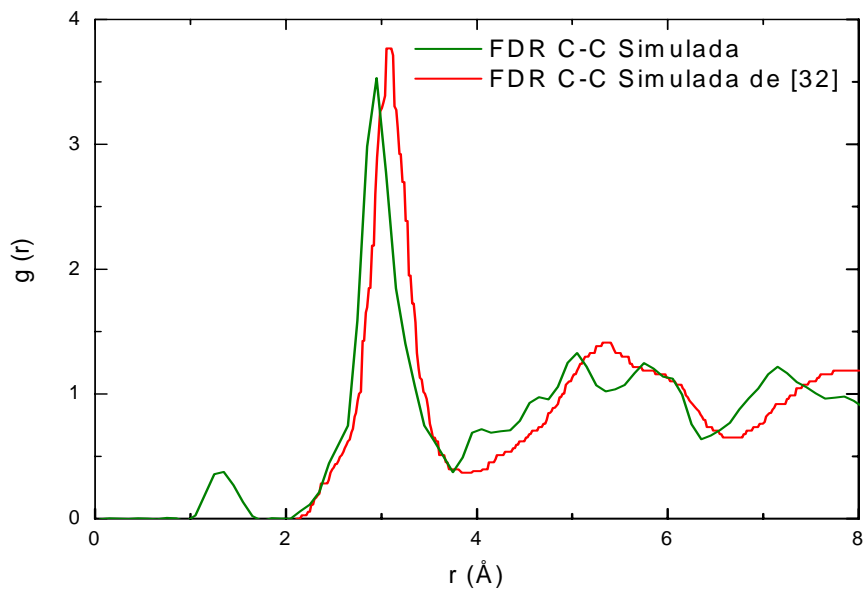


Figura 3.26: Comparación de nuestra FDRP C-C simulada con la FDRP C-C simulada de Rino et al. [32] del carburo de silicio amorfo.

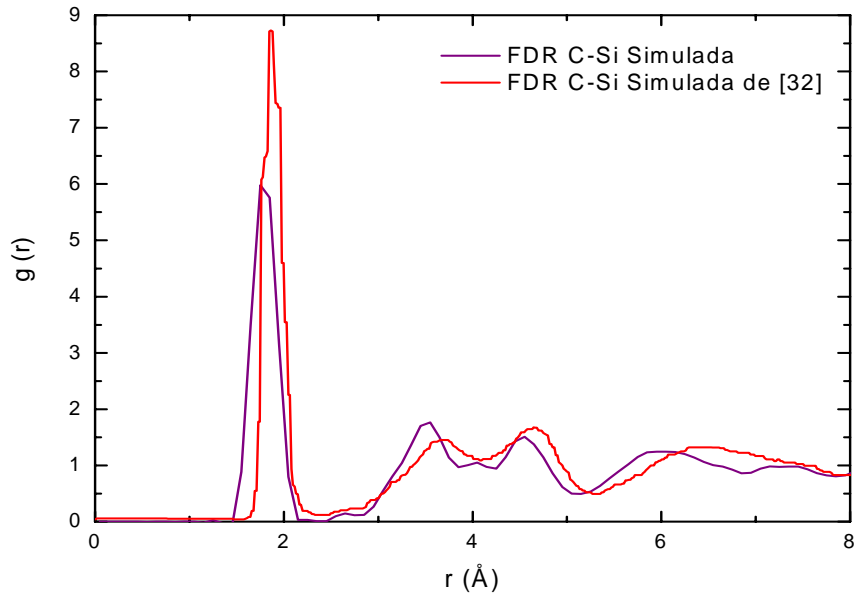


Figura 3.27: Comparación de nuestra FDRP C-Si simulada con la FDRP C-Si simulada de Rino et al. [32] del carburo de silicio amorfo.

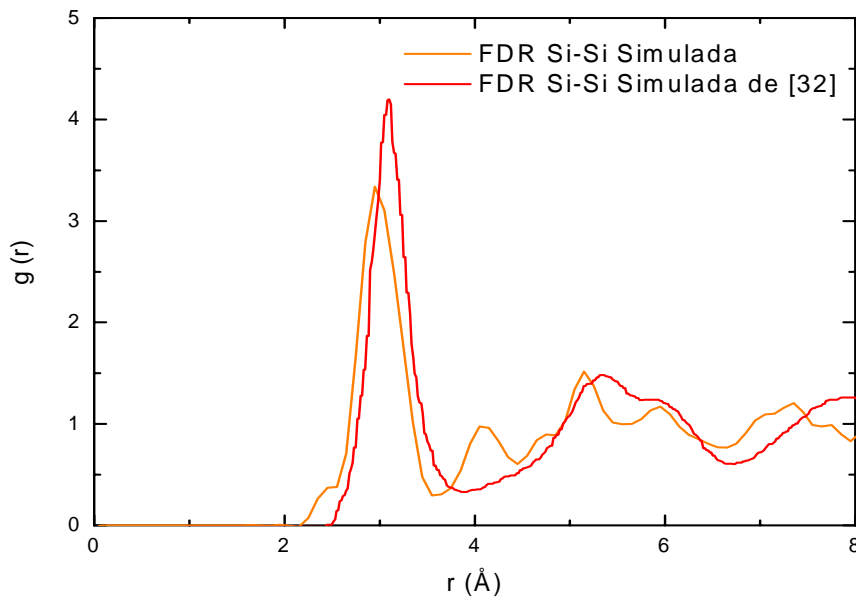


Figura 3.28: Comparación de nuestra FDRP Si-Si simulada con la FDRP Si-Si simulada de Rino et al. [32] del carburo de silicio amorfo.

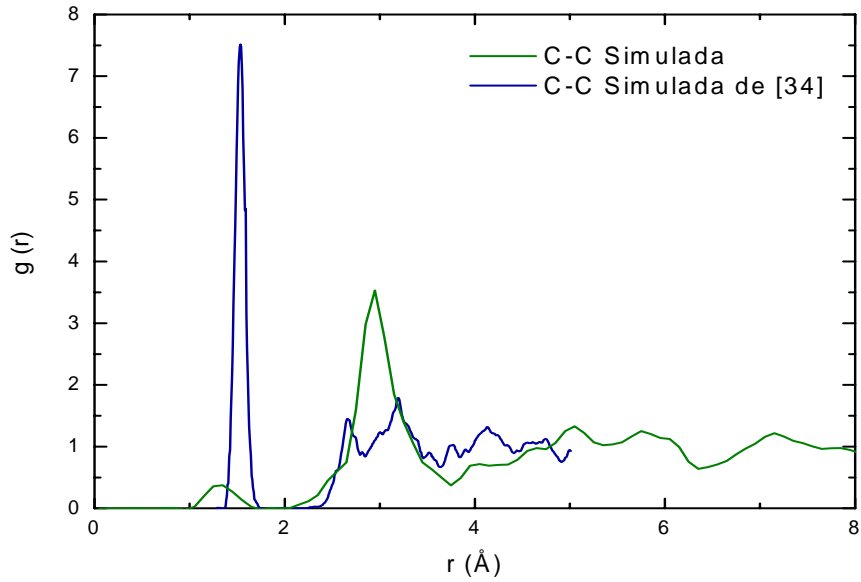


Figura 3.29: Comparación de nuestra FDRP C-C simulada con la FDRP C-C simulada de Kelires [34] del carburo de silicio amorfo.

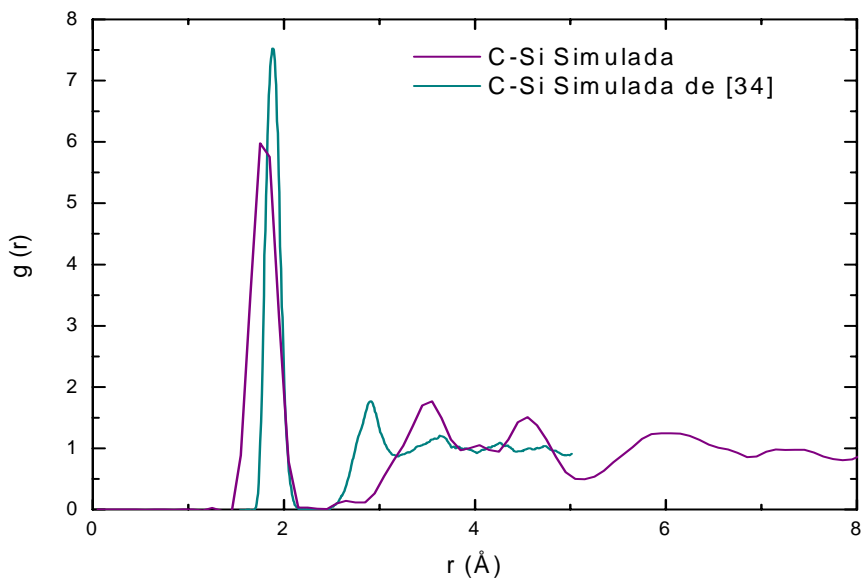


Figura 3.30: Comparación de nuestra FDRP C-Si simulada con la FDRP C-Si simulada de Kelires [34] del carburo de silicio amorfo.

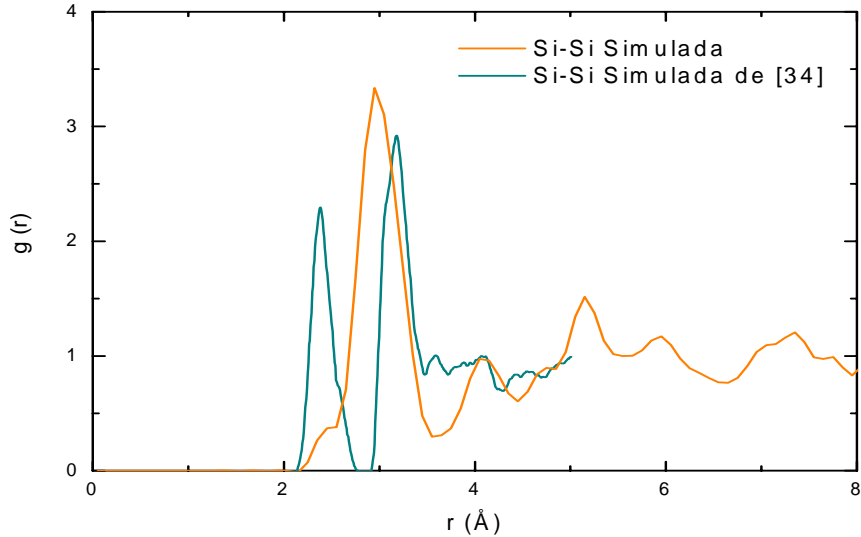


Figura 3.31: Comparación de nuestra FDRP Si-Si simulada con la FDRP Si-Si simulada de Kelires [34] del carburo de silicio amorfo.

Para la FDR simulada de [34], se tiene que la diferencia entre los picos correspondientes a los primeros vecinos de C-C es  $0.22 \text{ \AA}$ ; para el pico correspondiente a los primeros vecinos de Si-C la diferencia es de  $0.05 \text{ \AA}$  y por último la diferencia entre los primeros vecinos de Si-Si es de  $0.06 \text{ \AA}$ .

Obtenidas las FDR total y parciales se puede decir que se tiene una caracterización del orden de corto alcance de la aleación  $\alpha$ -SiC, que era uno de los objetivos de este trabajo. De dicho orden de corto alcance se pueden determinar ciertas propiedades electrónicas tales como la densidad local de estados electrónicos.

### 3.3.5 Discusión de los resultados

Se observa en la FDR total simulada no pesada (figura 3.7) que prácticamente el primer pico prominente corresponde a la distancia de los primeros vecinos del Si-C (figura 3.9), lo que significa que existe cierto grado de orden químico en la estructura amorfa. Para ejemplificar este hecho se toma la FDRP correspondiente al Si-C, donde la distancia promedio de los primeros vecinos es  $1.80 \text{ \AA}$ , recordando que el ángulo entre el enlace Si1-C-Si2 es de  $109.47^\circ$  para una estructura tetraedral, se tiene que la distancia entre Si1 y Si2 es de  $2.93 \text{ \AA}$  lo cuál se aproxima a la distancia medida del primer pico prominente en la FDRP Si-Si simulada ( $2.95 \text{ \AA}$ ). Algo que hay que notar con este resultado es que se utilizó

el ángulo plano tetraedral de la fase cristalina para el enlace Si1-C-Si2, lo que sugiere la existencia de enlaces tipo  $sp^3$  de acuerdo con lo reportado en las referencias [25, 32, 34].

La muestra preparada por [25] del a-SiC se realiza mediante una implantación de iones de Ar para después aplicarle un recocido a 800° C durante 2 horas. Esto es diferente a la forma tradicional de generar una estructura amorfa y por tanto cabe la posibilidad de que la estructura de Manabu *et al.* no sea una estructura representativa de la fase amorfa del a-SiC.

De la figura 3.15 es claro que las FDR simulada total y la FDR total experimental de [25] no coinciden; más aun, el mínimo de la RDF simulada es más bajo que la experimental, significando que la estructura “vista” en la FDR simulada es más amorfa que la estructura reportada en el experimento. De hecho todas las FDR simuladas muestran este “comportamiento”; es decir, el mínimo está por abajo del mínimo experimental. De las comparaciones hechas entre las FDR totales simuladas con la experimental se tiene que la que mejor se ajusta es la FDR de Kelires [34]. Como se dijo antes, el trabajo de Kelires consta de una simulación realizada mediante el uso de un potencial semiempírico de Tersoff [35], en donde existen parámetros ajustables que modelan la forma del potencial de interacción entre las partículas del sistema, por lo tanto el resultado puede ser ajustable al resultado experimental.

En las comparaciones de las FDR simuladas totales y la FDR total simulada en este trabajo (figuras 3.19-3.22) es clara una discrepancia entre los picos correspondientes a los primeros vecinos del C-C, Si-C y segundos vecinos del Si-Si. En la distancia correspondiente a los primeros vecinos del Si-Si (alrededor de 2.44 Å) en nuestra FDR total simulada, aparece un pequeño hombro que no es representativo de dicha distancia, así que la distancia representativa de Si-Si es la distancia a segundos vecinos. Lo cuál le da sentido a la existencia predominante de enlaces del tipo  $sp^3$  en nuestra estructura amorfa simulada.

En nuestra FDRP C-C se tiene que la distancia correspondiente a los primeros vecinos es de 1.29 Å pero la altura de dicho pico es muy pequeña. Este pico no aparece en ninguno de los trabajos con los que se compararon nuestros resultados. Recordando que la FDR se interpreta como la probabilidad de encontrar un átomo a una cierta distancia  $r$  de un átomo cualquiera del material (capítulo 1, sección 1.2.2), entonces una altura pequeña (pequeña con respecto a la altura del pico más alto en la RDF) se interpreta como una pequeña probabilidad de encontrar átomos a estas distancias, o bien, se tienen pocos átomos que se encuentren a esa distancia. Una posible causa de este pico es que la temperatura máxima a la que se sometió la muestra no fue lo suficientemente alta (recordando que dicha no puede llegar a la temperatura de fusión del material, debido a que se tendría la transición a líquido y eso es precisamente lo que no se quiere tener).

En las figuras 3.26, 3.27 y 3.28 se muestran las FDRP C-C, Si-C y Si-Si simuladas de [32] comparadas con las nuestras, respectivamente. La FDR total de [32] se construye a partir de dichas FDRP mediante las ecuaciones (3.7) y (3.8). Se tiene que la FDR total y las FDRP de [32] son muy próximas a las nuestras.

## Conclusiones

En esta tesis se presenta un estudio simulacional de la topología atómica de una muestra de 64 átomos de  $\alpha$ -SiC mediante métodos computacionales *ab initio* basados en la dinámica molecular de LH [22]. Primeramente se construye una supercelda de 64 átomos de carburo de silicio cristalino (c-SiC) con una densidad de  $2.75 \text{ g/cm}^3$  para posteriormente someterla a un proceso de amorfización simulado por procesos térmicos utilizando el código computacional FASTSTRUCTURE SIMULATED ANNEALING [24], basado en la dinámica molecular de Lin y Harris [22].

Dentro de los detalles de dicha simulación destacan el radio de corte de  $5 \text{ \AA}$  para cubrir las interacciones tanto del silicio como del carbono hasta terceros vecinos, destacan los parámetros electrónicos (tabla 3.3 cap. 3 sec. 3.2), el tiempo por paso de simulación que en este caso fue de 4 fs y el proceso mismo de fundido, templado y recocido (figura 3.4, cap. 3 sec.3.2.1) haciendo notar que la temperatura de fusión de la aleación c-SiC se encuentra en el intervalo de 2923.15-3223.15 K [27]. Una vez amorfizada la estructura antes mencionada, se somete a un proceso de optimización de la energía, en el que se encuentra la geometría para la cual la superficie energética del sistema alcanza un mínimo local. Obtenida la estructura de dicho mínimo local en la energía, se aplica el proceso de optimización de la geometría para obtener la estructura amorfa de mínima energía; *i.e.* se tiene la estructura del carburo de silicio amorfo ( $\alpha$ -SiC).

Teniendo ya dicha estructura amorfa, se calculan las funciones de distribución radial total y las parciales (FDR y FDRP). Nuestra FDR total pesada se compara con la FDR experimental de [25], la única referencia experimental encontrada hasta la fecha. Las FDR de las referencias de Manabu *et al.* [25], Ivashenko *et al.* [31], Rino *et al.* [32] y Kelires [34] se comparan con la FDR total experimental [25]; también nuestras FDRP (no pesadas) se comparan con las FDRP simuladas de [31], [32] y [34]. Cabe mencionar que la referencia [32] no reporta una FDR total, la que construimos mediante las FDRP de dicho artículo, utilizando la ec. (3.7).

De dichas comparaciones se concluye lo siguiente:

- Las muestras experimentales de carburo de silicio de la referencia [25] son amorfizadas mediante la técnica de implantación de iones, la cual no garantiza la formación de una estructura amorfa; esto es así debido a que en la implantación de iones se destruye parte de la estructura cristalina del material, más no la destruye por completo. De las comparaciones hechas en el capítulo 3, sección 3.3.3 entre las FDR totales simuladas y la experimental, se tiene que nuestra FDR total es una aproximación razonable al experimento. La excepción es el pico correspondiente a los primeros vecinos de C-C que se encuentra en  $1.30 \text{ \AA}$ , ya que no corresponde a la distancia entre carbonos en una estructura tipo diamante. En principio dicha distancia se aproxima más a la distancia de enlace doble en el enlace carbono-carbono (C=C) ( $1.34 \text{ \AA}$ ), donde ninguna de las FDR simuladas con las que se comparó este trabajo mencionan la existencia de este pico.

Este hecho sugiere la posibilidad de la existencia de enlaces dobles en el carbono, pero se requiere de un estudio más profundo para corroborar la existencia de dicho pico.

- Haciendo la comparación de nuestra FDR con las simuladas, la que mas se aproxima a la nuestra es la FDR total (construida en base de las FDRP que reportan) de [32]. De igual manera, en [32] no se menciona la existencia de enlaces por debajo de 1.5 Å, por lo que no se manifiesta un pico como el antes mencionado, aunque si reportan la existencia predominante de enlaces tipo  $sp^3$ .

El objetivo principal de esta tesis que era simular la estructura amorfa del a-SiC fue cubierto. Si se ignora el pico correspondiente a C-C en 1.30 Å, entonces nuestra FDR total se encuentra de acuerdo con la estructura reportada por Rino *et al* [32].

## Apéndice

### Forma del Algoritmo BFGS para la optimización de la energía.

El BFGS es un algoritmo cuasi-newtoniano de diferencias finitas, que permite encontrar el punto mínimo de una superficie dada.

Dicho algoritmo esencialmente consta de los siguientes pasos [29]:

---

**Paso 0:** Dado un vector  $\mathbf{r}_1(x_1, \dots, x_N)$  y una matriz cuadrada de  $N$  dimensiones  $\mathbf{B}_1$ , ambas definidas positivas; calcular  $\mathbf{g}_1 = \nabla f(\mathbf{r}_1)$ . Si  $\mathbf{g}_1 = \mathbf{0}$ , terminar; de otra forma entonces dar  $k = 1$  ( $k$  es el índice).

---

**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  $\mathbf{g}_{k+1} = \mathbf{0}$ , terminar.

---

**Paso 3:** Se define:

$$\mathbf{B}_{k+1} = \mathbf{B}_k - \frac{\mathbf{B}_k \mathbf{s}_k \mathbf{s}_k^T \mathbf{B}_k}{\mathbf{s}_k^T \mathbf{B}_k \mathbf{s}_k} + \frac{\mathbf{y}_k \mathbf{y}_k^T}{\mathbf{s}_k^T \mathbf{y}_k},$$

donde  $\mathbf{s}_k = \alpha_k \mathbf{d}_k$  y el superíndice  $T$  significa transpuesto.  
 $\mathbf{y}_k = \mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k$

---

**Paso 4:** Si  $k = k + 1$ , entonces regresar al paso 1.

---

Traduciendo este algoritmo a las variables del sistema, la función  $f(\mathbf{r}_1)$  es la funcional de la energía para el punto  $\mathbf{r}_1(x_1, \dots, x_N)$  y la matriz  $\mathbf{B}_1$  es la matriz Hessiana del sistema asociada a la coordenada  $\mathbf{r}_1(x_1, \dots, x_N)$ . Entonces, una vez obtenida la estructura amorfa vía el método mencionado en el capítulo 2, 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. Debido a que se tiene una energía *menor* después de la optimización, se tiene en principio, una configuración geométrica ligeramente distinta a la que se obtuvo después del proceso de DM.



## Referencias

- [1] A. S. Davidov, Teoría del Sólido Ed. MIR Moscú (1967)
- [2] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Seventh Edition, Ed. John Wiley & Sons (1998)
- [3] S. R. Elliot, Physics of Amorphous Materials, Second Edition, Ed. Longman Scientific & Technical (1990)
- [4] M. F. C. Ladd, R. A. Palmer, Structure Determination by X- Ray Crystallography, Third Edition, Ed. Plenum Publishing Corporation (1993)
- [5] Fernando Álvarez Ramírez, Tesis de Doctorado, Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM (2002)
- [6] R. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, Ed. Oxford University Press (1989)
- [7] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phylos. Soc. **24**, 89 (1928)
- [8] C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 64-84 (1951)
- [9] R.S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186 (1928); **32**, 761 (1928); **41**, 49 (1928)
- [10] César Carlos Díaz Torrejón, Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM (2000)
- [11] P.C. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 3B 864 (1964)
- [12] R. M. Dreizler y E. Gross, Density Functional Theory, Ed. Springer-Verlag (1990)
- [13] W. Kohn, J. Sham, Phys. Rev. **140** 4A, 1133 (1965)
- [14] D. M. Ceperley, B. J. Adler Phys. Rev. Lett. **45** 566 (1980)
- [15] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. **58** 1200 (1980)
- [16] Fernando Álvarez, C. C. Díaz, Ariel A. Valladares, R. M. Valladares, Phys. Rev. B **65** 113108 (2002)
- [17] Fernando Álvarez, Ariel A. Valladares, Phys. Rev. B **68** 205203 (2003)
- [18] E. Y. Peña, M. Mejía, J. A. Reyes, R. M. Valladares, Fernando Álvarez, Ariel A. Valladares, Journal of Non-Cryst. Sols. **338-340** 258-261 (2004)

- [19] Emilye R. L. Loustau, R. M. Valladares, Ariel A. Valladares, *Journal of Non-Cryst. Sols.* **338-340** 416-420 (2004)
- [20] J. Harris, *Phys. Rev. B* **31** 1770 (1985)
- [21] F. W. Averill, G. S. Painter, *Phys. Rev. B* **41** 10344 (1990)
- [22] Z. Lin, J. Harris, *Phys. Condens. Matter* **4** 1055 (1992)
- [23] <http://www.webelements.com>
- [24] FASTSTRUCTURE SIMMULATED ANNEALING, User Guide, Release 4.0.0, San Diego, Molecular Simulations, Inc. (1996)
- [25] Manabu Ishimaru, In-Tae Bae, Yoshihiko Hirotsu, Syo Matsumura, and Kurt E. Sickafus, *Phys. Rev. Lett.* **89** 055502 (2002)
- [26] B. Tuttle, J. B. Adams, *Phys. Rev. B* **53** 16265 (1996)
- [27] <http://www.goodfellow.com/csp/active/gfMaterialInfo.csp?MATID=SI67>
- [28] 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)
- [29] Yu-Hong Dai, *SIAM. J. Optim.* **13** No. 3 693 (2002)
- [30] A. J. C. Wilson, *International Tables for Crystallography C*, Kluwer Academic Publishers (1995)
- [31] V. I. Ivashenko, P. E. A. Turchi, V. I. Shevshenko, L. A. Ivashenko, G. V. Rusakov, *Phys. Rev. B* **66** 195201 (2002)
- [32] José P. Rino, Ingvar Ebbsjö, Paulo S. Branicio, Rajiv K. Kalia, Aiichiro Nakano, Fuyuki Shimojo, Priya Vashishta, *Phys. Rev. B* **70** 045207 (2004)
- [33] P. Vogl, H. Hjalmarsen, J. Dow, *J. Phys. Chem. Sols.* **44** 5 365-378 (1983)
- [34] P.C. Kelires, *Phys. Rev. B* **46** 10048 (1992)
- [35] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **39** 5566 (1989)