

R.2 514

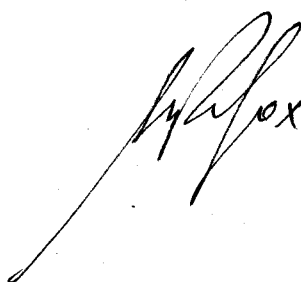
UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
FACULTAD DE FÍSICA

T.S. 42

UNIVERSIDAD DE SEVILLA FACULTAD DE FÍSICA SECRETARIA
21-8-85
ENTRADA N.º 395

"SEMICONDUCTORES AMORFOS: MODELOS DE ESTRUCTURA ATOMICA  
DE LAS ALEACIONES

$\text{Ge}_{0.20}\text{As}_{0.40}\text{Se}_{0.40}$  Y  $\text{Ge}_{0.30}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.50}$ "



MEMORIA PRESENTADA POR:

NICOLAS DE LA ROSA FOX

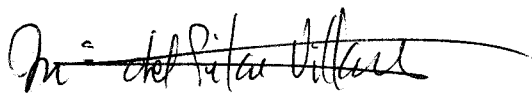
PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN FÍSICA



SEVILLA, SEPTIEMBRE 1985

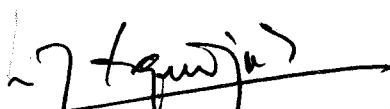
D<sup>a</sup> MARIA DEL PILAR VILLARES  
DURAN, Director del Departamento de Física Fundamental de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz.

CERTIFICA: Que el presente trabajo se ha realizado en los Laboratorios de este Departamento, y ha sido dirigido por los Profes. Dres. D. LUIS ESQUIVIAS FEDRIANI y D. RAFAEL JIMENEZ GARAY, ajustándose a las condiciones exigidas a los trabajos de Tesis Doctoral.

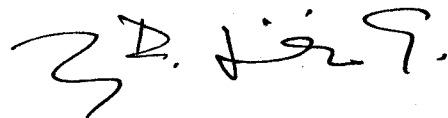


M<sup>a</sup> PILAR VILLARES DURAN  
Director del Departamento

Los directores:



LUIS ESQUIVIAS FEDRIANI  
Prof. Interino Electricidad



RAFAEL JIMENEZ GARAY  
Prof. Titular Estado Sólido

Cádiz, Septiembre de 1985

Mi agradecimiento a los Dres. D. Luis Esquivias Fedriani y D. Rafael Jimenez Garay, por la inestimable ayuda y estímulo prestado en todo momento del trabajo realizado.

Así mismo agradezco a la D<sup>a</sup> Pilar Villares su inestimable ayuda como director del Departamento. Al igual que a los profesores Dres. D. Rafael Márquez Delgado y D. Alejandro Conde Amiano por aceptar ser ponente de esta Tesis y por el interés mostrado.

A mi compañero Dr. D. Emilio Alfaro por su colaboración y aliento a lo largo de este trabajo, así como a mis compañeros del Departamento y de la Facultad.

A Ana Gomez Parra por la labor de mecanografía.

A MERCEDES, FERNANDITO  
Y DEMÁS PARIENTES.

INDICE

	<u>Pág.</u>
1.- INTRODUCCION.....	1
2.- ESTUDIO ESTRUCTURAL EN SISTEMAS NO-CRISTALINOS.....	8
2.1.- Técnicas experimentales.....	9
2.2.- Difracción de rayos-X por materiales amorfos.....	15
2.2.1.- Función de distribución radial.....	15
2.2.2.- Interpretación de la función de distribución radial.....	21
2.3.- Modelos estructurales en sistemas no cristalinos.....	24
2.4.- Aplicación del método de MonteCarlo en la creación de modelos de estructura amorfa.....	31
2.4.1.- Generación del modelo inicial.....	32
2.4.2.- Simulación de un proceso de difracción sobre el modelo.....	36
2.4.3.- Afinado del modelo inicial (Método de MonteCarlo).....	38
2.4.4.-Afinado de los factores de temperatura.....	40
3.- METODO EXPERIMENTAL Y REDUCCION DE DATOS.....	43
3.1.- Obtención de la muestra.....	44
3.2.- Medida de intensidades.....	47
3.3.- Corrección de las intensidades.....	53
3.3.1.- Radiación de fondo.....	53

	<u>Pág.</u>
3.3.2.- Polarización.....	57
3.3.3.- Absorción.....	57
3.3.4.- Dispersión múltiple.....	59
3.3.5.- Radiación incoherente.....	60
3.4.- Normalización y dispersión independiente.....	64
3.5.- Extensión de datos.....	68
<b>4.- FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL DE LAS ALEACIONES</b>	
$Ge_{0.20}As_{0.40}Se_{0.40}$ y $Ge_{0.30}As_{0.20}Se_{0.50}$ .....	73
4.1.- Corrección de intensidades y cálculo de la RDF.....	74
4.2.- Modelos de corto alcance.....	87
4.2.1.- Modelos de corto alcance de la aleación $Ge_{0.20}As_{0.40}Se_{0.40}$ .....	88
4.2.2.- Modelos de corto alcance de la aleación $Ge_{0.30}As_{0.20}Se_{0.50}$ .....	92
4.2.3.- Primer pico de difracción (FSDP).....	95
4.2.4.- Distribución atómica en el sistema amorfo Ge-As-Se.....	96
<b>5.- MODELOS DE ESTRUCTURA DE LAS ALEACIONES</b>	
$Ge_{0.20}As_{0.40}Se_{0.40}$ y $Ge_{0.30}As_{0.20}Se_{0.50}$ .....	100
5.1.- Modelos de la aleación $Ge_{0.20}As_{0.40}Se_{0.50}$ .....	101
5.1.1.- Modelo aleatorio.....	103

	<u>Pág.</u>
5.1.2.- Modelo semi-aleatorio.....	107
5.1.3.- Modelo semi-aleatorio con enlaces Ge-X protegidos.....	111
5.1.4.- Factores isotrópicos de temperatura...	118
5.2.- Análisis del modelo más probable de la aleación $Ge_{0.20}As_{0.40}Se_{0.40}$ .....	122
5.2.1.-Coordinación de los átomos del modelo..	122
5.2.2.- Enlaces.....	126
5.2.3.- Angulos medios de enlace.....	132
5.3.- Modelos de la aleación $Ge_{0.30}As_{0.20}Se_{0.50}$ .....	134
5.3.1.- Factores isotrópicos de temperatura...	140
5.4.- Análisis de los modelos estructurales de la aleación $Ge_{0.30}As_{0.20}Se_{0.50}$ .....	145
5.4.1.- Coordinaciones de los modelos.....	145
5.4.2.- Enlaces.....	147
5.4.3.- Angulos medios de enlace.....	153
5.5.- Funciones de interferencia de los modelos y orden de medio alcance.....	154
6.- CONCLUSIONES GENERALES.....	162
BIBLIOGRAFIA.....	168
APENDICE.....	177



## INTRODUCCION

La característica esencial de los materiales no-cristalinos es la ausencia de orden de largo alcance en su disposición atómica. Estos materiales muestran propiedades fundamentalmente distintas de las de los cristalinos y no les son aplicables las herramientas teóricas que dependan de la simetría de traslación. Como consecuencia, este estado de la materia no puede tratarse como una perturbación de la estructura del cristal. Esta situación hace que la búsqueda de modelos teóricos sea de interés primordial para dar explicación a sus propiedades. Con todo, conviene tener presente que las aproximaciones que se realizan dependerán, en cada caso, del sistema concreto que se estudie y de las cuestiones a las que se pretenda dar respuesta.

El comportamiento de los electrones en una distribución de potenciales aleatorios y la conducta anómala de algunas propiedades termodinámicas a bajas temperaturas, son consecuencia del desorden estructural que no tiene equivalente en su correspondiente sistema cristalino. Estas propiedades, que parecen ser una característica diferencial de los sólidos amorfos, llevan a uno de los problemas fundamentales de este tipo de materiales: su estructura.

En los sólidos cristalinos, gracias a su simetría, la difracción de rayos-X proporciona la información necesaria para conocer la posición de cada átomo en el cristal, mientras que en compuestos no-cristalinos sólo da cuenta de correlaciones que no van más allá de algunas distancias interatómicas (orden de corto alcance). Sin embargo, en algunos casos, se obtienen datos que pueden dar una caracterización topológica del orden de medio alcance. En este trabajo se ha tratado de relacionar ciertos resultados experimentales con aspectos estructurales que corresponden a correlaciones debidas a la existencia de un orden de medio alcance.

Llegados a este punto, es interesante resaltar que el empleo de otros tipos de sondas experimentales, tales como fotoemisión, absorción IR, dispersión Raman, etc., resultaría muy eficaz, ya que la estructura local, el desorden y las posibles configuraciones atómicas a más largo alcance, tienen efectos en la estructura electrónica y vibracional de los sólidos. De este modo, se dispondría de una mayor información que permitiría proponer características estructurales más concretas. En este sentido, en el capítulo segundo de la memoria se discute esta cuestión en sus aspectos formales más importantes.

La descripción de la estructura de los sólidos amorfos se ha enfrentado, durante las últimas décadas, a la antigua controversia entre la teoría microcristalina y de dislocaciones, con la de modelos de red aleatoria (CRN, DRP). Nuestro trabajo se enmarca en la hipótesis de que la estructura de los sólidos amorfos se puede describir como un entramado de átomos distribuidos al azar que, en general, mantienen su coordinación y distancias interatómicas. Afortunadamente, se ha comprobado que esta descripción ha resuelto características estructurales sin necesidad de recurrir a microcristales y dislocaciones que introducen cierta disposición atómica pseudo-cristalina. Otro aspecto importante a destacar, es que la ausencia de orden de largo alcance no implica una aleatoriedad máxima en la red atómica, lo que sería más compatible con la cinética y termodinámica de la transición vítrea.

Con este amplio panorama de conceptos, la elección del método que nos lleve a poder realizar conclusiones válidas sobre la topología del desorden, es un tema de difícil solución, pues entre orden perfecto (cristal) y desorden total (gas), existen innumerables disposiciones configuracionales y topológicas de los átomos.

Teniendo en cuenta que muchos aspectos de la es-

estructura de los sólidos no-cristalinos dependen del método de fabricación, la técnica de MonteCarlo para la construcción de modelos tridimensionales resulta ser uno de los algoritmos matemáticos que mejor reflejan las características estructurales de una muestra obtenida por enfriamiento brusco de su estado líquido. Por otro lado, el conocimiento de la función de distribución radial (RDF), deducida de los resultados de un experimento de difracción de rayos-X sobre el material, sirve para el ajuste geométrico del modelo y proporciona un criterio sobre la bondad del mismo. Los modelos así obtenidos representan la estructura probable del material real, pudiéndose, incluso, dar interpretaciones más allá de las conclusiones de los experimentos de difracción, tales como defectos, empaquetamiento, orden de medio alcance, separación de fases, etc.

No cabe duda que en el fondo de todas estas cuestiones, si bien existe la natural curiosidad humana por los problemas teóricos que plantea dicho estado de la materia, el interés tecnológico - por ejemplo, la aplicación en la electrónica de los semiconductores amorfos, sus cambios fotoestructurales para el aprovechamiento de la energía solar, etc. - viene siendo un estímulo fundamental y ha producido gran cantidad de información sobre estos materiales. Especial interés han tenido las aleaciones vítreas calcogenuras, en el senti-

do estricto de esta palabra, es decir, con una temperatura de transición vítrea característica entre líquido subenfriado y vidrio, pudiendo ser fabricados por enfriamiento del material fundido. Nuestro trabajo se ha centrado en el estudio estructural de estos semiconductores del sistema amorfo Ge-As-Se.

Este sistema, cuyo rango de composiciones vítreas es amplio en la zona rica en Se/<sup>5</sup>/, presenta anomalías en sus propiedades ópticas y eléctricas, cuyas variaciones parecen estar relacionadas en gran medida con el contenido en Se. Existen amplios estudios de las distintas propiedades de este sistema. En orden a tener una información más detallada, esquematizamos a continuación alguna bibliografía :

- Comportamiento óptico en el IR /<sup>6</sup>/.
- Cambios fotoinducidos en la absorción /<sup>7</sup>/.
- Conductividad eléctrica /<sup>8</sup>/.
- Microdureza de Vickers /<sup>9</sup>/.
- Variaciones anómalas en la densidad atómica, a partir de medidas con alta presión de vapor /<sup>10</sup>/.
- Microestructura por fractura de la superficie e investigadas por microscopía electrónica de barrido /<sup>11</sup>/.
- Autodifusión por medio de trazas radiactivas /<sup>12</sup>/.
- Dureza mecánica de torsión /<sup>13</sup>/.

- Distribución atómica radial por difracción de rayos-X /<sup>14 15</sup>/.

Creemos que con el trabajo presentado en esta memoria, hemos sido capaces de dar respuesta a algunas cuestiones planteadas en la estructura de estos materiales. Con todo, la versatilidad de la técnica de cálculo puede permitir en el futuro abordar otro tipo de cuestiones y ofrecer resultados realistas sobre problemas de interés, que a lo largo de nuestro estudio no hemos hecho más que plantear sobre nuevas bases.

La distribución del trabajo presentado podemos resumirla como sigue: En el capítulo 2, introducimos las distintas técnicas experimentales y métodos de cálculo, para centrarnos en los utilizados en nuestro caso, detallando la difracción de rayos-X por materiales amorfos y su posterior interpretación para después detallar la aplicación del método de MonteCarlo en la creación de modelos de estructura amorfa, con las distintas modificaciones realizadas. En el capítulo 3, describimos detalladamente el método experimental seguido, desde la fabricación de las muestras hasta la corrección de las intensidades medidas experimentalmente, así como la reducción de datos para la obtención de una

función de distribución radial (RDF) de las aleaciones amorfas  $\text{Ge}_{0.20}\text{As}_{0.40}\text{Se}_{0.40}$  y  $\text{Ge}_{0.30}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.50}$ , proponiendo un orden de corto alcance. Finalmente en el capítulo 5 se desarrolla el proceso seguido en la construcción de modelos tridimensionales consistentes con los resultados experimentales. La descripción de sus parámetros estructurales medios, nos ha permitido obtener conclusiones topológicas tanto en lo referente a las analogías como a las diferencias que presentan ambos compuestos, es decir, defectos, empaquetamiento, orden de medio alcance, fases separadas, continuidad en las condiciones de contorno, etc., y a continuación se exponen las conclusiones generales del trabajo. En los apéndices aparecen tabulados los resultados experimentales, tanto de las intensidades de difracción y funciones de distribución radial como el listado de las coordenadas de los modelos analizados.



## 2. ESTUDIO ESTRUCTURAL EN SISTEMAS NO CRISTALINOS

## 2.1. TECNICAS EXPERIMENTALES

Para el estudio de las propiedades físico químicas de la materia condensada en estado amorfo, es necesario un conocimiento detallado de la estructura a escala atómica. Hasta ahora, los estudios estructurales han venido realizándose por métodos convencionales de difracción, principalmente de rayos X, electrones y neutrones. Estos métodos se basan en que el haz difractado por el material lleva información de la estructura del mismo, ya que el espectro de intensidades depende de las posiciones relativas de los átomos que forman el sólido. Las técnicas de medida, reducción de datos y análisis de la intensidad difractada, aparecen desarrolladas en manuales clásicos (Guinier<sup>55</sup> Klug<sup>1</sup> Cullity<sup>2</sup> Warren<sup>3a</sup> Wagner<sup>3</sup> Waseda<sup>4</sup>).

Estas técnicas de difracción, aplicadas a los sólidos amorfos, permiten determinar estadísticamente sus principales parámetros estructurales. Como es sabido, estos sólidos, en contraposición con los cristalinos, se caracterizan por la ausencia de orden de largo alcance, por lo que no les son aplicables los resultados teóricos derivados de la simetría traslacional que existe en un cristal. La información estructural se obtiene de la función de distribución radial (RDF), calculada a partir de la transformada de Fou-

rier del espectro de intensidades; que da la probabilidad de encontrar un átomo a una distancia determinada de otro de referencia. Su análisis permite proponer un orden de corto alcance, ya que nos da información cuantitativa de la disposición atómica media en estos materiales desordenados.

Esta información, junto a la obtenida por otros métodos, permite, en general, resolver la correlación local que existe entre primeros vecinos en estos sistemas no cristalinos. Los resultados así obtenidos pueden servir de hipótesis de partida para la generación, mediante ordenador, de modelos tridimensionales.

Sin embargo, no sólo las técnicas de difracción nos dan información estructural en estos sólidos, sino que existen otras técnicas espectroscópicas, que son de gran interés para el conocimiento de la estructura básica del sólido. Estas, podemos resumirlas en las siguientes:

- NUEVAS TECNICAS DE DIFRACCION

- EXAFS (Extended X ray Absorption Fine Structure) /<sup>16 17</sup>/
- Difracción de neutrones pulsantes TOF. (Time-of-Flight) /<sup>18</sup>/
- EDXD (Energy Dispersive X-ray Diffraction) /<sup>19</sup>/
- Dispersión anómala de rayos-X /<sup>20 22</sup>/

- METODOS ESPECTROSCOPICOS

- Espectroscopía infrarroja (IR) y RAMAN /<sup>23 24 25</sup>/
- Scattering de rayos X a bajo ángulo /<sup>26 27</sup>/
- Espectroscopía Mossbauer /<sup>29</sup>/
- Resonancia de spin electrónico (ESR) /<sup>28</sup>/
- Resonancia magnética nuclear (RMN) /<sup>30</sup>/
  
- GENERACION DE MODELOS MEDIANTE ORDENADOR
  - Modelos en base cristalina /<sup>26 42</sup>/
  - Empaquetamiento de esferas duras /<sup>45</sup>/
  - Modelos en base aleatoria /<sup>46 72</sup>/

La combinación de las distintas técnicas, como resultado de la interacción de una onda de determinadas características con la materia, nos dará un conocimiento más completo y detallado de la disposición atómica de los sólidos amorfos.

Las técnicas de difracción convencionales tienen una limitación experimental en el rango de medida del vector de dispersión ( $|\vec{S}| = 4\pi\lambda^{-1} \sin\theta$ ,  $\lambda$ -longitud de onda,  $\theta$ -ángulo de Bragg), ya que, en el mejor de los casos, sólo se pueden obtener valores de la intensidad hasta un valor de  $|\vec{S}| \approx 17 \text{ \AA}^{-1}$ . Por el contrario, en las técnicas de EDXD y TOF se obtienen valores de la intensidad hasta  $30 \text{ \AA}^{-1}$ , de forma que la RDF resultante tiene una alta resolución.

Por otro lado, la RDF obtenida sólo da una información estructural media del material, por lo que, en sistemas multicomponentes, la aplicación simultánea de distintas técnicas (EXAFS, EDXD, scattering anómalo de R-X, etc.) permite la separación de los factores de estructura parciales, dándonos funciones radiales independientes para cada pareja atómica. Sin embargo, la cantidad de dichos factores de estructura parciales crece rápidamente con el número de constituyentes, según  $n(n+1)/2$  para un sistema n-componente. De modo que en sistemas binarios se necesitan tres técnicas independientes <sup>/21/</sup> y en sistemas ternarios serán seis las técnicas necesarias, lo que hace inviable dicho experimento, optándose por una solución media de posibles modelos de corto alcance.

Una de las características inherentes al método de fabricación de aleaciones amorfas por enfriamiento brusco de su estado líquido, es la aparición en el material de cierta densidad de defectos en los enlaces e inhomogeneidades estructurales. Las técnicas de medida SAXS pueden resolver, en parte, esta singularidad local en este tipo de materiales.

Finalmente, la información que podamos obtener de espectros no producidos por difracción, es decir, los producidos por modos de vibración de la red atómica (IR y RAMAN),

o por resonancia magnética nuclear (RMN), o de spin electrónico (ESR), nos servirán para profundizar en el conocimiento de la estructura amorfa. En este sentido, se intentó obtener un espectro RAMAN de los materiales utilizados. Debido al color oscuro de las muestras y al montaje experimental, la señal registrada era muy débil y difícil de discriminar. Sin embargo, en dicho espectro, aparecieron líneas anchas en la zona característica de vibración tetraédrica del Ge, por lo que no descartamos la posibilidad de emplear esta técnica, con algunas mejoras experimentales, para el registro e interpretación del espectro de vibración de estos modelos.

La utilización de la técnica adecuada dependerá en definitiva de los tipos de átomos que constituyan al sólido amorfo. En nuestro caso, centrado en calcogenuros, hemos utilizado difracción convencional de rayos-X, cuyo resultado en sistemas multicomponentes nos da una media estadística tanto del número de primeros vecinos como del intervalo de distancias a la que éstos se pueden encontrar. Ello va a permitir hacer hipótesis para la construcción de modelo tridimensionales.

Las propiedades en que se apoyan las técnicas anteriores dan una amplia capacidad de elección del método óptimo para la investigación de la estructura atómica en estos mate-

riales desordenados, en razón a su naturaleza.

En cualquier caso, toda técnica experimental debe tener en cuenta los siguientes puntos de referencia /<sup>31</sup> /.

- a) Método de fabricación del sólido, atendiendo a su mayor o menor facilidad en constituirse desordenadamente;
- b) Tipo de átomos constituyentes y números de elementos diferentes;
- c) Propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas del sólido constituido;
- d) Conocimiento de las propiedades termodinámicas e interacciones químicas del sistema vítreo.

## 2.2 DIFRACCION DE RAYOS-X POR MATERIALES AMORFOS

### 2.1.1. FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL

El método de análisis estructural que hemos elegido está basado, fundamentalmente, en el fenómeno de la difracción de los rayos-X, que se produce al interaccionar éstos con los átomos del material. Nos centraremos en la teoría de la difracción de rayos-X, por ser la radiación utilizada en nuestros experimentos y cuyo tratamiento teórico, una vez eliminadas las contribuciones cinemáticas características de cada radiación, es similar para la difracción de electrones y neutrones.

Cuando un haz de rayos-X incide sobre un conjunto de átomos, interacciona con los electrones más externos de los mismos, produciendo una perturbación de la onda incidente.

La expresión general para una onda plana monocromática es de la forma:

$$A e^{i(\vec{k}\vec{r} + \alpha)}$$

Donde  $A$  es la amplitud,  $\vec{k}$  el vector de onda



que define la dirección de propagación, cuyo módulo depende de la longitud de onda  $\lambda$  ( $|\vec{k}| = 2\pi\lambda^{-1}$ ),  $\vec{r}$  es el vector de posición de los puntos en el espacio y  $\alpha$  la fase inicial. Esta expresión no contiene el tiempo como parámetro, ya que nos interesa la diferencia de fase relativa de las ondas difundidas por la posterior difracción en el material, y ésta depende exclusivamente de la disposición atómica en el espacio que la admitiremos estacionaria.

Si el conjunto de átomos tiene orientaciones al azar, como es el caso de los sólidos amorfos, el espectro de difracción muestra una distribución continua de máximos relativos. Tomando como unidad la amplitud de la onda dispersada por un solo electrón, la intensidad de los rayos-X en estas unidades electrónicas vendrá dada por la expresión de Debye <sup>[32]</sup>:

$$I_{u.e.} = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\text{sen } \vec{s} \vec{r}_{mn}}{\vec{s} \vec{r}_{mn}} \quad (2.1)$$

donde  $f_m$  y  $f_n$  son los factores de dispersión atómicos,  $\vec{r}_{mn}$  el vector de posición relativo de dichos átomos y  $\vec{s}$  el vector de dispersión, cuyo módulo ( $|\vec{s}| = 4\pi\lambda^{-1} \text{sen}\theta$ ) depende del ángulo de dispersión  $\theta$ . Esta expresión nos da la intensidad media de una disposición atómica que permite todas las orientaciones en el espacio.

Teóricamente podría utilizarse la expresión anterior para proponer modelos de estructura, comparando la intensidad experimental para cada valor del ángulo con la intensidad calculada mediante la expresión (2.1) para el modelo propuesto, la desviación entre ambas funciones nos daría un criterio sobre la bondad del modelo. Sin embargo, el procedimiento sería muy largo y, en todo caso, de dudoso éxito, por ello suele abordarse el problema desde otros puntos de vista.

Uno de los más generalizados, propuesto por Zernicke y Prins /<sup>34</sup>/, consiste en obtener la máxima información a partir del espectro de intensidades, mediante el cálculo de su transformada de Fourier de la que se infiere la densidad atómica frente a la distancia radial en torno a un átomo arbitrario del material. Como las medidas se realizan sobre una amplia zona de la muestra, que comporta un gran número de átomos, la información que se obtiene es un promedio estructural del mismo.

Supongamos una muestra con distintos tipos de átomos, cuya composición no estequiométrica venga dada por el tanto por ciento atómico de cada tipo de átomo, la ecuación de Debye (2.1) vendría dada por:

$$I_{e.u.} = N \sum_i x_i f_i^2 + \sum_{m,n}^{m \neq n} x_m f_m f_n \frac{\text{sen}(\vec{s} \vec{r}_{mn})}{\vec{s} \vec{r}_{mn}} \quad (2.2)$$

Donde la muestra la conforman  $N$  átomos, con una fracción atómica de  $x_i$  para el átomo tipo  $i$  ( $\sum_i x_i = 1$ ). El primer sumando corresponde a la separación de las distancias de un átomo consigo mismo.

Si definimos un factor de dispersión de un átomo medio del material como:

$$\langle f \rangle = \sum_i x_i f_i \quad (2.3)$$

podemos definir un factor de dispersión específico que, de momento, admitiremos invariante con el valor de  $s$ ,

$$K_i = f_i / \langle f \rangle \quad (2.4)$$

sustituyendo en la ecuación (2.2) y llamando

$$i(s) = \frac{I_{u.e.} - N \sum_i x_i f_i^2}{\langle f \rangle^2}$$

se obtiene

$$i(s) = \sum_{m,n}^{m \neq n} x_m K_n K_m \frac{\text{sen}(\vec{s} \vec{r}_{mn})}{\vec{s} \vec{r}_{mn}} \quad (2.5)$$

Supongamos ahora que  $\rho_m(\vec{r}_{mn}) dV_n$  es el número de centros atómicos a una distancia  $\vec{r}_{mn}$  del átomo tipo  $m$  en un elemento de volumen  $dV_n$ , considerando la existencia de simetría esférica, el número de átomos contenido en el elemento de volumen correspondiente sería:

$$4\pi r^2 \rho_m(r) dr$$

donde se ha admitido que la densidad atómica local depende solamente de la distancia radial y que cada tipo de átomo  $m$  posee igual configuración local, es decir  $\rho_m(\vec{r}_{mn}) = \rho_m(r)$ , se tiene por tanto:

$$4\pi r^2 \rho_m(r) dr = \sum_i n_{mi} K_i \quad (2.6)$$

ya que  $n_{mi}$  es el número de átomos de tipo  $i$  que rodean a uno de tipo  $m$ . La suma en  $m$  de la expresión (2.5) puede ponerse como la integral en todo el volumen de la muestra, quedando:

$$i(s) = \sum_m x_m K_m \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_m(r) \frac{\text{sen } sr}{sr} dr \quad (2.7)$$

Introduciendo  $\rho_0$  como la densidad media del material expresada en át./u. de volumen, que podemos medir experimentalmente, la expresión (2.7) quedaría:

$$i(s) = \sum_m x_m K_m \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho_m(r) - \rho_0] \frac{\text{sen } sr}{sr} dr + \sum_m x_m K_m \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\text{sen } sr}{sr} dr \quad (2.8)$$

El segundo sumando, que representa la contribución a la intensidad de átomos distantes del origen de referencia, ha sido evaluado por Warren /33/ a partir de la expresión:

$$\frac{\rho_0 \lambda^4 D^2}{2A_0 (\mu^2 \lambda^2 + 16\pi^2 \text{sen}^4 \theta)} = \frac{I_{e.u.}}{\sum_i x_i f_i^2} \quad (2.9)$$

donde  $D$  es la distancia muestra detector,  $\lambda$  la longitud de onda utilizada,  $A$  el área irradiada de la muestra,  $\mu$  el coeficiente de absorción y  $\theta$  el ángulo de dispersión. En nuestro caso, con muestras del sistema Ge-As-Se, se obtiene una contribución de este término, en el peor de los casos ( $\theta=3^\circ$ ), de un 2% de la intensidad total medida en ese ángulo. En estas condiciones podemos despreciar dicho término.

La expresión (2.8) adopta, por tanto, la forma:

$$s \cdot i(s) = 4\pi \int_0^\infty \sum_m x_m K_m [\rho_m(r) - \rho_0] r \sin sr \, dr \quad (2.10)$$

Esta ecuación cumple las condiciones para que pueda ser invertida usando la integral de Fourier, teniendo en cuenta que  $\sum_m x_m K_m = 1$  y llamando:

$$\rho(r) = \sum_m x_m K_m \rho_m(r) \quad (2.11)$$

resulta:

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty s \cdot i(s) \sin sr \, ds \quad (2.11)$$

El primer miembro de esta expresión es la función de distribución radial (R.D.F.), y representa la densidad atómica alrededor de un átomo de referencia en función de la distancia a dicho átomo. Otras formas habituales son la función de distribución radial reducida,  $G(r) = 4\pi r(\rho(r) - \rho_0)$ , y la

función de distribución par  $g(r)=\rho(r)/\rho_0$ . Una representación esquemática de las tres funciones se muestra en la fig. 2.1.

### 2.2.2 INTERPRETACION DE LA FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL

La información estructural más significativa que se obtiene del análisis de la función de distribución radial, es el número medio de primeros vecinos en torno a un átomo medio del material, calculado a partir del área bajo el primer pico (Fig. 2.1a) de dicha función. Esto es, a partir de las ecuaciones (2.11) y (2.12) se tiene que:

$$A_1 = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho(r) dr = \sum_m x_m K_m \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \rho_m(r) dr \quad (2.13)$$

Y evaluando la integral, a partir de la ecuación (2.6) se obtiene:

$$A_1 = \sum_m x_m K_m \left( \sum_i K_i n_{mi} \right) \quad (2.14)$$

donde intervienen los productos  $K_m K_i$  que, en general, van a depender del ángulo de dispersión. En algunos casos, dichos productos pueden considerarse constantes en el rango de medida de  $\theta$ . En estas condiciones, la expresión (2.14) adoptaría la forma:

$$A_1 = \frac{1}{\left( \sum_i x_i Z_i \right)^2} \sum_{i,m} Z_i Z_m x_m n_{mi} \quad (2.15)$$

donde  $Z_i, Z_m$  son los números atómicos de los elementos  $i, m$  respectivamente.

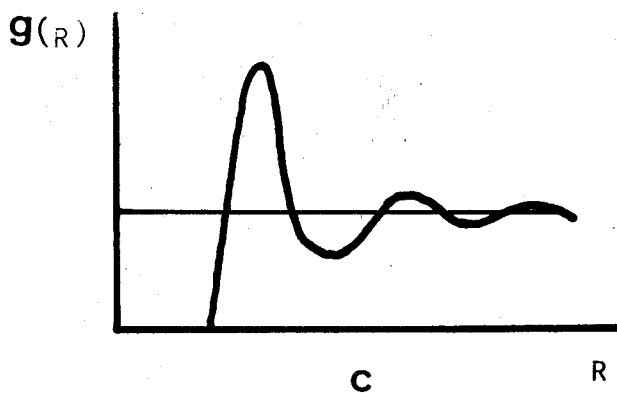
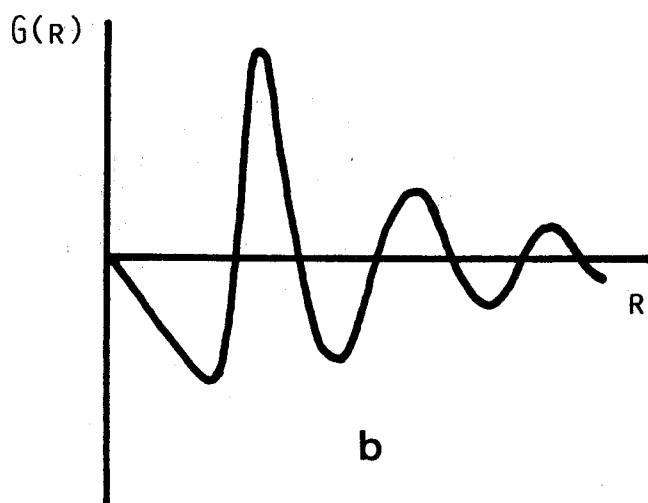
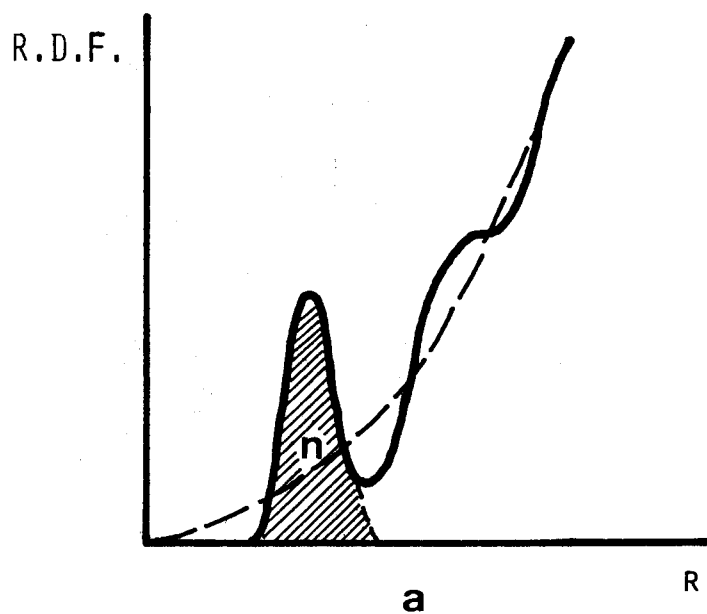


FIGURA 2.1 a) Función de distribución radial b) RDF Reducida  
c) Función de distribución de pares

En los casos en los que esta aproximación no es aplicable estrictamente, Vázquez y Sanz /<sup>35</sup>/ han propuesto soluciones al problema del cálculo analítico del área bajo el primer pico, ajustando dichos productos por funciones sencillas (polinómica, trigonométrica, etc.)

En la expresión (2.15) las únicas incógnitas son las  $n_{mi}$ , que representan el número de átomos tipo  $i$  que rodean a uno de tipo  $m$ . De los valores de estos parámetros, deducidos a partir de un modelo de corto alcance propuesto, ha de resultar un valor de  $A_1$  que debe ser coincidente, dentro del error estimado, con el resultado experimental.

Este método presenta el inconveniente del número de incógnitas implicadas, lo que haría prácticamente inviable su resolución para aleaciones multicomponentes. Por ello, en orden a una reducción del número de incógnitas, se proponen ciertas hipótesis sobre la base de considerar la probabilidad de ciertos enlaces atendiendo, fundamentalmente, a su energía de formación y a la cantidad relativa de cada elemento en la aleación /<sup>36</sup>/.

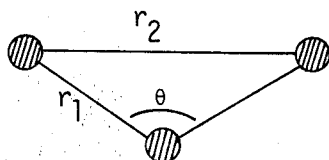
También, la función de distribución radial permite hacer una estimación del ángulo medio de enlace del material a partir de la expresión:

$$\theta = 2 \operatorname{arcsen} \frac{r_2}{2r_1} \quad (2.16)$$





siendo  $r_1$  y  $r_2$  las posiciones del primero y segundo pico en la RDF, respectivamente, según el esquema:



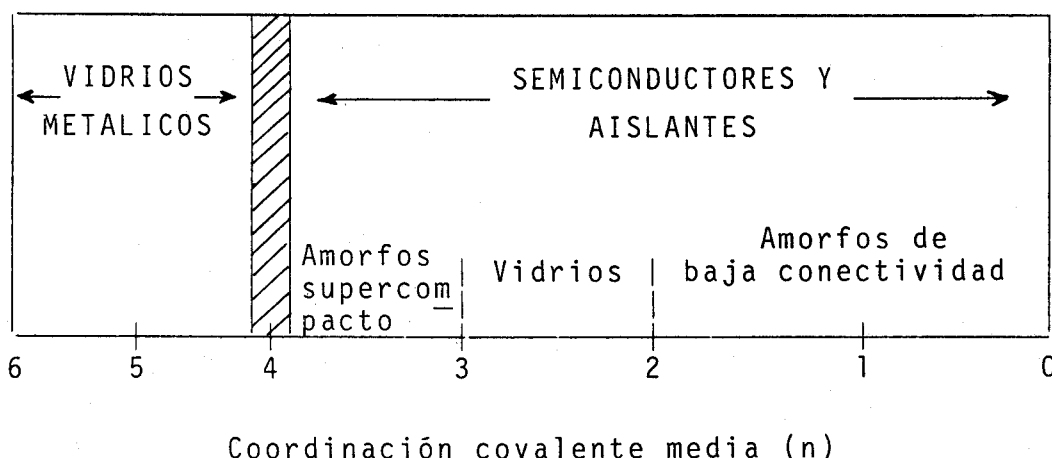
### 2.3 MODELOS ESTRUCTURALES EN SISTEMAS NO CRISTALINOS

La investigación en materiales desordenados, desde el punto de vista atómico estructural, ha experimentado un rápido crecimiento en los últimos 15 años, resultando una de las áreas de interés en la Física de la Materia Condensada. Gran parte de la motivación científica por estos nuevos materiales reside en la búsqueda de modelos atómicos teóricos para describir sus propiedades, ya que sin la ayuda de conceptos, tales como zonas de Brillouin, reglas de selección, argumentos de simetría u otras herramientas teóricas dependientes de la simetría de traslación, que no son aplicables a sistemas desordenados, aparecen muchas dificultades de tipo configuracional y topológico.

Existen, sin embargo, algunas analogías entre los sólidos cristalinos y los no cristalinos, ya que en ambas clases de sólidos los átomos se unen químicamente de la misma forma y tienen, por tanto, los mismos primeros vecinos alrededor de cada átomo.

En este sentido, es útil recordar que, en los primeros trabajos sobre la disposición atómica en vidrios, iniciados por Zachariasen /<sup>37</sup>/, considera un vidrio como un conjunto de átomos con energía libre un poco menor que en el correspondiente cristal, de modo que su distribución atómica sea similar a la de aquel. Para ello postuló sus famosas "reglas de Zachariasen" para óxidos vítreos, en las cuales supone por un lado la similitud de energías entre cristal y vidrio, y por otro lado asegura su posterior crecimiento tridimensional /<sup>38</sup>/ . Estas reglas topológicas han sido el germen para el conocimiento real de la estructura de la materia desordenada.

En los sólidos no cristalinos aparecen con frecuencia defectos de enlace, debidos principalmente al método de fabricación, que permiten, si se conoce el número de primeros vecinos, determinar la conectividad de la red atómica. En la tabla adjunta se muestra una clasificación de los mismos en forma esquemática. /<sup>40</sup>/



En este sentido J. C. Phillips /<sup>39</sup>/ sugiere que el valor óptimo de  $n$  en el caso de los vidrios es de 2.45, cuya característica principal es la similitud estructural entre su estado sólido y su estado líquido, ya que por otro lado la denominación de sólido amorfo la reserva para materiales no-cristalinos lejos del equilibrio. A la vista del esquema de la página anterior, puede indicarse que, mientras para coordinaciones bajas ( $n \leq 4$ ) con un fuerte carácter direccional del enlace y, por tanto, un papel dominante del enlace covalente; para coordinaciones mayores se producen estructuras más empaquetadas que evidencian fuerzas no direccionales asociadas con el enlace iónico y metálico, e incluso en algunos casos con enlaces de Van der Waalls /<sup>41</sup>/.

A partir de las consideraciones estructurales anteriores, el siguiente paso sería generar modelos que sean concordantes con los resultados obtenidos. Para ello, una primera clasificación en base al conocimiento del orden de corto alcance del material, puede resumirse en tres tipos de modelos

1. DRP (Dense random packing). Modelo de empaquetamiento aleatorio, apropiado para vidrios metálicos.

2. CRN (Continuous random network). Modelo de red continuamente aleatoria, apropiado para estructuras covalentes.

3. RCM (Random chain model). Modelo de cadenas aleatorias que se ajusta satisfactoriamente a estructuras de polímeros orgánicos.

Estos modelos aleatorios son la evolución de otros tipos de construcción, de los que podemos destacar, en función de las hipótesis fundamentales, los modelos con base cristalina y los modelos de Bernal-Finney de esferas rígidas.

El primero parte de una distribución ordenada, cuyos átomos tienen la posición cristalina. La modificación de dichas posiciones estaría encaminada a que verifiquen el espectro de intensidades experimentales. El punto de partida de este método condiciona los resultados y representa, en general, una solución estadística poco probable /<sup>42</sup>/. Por otro lado, se ha tratado de aplicar un modelo microcristalino, que supone el sólido amorfo como un agregado de microcristales. El problema que presenta esta hipótesis es la no resolución de las correlaciones entre dichos microcristales /<sup>26</sup>/. También se ha intentado la modificación de posiciones simulando la aparición de dislocaciones /<sup>43</sup>/, hasta que la red distorsionada ajuste mejor la RDF experimental.

Si imponemos en el modelo microcristalino condiciones de contorno periódicas, como sugiere Wooten /<sup>44</sup>/, resulta que no son compatibles con las dislocaciones, y el inconveniente principal es que dichas condiciones de contorno periódicas introducen en el sólido una pseudo cristalinidad. A partir de este método se han obtenido modelos de estructura tetraédrica aleatoria para el Si y Ge amorfo, este método necesita el conocimiento de la estructura cristalina, por lo que no se utiliza en sistemas multicomponentes cuya estructura, en general, no está correctamente resuelta.

En el campo de los modelos aleatorios, destacan los primitivos trabajos de Bernal-Finney /<sup>45</sup>/ que, esencialmente, consistían en llenar de pequeñas esferas de acero iguales un recinto y mantener sus posiciones con cera fundida. La medida de sus coordenadas permitía calcular la RDF del modelo creado, sirviendo como criterio comparativo.

La simulación con ordenador ha resuelto los problemas anteriores, pues permite el estudio de sistemas ideales que son de difícil acceso en un experimento real. Su aplicación para resolver la disposición atómica en sólidos amorfos, ha sido una herramienta fundamental en la creación de modelos teóricos a partir de ciertos algoritmos de construcción. La diversi-

dad de posibilidades en la estructura de un material desordenado hace que existan una gran cantidad de mecanismos, tanto en la construcción del modelo como en la posterior relajación, siempre teniendo en cuenta que las soluciones son estocásticas, y el modelo obtenido representará la estructura media real del material.

Los modelos de "red aleatoria", término que fué usado por Warren /<sup>46</sup>/ para describir estructuras consistentes con el modelo de Zachariasen, suponen que, en una red "ideal" aleatoria, los átomos tienen todos sus enlaces satisfechos, verificando la regla 8-N, y admitiendo cierta distorsión en los ángulos de enlace. A partir de las citadas hipótesis, la estructura puede ampliarse tridimensionalmente, estando limitada únicamente por la energía requerida para producir dicha distorsión.

Las construcciones mediante ordenador podemos resumirlas en los modelos DRP y CRN antes citados, que poseen distintos tipos de generación atendiendo al algoritmo utilizado en el modelo inicial. El modelo DRP se basa en un empaquetamiento de esferas de radio definido, tan denso y aleatorio como sea posible y sin inhomogeneidades estructurales. Su posterior desarrollo tridimensional se lleva a cabo mediante el método de adición secuencial de dichas esferas

en contacto, usado por Bennet /<sup>47</sup>/, o bien por un proceso de deposición que refleje la estructura local deseada, propuesto por Sadoc /<sup>48</sup>. En ambos casos, la correlación de la RDF es imcompleta, principalmente en el segundo pico, debido posiblemente al exceso de densidad que crea este empaquetamiento, que afecta con mayor intensidad a la segunda esfera de coordinación. Si bien los modelos DRP representan estructuras de sólidos amorfos cuando dicho sólido esta formado por una sola clase de átomos, su empleo en láminas delgadas de vidrios metálicos ha resuelto problemas topológicos, dando explicación a algunas propiedades termodinámicas /<sup>39</sup>/.

El método CRN se emplea, fundamentalmente, en los casos en que el sólido amorfo esta formado por átomos con un esquema de enlace tetraédrico. Doi /<sup>49</sup>/ a partir de la inclusión de un átomo en el centro de un tetraedro en el DRP, demuestra que éste deriva del CRN y viceversa. El proceso continúa incluyendo otro átomo en el centro de los tetraedros vecinos y dilatando uniformemente las aristas de los mismos hasta que los átomos incluidos se acomoden en el centro de los tetraedros respectivos, resultando así una CRN de átomos tetraédricamente enlazados . Tanto en uno como en otro método, el acuerdo alcanzado en la densidad de empaquetamiento atómico, depende de la forma de obtención del material, ya que la simulación de propiedades macroscópica

necesita procesos matemáticos más complejos.

Una discriminación topológica para alcanzar un modelo intermedio entre orden y desorden lo establece Sadoc /<sup>50</sup>/, suponiendo que un orden local dado no es necesariamente compatible con un espacio totalmente lleno, introduciendo para ello un espacio curvado en el que define ciertos "defectos" de tipo elástico y topológico, ajustando así la RDF, pero no siendo posible obtener información detallada sobre los defectos en el material real.

En nuestro caso, hemos generado un modelo CRN, utilizando para su relajación el método de Monte-Carlo que desarrollaremos detalladamente en el siguiente apartado.

#### 2.4 APLICACION DEL METODO DE MONTE-CARLO EN LA CREACION DE MODELOS DE ESTRUCTURA AMORFA.

Uno de los métodos que simulan la estructura de la materia desordenada y permite obtener resultados cuantitativos de los parámetros estructurales medios, es el método de Monte-Carlo. Dicho método consiste básicamente en la generación aleatoria de una configuración inicial de posiciones



atómicas en un volumen determinado. De la simulación de un experimento de difracción de rayos X sobre el modelo, se obtiene una RDF teórica que, comparada con la experimental, da un criterio sobre la validez del modelo. Posteriormente se le somete a un proceso de refinamiento que consiste en la variación al azar de las posiciones iniciales. Por su naturaleza aleatoria, parece estar especialmente indicada su aplicación a materiales obtenidos en forma masiva, pues simula el proceso físico real del enfriamiento brusco del material fundido /<sup>51</sup>/.

#### 2.4.1 GENERACION DEL MODELO INICIAL

El primer problema que se plantea es el de la elección del volumen en el que se configuraran las posiciones para la creación del modelo inicial. La decisión ha de tomarse con el compromiso de ser lo suficientemente grande como para que pueda ser considerado como una muestra estadística válida y lo suficientemente pequeño para que no implique tiempos de ordenador excesivamente largos. Dado que la característica esencial de la RDF es su simetría esférica, también partiremos de la hipótesis de un modelo de tal simetría. El tamaño finito del modelo que generamos contrasta con los datos obtenidos experimentalmente a partir de una muestra que contiene un número mucho mayor de átomos. Para

comparar los resultados se hace necesario simular el que se hubiera obtenido de haber utilizado una muestra de tamaño y forma igual a la del modelo propuesto. Para la forma esférica, esto se consigue mediante una función de amortiguamiento propuesta por Mason <sup>/52/</sup> que tiene la siguiente expresión:

$$D(r) = 1.0 - 1.5(r/2R) + 0.5(r/2R)^3 \quad (2.17)$$

que representa la probabilidad de encontrar una distancia r en una esfera de radio R.

Fijado el tamaño y forma del modelo, se generan las coordenadas (X,Y,Z) de las posiciones atómicas. Algunos resultados <sup>/53/</sup> parecen indicar que la ausencia de orden de largo alcance no implica necesariamente la máxima aleatoriedad de la red. La naturaleza de los materiales capaces de vitrificar requiere la existencia de principios topológicamente específicos, más allá de la aleatoriedad implicada de la ausencia de orden de largo alcance. Por tanto, es preciso establecer unas restricciones que van a condicionar dichas posiciones y que se obtienen de la interpretación de la RDF del material y del conocimiento químico de los enlaces que pueden existir en el compuesto.

En primer lugar, se fija el intervalo de distancias en el que pueden estar situados los primeros vecinos.

Las cotas de dicho intervalo vienen fijadas por los límites inferior y superior del primer pico de la RDF. En segundo lugar, hay que precisar los márgenes de fluctuación de los ángulos de enlace. En la interpretación de la RDF se efectúa una evaluación de dicho ángulo en función de las posiciones del primer y segundo pico según la expresión (2.16).

Se puede introducir otro parámetro a partir de la máxima coordinación permitida para cada átomo. En principio, se admite para todas las posiciones la coordinación de 4.

Finalmente, puede postularse alguna restricción más en función de que exista algún enlace prohibido o altamente improbable, o bien, por el contrario, que puedan existir enlaces con mayor probabilidad de formación que otros.

Una vez establecidas las condiciones de tipo geométrico y máxima coordinación, mediante series de tres números aleatorios  $(a_1 a_2 a_3)$  pertenecientes al intervalo  $(0,1)$  se generan las coordenadas de las posiciones  $(X,Y,Z)$  de la forma:

$$\begin{aligned} X &= (2a_1 - 1)R \\ Y &= (2a_2 - 1)R \\ Z &= (2a_3 - 1)R \end{aligned} \tag{2.18}$$

donde R es el radio de la esfera que constituye el modelo, y se verifica que:

$$x^2 + y^2 + z^2 \leq R^2$$

Si dispusiéramos de una información completa del comportamiento físico químico del material, podríamos establecer un mayor número de restricciones en la creación de posiciones y enlaces, lo que permitiría la creación de N posiciones, donde N es el número de átomos que contiene la esfera, deducido del valor de la densidad experimental.

Pero la información que pudiera servir para la imposición de restricciones en la creación del modelo inicial no es abundante, por lo que seguimos un proceso en sentido contrario, es decir, saturamos de posiciones la esfera del modelo, imponiendo sólo las condiciones geométricas y de coordinación máxima. Posteriormente, rechazamos las posiciones de baja coordinación hasta que resten N, y asignamos el tipo de átomo que corresponde a determinadas posiciones, basandonos en las hipótesis fundamentales formuladas en la interpretación de la RDF.

La asignación de tipo de átomo a aquellas posiciones que aún no hayan sido asignadas, la realizamos atendiendo a la coordinación resultante y a los enlaces permitidos

mediante una tabla de números aleatorios, verificandose partici\_ones del tipo:

$$(0, \frac{n_1}{N-C}, \frac{n_1+n_2}{N-C}, \dots, \frac{n_i}{N-C})$$

donde  $n_i$  representa el número de átomo de cada clase que queda por ser asignado y  $N-C$  el número total de posiciones que aún restan sin asignar. La asignación se realiza median\_ te un número aleatorio  $b$  de forma que si:

$$b \in (\frac{n_1+n_2+\dots+n_k}{N-C}, \frac{n_1+n_2+\dots+n_{k+1}}{N-C})$$

representa un átomo de tipo  $k$ .

#### 2.4.2 SIMULACION DE UN PROCESO DE DIFRACCION SOBRE EL MODELO

Una vez creado el modelo inicial, se procede a simular un proceso de difracción con el fin de calcular su función de distribución radial (RDF) y compararla con la experimental, efectuando así una evaluación sobre la bondad del modelo.

La simulación del proceso de difracción sobre el modelo se basa en tres pasos fundamentales:

1. Distribución de las distancias. Elegido un átomo determinado del modelo, se calcula su distribución de distancias con respecto a todos los demás. Este cálculo se

repite para los N átomos del modelo y se calcula el valor medio de las distribuciones.

2. Intensidad difractada. La contribución de cada átomo a la intensidad difractada es proporcional a su poder de difracción por lo que se multiplica el número anterior por una cantidad proporcional al producto de los números atómicos. Finalmente, se efectúa la suma para los N átomos del modelo.

3. Agitación térmica. Los valores obtenidos anteriormente representan la distribución media de las distancias de los átomos, considerados como estáticos, con respecto a uno tomado como origen, pero realmente se encuentran en un estado de vibración alrededor de sus posiciones de equilibrio. En principio, se considerará esta vibración isotrópica, lo que se traduce en una distribución de Gauss alrededor de dichas posiciones por lo que se verifica:

$$\text{RDF}(r) \text{ mod} = \frac{C_i}{\sqrt{2\pi} \sigma_i} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r-r_i}{\sigma_i}\right)^2\right] \quad (2.19)$$

donde:

$r_i$  son las distancias entre átomos.

$C_i$  es el valor estático de la RDF para  $r_i$ .

$\sigma_i^2$  es el factor isotrópico de la agitación térmica.

La función de la expresión (2.19) se compara con la RDF experimental, multiplicada por la función de amortiguamiento que simula el tamaño finito (2.17), y se obtiene la varianza a partir de la expresión:

$$\epsilon^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |RDF_{exp}(r_i) \times D(r_i) - RDF_{mod}(r_i)|^2 \quad (2.20)$$

para los N valores de  $r_i$  en los que se ha calculado la RDF.

#### 2.4.3 AFINADO DEL MODELO INICIAL (Método de MonteCarlo)

La RDF de la configuración inicial, creada como anteriormente se ha indicado, suele estar muy alejada de la experimental; dado el grado de aleatoriedad del modelo inicial, en general, debe oscilar alrededor del cero. Por ello es necesario modificar el modelo de partida, de modo que la varianza, calculada entre ambas funciones, alcance un valor lo más pequeño posible.

Para el afinado se ha elegido el método de Metrópolis-MonteCarlo /<sup>66</sup>/ que consiste, esencialmente, en hacer una modificación de la posición de un átomo, al azar, aceptando dicha nueva posición si la varianza disminuye, respetando las restricciones impuestas al modelo inicial.

La elección del átomo y el movimiento se obtiene a partir de tres números aleatorios (a,b,c) pertenecientes al intervalo (0,1), según las relaciones:

$$M = \text{parte entera de } (aN+1)$$

$$\phi = 2\pi b$$

$$\theta = \pi c$$

donde:

N es el número de átomos, y M el átomo elegido, y  $(\phi, \theta)$  es la dirección del movimiento con origen en el átomo M.

Las nuevas coordenadas del átomo M serán:

$$X' = X + P \text{ sen } \theta \text{ cos } \phi$$

$$Y' = Y + P \text{ sen } \theta \text{ sen } \phi$$

$$Z' = Z + P \text{ cos } \theta$$

donde  $(X, Y, Z)$  son las coordenadas iniciales del átomo M, y P la amplitud del movimiento. Tal amplitud la elegiremos de forma que no viole el sentido físico del movimiento, es decir, que no pase a través de un átomo. Comenzando con amplitudes de 0.3 Å, a medida que avanza el proceso de refinamiento se disminuye el valor de la amplitud, llegando hasta



desplazamientos de 0.1 Å. Valores inferiores no tendrían objeto ya que quedarían enmascarados por la agitación térmica.

El movimiento es aceptado, si la varianza entre la RDF del modelo y la experimental disminuye. En caso contrario el átomo M pasa a su posición inicial y se repite el proceso. El modelo suele considerarse probable para valores de la varianza menores que 0.060.

La configuración final de dicho modelo puede proponerse como la estructura media real del material y calcular sus características estructurales. Los parámetros, así obtenidos, deberían permitir la predicción del comportamiento de las propiedades físicas del material.

#### 2.4.4 AFINADO DE LOS FACTORES DE TEMPERATURA

El efecto del movimiento de agitación térmica de los átomos lo simulamos mediante una distribución de Gauss centrada en las posiciones atómicas de equilibrio, con una semianchura que consideramos isotrópica.

El factor isotrópico de temperatura representa la amplitud cuadrática media de la agitación térmica relativa

a dos átomos situados a una distancia  $r_i$ , por ello será función de la distancia radial. Si dichos átomos se encuentran lo suficientemente alejados, la anchura de la gaussiana será la suma de los movimientos independientes de cada átomo y podemos definir el factor:

$$\sigma_{\infty}^2 = 2 \langle u_a^2 \rangle$$

donde  $\langle u_a^2 \rangle$  representa el desplazamiento cuadrático medio en una dirección "a" de vibración del átomo, y será el mismo para todos los átomos.

El grado de acoplamiento entre dos átomos lo podemos expresar entonces por el factor:

$$\gamma_i = \sigma_i^2 / \sigma_{\infty}^2$$

a partir del cual podemos considerar independientes dos átomos cuando  $\gamma_i \rightarrow 0$ , y con un grado máximo de acoplamiento cuando  $\gamma_i \rightarrow 1$ . La expresión del factor  $\sigma_i^2$  será:

$$\sigma_i^2 = [u_0 - u_i(r)]^2 = \sigma_{\infty}^2 [1 - \gamma_i(r)]$$

para dos átomos, uno en el origen y otro a una distancia  $r$ .

Mediante una técnica de mínimos cuadrados aplicada al residuo:

$$R = \sum_i |RDF_{\text{exp}}(r_i) - RDF_{\text{mod}}(r_i, \sigma_k)|^2$$

se considera el defecto anterior, y los parámetros del ajuste existirán en un número igual al de esferas de coordinación que se observan en la RDF.

### 3. METODO EXPERIMENTAL Y REDUCCION DE DATOS

### 3.1 OBTENCION DE LA MUESTRA

Las muestras en forma masiva (bulk) se obtienen por enfriamiento brusco (quenching) del estado líquido, de esta forma se evita la nucleación y el posterior crecimiento cristalino /<sup>31</sup>/.

El sistema experimental montado para la fabricación de muestras, consta de los siguientes elementos:

- VACIO : Bomba rotatoria en combinación con una difusora de Hg, con trampa de nitrógeno líquido que permite obtener una presión residual de oxígeno menor de  $10^{-4}$  Torr. Se le ha acoplado un dispositivo que posibilita la introducción de gas inerte (He), como gas residual en la atmósfera de la muestra.
- TRATAMIENTO TERMICO : Horno con temperatura máxima de trabajo de 1500K. Se ha diseñado y construido un mecanismo de rotación que permite girar la muestra en su interior a velocidad controlada.
- DENSIDAD : Picnómetros de 25 y 10 ml. Balanza de precisión 0.01 mg con autocalibrado automático.

Para la fabricación de las muestras, se parte de los elementos comerciales en polvo ( $<40\mu$ ), con una pureza nominal de 4N. Los elementos se pesan en las proporciones adecuadas para conseguir 7 gr de la composición deseada. La mezcla se introduce en un tubo de cuarzo de 7 mm de diámetro interior. El tubo con la muestra se somete a un proceso iterativo de vaciado y llenado de gas inerte (He) para evitar la oxidación de los elementos que constituirán la aleación. Finalmente, el tubo se sella al vacío con soplete oxiacetilénico.

La ampolla con la muestra se introduce en el horno que se encuentra a una temperatura superior a la de fusión de los distintos elementos utilizados. Con el dispositivo de rotación se asegura la homogeneidad de la muestra fundida. Bajo estas condiciones de rotación y temperatura, se mantiene el sistema durante aproximadamente 72 horas. Transcurrido ese tiempo se introduce la ampolla en un baño de hielo fundente. La velocidad de enfriamiento se puede estimar en unos 100 K/seg., valor intermedio entre las dos regiones de formación vítrea del sistema Ge-As-Se. La Fig. 3.1 esquematiza el proceso de fabricación.

La extracción de la muestra del tubo de cuarzo se realiza por corrosión de éste en una mezcla de ácido fluor-

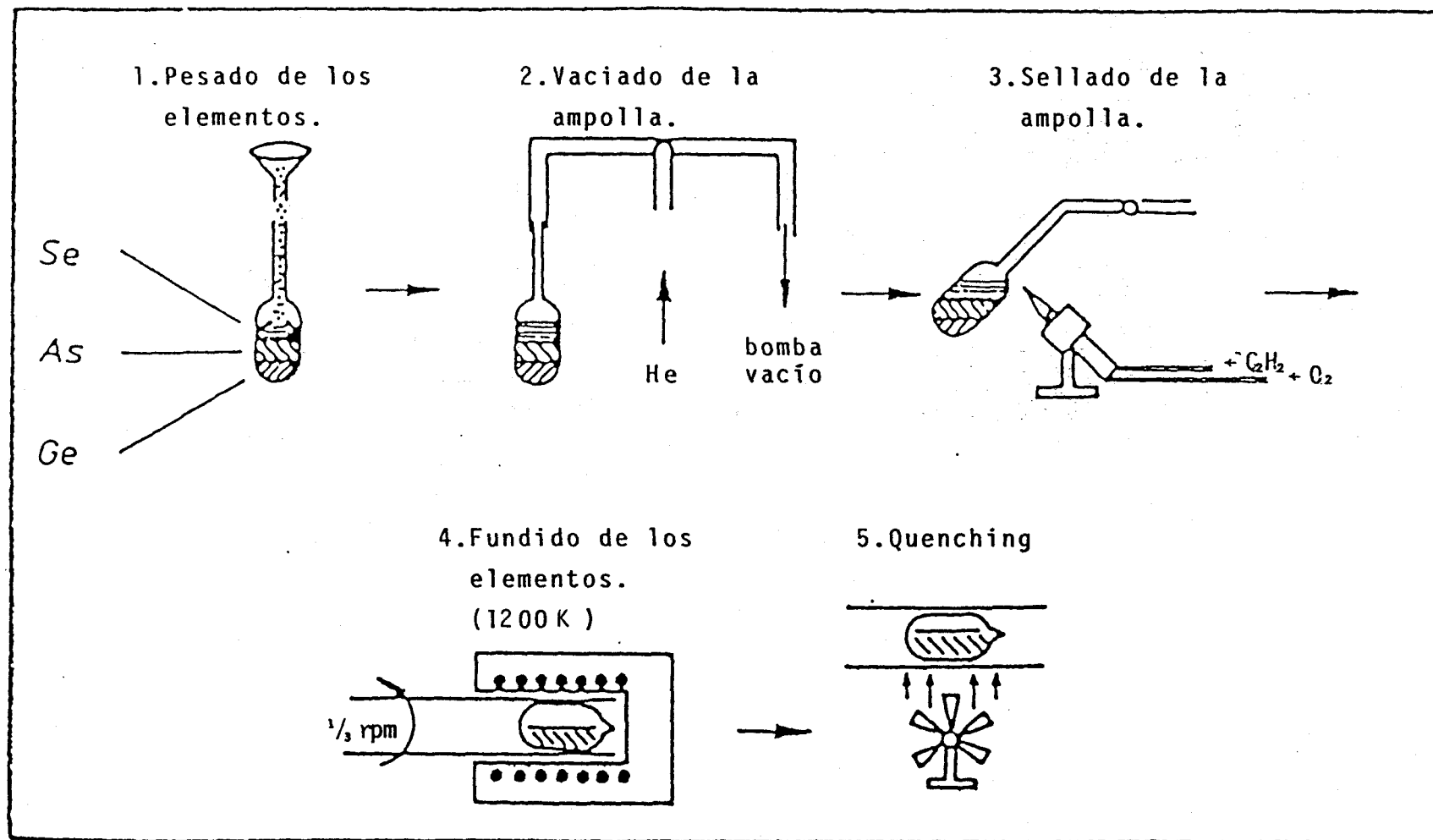


Figura 3.1-Eschema de fabricación de muestras

hídrico y agua oxigenada. El material presentaba un aspecto macroscópico homogéneo y fractura concoidea, característica de estos materiales atómicamente desordenados.

Parte de la muestra se utiliza para la medida de la densidad, por un método picnométrico con agua destilada.

### 3.2 MEDIDA DE INTENSIDADES

El sistema experimental para las medidas de intensidad consta de los siguientes elementos:

- DIFRACCION DE RAYOS-X : Difractómetro automático de polvo (Siemens D500).  
El montaje goniométrico verifica la geometría de Bragg-Brentano por reflexión y en el haz difractado se selecciona la longitud de onda mediante un monocromador curvo de grafito.
- DETECTOR : Contador de centelleo con ventana de NaI enriquecida con Tl. LLeva acoplado un analizador de pulsos y se registra digitalmente la señal.
- CALCULO : Procesador MINC-23 acoplado a un computador PDP 11, con programas en lenguaje FORTRAN /<sup>53</sup>/.



Antes de realizar cuantitativamente las medidas, parte de la muestra se pulverizó a un tamaño de grano menor que  $40\ \mu\text{m}$ , se prensó en una pastilla de  $20 \times 20 \times 1\ \text{mm}^3$  y se colocó en un contenedor de aluminio. El difractograma convencional realizado en las condiciones que se indican en la Fig. 3.2, muestra la ausencia de restos cristalinos, observándose la difusión continua que indica la simetría esférica que tomaremos como hipótesis de trabajo tanto en el cálculo de su función de distribución como en la creación de modelos.

El difractómetro consta de los elementos que se muestran en la Fig. 3.3. Donde la fuente generadora posee anticátodo de Cu ó Mo, el monocromador es de grafito y tiene una orientación que coincide con el plano cristalográfico (002) con un espaciado de  $0.3354\ \text{nm}$ .

El detector lleva acoplado a la salida un analizador de altura de pulsos; la discriminación elimina, en parte, el ruido y los armónicos producidos por reflexiones de la radiación incidente.

Al tratarse de un recuento de fotones que son captados de forma aleatoria, se ajusta a una distribución de Poisson y el error estadístico depende únicamente del número de pulsos que llegan al contador. De los dos tipos de medida

Muestra:  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{40}\text{Se}_{40}$

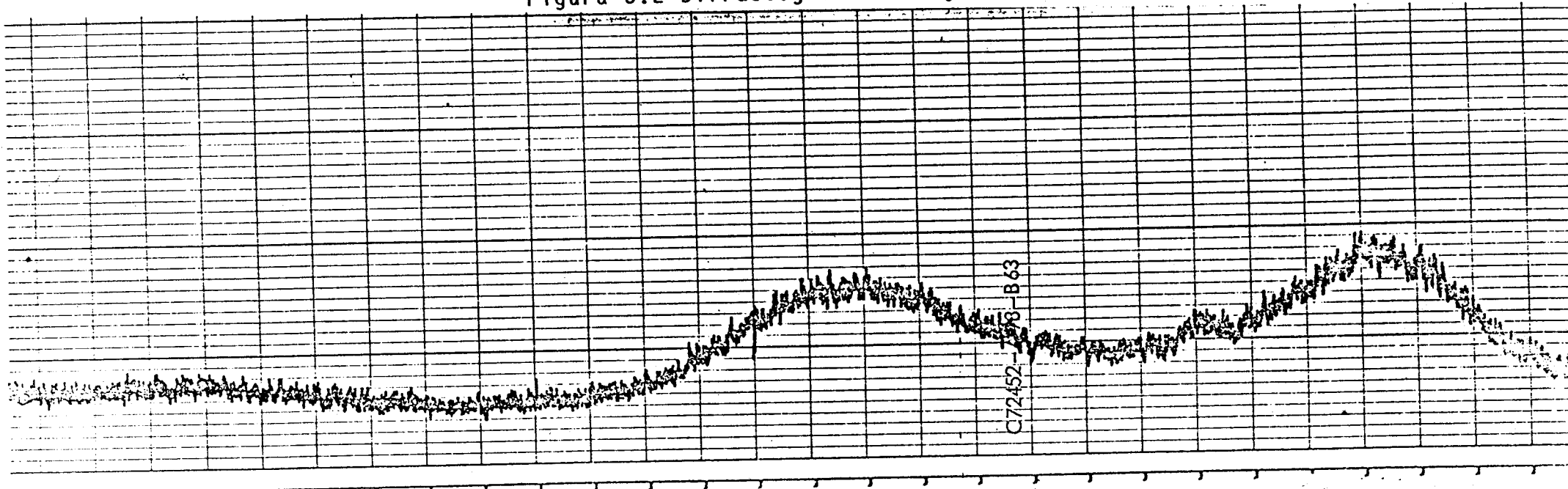
Radiación:  $\text{MoK}_\alpha$  (50 Kv, 30 mA)

C.T. = 1 s. Escala:  $2 \times 10^3$  imp/s

v. papel = 1 cm/min v.  $2\theta = 2^\circ/\text{min}$

$2\theta$  inicial =  $10^\circ$

Figura 3.2-Difractograma de rayos X



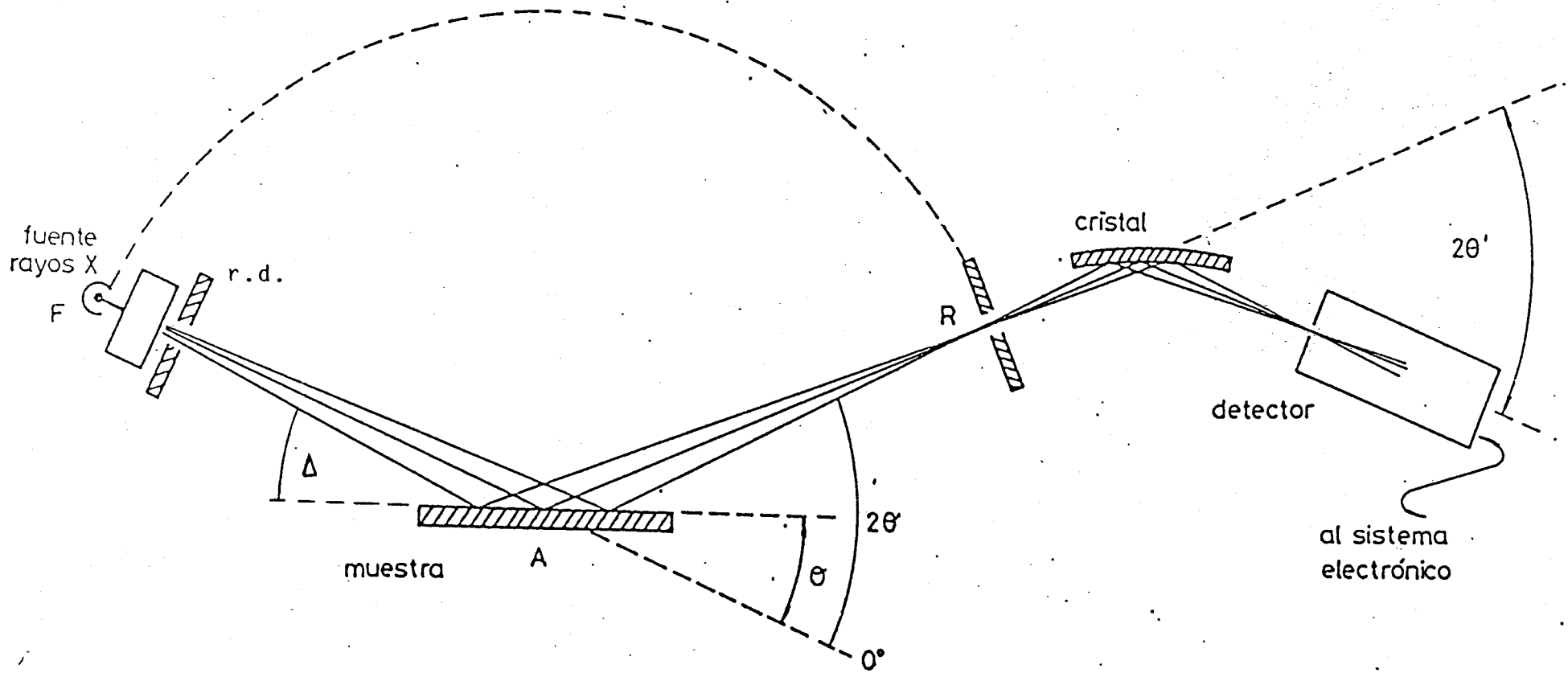


Figura 3.3- Geometría de Bragg-Brentano por reflexión

posibles: a) Método de tiempo fijo, y b) Método de número de cuentas fijo, elegimos este último con el fin de que el error fuese el mismo en todo el barrido angular. Fijamos el número de cuentas en  $N = 4 \times 10^3$  impulsos, así el error relativo es menor que 1.5%.

Para la determinación cuantitativa de los valores de la intensidad  $I(2\theta)$ , se realizan cuatro series de medidas, dos en sentido ascendente y otras dos en el descendente. Con radiación  $\text{MoK}\alpha$  las medidas se realizaron según el siguiente esquema:

$6^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$	con $\Delta 2\theta = 0.2^\circ$	y	r.d. = $0.3^\circ$
$20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$	con $\Delta 2\theta = 0.2^\circ$	y	r.d. = $1^\circ$
$67^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$	con $\Delta 2\theta = 0.2^\circ$	y	r.d. = $3^\circ$
$79^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$	con $\Delta 2\theta = 0.5^\circ$	y	r.d. = $3^\circ$

con intervalos comunes en el barrido, para una posterior normalización a una sola rendija. Estos cambios de rendijas se realizan para que la superficie de la muestra irradiada por los rayos X no varíe mucho entre bajo y alto ángulo. Una estimación cuantitativa de esta superficie en base al esquema de la Fig. 3.4, se muestra en la Tabla (3.1) /<sup>53</sup>/.

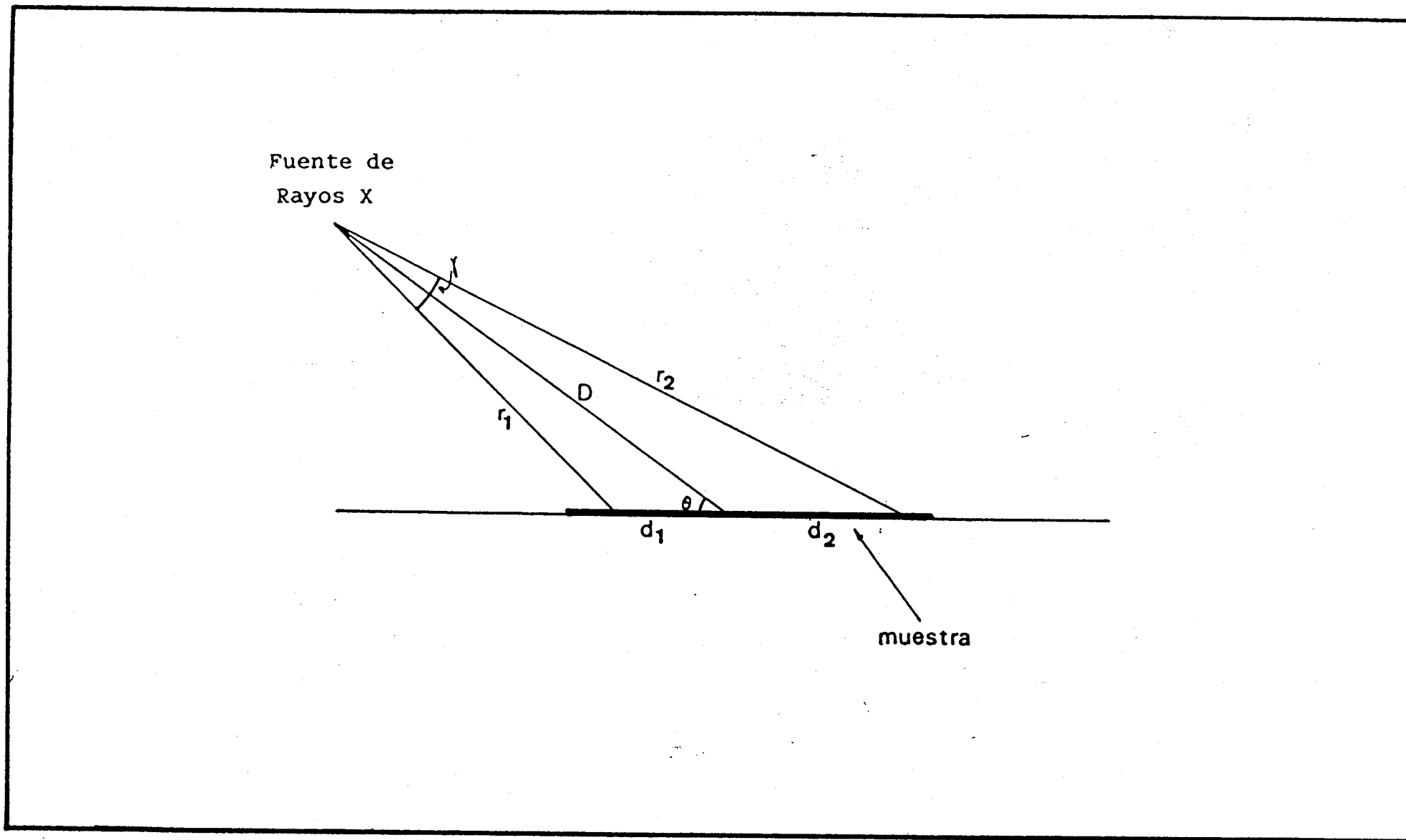


Figura 3.4-Eschema del área de la muestra que recibe radiación.

Tabla 3.1

$\theta$	r.d.(°)	$d_1$ (mm)	$d_2$ (mm)
3.5°	0.3	7.6	8.2
6.5°	1	13.3	15.3
35°	3	8.2	8.7

### 3.3 CORRECCION DE LAS INTENSIDADES.

Las condiciones geométricas del experimento y la propia interacción de los rayos-X con la muestra producen perturbaciones en la intensidad resultante, que no transmiten información estructural, por lo que deben ser eliminadas. Las correcciones a que someteremos nuestros datos vienen ampliamente desarrolladas en la bibliografía (Warren<sup>33</sup>, Wagner<sup>3</sup>, Waseda<sup>4</sup>, Klug<sup>1</sup>, Guinier<sup>55</sup>).

#### 3.3.1 RADIACION DE FONDO.

Los efectos de la dispersión de los rayos-X en el aire y la corriente de oscuridad del fotomultiplicador, se superponen a la intensidad medida. Una evaluación de la primera se realiza con el portamuestras vacío, en las condiciones experimentales utilizadas en la medida de intensidades, según vimos en (3.2).

Dado que el número de fotones que procede de la

muestra verifica la expresión /<sup>54</sup>/:

$$N_1 = N_0 - N(t_1/t_0) \quad (3.1)$$

donde: N es el número de fotones que proceden de la muestra más el fondo,  $N_0$  es el número de fotones del fondo en  $t_0$  seg, y  $t_1$  el tiempo medido en realizar las N cuentas fijadas.

A partir de esta expresión, y basándonos en la estadística de fotones, hemos realizado una estimación del error medio cometido para distintos ángulos, manteniéndose inferior al 3%, como muestra la Tabla (3.2)

$2\theta$	Error $N_1$ (%)
110°	1.64
70°	1.69
20°	1.69
6°	2.98

Tabla 3.2

Asimismo, hemos realizado un estudio del comportamiento del fotomultiplicador en distintas condiciones de trabajo. La elección de las condiciones de rendimiento óptimo, vendrá determinada por los criterios:

- a) Máxima relación señal/ruido (SNR).
- b) Región de máxima estabilidad de la señal frente a fluctuaciones del voltaje (plateau).

Los parámetros utilizados para elegir esta región de trabajo fueron la anchura relativa del canal (c.w.r.) y la tensión entre los dínodos del fotomultiplicador, para cuatro ganancias diferentes del amplificador. De los resultados obtenidos se desprende que las condiciones de trabajo que aseguran que los criterios a) y b) se verifican en los intervalos de los parámetros considerados son:

Medida	Ganancia	c.w.r.	Tensión(V.)
1	64	50%	800-900
2	64	75%	800-950
3	64	100%	900-1000
4	64	150%	800-850

Tabla 3.3

La Fig. 3.5 representa la señal frente a la tensión del detector, dicha señal fué medida en la reflexión del plano (111) del Au, con radiación  $\text{CuK}_\alpha$ , las líneas de puntos representan la corriente de oscuridad.

A la vista de los resultados, las condiciones de trabajo elegidas fueron las correspondientes a la medida número 2 de la Tabla (3.3).



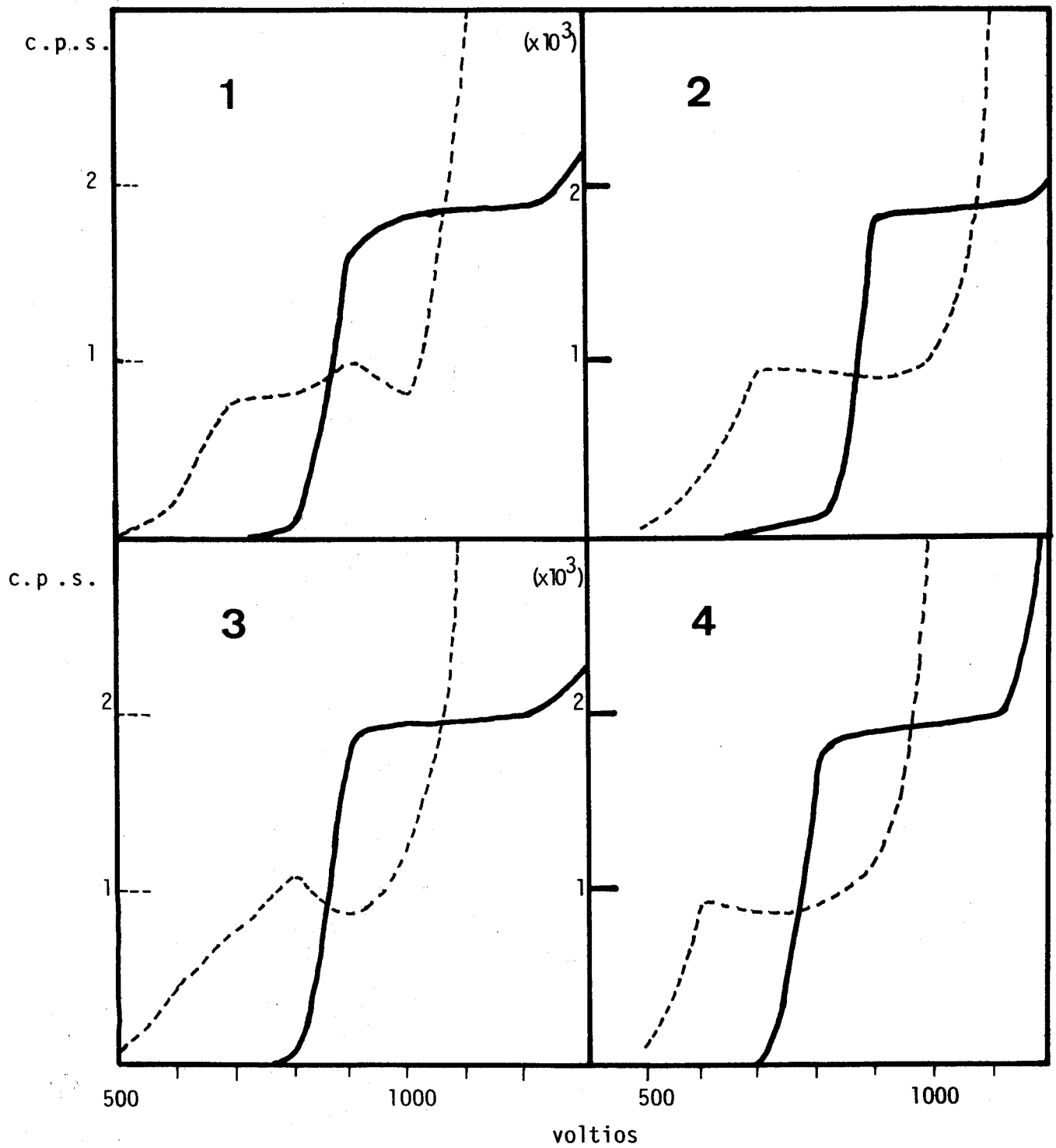


Fig. 3.5

Relaciones señal/ruido (SNR) del fotomultiplicador, para las medidas 1,2,3y4

### 3.3.2 POLARIZACION

La reflexión del haz incidente en la muestra y en el cristal monocromador producen una disminución de la intensidad por polarización, en un factor que viene dado por la expresión / 4/:

$$P(2\theta, 2\theta') = \frac{1 + \cos^2 2\theta' \cos^2 2\theta}{2} \quad (3.2)$$

donde  $2\theta'$  es el ángulo de Bragg bajo el que refleja el cristal monocromador y  $2\theta$  el ángulo de Bragg de dispersión en la muestra. La intensidad corregida, una vez eliminado el fondo, vendrá dada por:

$$I_{\text{corr}}(\text{u.a.}) = \frac{I_{\text{exp}}(\text{u.a.})}{P(2\theta, 2\theta')} \quad (3.3)$$

### 3.3.3 ABSORCION

Los átomos que componen la muestra producen una disminución de la intensidad por absorción, que resulta ser proporcional a la intensidad que incide y al espesor atravesado por la radiación en la muestra; a partir de dicha proporcionalidad obtenemos la expresión:

$$I = I_0 \exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho t\right] \quad (3.4)$$

donde  $I_0$  es la intensidad incidente,  $t$  el espesor de la muestra atravesado por la radiación, y  $\frac{\mu}{\rho}$  el coeficiente de absorción másico que verifica:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i^n x_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (3.5)$$

siendo  $n$  el número de los distintos elementos que componen la muestra, y  $x_i$  su fracción atómica relativa.

En la técnica de focalización de Bragg-Brentano por reflexión, utilizada en nuestro experimento, el factor de absorción viene dado por la expresión /55/:

$$A(\theta) = \frac{S}{2(\mu/\rho)} (1 - [\exp - 2(\frac{\mu}{\rho}) \frac{d}{\sin \theta}]) \quad (3.6)$$

donde  $S$  y  $d$  son la sección del haz incidente y el espesor de la muestra, respectivamente.

Para muestras de alto coeficiente de absorción másico y espesor del orden  $\sim 1$  mm, la exponencial de la expresión (3.6) es despreciable frente a la unidad en el rango de valores del ángulo de dispersión medidos, por lo que la expresión (3.6) adoptará la forma:

$$A = \frac{S}{2(\mu/\rho)} \quad (3.7)$$

relación que es independiente del valor del ángulo, lo que se traduce en un factor constante para todas las medidas y

quedarã englobado en la constante de normalización de unidades arbitrarias a electrónicas de la que se darã cuenta en el punto (3.4).

### 3.3.4 DISPERSION MULTIPLE

Existe una contribución a la intensidad medida que procede de dispersiones de orden superior en el interior de la muestra. Consideraremos la de segundo orden como la única significativa. La relación entre las intensidades de primer y segundo orden viene dada por la expresión discutida por Warren y Mozzi /56/:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{B^2 Q(2\theta, b, q)}{J(2\theta) \sum x_i A_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i} \quad (3.8)$$

siendo  $B^2 = \sum x_i Z_i^2$ , donde  $x_i$  es la fracción atómica relativa del elemento  $i$  de número atómico  $Z_i$ , y  $A_i$  el peso atómico de dicho elemento.

La función  $J(2\theta)$  propuesta por Warren tiene la expresión:

$$J(2\theta) = B \left( q + \frac{1-q}{1 - b \sin^2 \theta} \right) \quad (3.9)$$

función esta que se ajusta, mediante los parámetros  $b$  y  $q$ , a la dispersión independiente de la muestra que

trataremos en el punto 3.4. La función  $Q(2\theta, b, q)$  se encuentra tabulada en el trabajo de Warren y Mozzi para distintos valores de sus parámetros, los valores calculados en cada punto del barrido experimental los hemos obtenido mediante interpolación de Aitken /77/.

Una vez obtenidos los valores de las funciones propuestas anteriormente y evaluada la relación (3.8), la intensidad corregida de la dispersión de segundo orden viene dado por:

$$I_{\text{corr.}} (\text{u.a.}) = I_{\text{exp}} (\text{u.a.}) / (1 + \frac{I_2}{I_1}) \quad (3.10)$$

donde  $I_{\text{exp.}} (\text{u.a.})$  es la intensidad corregida de fondo y polarización.

### 3.3.5. RADIACION INCOHERENTE

Entre los rayos-X incidentes y la muestra existe una interacción inelástica (efecto Compton) que da lugar a una radiación incoherente, de mayor longitud de onda, que se superpone a la coherente producida por la dispersión elástica. Esta radiación, por incoherente, no interfiere, por lo que no aporta información estructural alguna. Una evaluación

de su contribución se calcula a partir de la expresión:

$$I_{\text{incoh.}} = \left( \sum_i x_i I_C^i \right) R \quad (3.11)$$

donde  $I_C^i$  el valor de la intensidad incoherente del elemento  $i$  y  $R$  el factor de recogida de fotones, llamado de Breit-Dirac que depende del detector utilizado. Cuando se utiliza un contador de centelleo dicho factor viene dado por la expresión:

$$R = \frac{1}{\left( 1 + \frac{2h}{mc} \frac{\text{sen } \theta}{\lambda_0} \right)^3} \quad (3.12)$$

con:  $\lambda_0$ , longitud de onda de la radiación utilizada;  
 $c$ , velocidad de la luz;  
 $h$ , constante de Planck;  
 $m$ , masa del electrón;  
 $\theta$ , ángulo de Bragg.

La ecuación (3.11) ha de ser modificada mediante cierto factor que de cuenta del efecto del monocromador en el haz difractado, ya que sólo dejará pasar la radiación comprendida entre  $\lambda_0 - \Delta\lambda$  y  $\lambda_0 + \Delta\lambda$  (donde  $\Delta\lambda$  es la anchura de banda del monocromador). El factor introducido se denomina eficacia del monocromador. Por otra parte, el haz incidente, al no ser totalmente monocromático, introduce cierta contribución incoherente en la banda del monocromador de longitu-

des de onda menores que la de la  $\alpha$  utilizada. Este fenómeno se corrige añadiéndole al factor anterior un término denominado de modificación de la eficacia del monocromador, quedando la relación (3.11) en la forma:

$$I_{\text{incoh.}} = \left[ \sum_i x_i (E_m^i + ME_m^i) I_C^i \right] R \quad (3.13)$$

Las expresiones de los términos introducidos han sido calculadas por Ruland /57/:

$$E_m^i = \left[ \left(1 + \frac{\Delta\lambda_i}{b}\right) \left(1 + \frac{\pi^2 \Delta\lambda_c^2}{(\Delta\lambda_i + b)^2}\right) \right]^{-1} \quad (3.14)$$

$$ME_m^i = \frac{E_s b}{E_0 \Delta\lambda_0} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg \left( \frac{\lambda_0 - \Delta\lambda_c - \lambda}{\Delta\lambda_i} \right) \right] \quad (3.15)$$

donde:  $\Delta\lambda_c = \frac{2h}{mc^*} \sin^2 \theta$  es el desplazamiento Compton;  
 $c^*$ , la velocidad de la luz en unidades atómicas, y  
 $\Delta\lambda_i = \frac{\lambda_0}{c} s \Delta q(s)$

siendo  $s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$  y  $\Delta q(s) = \Delta q_{\text{máx}} \frac{s^2}{a^2 + s^2}$   
 $a, \Delta q_{\text{máx}}$  son los parámetros que ajustan esta función a los valores tabulados de  $I_C^i$ ;  
 $b$ , anchura de banda del monocromador, y  
 $E_s, E_0, \lambda_0, \Delta\lambda_0, \lambda_1$  valores del perfil de entrada del haz incidente en el monocromador, que se muestra en la Fig. 3.6.

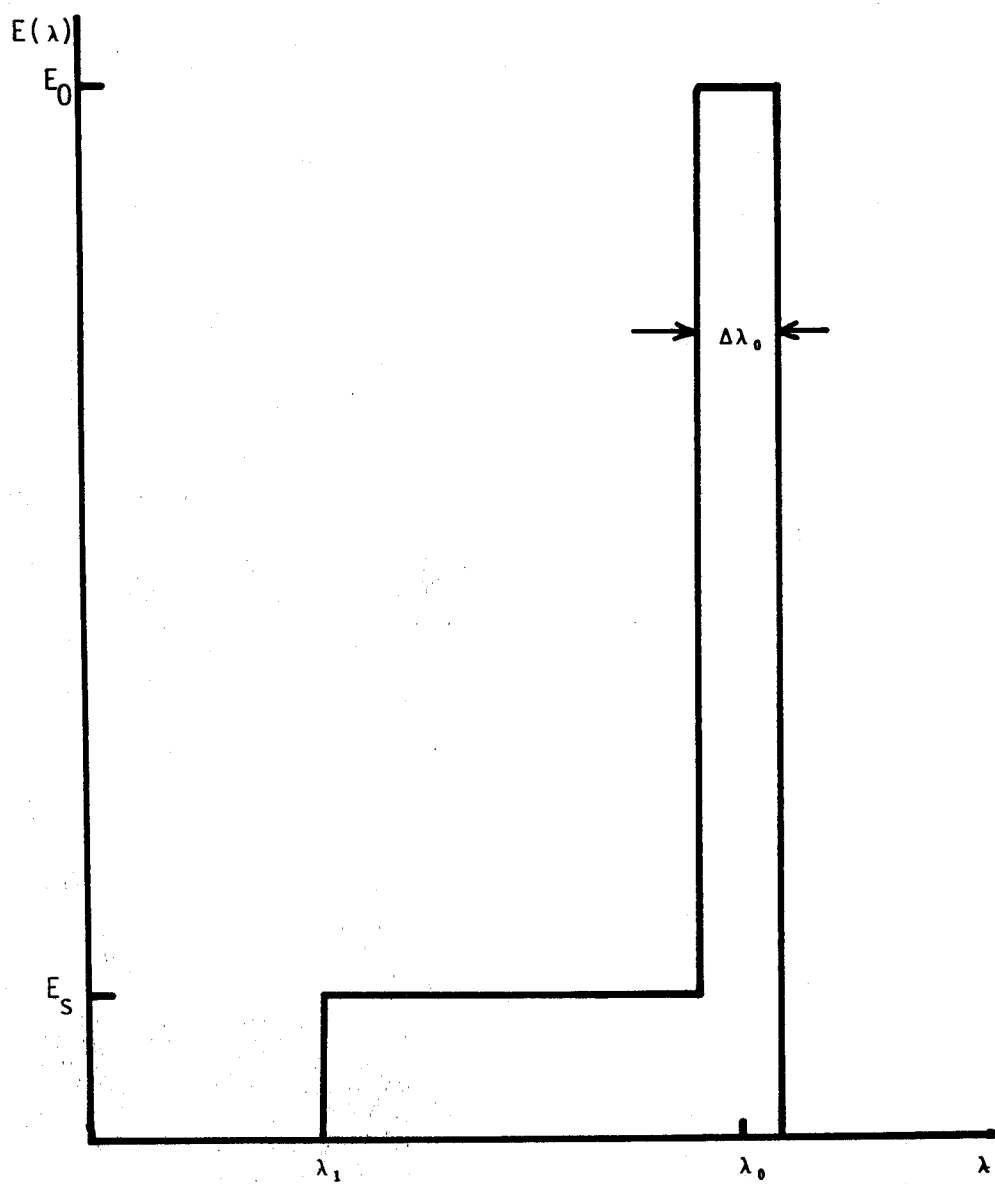


Fig. 3.6 - Perfil de emisión de un tubo de Rayos-X



Como la intensidad incoherente viene tabulada en unidades electrónicas, su corrección la realizaremos una vez tengamos los datos normalizados a dichas unidades.

### 3.4 NORMALIZACION Y DISPERSION INDEPENDIENTE

Las intensidades medidas experimentalmente, al ser un recuento de fotones, vienen dadas en unidades arbitrarias. Por ello, es necesaria la normalización de éstas a unidades electrónicas, una vez corregidas de las contribuciones no estructurales.

Existen dos criterios fundamentales para la normalización de la función de interferencia procedente de un experimento de difracción de rayos-X. Uno llamado de "ángulo alto", descrito por Warren/<sup>58</sup>, y otro llamado de Krogh-Moe y Norman /<sup>58 59</sup>.

El primero de ellos supone que las intensidades en unidades electrónicas, para valores altos del ángulo de Bragg, deben oscilar alrededor de la dispersión independiente, cantidad que corresponde a la intensidad que difractarían los átomos si no existiera interacción entre ellos.

Si consideramos un átomo con densidad electrónica

$\rho_n(r)$ , la amplitud de su dispersión coherente será la suma de las amplitudes de las ondas dispersadas por cada electrón, resultando la expresión del "factor atómico de dispersión" como:

$$f = \sum_n \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_n(r) \frac{\text{sen } sr}{sr} dr \quad (3.16)$$

donde hemos supuesto átomos con simetría esférica y el módulo del vector  $s=4\pi\lambda^{-1}\text{sen}\theta$  ; cuando  $s$  tiende a cero,  $f$  tiende al número atómico  $Z$ , es decir, se toma como unidad electrónica la intensidad dispersada por un sólo electrón.

Existen casos en los que la longitud de onda de los rayos-X utilizados es próxima a la del eje de absorción de los átomos que componen la muestra, por lo que se hace necesaria una corrección de dispersión anómala de modo que la expresión del factor atómico de dispersión (3.16) adopta la forma:

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (3.17)$$

donde  $f$  es el factor corregido,  $f_0$  el valor que aparece en la tablas, e  $\Delta f'$ ,  $\Delta f''$  la parte real e imaginaria de dicha corrección ( $\Delta f''$  representa el cambio de fase en la radiación difundida). La detección de esta señal permite, en muchos

casos, realizar análisis estructurales, según se indicó en el apartado 2.1.

Cuando existen distintas clases de átomos con una fracción atómica relativa  $x_j$ , el factor de dispersión medio viene dado por:

$$I_{\text{coh}}(\text{u.e.}) = \sum_j x_j f_j^2 \quad (3.18)$$

donde  $f_j^2 = f_j f_j^*$ .

En estas condiciones, debe verificarse para valores altos del ángulo que:

$$\alpha I_{\text{exp}}(\text{u.a.}) = I_{\text{coh}}(\text{u.e.}) + I_{\text{incoh}}(\text{u.e.}) \quad (3.19)$$

y el valor de la constante de normalización  $\alpha$  puede calcularse de la forma:

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \frac{[I_{\text{coh}}^i(s) + I_{\text{incoh}}^i(s)]}{I_{\text{exp}}^i(s)} \quad (3.20)$$

donde se toma  $N$  como el número de puntos experimentales que contiene el intervalo elegido para la normalización, e  $I_{\text{exp}}^i$  los valores de las intensidades en esos puntos. El cálculo de la constante se realiza para diversos intervalos en  $\theta$ , generalmente solapados. Estos valores se prueban aplicándolos a toda la curva, y sobre las representaciones gráficas

de los resultados, se decide, mediante criterio visual, cual de ellos se ajusta mejor a la condición de oscilación para ángulos altos. Si ninguno de ellos la cumplen, se siguen probando valores próximos a aquellos de los que resultan desviaciones, a uno y otro lado, más cercanas al valor ideal.

El método de Krogh-Moe y Norman /59/ generalizado, parte de la hipótesis de que en  $r=0$  la densidad atómica local es nula ( $\rho(r)=0$ ), por lo que la expresión (2.12) queda de la forma:

$$-4\pi\rho_0 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} s^2 i(s) ds \quad (3.21)$$

donde  $\rho_0$  es la densidad media experimental del material y  $s_{\max}$  el valor del módulo del vector de dispersión en el que se han realizado medidas experimentales ( $\sim 15\text{\AA}^{-1}$  con radiación de  $\text{MoK}\alpha$ ). Recordando la expresión (2.5) de  $i(s)$  tenemos:

$$i(s) = \frac{I_{u.e.}(s) - \langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} \quad (2.5)$$

siendo  $\langle f^2 \rangle = \sum x_i f_i^2$  y  $\langle f \rangle^2 = (\sum x_i f_i)^2$

Los valores de  $I_{u.e.}(s)$  son los que se obtienen de multiplicar los valores experimentales por la constante de normalización, es decir  $I_{u.e.}(s) = \alpha I_{u.a.}(s)$ . Sustituyendo

(2.8) en (3.21) se obtiene:

$$\alpha = \frac{\int_0^{s_{\text{m\acute{a}x}}} s^2 \frac{\langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} ds - 2\pi^2 \rho_0}{\int_0^{s_{\text{m\acute{a}x}}} s^2 \frac{I_{\text{u.a.}}(s)}{\langle f \rangle^2} ds} \quad (3.22)$$

El valor de dicha constante viene afectado principalmente por  $s_{\text{m\acute{a}x}}$ , ya que la variaci3n de la densidad  $\rho_0$ , conocida experimentalmente, no afecta significativamente el valor de  $\alpha$ .

A partir del valor de  $\alpha$  calculado, la obtenci3n de la funci3n radial se realiza a partir de la expresi3n (2.12).

### 3.5. EXTENSION DE DATOS

Para calcular la transformada de Fourier mediante (2.12), s3lo disponemos de datos en el intervalo  $(s_{\text{m\acute{i}n}}, s_{\text{m\acute{a}x}})$ . Como la integral debe realizarse en el intervalo  $(0, \infty)$ , esta limitaci3n produciria la aparici3n de oscilaciones esp3reas en la transformada.

Para evitar este error de terminaci3n de serie, procederemos a extender los datos te3ricamente en los inter-

valos  $(0, s_{\text{mín}})$  y  $(s_{\text{máx}}, \infty)$ , proceso que debe hacerse con ciertos criterios que aseguren que la RDF final no esté afectada de otro tipo de errores.

La extensión en el intervalo  $(0, s_{\text{mín}})$  se realiza de forma habitual /<sup>60</sup>/ mediante interpolación lineal entre los valores de  $F(0)$  y  $F(s_{\text{mín}})$ .

Para la otra extensión, en el intervalo  $(s_{\text{máx}}, \infty)$  se han utilizado dos criterios diferentes

- a) Suponer la RDF como suma de Gaussianas
- b) Suponer los errores de truncamiento principalmente acumulados en los primeros picos de la RDF.

El criterio a), propuesto por Shevchick / /, supone que la función de interferencia puede venir descrita por la expresión:

$$F(s)_{\text{teórica}} = \sum_i \frac{c_i}{r_i} \text{sen}(sr_i) e^{-\frac{1}{2}(\sigma_i s)^2} \quad (3.23)$$

donde el sumatorio se extiende para todos los máximos de la RDF, y los parámetros  $c_i$ ,  $r_i$  y  $\sigma_i$  son el área, la posición y la semianchura del pico, respectivamente.

Podría intentarse, a partir de esta formulación matemática de (3.23), encontrar la que mejor se ajusta a la

experimental mediante un proceso de mínimos cuadrados y de esta forma, obtener un método analítico de extensión de datos. Sin embargo, parece que da mejores resultados /<sup>60</sup>/ la hipótesis de D'Anjou y Sanz /<sup>62</sup>/ que considera que, para valores altos de  $\underline{s}$ , la función (3.23) puede aproximarse por el primer término del sumatorio, o sea

$$F(s \text{ alto})_{\text{teórica}} = \frac{C_1}{r_1} \text{sen}(sr_1) e^{-\frac{1}{2}(\sigma_1 s)^2} \quad (3.24)$$

despreciando los términos para  $i \geq 2$  en la ecuación (3.23).

A partir de los valores iniciales  $C_1$ ,  $r_1$  y  $\sigma_1$ , se procede a ajustar mediante mínimos cuadrados esta función con los últimos lóbulos de la experimental, obteniéndose los valores  $C'_1$ ,  $r'_1$  y  $\sigma'_1$  que se toman para la extensión teórica de los datos; la extrapolación se realiza hasta un valor de  $\underline{s}$  donde la función (3.24) sea nula. De este modo, los datos que aportan información estructural no se ven modificados y se dispone de una curva de intensidades que minimizan los errores en la RDF correspondiente..

El segundo criterio b) es una variación del utilizado por Kaplow et al. /<sup>63</sup>/, que modifica iterativamente la función de interferencia experimental de forma que intenta corregir los efectos de una falta de datos variando los valores obtenidos a partir de intensidades correctamente medidas. Sin embargo el propuesto por Wei et al. /<sup>64</sup>/, aún

suponiendo, al igual que el anterior, que los errores de truncamiento en la transformada se localizan principalmente en los primeros picos de la función de correlación, propone, mediante procedimiento de Monte-Carlo, simular dichos picos sin modificar los datos experimentales.

Este procedimiento se aplica mediante el siguiente proceso. A partir de la función de interferencia experimental  $F(s)$ , se calcula la transformada

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{s_{\text{m\acute{a}x}}} F(s) \text{sen}(sr) \, ds \quad (3.25)$$

Esta función se transforma, a su vez, desde el final del segundo pico, según la expresión:

$$FA(s) = \int_{R_{\text{m\acute{i}n}}}^{R_{\text{m\acute{a}x}}} G(r) \text{sen}(sr) \, dr \quad (3.26)$$

donde  $R_{\text{m\acute{i}n}}$  es el límite superior del segundo pico de correlación, y  $R_{\text{m\acute{a}x}}$  un valor alto de la distancia radial para el que la correlación es prácticamente nula. La expresión (3.26) da la función de interferencia de las correlaciones de alto orden. Si se resta de ésta la función experimental, se obtiene la función  $FB(s)$  que corresponde a la correlación de bajo orden, mediante la expresión:

$$FB(s) = F(s) - FA(s) = \int_0^{R_{\text{m\acute{i}n}}} G(r) \text{sen}(sr) \, dr \quad (3.27)$$



Una vez linealizada la función  $G(r)$  en el intervalo donde no existe correlación, es decir, para valores de "r" menores que la mínima distancia interatómica, los dos primeros picos de dicha función se simulan mediante un proceso de Monte-Carlo, utilizando para ello aumentos o decrementos en puntos de la función  $G(r)$  de forma aleatoria. Esta función simulada  $G'(r)$  se transforma y compara con  $FB(s)$ , si el error relativo entre ambas mejora, se acepta la variación y si no se repite el proceso. Este proceso se continúa hasta conseguir un buen acuerdo entre ambas. Finalmente la transformada de  $G'(r)$  es utilizada para extender la función  $F(s)$  experimental desde el valor  $s_{\text{máx}}$  hasta un valor de  $s$  donde la función tienda a cero.

4. FUNCION DE DISTRIBUCION RADIAL DE LAS ALEACIONES

Ge<sub>0.20</sub>As<sub>0.40</sub>Se<sub>0.40</sub> y Ge<sub>0.30</sub>As<sub>0.20</sub>Se<sub>0.50</sub>

#### 4.1. CORRECCION DE INTENSIDADES Y CALCULO DE LA RDF

Los datos se corrigieron de la forma indicada en el punto (3.3), y sus resultados los detallamos a continuación para las dos aleaciones estudiadas.

La corrección de fondo se realizó a partir de la ecuación (3.1). El error en todo el barrido se mantuvo inferior al 3%. Los valores corregidos fueron normalizados a una sola rendija. Las intensidades obtenidas para ambas aleaciones se muestran en la Tabla 1 del Apéndice.

La corrección de polarización se efectúa dividiendo los valores de las intensidades por el factor  $P(2\theta, 2\theta')$  dado por la ecuación (3.2), donde el ángulo de orientación del monocromador respecto al haz es, en nuestro sistema experimental,

$$2\theta' = 12^{\circ}8'24'' \text{ con radiación de MoK}_{\alpha}$$

$$2\theta' = 26^{\circ}32'24'' \text{ con radiación de CuK}_{\alpha}$$

Como ya se puso de manifiesto en (3.3.3), dada la geometría del sistema, que verifica la condición de focalización de Bragg-Brentano por reflexión, la absorción de la muestra se mantiene constante en todo el barrido angular (3.7), por lo que esta corrección queda englobada al normalizar las intensidades a unidades electrónicas.

La relación que da cuenta de la dispersión de segundo orden, se calculó a partir de la ecuación (3.8). Los parámetros que mejor ajustan la función  $J(2\theta)$  y la de dispersión independiente son:

Tabla 4.1

aleación	b	q
Ge <sub>20</sub> As <sub>40</sub> Se <sub>40</sub>	28.638	0.045
Ge <sub>30</sub> As <sub>20</sub> Se <sub>50</sub>	28.779	0.045

A partir de ellos se obtuvieron los valores de la función  $Q(2\theta, b, q)$  dando los siguientes resultados para ambas aleaciones:

Tabla 4.2

2 $\theta$	Q(2 $\theta, b, q$ )					
	Ge <sub>20</sub> As <sub>40</sub> Se <sub>40</sub>			Ge <sub>30</sub> As <sub>20</sub> Se <sub>50</sub>		
0°	0.00			0.00		
30°	90.50			91.00		
60°	81.15			81.75		
90°	70.00			68.75		
120°	55.90			57.25		
150°	48.50			48.35		

En ambos casos, la contribución de la dispersión de segundo orden es de aproximadamente un 1% de la intensidad para valores de  $s$  bajos, y de un 2% para valores de  $s$  en el límite superior experimental. La corrección se realiza aplicando la ecuación (3.10).

Para la corrección de la dispersión incoherente (3.13), es necesario conocer el perfil de emisión del tubo de rayos-X utilizado. Con anticátodo de Molibdeno excitado a 50 Kv dicho perfil viene caracterizado por (Fig.3.6):

$$\begin{aligned} \lambda_i &= 0.25 \text{ \AA} & \Delta\lambda_0 &= 0.09 \text{ \AA} \\ \lambda_0 &= 0.71 \text{ \AA} & E_o/E_s &= 5.88 \\ b &= 0.015 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Con estos valores se calculan los términos correspondientes a la eficacia y modificación de eficacia del monocromador (3.14),(3.15), necesarios para conocer la intensidad Compton que llega al contador. Esta intensidad viene superpuesta a la coherente, que es la que aporta información estructural. Por ello, para la corrección de las intensidades, éstas se normalizan sobre la curva de dispersión independiente (3.18) más la contribución incoherente (3.19). Una vez las intensidades en unidades electrónicas, se les resta la intensidad Compton.

Los intervalos de  $s$  utilizados para la normalización por el método de "ángulo alto" (3.20), aparecen en la Tabla (4.3)

Tabla 4.3

Ge <sub>20</sub> As <sub>40</sub> Se <sub>40</sub>			Ge <sub>30</sub> As <sub>20</sub> Se <sub>50</sub>		
s <sub>1</sub>	s <sub>2</sub>	α	s <sub>1</sub>	s <sub>2</sub>	α
7.05	14.48	3.408	10.83	14.48	0.925
9.24	14.48	3.439	9.40	13.55	0.971
9.24	12.00	3.516	8.33	14.48	0.943

Se consideró que los valores 3.41 y 0.96 se ajustaban al criterio de normalización expuesto en (3.4), para la primera y segunda aleación respectivamente. No obstante, dada la desviación de los resultados del orden de corto alcance que la aleación  $\text{Ge}_{30}\text{As}_{20}\text{Se}_{50}$  presentaba, respecto de uno basado en la hipótesis de coordinación covalente de los elementos /65/, se llevó a cabo una nueva normalización de los datos experimentales por el método de Krogh-Moe/Norman, con objeto de asegurar la validez de los resultados. Los valores obtenidos al aplicar la ecuación (3.22), haciendo variar  $s_{\text{m}á\text{x}}$  fueron:

Tabla 4.4

$s_{\text{m}á\text{x}}$	$\alpha$
9.0	0.935
10.0	0.951
11.0	0.955
12.0	0.951
13.0	0.954
14.0	0.944

se consideró que  $\alpha = 0.94$  daba el mejor acuerdo entre las intensidades experimentales más la intensidad Compton (Fig. 4.1) con la curva de dispersión independiente.

Una vez normalizadas las intensidades se calculó la función de interferencia  $F(s) = s \cdot i(s)$ , donde  $i(s)$  viene dada por la ecuación (2.5). Ambas funciones se representan en la Fig. 4.2, mostrando el ampliamente estudiado

primer pico agudo de difracción (FSDP) en la posición  $s = 1.02 \text{ \AA}^{-1}$ . A partir de esta función se calcula la RDF, con un  $s_{\text{m\AA{x}}} = 14.48 \text{ \AA}^{-1}$ , según la expresión (2.12).

La RDF, así calculada, nos permite calcular los parámetros  $C$ ,  $r$  y  $\sigma$  para extender teóricamente los datos mediante la ecuación (3.24). El ajuste por mínimos cuadrados de estos parámetros, siguiendo el proceso explicado en (3.5) dió los siguientes resultados:

	Ge <sub>20</sub> As <sub>40</sub> Se <sub>40</sub>	Ge <sub>30</sub> As <sub>20</sub> Se <sub>50</sub>
C	2.72	3.30
r	2.41	2.37
$\sigma$	0.10	0.13

Tabla 4.5

Para la primera aleación se utilizó el intervalo  $7.81 \leq s \leq 10.58 \text{ \AA}^{-1}$ , que contiene 96 puntos experimentales, llegándose a una varianza del 0.8%. El intervalo considerado en el segundo caso fué  $9.27 \leq s \leq 11.89 \text{ \AA}^{-1}$ , que contiene 64 puntos experimentales y la varianza alcanzó un valor del 0.9%. Ambas extensiones se muestran en la Fig. 4.3.

Los datos de las funciones  $F(s)$  se extrapolaron hasta  $s = 30 \text{ \AA}^{-1}$ , valor para el cual tienden a cero y reducen los errores de truncamiento en la transformada, aumen-

tándose así la resolución de la RDF.

Los resultados obtenidos para ambas aleaciones se muestran en la Tabla (4.6)

Tabla 4.6

aleación	1° pico		2° pico		r <sub>3</sub>	r <sub>4</sub>	r <sub>5</sub>	Angulo
	r <sub>1</sub> (Å)	A <sub>1</sub> (át)	r <sub>2</sub> (Å)	A <sub>2</sub> (át)				
Ge <sub>20</sub> As <sub>40</sub> Se <sub>40</sub>	2.41	2.76	3.79	8.10	4.80	5.80	7.25	104.1°
Ge <sub>30</sub> As <sub>20</sub> Se <sub>50</sub>	2.38	2.97	3.86	7.10	4.80	5.75	7.50	108.4°

Ambas funciones aparecen representadas en la Fig. 4.4. El análisis del primer pico permite establecer sus límites entre los valores de "r":

$$2.05 \leq r \leq 2.75 \text{ \AA} \text{ para la RDF del Ge}_{20}\text{As}_{40}\text{Se}_{40}$$

$$2.10 \leq r \leq 2.85 \text{ \AA} \text{ para la RDF del Ge}_{30}\text{As}_{20}\text{Se}_{50}$$

Las Tablas 4.7, recogen las distancias interatómicas entre los distintos pares de átomos que aparecen en compuestos formados por los elementos Ge, As ó Se. De una observación de las mismas, puede inferirse que cualquiera de ellas se encuentra entre los límites que definen el primer pico de la RDF, por lo que, a priori, no puede descartarse ninguna posible pareja de primeros vecinos.



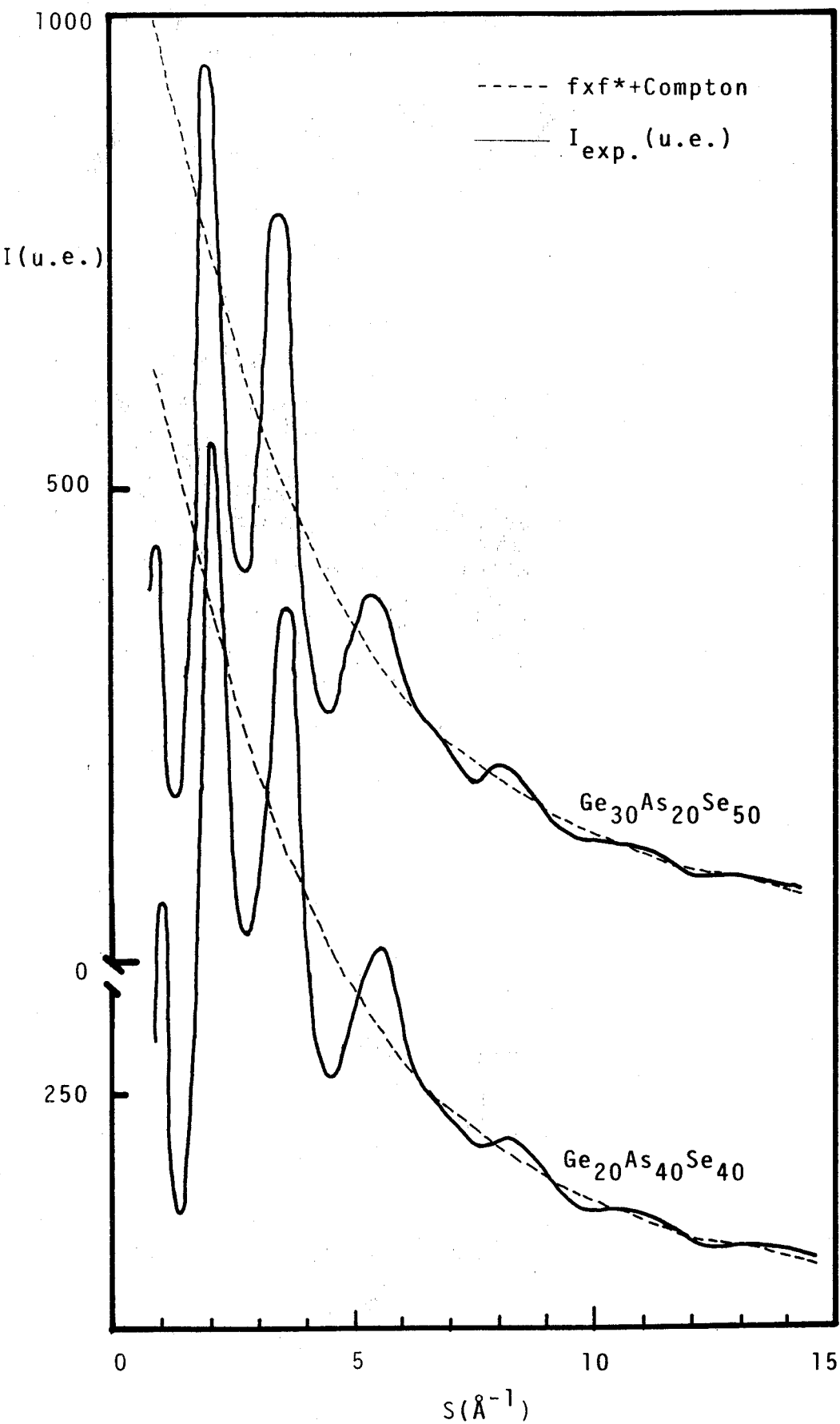


Fig. 4.1.- Intensidades normalizadas en unidades electrónicas

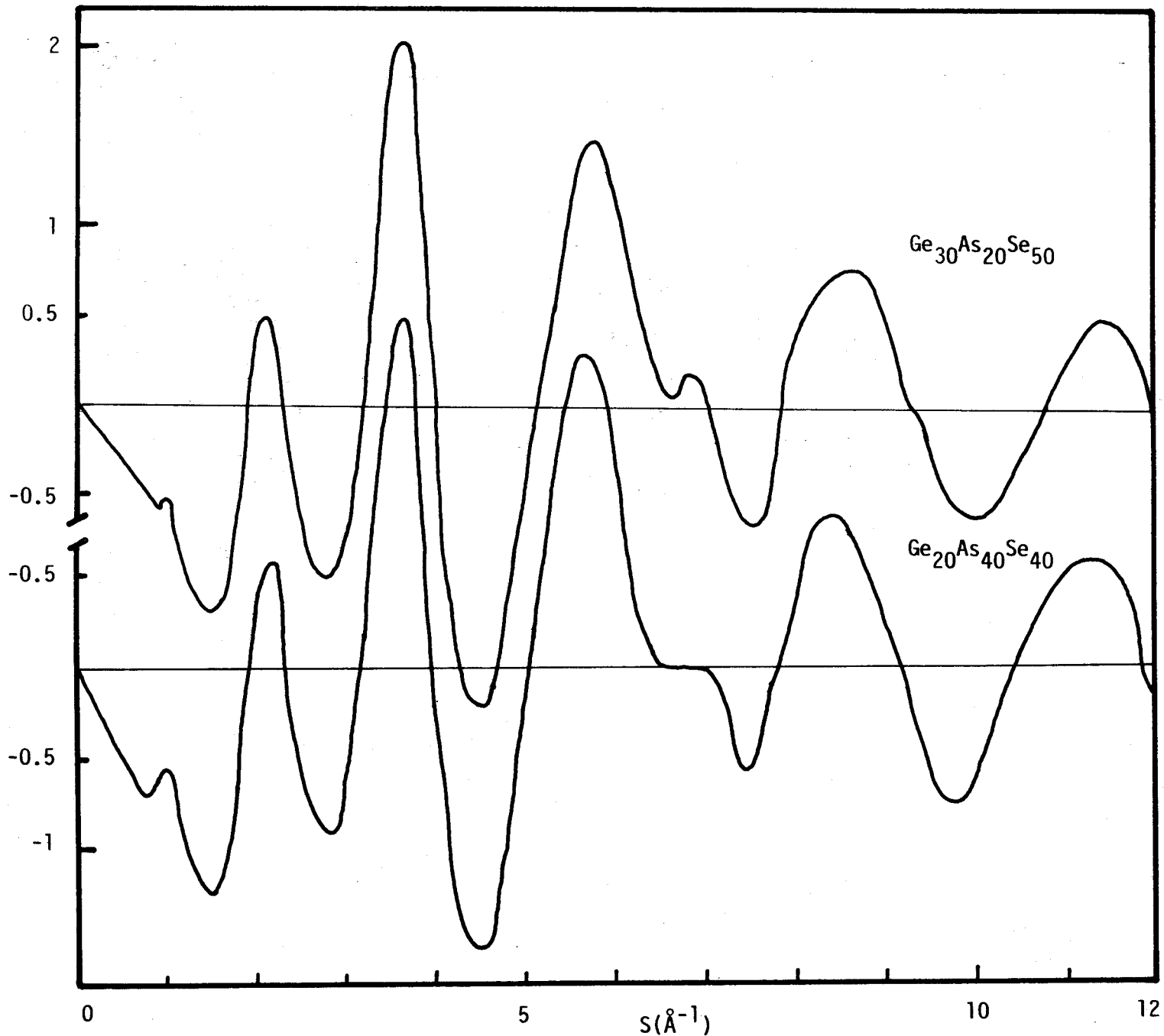


Fig. 4.2.- Funciones de interferencia de ambas aleaciones.

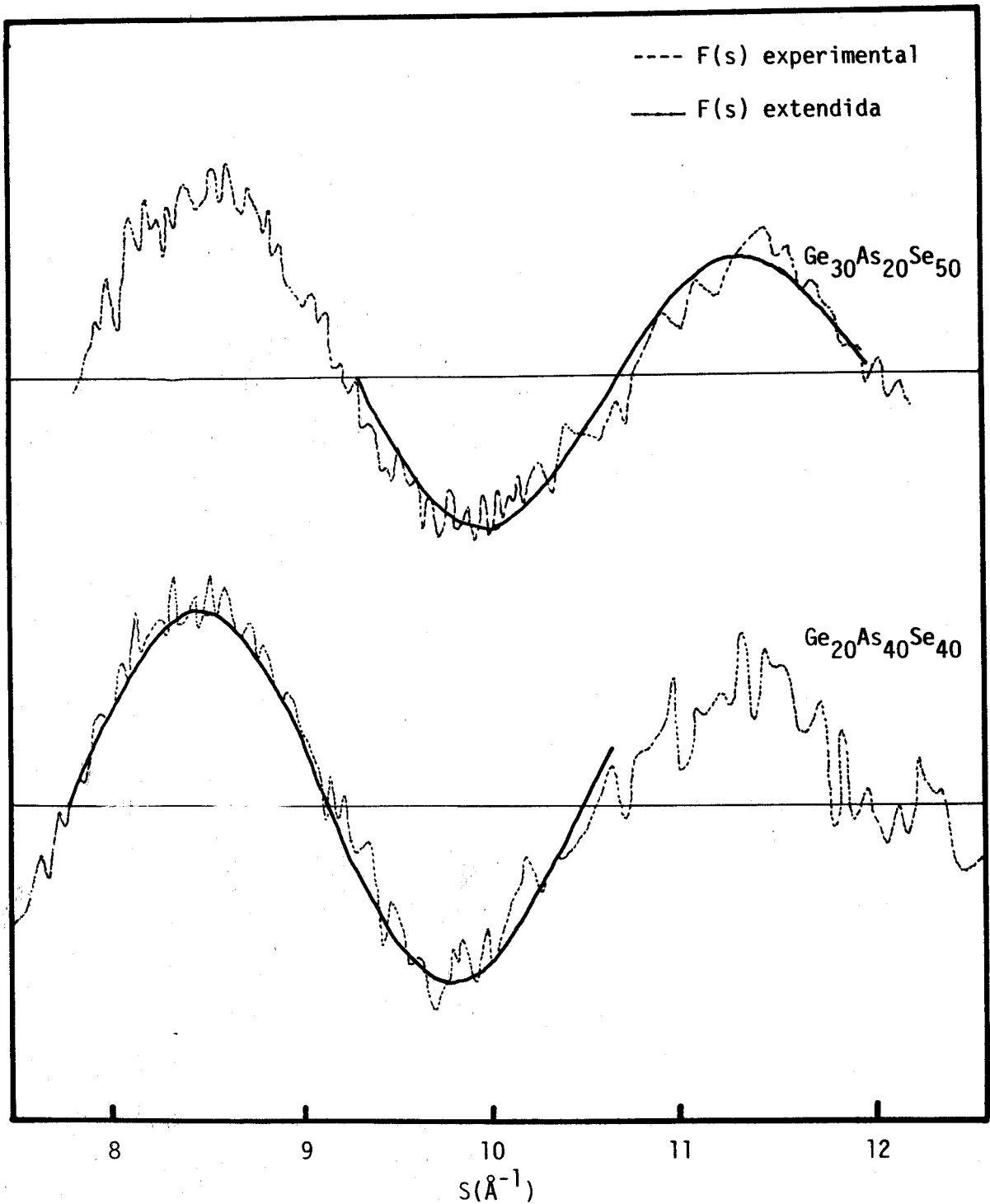
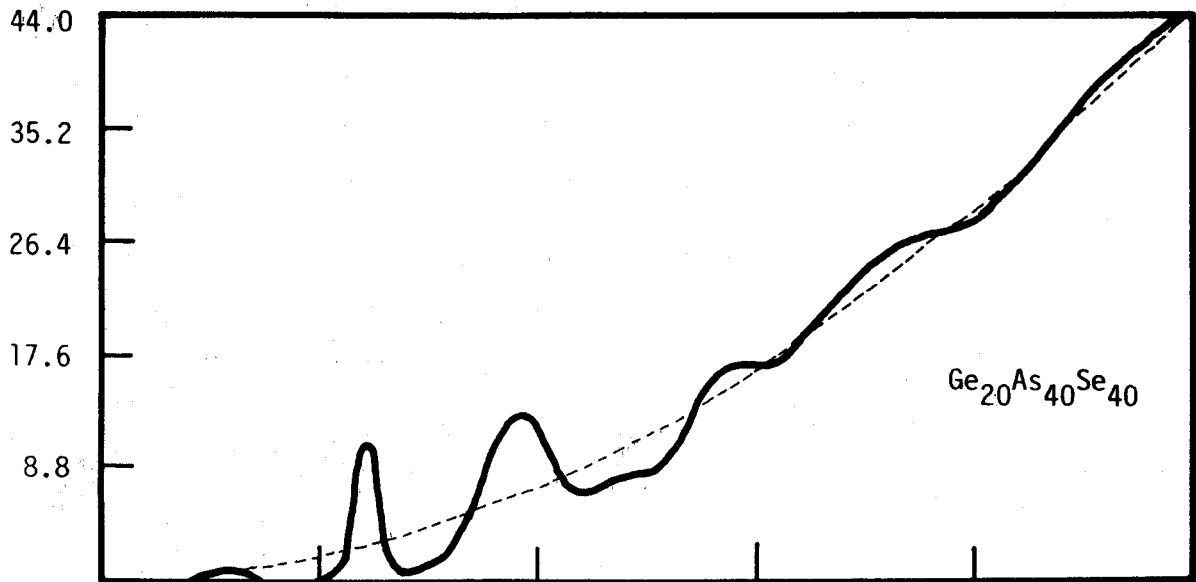


Fig. 4.3.- Extensi3n te3rica de los datos



RDF(at/Å)

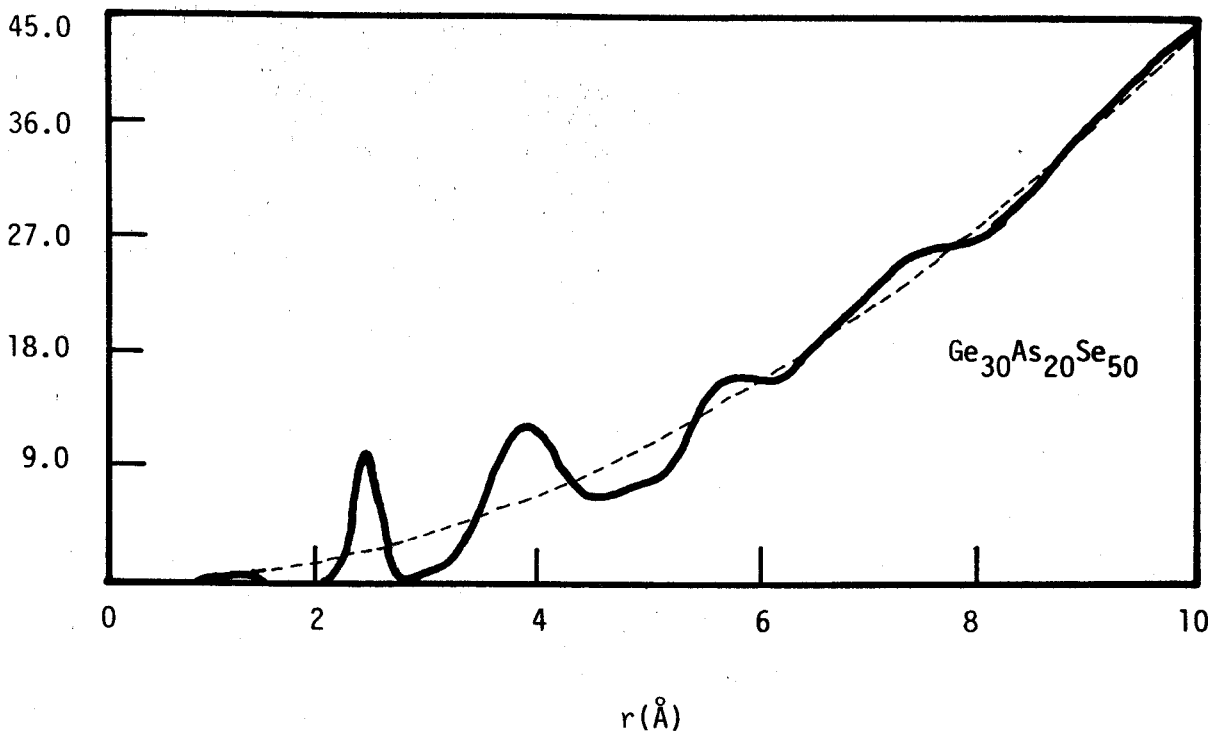


Fig. 4.4.- Funciones de distribución radial (RDF)

Enlaces Ge-Ge

Distancias en Å	Observaciones
2.44	Suma radios covalentes
2.45	Cristalino
2.54	Ge amorfo
2.47	enlace covalente
2.45	película
2.46	
2.43	cristalino

Valor medio  $r_m = 2.46 \pm 0.03$

Enlaces Ge-As

Distancias en Å	Observaciones
2.42	Suma radios covalentes
2.45	Valor medio de las 6 posibles distancias de primeros vecinos en el $\text{GeAs}_2$ cristalino

Valor medio  $r_m = 2.43 \pm 0.02$

Enlaces Ge-Se

Distancias en Å	Observaciones
2.38	Suma radios covalentes
2.38	Ge <sub>.25</sub> Se <sub>.75</sub> rayos X
2.38	Ge <sub>.40</sub> Se <sub>.40</sub> rayos X
2.36	Ge <sub>.30</sub> Se <sub>.66</sub> neutrones
2.37	amorfo GeSe <sub>2</sub>
2.37	hexagonal GeSe <sub>2</sub>
2.40	GeSe <sub>0.7</sub> película
2.37-2.47	GeSe <sub>2.4</sub> amorfo

Valor medio  $r_m = 2.39 \pm 0.03$

Enlaces As-As

Distancia en Å	Observaciones
2.40	Suma radios covalentes
2.49	As amorfo
2.51	As romboedrico

Valor medio  $r_m = 2.47 \pm 0.05$

Tablas 4.7

Enlaces As-Se	
Distancia en Å	Observaciones
2.36	Suma radio covalentes media en cristal $\text{As}_2\text{Se}_3$
2.41	

Valor medio  $r_m = 2.38 \pm 0.03$

Enlaces Se-Se	
Distancia en Å	Observaciones
2.32	Suma radio covalentes
2.40	Se amorfo
2.30	Trigonal
2.37	Cristalino

Valor medio  $r_m = 2.35 \pm 0.04$

Tablas 4.7

## 4.2 MODELOS DE CORTO ALCANCE

En un trabajo anterior /<sup>65</sup>/ se ha realizado un análisis estructural sobre el orden de corto alcance, a partir de los resultados cuantitativos del primer pico de las RDFs y teniendo en cuenta lo discutido en el apartado (2.2.2).

Utilizando para dicho análisis la ecuación:

$$A_1 = \frac{1}{(\sum x_i Z_i)^2} \sum Z_i Z_m x_m n_{mi} \quad (2.15)$$

donde  $Z_i$ ,  $Z_m$  son los números atómicos de los elementos  $i$  y  $m$ , con una fracción atómica relativa  $x_i$  y  $x_m$ , respectivamente, siendo los  $n_{mi}$ , que representan el número de átomos  $i$  que rodean a uno de tipo  $m$ , los parámetros a determinar a partir de un modelo de corto alcance propuesto.

La expresión (2.15) se deduce de suponer los productos  $f_i f_m / (\sum x_i f_i)^2$  constantes en el intervalo de ángulos considerado /<sup>67</sup>/ . Los valores de estos productos para la aleación  $\text{Ge}_{30} \text{As}_{20} \text{Se}_{50}$  se representan en la Fig. 4.5, donde su variación relativa da cuenta de la aproximación realizada, según muestra la Tabla (4.8).

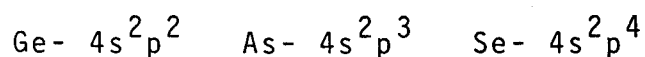


Tabla 4.8

enlace	var.rel.(%)
Ge-Ge	3
Ge-As	2
Ge-Se	1
As-As	1
As-Se	1
Se-Se	2

#### 4.2.1 MODELOS DE CORTO ALCANCE DE LA ALEACION $\text{Ge}_{20}\text{As}_{40}\text{Se}_{40}$

La proposición de hipótesis para resolver la ecuación (2.15), se basa principalmente en el comportamiento químico de los átomos constituyentes, para ello partimos de las configuraciones electrónicas:



Dado que estas aleaciones amorfas son fuertemente covalentes, pueden satisfacer la regla 8-N, por lo que daremos como coordinaciones medias más probables:

Ge - 4

As - 3

Se - 2

Admitiendo igual probabilidad de formación para

$$f_i f_j / (\sum x_i f_j)$$

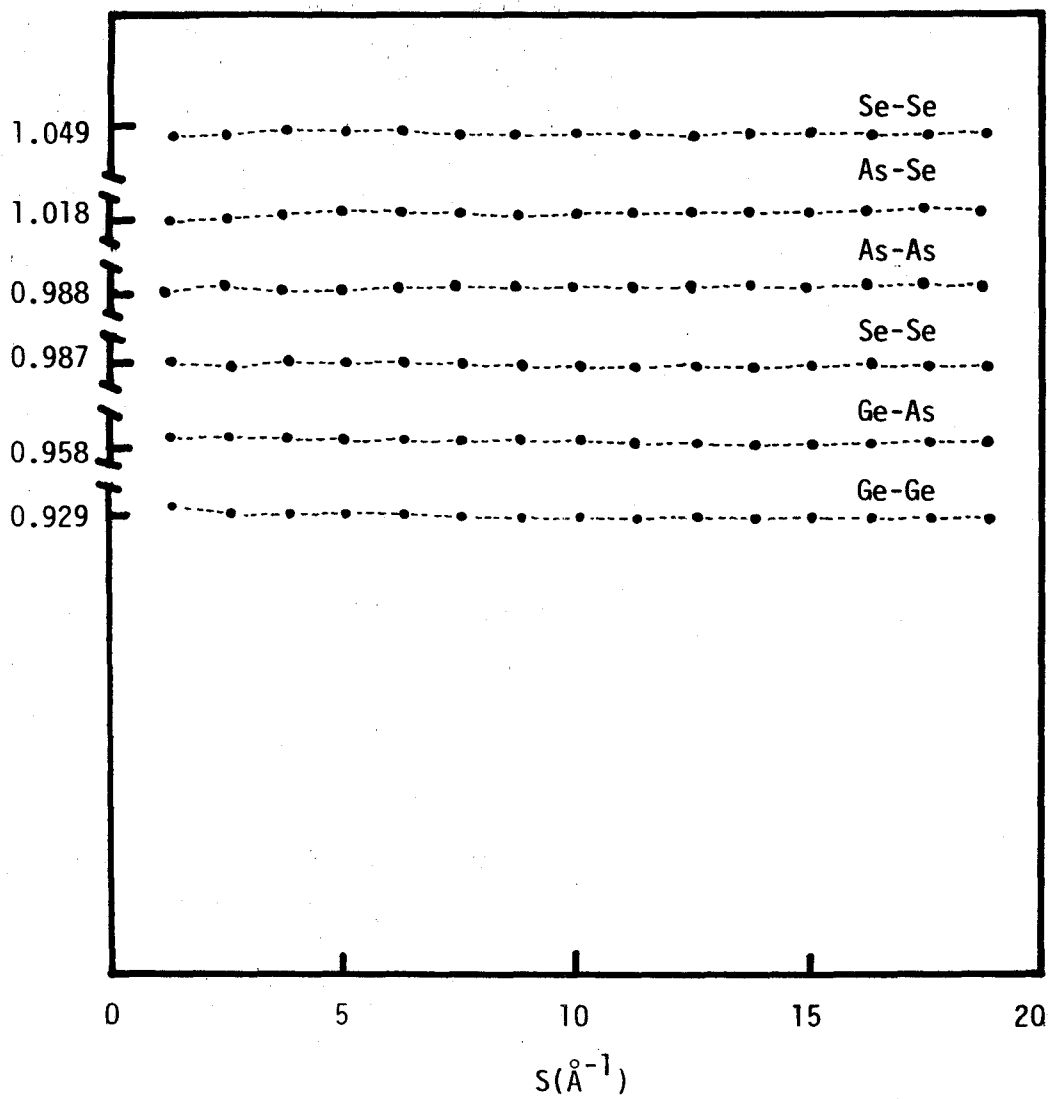


Fig. 4.5.- Productos  $f_i f_j / (\sum x_i f_j)^2$  frente a  $S(\text{Å}^{-1})$  de la aleación  $\text{Ge}_{30}\text{As}_{20}\text{Se}_{50}$

cualquier tipo de enlace, se obtiene una expresión del área bajo el primer pico, es decir el número medio de primeros vecinos, en función del número de enlaces Ge-Ge ( $a_{11}$ ), As-As ( $a_{22}$ ) y Se-Se ( $a_{33}$ ):

$$A = 2.7660 - 0.0093 a_{11} - 0.0099 a_{22} - 0.0105 a_{33} \quad (4.1)$$

que nos permite establecer modelos de corto alcance, consistentes con el resultado experimental del área bajo el primer pico.

Proponemos que la estructura más probable de esta aleación consiste, fundamentalmente, en un entramado de átomos de Ge tetraédricamente coordinados cuyos vértices están ocupados por átomos de As ó Se, sin descartar algunos posibles enlaces Ge-Ge. La unión entre grupos de tetraedros será, probablemente, por medio de cadenas de As y Se. En dicho modelo, el número medio de primeros vecinos para los átomos de As y Se será de 3 y 2 respectivamente.

Aunque de la sola interpretación de la RDF no podemos inferir que la estructura local tenga separación de fases, puesto que toda la discusión se hace en base al área bajo el primer pico, que no distingue una estructura amorfa continua de otra de fases separadas, la tendencia

del Se a formar cadenas hace que no podamos descartar dicha posibilidad en el presente trabajo estructural.

El análisis de nuestra RDF está de acuerdo con el realizado por Krebs y Welte /<sup>14</sup>/ para esta aleación, en la Tabla (4.9) se resumen ambos resultados:

Tabla 4.9

	$r_1$	$A_1$	$r'_1$	$A'_1$	$r_2$	$r_3$	Angulo
Krebs y Welte <sup>14</sup>	2.41	2.74	--	--	3.75	5.72	103°
este trabajo	2.41	2.76	2.90	0.15	3.79	5.82	104°

Quizás la observación que puede hacerse a este análisis, es la relacionada con la no descripción de un máximo en 2.90 Å que, apareciendo en su RDF, no es comentado. Sin embargo, resultados recientes en aleaciones ternarias con Ge /<sup>67</sup>/, proponen que la correlación que existe a esa distancia podría ser explicada por un entramado de enlaces Ge-Se-Ge ó Ge-As-Ge que posean ángulos de enlace entre 70° y 80°, dando una distancia entre átomos de Ge no enlazados compatible con dicha longitud de correlación en la RDF.

#### 4.2.2 MODELOS DE CORTO ALCANCE DE LA ALEACION $\text{Ge}_{30}\text{As}_{20}\text{Se}_{50}$

Una coordinación covalente, que verifique la regla 8-N, conduce a un valor del área bajo el primer pico que es inferior al resultado experimental, lo que nos induce a pensar en un aumento en la coordinación media de uno o varios elementos de la aleación.

Después de algunas consideraciones, y teniendo en cuenta los estudios estructurales realizados por Grigorivici /<sup>68</sup>/ en aleaciones ternarias de tipo tetraédrico, para las que propone la existencia de un 10-20% de átomos de As rodeado por cuatro primeros vecinos, llegamos a la siguiente expresión del área bajo el primer pico, en función del número de enlaces Ge-Se ( $a_{13}$ ):

$$A = 2.172 + 0.198 n - 4.5 \cdot 10^{-4} a_{13} \quad (4.2)$$

Esta expresión, aunque calculada bajo la hipótesis de suponer poco probable la formación del enlace Ge-Ge /<sup>69</sup>/ no implica que haya que descartar su existencia /<sup>7</sup>/, lo que sería compatible con un entramado de tetraedros similar al propuesto para la aleación anterior.

En efecto, para una unidad estructural de 100 átomos, admitiendo como hipótesis de partida el Ge con coordinación 4, y llamando X al número de enlaces Ge-Ge, tendremos 120-X posibles enlaces Ge-As y Ge-Se. Si se supone que la probabilidad de existencia de un enlace es proporcional a su energía de formación (Tabla 4.2) y al número de átomos existente en la unidad estructural considerada, ha de verificarse que:

$$\frac{X}{30 \times 65.4} = \frac{120 - X}{20 \times 100 + 50 \times 117}$$

de donde se obtiene  $X=24$ , o sea, existirán un número medio de 12 enlaces Ge-Ge ( $a_{11}$ ) por cada 100 átomos del material. El número de enlaces Ge-As ( $a_{12}$ ) y Ge-Se ( $a_{13}$ ), que consideramos proporcionales a sus energías de formación, verifican:

$$a_{13} = \frac{117}{100} a_{12}$$

teniendo en cuenta que  $2a_{11} + a_{12} + a_{13} = 4 \times 30 = 120$ , se obtiene:

$$a_{12} = 44$$

$$a_{13} = 52$$

Por otro lado, el número total de los enlaces Ge-As ( $a_{12}$ ), As-As ( $a_{22}$ ) y As-Se ( $a_{23}$ ) han de sumar  $20 \times n$

y el de los Ge-Se ( $a_{13}$ ), As-Se ( $a_{23}$ ) y Se-Se ( $a_{33}$ ) han de totalizar 50X2, por lo que se ha de cumplir que:

$$a_{22} = 10n - \frac{a_{23}}{2} - 22$$

$$a_{33} = 24 - \frac{a_{23}}{2}$$

donde hemos llamado  $n$  al número de coordinación medio del As y  $a_{23}$  el número de enlaces As-Se por cada cien átomos del material. Sustituídos estos valores en la expresión del área, obtenemos:

$$A = 2.1613 + 0.198n - 9.072 \cdot 10^{-6} a_{23}$$

Partiendo de esta expresión, pueden proponerse modelos de estructura local que, al igual que en el caso anterior, parece probable que consista en un entramado de unidades tetraédricas centradas en átomos de Ge, admitiendo la posibilidad, a diferencia de lo propuesto para la aleación anterior, de la existencia de cierto número de átomos de As con coordinación tetraédrica, cuyos vértices estarían ocupados por átomos de Ge, As ó Se.

Igualmente, de la interpretación de la RDF, no puede inferirse la existencia o no de alguna fase separada. Sin embargo, al ser la coordinación media de los átomos mayor que en la aleación  $\text{Ge}_{0.20} \text{As}_{0.40} \text{Se}_{0.40}$ , cabe pensar

en una mayor compacidad de la aleación  $\text{Ge}_{0.30}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.50}$  lo que dejaría una probabilidad menor a la formación de alguna fase separada.

#### 4.2.3 PRIMER PICO DE DIFRACCIÓN (FSDP).

Según quedó indicado en la descripción del espectro de intensidades medido (Fig. 4.2), aparece un fuerte pico de difracción en  $s=1.02 \text{ \AA}^{-1}$ , no descrito en el trabajo de Krebs y Welte /<sup>14</sup>/. Por su posición y anchura podemos asociarlo con distancias de correlación entre 10-20  $\text{\AA}$ .

Esta anomalía ha sido, desde su observación por investigadores rusos /<sup>71</sup>/ en el calcogenuro amorfo  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , ampliamente estudiada por distintos investigadores. Se ha observado en el  $\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$  /<sup>72 73</sup>/,  $\text{GeS}_2(\text{Se}_2)$  /<sup>74 75</sup>/ así como en el B, P, As y Sb /<sup>76</sup>/ elementales. No es sorprendente que este pico haya recibido tanta atención puesto que es claramente el más fuerte y universal signo del orden de medio alcance en materiales amorfos.

El estudio de este pico no es relevante en el análisis de corto alcance, por ello la concordancia de nuestros resultados de distribución radial en la aleación  $\text{Ge}_{0.20}\text{As}_{0.40}\text{Se}_{0.40}$



con los de Krebs y Welte /<sup>14</sup>/. No obstante, cabe pensar que su discusión sería interesante, si no decisiva, en un modelo estructural tridimensional de dicha aleación.

#### 4.2.4 DISTRIBUCION ATOMICA EN EL SISTEMA AMORFO Ge-As-Se

Este sistema calcogenuro, intensamente estudiado por sus propiedades ópticas y eléctricas, tiene una amplia región de formación vítrea en la zona rica en Se /<sup>15</sup>/. Como ya indicamos en el capítulo 1, existen estudios de su distribución atómica local a partir de datos de difracción de rayos-X, análogos a los realizados por nosotros en el presente trabajo.

Las aleaciones estudiadas con sus parámetros estructurales más interesantes, pueden resumirse en la Tabla (4.10):

Tipo	Ge	As	Se	$r_1$ (Å)	área exp.	área teórica	$r_2$ (Å)	ángulo	Ref.
A	20	30	50	2.40	2.20	2.70	3.90	108.7°	<sup>15</sup>
N	20	40	40	2.41	2.76	2.80	3.79	104.1°	+ <sup>14</sup>
N	30	--	70	2.39	2.66	2.60	3.90	109.4°	<sup>14</sup>
B	30	20	50	2.38	2.97	2.80	3.86	108.4°	†
N	35	40	25	2.44	3.08	3.10	3.94	107.8°	<sup>14</sup>
C	45	30	25	2.42	3.08	3.20	3.85	104.6°	<sup>14</sup>

Tabla 4.10

En donde el área teórica se ha calculado a partir de la expresión (2.15), suponiendo en la misma que los números atómicos de los tres elementos Ge, As y Se (32, 33 y 34 respectivamente) son iguales, esta aproximación nos lleva a obtener una expresión para el área bajo el primer pico de la forma:

$$A = \sum_i x_i n_i \quad (4.4)$$

donde  $x_i$  y  $n_i$  son la fracción atómica relativa y el número de coordinación medio del átomo  $i$  respectivamente. El cálculo se ha realizado suponiendo una primera esfera de coordinación para el Ge de 4 primeros vecinos, para el As de 3 y para el Se de 2, dado el fuerte carácter covalente que presentan estos elementos al formar compuestos.

Desde este punto de vista, denominamos aleaciones N aquellas en que los valores experimentales y teóricos no se desvían más allá del error estimado para estas medidas, es decir  $\pm 0.1$  át. La mayor desviación observada es en la aleación A, cuya diferencia con el valor teórico del área experimental es de 0.5 át /<sup>15</sup>/, para su explicación, propone la existencia de átomos de Ge bivalentes, lo que creemos poco probable ya que implicaría, para un ligero cambio en la

composición, un salto brusco en el comportamiento estructural. Quizá el tratamiento de datos es el responsable de dicha desviación, ya que en las RDFs correspondientes se aprecian oscilaciones considerables, que pensamos son espúreas.

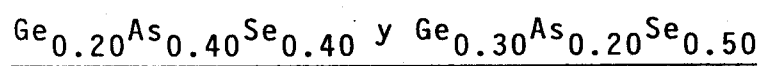
Las diferencias que se observan en las aleaciones B y C parecen explicables en base a la bibliografía citada en el apartado (4.2.2). Es decir, un aumento en la coordinación en el As para la aleación B y defectos de coordinación en la aleación C, dado que esta última se encuentra en la frontera de la región de formación vítrea en la que cabe esperar un mayor número de heterogeneidades estructurales. En este sentido conviene recordar que el  $\text{GeSe}_2$  cristaliza en estructura ortorrómbica basada en coordinación 3 para ambos elementos.

Los restantes parámetros incluidos en la Tabla (4.10), varían principalmente, en base a la constitución del material, esto es, el aumento del número de coordinación medio tiene correlación con el aumento del contenido de Ge en la aleación. La variación de la posición del primer pico podría estar relacionada con la disminución del contenido en As, ya que dicho elemento tiene una mayor longitud

de enlace.

El ángulo de enlace, de difícil interpretación estructural, nos da una idea de la aproximación tetraédrica ( $109.5^\circ$ ), hecho este a tener en cuenta en la construcción de modelos tridimensionales.

5. MODELOS DE ESTRUCTURA DE LAS ALEACIONES



## 5.1 MODELOS DE LA ALEACION $\text{Ge}_{20}\text{As}_{40}\text{Se}_{40}$

Siguiendo el método descrito en (2.4), se han creado distintos modelos a partir del análisis de distribución radial (RDF). El esquema del proceso seguido ha sido:

- Generación de posiciones y asignación de tipo de átomo
- Cálculo de la RDF del modelo y criterio comparativo.
- Afinado de las posiciones.
- Evaluación de los parámetros estructurales.

Las coordenadas de las posiciones del modelo inicial se generan de forma aleatoria, imponiendo, para admitir las o no, exclusivamente condiciones de tipo geométrico y de coordinación máxima.

El primer paso para la creación del modelo es definir el tamaño de la esfera, es decir, del espacio matemático tridimensional en donde se han de generar las posiciones atómicas. Una esfera de 20 Å de diámetro que atendiendo a la densidad media, comporta un número de átomos entre 100 y 200, puede ser representativa del material desde un punto de vista estructural/<sup>78 79 80</sup>%. Un mayor número de átomos implicaría tiempos de ordenador muy altos.

Este método de generación de un modelo CRN (continuous random network) para aleaciones con un fuerte carácter covalente en su enlace, presenta el inconveniente de la tendencia a una baja coordinación de sus átomos. Para evitar esto, según indicamos en (2.4), se procede a saturar de posiciones la esfera, para posteriormente tomar las posiciones que debe tener nuestro modelo. La saturación de la esfera se alcanzó creando 230 posiciones, las restricciones impuestas fueron las geométricas de distancia y ángulo de enlace y las de coordinación máxima, que para este tipo de aleaciones es de 4, ya que se trata de una red tridimensional.

En base a la densidad experimental ( $\rho_0 = 4.40$  gr/cm), y teniendo en cuenta la composición del material, el modelo lo conforman 146 átomos de los cuales 28 son de Ge, 59 de As y 59 de Se.

En principio, las posiciones de menor coordinación (0 ó 1) se rechazan y posteriormente se asigna tipo de átomo de forma aleatoria a cada posición, hasta completar el número total que debe contener la esfera. Esta elección se realiza a partir de una tabla de números aleatorios pertenecientes al intervalo (0,1), siguiendo la partición:

si $0 \leq n < 0.2$	se asigna átomo de Ge
si $0.2 \leq n \leq 0.6$	se asigna átomo de As
si $0.6 < n \leq 1$	se asigna átomo de Se

La observación de la evolución de los modelos, nos llevó a cambiar ciertas hipótesis, con la idea de imponer unas condiciones, iniciales y de contorno, de acuerdo con la información disponible sobre el comportamiento físico de estas aleaciones que representen desviaciones suficientemente grandes de la máxima aleatoriedad.

### 5.1.1 MODELO ALEATORIO

La distribución de coordinaciones de los átomos resultante de la elección descrita, aparece en la Tabla (5.1) para los 146 átomos elegidos.

Tabla 5.1

átomo	coordinación				
	0	1	2	3	4
Ge	0	7	12	7	2
As	1	18	23	14	3
Se	0	15	27	13	4
total	1	40	62	34	9

movimiento 000  $\epsilon^2 = 2.3814$

en donde puede apreciarse la distribución aleatoria de las coordinaciones.



Estudios termodinámicos realizados por Borisova /<sup>61</sup>/ para este sistema vítreo, indican que, a partir de la interacción de los distintos elementos en estado líquido, se forman unidades estructurales del tipo  $\text{GeSe}_{4/2}$  y  $\text{AsSe}_{3/2}$  con mayor probabilidad que otras más complejas. Esto nos llevó a considerar la probabilidad de formación del enlace Ge-As muy inferior a la de cualquier otro, y así dejamos refinar el modelo. Las restricciones inferidas del análisis de la RDF fueron las siguientes:

- Ningún átomo está coordinado a distancias menores de  $2.10 \text{ \AA}$  y mayores de  $2.75 \text{ \AA}$ .

- Los ángulos de enlace posibles a partir de los límites del primero y segundo pico, pueden estar comprendidos en el rango de  $60^\circ$  hasta  $180^\circ$ .

- Las coordinaciones máximas impuestas fueron de 4 para el Ge, 3 para el As y 2 para el Se.

- El factor isotrópico de temperatura se consideró constante para todas las esferas de coordinación ( $\sigma^2 = 0.01 \text{ \AA}^2$ )

- Se prohibió la formación del enlace Ge-As.

Bajo estas condiciones, el proceso de afinado pudo darse por finalizado en el movimiento 649 con una desviación cuadrática de 0.1065. La distribución atómica de coordinaciones se dan en la Tabla (5.2).

Tabla 5.2

Tipo de átomo	coordinación				
	0	1	2	3	4
Ge	0	6	10	10	2
As	1	21	20	15	1
Se	0	23	35	1	0
total	1	50	65	26	3

movimiento 649

$\epsilon^2 = 0.1065$

En ella se aprecia la tendencia de este modelo, al igual que otros generados en similares condiciones, a la baja coordinación de los átomos, es decir, a formar cadenas atómicas.

El ajuste entre la RDF experimental y del modelo se muestra en la Fig. 5.1, en la que existe un cierto desacuerdo para distancias próximas a la periferia del modelo y en la primera esfera de coordinación consecuencia de la baja coordinación, cuya distribución mostrada en la Tabla (5.2) se desvía de las razonables que deben cumplirse y que tomamos como hipótesis de partida; sobre todo en lo referente a la coordinación del Ge, desviándose de la red tetraédrica.

Este resultado induce a pensar en un cambio de las Hipótesis del afinado, centrándonos principalmente

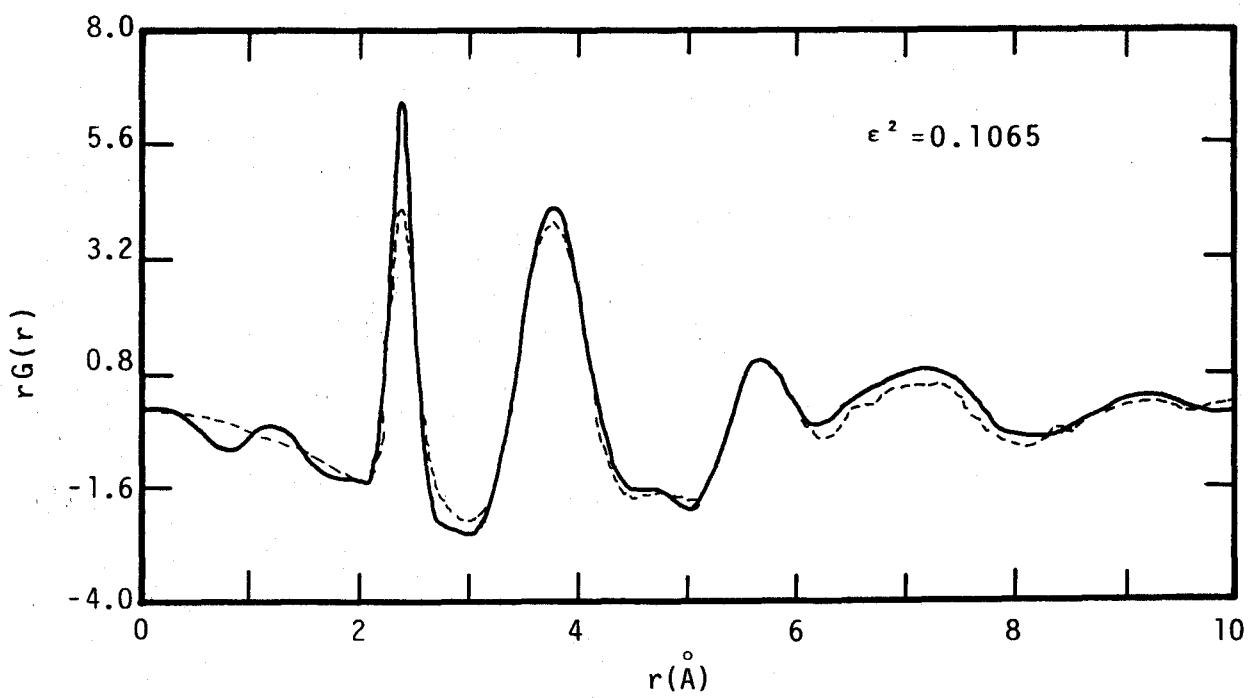


Fig. 5.1 - Funciones  $rG(r)$  experimental (línea continua) y del modelo (línea de trazos) del modelo aleatorio.

en la coordinación del Ge y en la baja probabilidad de formación del enlace Ge-As. Con estas consideraciones realizamos un nuevo modelo que describimos a continuación.

### 5.1.2. MODELO SEMI-ALEATORIO

Teniendo en cuenta el resultado anterior, creamos un modelo inicial con una mayor coordinación en los átomos de Ge. Para ello, se rechazaron previamente las posiciones de menor coordinación y la elección del tipo de átomo se realizó de forma que, a las de máxima coordinación (4), se les asignó un átomo de Ge, y al resto de las posiciones se les hacía corresponder un As o un Se, mediante una tabla de números aleatorios según la partición:

Si  $0 \leq n \leq 0.5$  se asigna átomo de As

Si  $0.5 < n \leq 1$  se asigna átomo de Se

El proceso se continuó hasta completar las 146 posiciones atómicas que posee el modelo.

La nueva configuración da una distribución de coordinaciones que se resume en la Tabla 5.3, en la que puede apreciarse un aumento en la coordinación de los Ge, lo que parece más razonable que la situación anterior.

Tabla 5.3

Tipos de átomos	Coordinaciones				
	0	1	2	3	4
Ge	0	0	0	0	28
As	1	15	32	11	0
Se	0	10	33	16	0
Total	1	25	65	27	28

movimiento 000       $\epsilon^2 = 2.9957$

En aleaciones del sistema vítreo Ge-Se-Te /<sup>67</sup>/, el estudio de la distribución radial y posterior creación de modelos tridimensionales, nos llevó a considerar baja la probabilidad de formación del enlace Ge-Ge por lo que se consideró como hipótesis de partida para el afinado de este modelo.

Este modelo se dejó evolucionar con las mismas hipótesis que el anterior, excepto en lo que se refiere a probabilidad de formación de enlaces, es decir, permitiendo la existencia de Ge-As y reduciendo la probabilidad de formación del Ge-Ge. Esto último se realizó de la forma que a continuación se explica.

En la generación del modelo inicial, no se impuso ninguna restricción para la existencia de dicho enlace. Posteriormente, el proceso de afinado se efectuó en dos

fases; en la primera se restringió la formación de enlaces Ge-Ge hasta un determinado movimiento considerado la mitad del proceso de afinado, para en una segunda fase, permitir su formación. De esta forma se pudo ver la evolución de dicho enlace, observándose que cuando el proceso de afinado estaba avanzado el cambio en su número con respecto al inicial no era significativo.

En el movimiento 747 la desviación cuadrática era 0.0607 y, dada su lenta convergencia, dimos por finalizado el afinado. La distribución de coordinaciones se muestra en la Tabla (5.4).

La Fig. 5.2 representa el ajuste de la RDF experimental y la del modelo, que si bien muestra un mejor acuerdo en la primera esfera de coordinación, con respecto al modelo anterior (Fig. 5.1), sigue teniendo oscilaciones en distancias próximas al contorno del modelo, debidas principalmente al número de átomos que conforman el modelo. La Tabla (5.4) muestra, como la anterior Tabla (5.2), la tendencia a bajas coordinaciones, sobre todo en los átomos de Ge, apartándose de la red tetraédrica que cabe esperar en este tipo de aleaciones. Este hecho nos hizo considerar la posibilidad

Tabla 5.4

Tipo de átomo	coordinación				
	0	1	2	3	4
Ge	0	0	1	12	15
As	0	23	30	5	1
Se	1	11	27	20	0
total	1	34	58	37	16

movimiento 747

$\epsilon^2 = 0.0607$

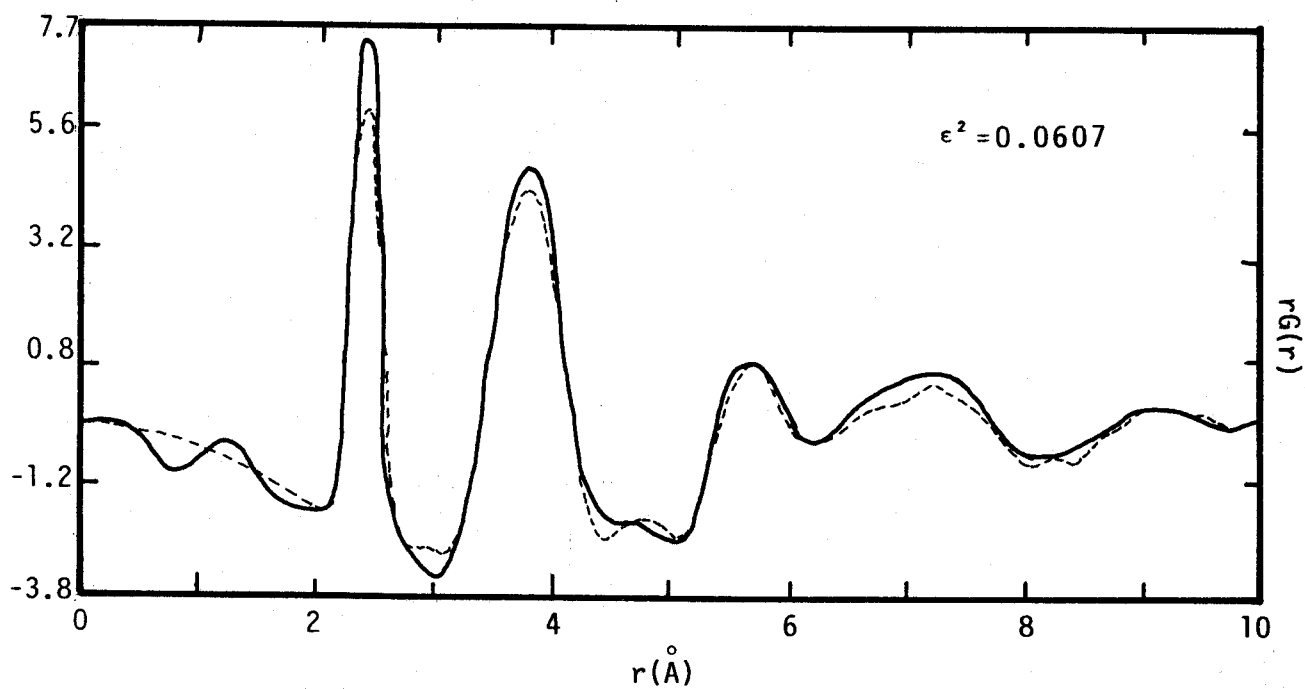


Fig 5.2 - Funciones  $rG(r)$  experimental (línea continua) y del modelo (línea de trazos) del modelo semi-aleatorio.

de protección de enlaces Ge-X.

### 5.1.3. MODELO SEMI-ALEATORIO CON ENLACES Ge-X PROTEGIDOS

El modelo inicial fue creado de forma similar al anterior. La distribución de coordinaciones se muestra en la Tabla (5.5).

Tabla 5.5

Tipos de átomo	Coordinaciones				
	0	1	2	3	4
Ge	0	0	0	1	27
As	2	7	32	18	0
Se	1	15	28	15	0
Total	3	22	60	34	27

movimiento 000

$\epsilon^2 = 2.1014$

El afinado de este modelo se realizó bajo las mismas hipótesis anteriores, es decir, idénticas consideraciones geométricas y de coordinación máxima, y ninguna restricción en la formación de enlaces. Los enlaces Ge-X fueron protegidos durante todo el proceso de afinado. Este modelo, en el movimiento 1025, alcanzó una desviación cuadrática de 0.0491, resultado éste que nos llevó a consi-



derarlo como más probable, ya que se ajusta mejor con la RDF experimental y sus resultados son compatibles con la interpretación física del mismo. De este modelo hemos analizado sus parámetros estructurales más importantes.

La distribución de coordinaciones del modelo final se puede resumir en la Tabla (5.6).

Tabla 5.6

Tipos de átomos	Coordinaciones				
	0	1	2	3	4
Ge	0	0	0	1	27
As	4	11	29	15	0
Se	0	21	30	8	0
Total	4	32	59	24	27

movimiento 1025       $\epsilon^2 = 0.0491$

presentando los átomos de Ge la previsible coordinación tetraédrica.

La evolución del modelo en distintas etapas del refinamiento puede verse en la Fig. 5.3 (a,b,c), donde la línea continua es la RDF experimental y la de puntos la RDF del modelo. El modelo inicial corresponde, como cabe esperar, a una distribución casi aleatoria. De hecho sirve de criterio visual sobre la aleatoriedad del modelo.

La Fig. 5.3 b) corresponde al movimiento válido 215 para lo que se necesitaron 1530 números aleatorios, alcanzando una desviación cuadrática de 0.529. En este momento del refinamiento ya están definidos los picos de la primera y segunda esfera de coordinación, que son los que dan cuenta del orden de muy corto alcance. Cuando ya se habían realizado 580 movimientos válidos, tras haber usado 5985 números aleatorios, la desviación cuadrática era de 0.1917. En la Fig. 5.3. c) puede observarse que el modelo se ajusta geoméricamente de forma satisfactoria. Las oscilaciones para altos valores de  $r$ , se deben principalmente al pequeño número de átomos que conforman el modelo, por un lado, y a suponer constante el factor de agitación térmica en todas las esferas de coordinación, por otro, lo que no permite una representación adecuada de dicha agitación.

La Fig. 5.4 representa una perspectiva global del modelo final, proyectada sobre el plano XY, donde se aprecia la distribución homogénea de átomos en la esfera. Con centro en los átomos de Ge podemos construir los tetraedros, distorsionados muchos de ellos, que formando cúmulos moleculares interconectados configuran el modelo. Una perspectiva espacial de forma esquemática se muestra en la Fig. 5.5, donde se indican los distintos grupos de tetraedros enlazados por cadenas de As y Se (C, D, E y F). Destacamos

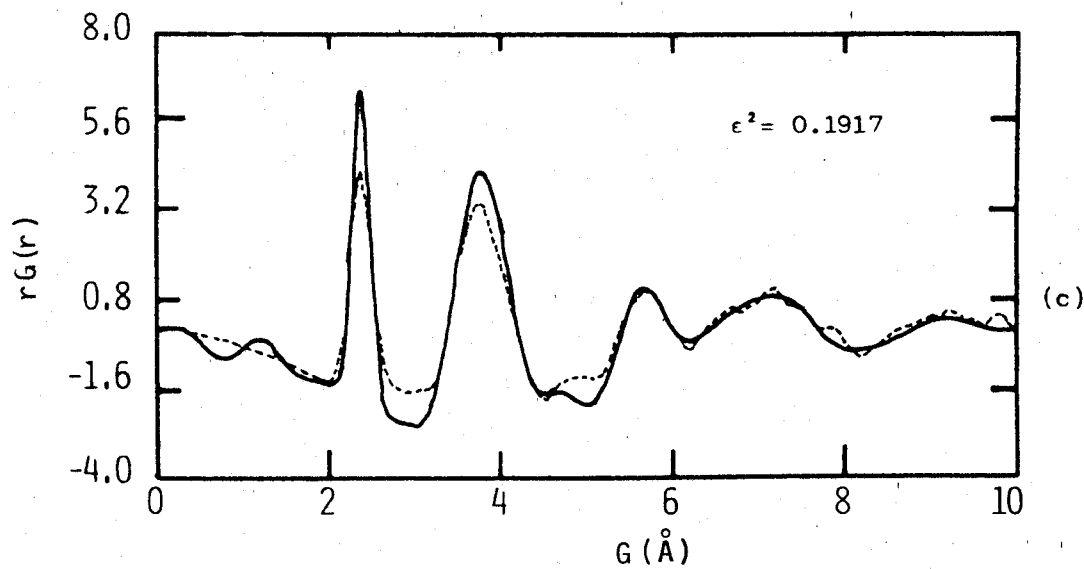
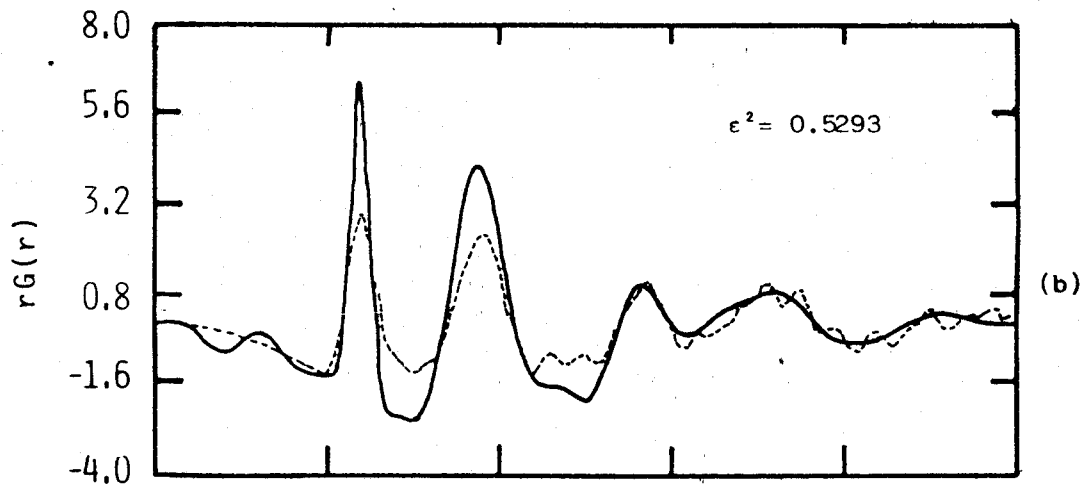
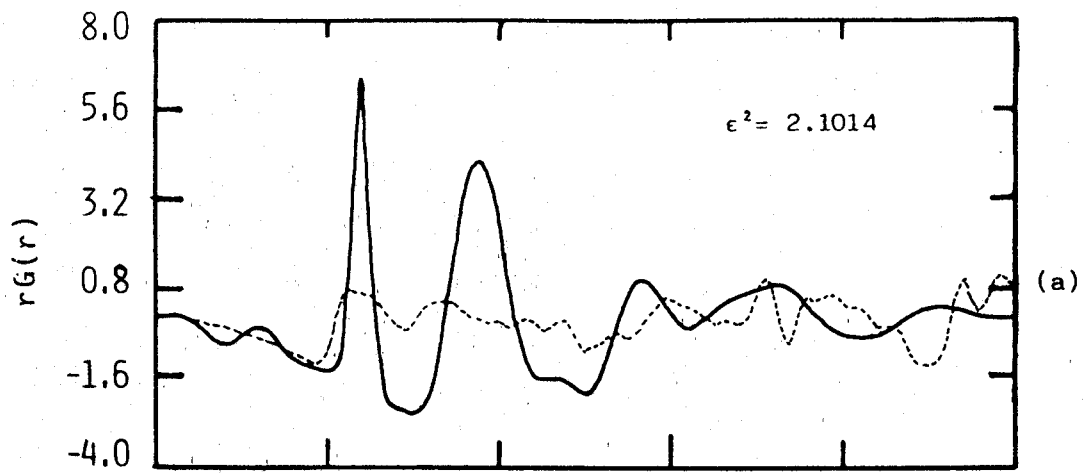


Fig. 5.3 a,b y c.- Ajuste de  $rG(r)$  experimental (línea continua) y  $rG(r)$  modelo (línea de trazos) en algunas etapas del afinado.

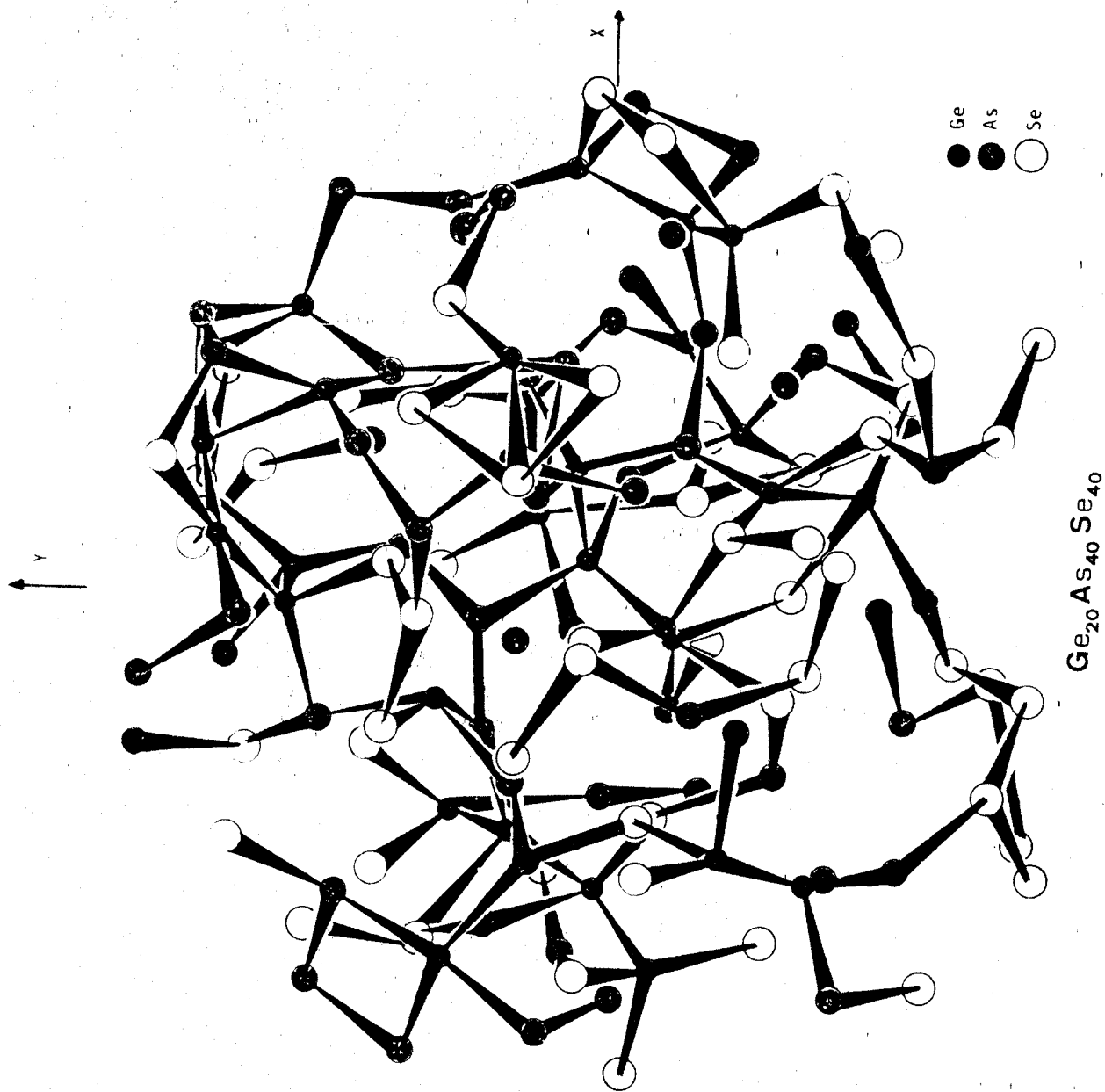


Fig. 5.4.- Esquema global del modelo

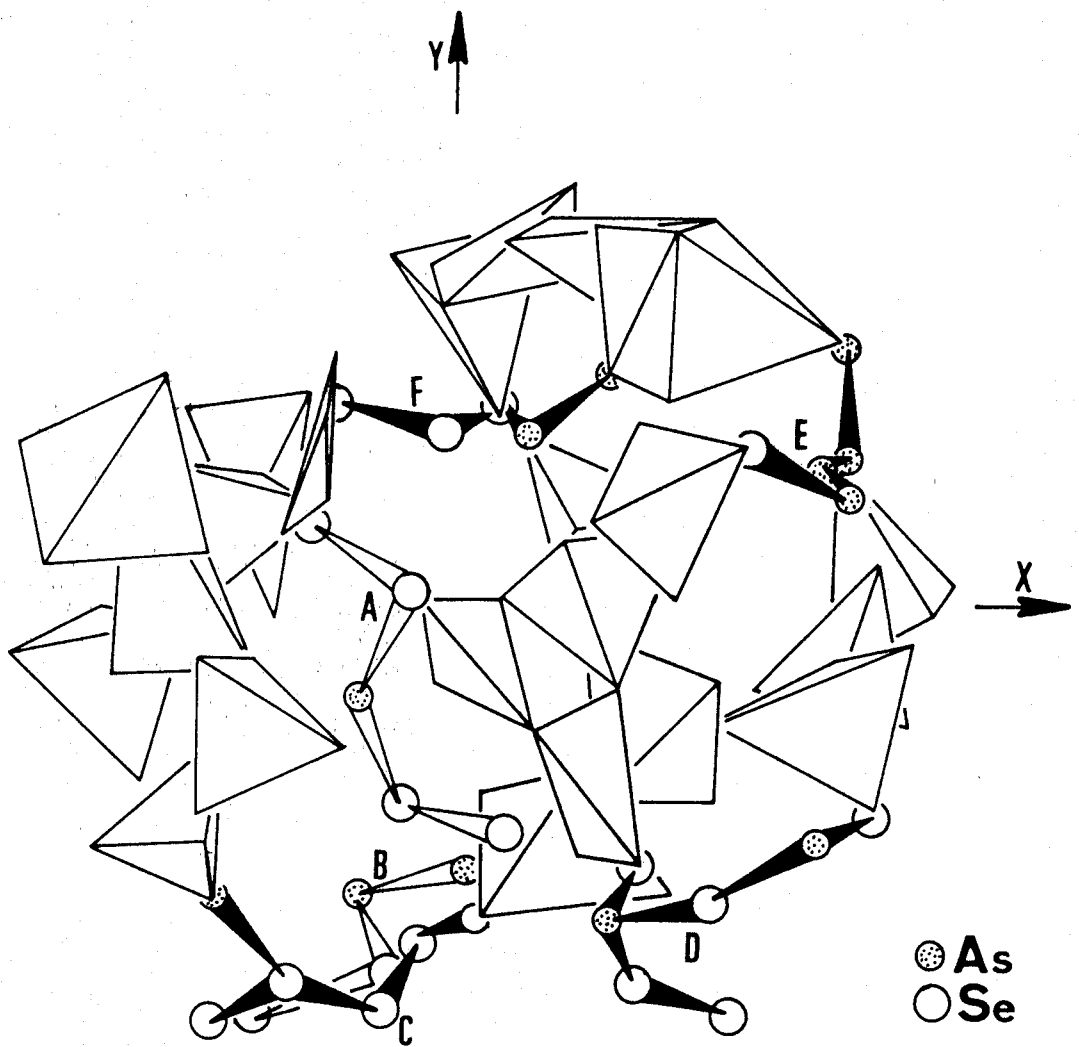


Fig. 5.5.- Representación espacial del entramado tetraédrico y cadenas. A y B son unidades estructurales independientes.

la aparición espontánea de las cadenas A y B como unidades estructurales independientes.

La existencia de estas cadenas, A y B, previsible a partir de estudios de otros sistemas calcogenuros /<sup>41</sup>/, así como el orden local propuesto del análisis de la RDF experimental, nos llevó a la consideración de que tales cadenas, formadas por átomos de As entremezclados con una mayoría de átomos de Se, podrían estar compuestas únicamente de Se, debido a la similitud de sus números atómicos. Bajo esta hipótesis realizamos un intercambio de tipo de átomo entre aquellos de As pertenecientes a las cadenas con determinados de Se del entramado tetraédrico.

Es interesante indicar en este punto que, cuando un proceso de afinado está llegando a sus últimas etapas, suele ocurrir que un pequeño cambio en el modelo produce un aumento de la desviación cuadrática. Sin embargo, el cambio indicado anteriormente produjo una mejora de la misma. Ello, sin ser un factor determinante, parece indicar la validez de nuestra proposición. De hecho, se prosiguió el afinado y, al cabo de 30 movimientos válidos más, la desviación cuadrática era de 0.0438. Este resultado parece indicar la existencia en la aleación de una fase separada

formada por cadenas de Se.

#### 5.1.4 FACTORES ISOTROPICOS DE TEMPERATURA

En la relajación del modelo se consideró, como ya indicamos, un factor de agitación térmico isotrópico, que tomamos constante para todas las esferas de coordinación, e igual a  $0.01 \text{ \AA}^2$  respecto de la posición de equilibrio. Este movimiento es función de los grados de libertad de los átomos que le rodean. Esto se traduce en que la semianchura de las gaussianas correspondientes a las distintas esferas de coordinación son función de la distancia a través del grado de acoplamiento entre los átomos.

En el apartado (2.4.4) definíamos el factor  $\sigma_{\infty}^2 = 2\langle u^2 \rangle$ , donde  $\langle u^2 \rangle$  es el desplazamiento cuadrático medio de un átomo en una dirección dada, como la semianchura de la gaussiana de los átomos independientes, es decir suficientemente alejados. En átomos cercanos, con un grado de acoplamiento mayor, el factor  $\sigma^2$  va a venir disminuido frente a  $\sigma_{\infty}^2$ .

A la vista de la RDF (Fig. 5.3 c), definimos cinco esferas de coordinación, cuyos límites son los de la Tabla (5.7).

Tabla 5.7

esfera	$r_{\text{mín}} (\text{Å})$	$r_{\text{máx}} (\text{Å})$
1	0.00	3.00
2	3.00	5.00
3	5.00	6.20
4	6.20	8.10
5	8.10	10.00

Mediante un ajuste por mínimos cuadrados se calculan los correspondientes  $\sigma^2$ . Los valores que se obtuvieron, después de un proceso iterativo de modo que el error fuese inferior a  $0.001 \text{ Å}$ , se muestran en la Tabla (5.8)

esfera $i=$	$\sigma_i^2 (\text{Å}^2)$
1	0.0068
2	0.0078
3	0.0124
4	0.0146
5	0.0125

Tabla 5.8

El ajuste final de la RDF con estos valores de  $\sigma_i^2$ , alcanzó un valor de la desviación cuadrática de 0.0247. La Fig. 5.6 representa el ajuste de ambas funciones, la RDF reducida experimental (línea continua) y la RDF reducida del modelo (línea de trazos).

A partir de la teoría de Debye-Waller, podemos



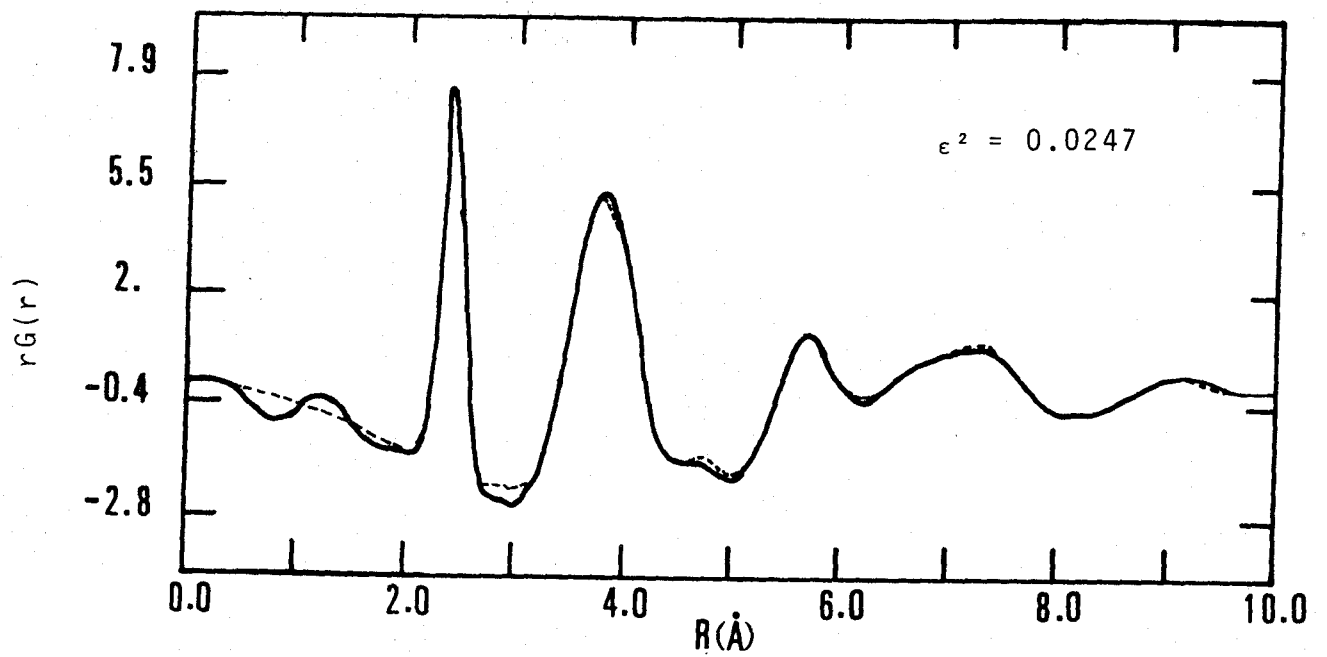


Fig. 5.6.- Funciones  $rG(r)$  experimental (línea continua) y  $rG(r)$  modelo (línea de trazos) del modelo final.

comparar los valores de  $\sigma^2$  obtenidos con los que se obtienen en función de la temperatura de Debye :

$$\sigma_{\infty}^2 = \frac{h^2}{\pi^2 \theta_0^2} \left[ \frac{3T}{2Mk} \right]$$

donde  $h$  = constante de Planck ,

$k$  = constante de Boltzmann ,

$M$  = masa del átomo ,

$T$  = temperatura media .

Aplicando esta expresión a nuestra aleación, y tomando los valores de  $\theta_0$  tabulados /<sup>B2</sup>/, se obtienen los siguientes valores para cada átomo:

$$\sigma_{\infty}^2(\text{Ge}) = 0.0130 \quad \sigma_{\infty}^2(\text{As}) = 0.0140 \quad \sigma_{\infty}^2(\text{Se}) = 0.0591$$

Calculando la  $\sigma_{\infty}^2$  para el compuesto, a partir de una media ponderada de los valores anteriores, se obtiene un valor de  $\sigma_{\infty}^2 = 0.0318$  que, comparada con la agitación de la última esfera de coordinación, indica que el acoplamiento de los átomos en el modelo es importante.

## 5.2 ANALISIS DEL MODELO MAS PROBABLE DE LA ALEACION $\text{Ge}_{20}\text{As}_{40}\text{Se}_{40}$

Según indicamos en el apartado (5.1.3), el modelo semi-aleatorio con enlaces Ge-X protegidos, es el que mejor ajusta su RDF reducida con la obtenida experimentalmente.

El análisis de los parámetros estructurales más importantes se centra en tres puntos fundamentales, la coordinación y enlaces de los átomos, la longitud media de dichos enlaces y los ángulos medios de enlace.

### 5.2.1 COORDINACION DE LOS ATOMOS DEL MODELO

La discusión de la RDF experimental (4.2.1) se realizó partiendo de la configuración electrónica de la última capa de los átomos Ge, As y Se compatible con un modelo de coordinaciones 4, 3 y 2 respectivamente. El modelo que analizamos a continuación verifica estas condiciones.

Las hipótesis establecidas respecto de las cadenas, apuntadas anteriormente, dieron una distribución de coordinaciones que resumimos en la Tabla (5.9) .(Entre paréntesis se dan los resultados antes de realizar el cambio de tipo de átomo en las cadenas).

Tabla 5.9

Tipo de átomo	coordinaciones				
	0	1	2	3	4
Ge	0(0)	0(0)	2(0)	6(1)	20(27)
As	3(3)	12(11)	23(29)	21(15)	0(0)
Se	1(1)	22(20)	36(30)	0(8)	0(0)

A la vista de esta Tabla, puede observarse que el modelo manipulado posee un menor número de enlaces insatisfechos, ajustándose mejor a la regla 8-N, por lo que se considera más probable desde un punto de vista físico-químico.

En los átomos de Ge aparecen un mayor número de defectos, sin embargo, si tenemos en cuenta que los átomos a una distancia menor de 2.5 Å de la periferia de la esfera, podrían enlazarse con hipotéticos átomos exteriores, sólo 3 átomos de Ge (10%) poseen defectos de coordinación no explicables por el tamaño finito del modelo, pero, por otra parte, la existencia de átomos con defectos de enlace (dangling bonds) es una consecuencia inherente del método de fabricación de estos vidrios calcogenuros.

En lo que se refiere a los átomos de As, existen 23 de coordinación 2, de los cuales 9 (15%) son explicables por su situación en la periferia de la esfera. De los 15 átomos restantes, con coordinación 0 ó 1, existen 5 (8%)



con defecto de coordinación no atribuible a las condiciones de contorno. El número de átomos de As con defectos de enlace parece ser superior a los de los otros elementos, en todos los modelos realizados, lo que está de acuerdo con lo aparecido en la bibliografía /<sup>31 68 83</sup>/, en donde se trata de explicar, en base a los enlaces insatisfechos, algunas propiedades macroscópicas de los materiales amorfos.

Los átomos de Se poseen un menor número de enlaces insatisfechos ya que, de los 23 átomos con defecto de coordinación, hay 6 (10%) alejados de la superficie de la esfera.

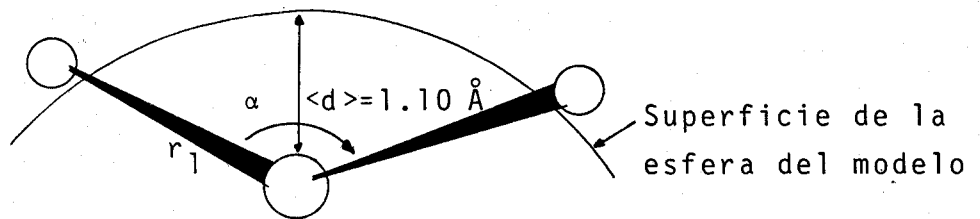
Los resultados obtenidos respecto a la coordinación, se han resumido en la Tabla (5.10)

tipo de átomo	núm. y % de átomos		
	coord. prevista	periferia	defecto
Ge	20 (72%)	5 (18%)	3 (10%)
As	21 (36%)	24 (41%)	14 (23%)
Se	36 (61%)	17 (29%)	6 (10%)

Tabla 5.10

Parece interesante efectuar una evaluación del número de enlaces insatisfechos por átomo, siguiendo el criterio de considerar los átomos con un defecto de enlace

que se encuentran a una distancia menor que la de un primer vecino de la superficie, como si tuviera el enlace satisfecho. Para los átomos con dos o más enlaces insatisfechos, consideramos que todos pueden completarse, si están a menos de  $1.10 \text{ \AA}$  de la periferia. Para ello se ha tenido en cuenta la distancia y ángulo medio de enlace, deducido del análisis de la RDF de la aleación, según el esquema adjunto.



Los resultados quedan expresados en la Tabla (5.11).

Tabla 5.11

tipo de átomo	enlaces insatisfechos
Ge	2.45%
As	8.60%
Se	2.45%

Donde se aprecia como ya indicamos, un mayor número de defectos para los átomos de As, que podría estar relacionado con su situación en el entramado atómico.

### 5.2.2 ENLACES

La distribución del número total de los distintos enlaces, está resumida en la Tabla (5.12).

enlace	nº modelo	nº 100 átomos
Ge-Ge	16	11 (14)
Ge-As	45	31 (34)
Ge-Se	34	23 (17)
As-As	18	12 (28)
As-Se	33	23 (30)
Se-Se	19	13 (17)

Tabla 5.12

Entre paréntesis se indican los valores esperados en el modelo de corto alcance propuesto a partir del análisis de la RDF. Existe cierta discrepancia con el valor previsto en el número de enlaces As-As, lo que parece lógico ya que es el átomo que mayor número de defectos de coordinación presenta.

Este resultado del número de enlaces que aparecen en el modelo, está de acuerdo con la bibliografía /7/, que propone en este tipo de aleaciones que el número de enlaces Se-Se es mayor que el de As-As y este a su vez mayor que

el de Ge-Ge, también postula que existe mayor probabilidad de formación del enlace Ge-As que el de Ge-Se.

Otro parámetro estructural de gran interés es la longitud media de enlace (l.m.e.). Con idea de tener una visión global de las distintas longitudes, en la Fig. 5.7 se representan los histogramas de distancias correspondientes a cada enlace en el modelo. Los valores medios de la longitud de dichos enlaces y su desviación, vienen resumidos en la Tabla (5.13).

Tabla 5.13

enlace	d(Å)	suma de radios coval.	distancias estándar	Ref.
Ge-Ge	2.51±0.19	2.44	2.54 a-Ge 2.45 c-Ge	68 84
Ge-As	2.44±0.14	2.42	2.45 GeAs <sub>2</sub> cristalino	85
Ge-Se	2.48±0.15	2.38	2.37 GeSe <sub>2</sub> hexagonal 2.59 GeSe <sub>2</sub> ortorrómbico	86 87
As-As	2.41±0.07	2.40	2.49 a-As 2.51 As romboédrico	88 89
As-Se	2.41±0.06	2.36	2.41 media As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> cristalino	90
Se-Se	2.40±0.06	2.32	2.40 a-Se	91

Con el fin de realizar un análisis comparativo, en dicha Tabla aparecen la suma de radios covalentes y algunas distancias estándar en compuestos de estos elementos. En principio hemos de indicar que las desviaciones cuadráti-



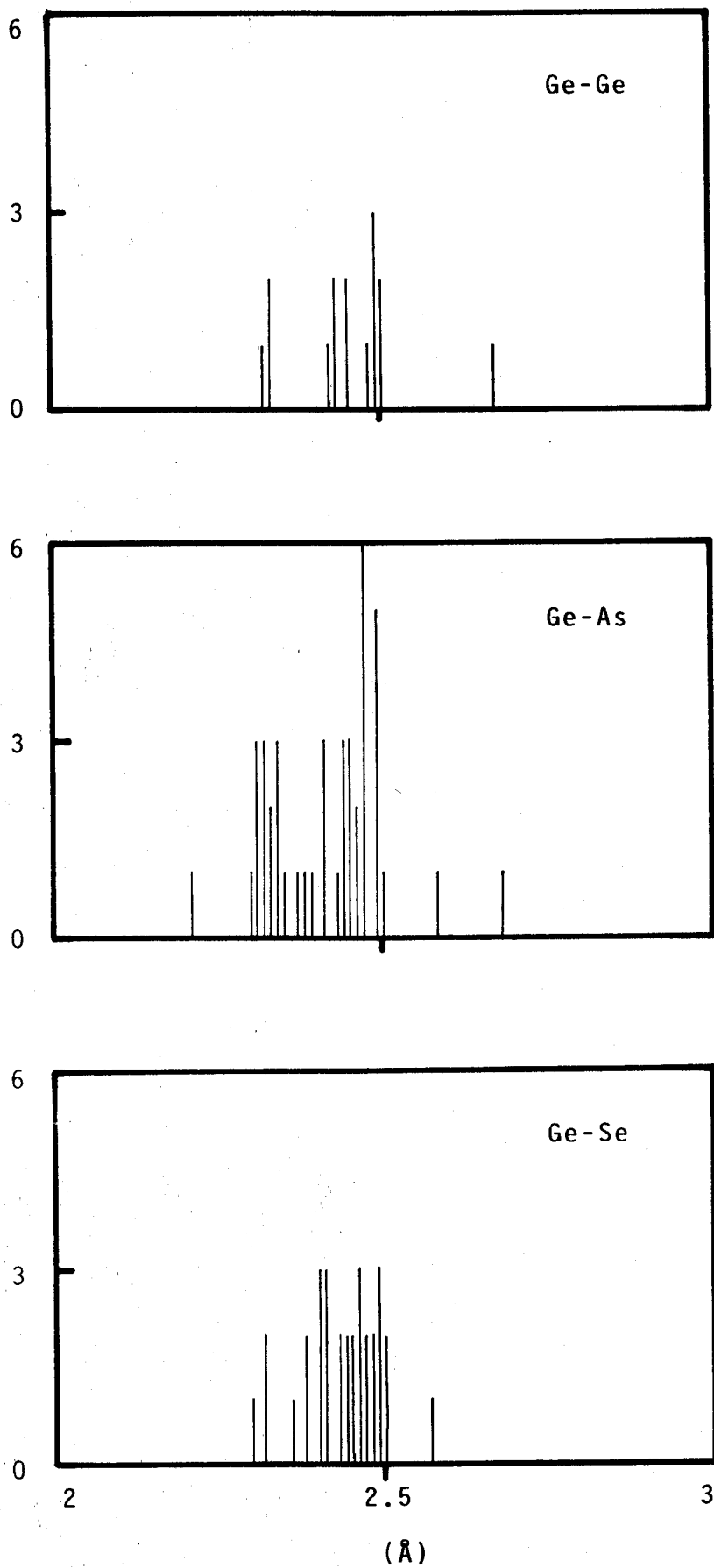


Fig. 5.7.- Histograma de distancias medias de enlace en el modelo  $(\text{Ge}_{20}\text{As}_{40}\text{Se}_{40})$

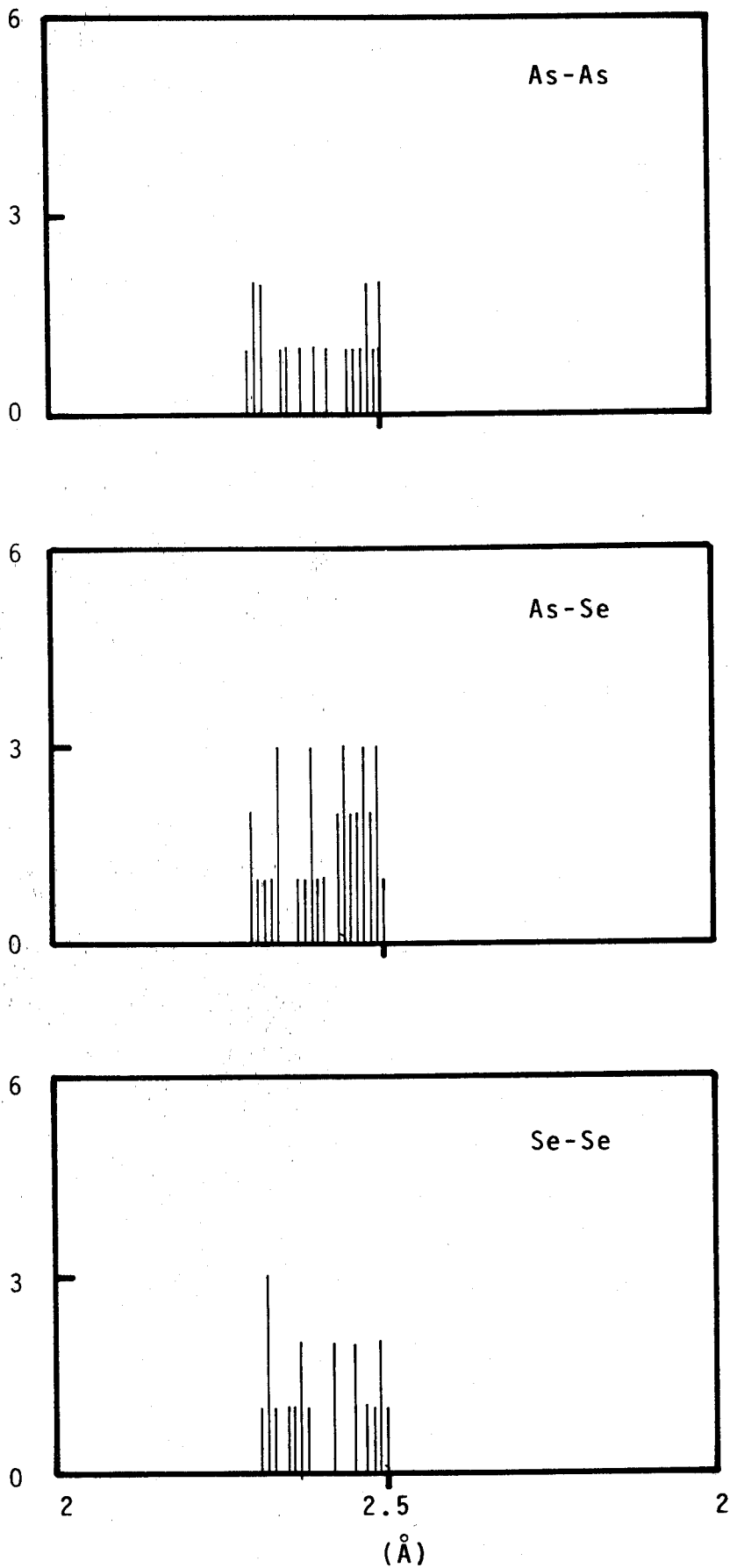


Fig. 5.7.- Histograma de distancias medias de enlace en el modelo  $(\text{Ge}_{20}\text{As}_{40}\text{Se}_{40})$ .

cas son menores del 8% del valor de la l.m.e., lo que está de acuerdo con la distorsión que puede esperarse en las aleaciones amorfas. Por otra parte, las variaciones de las l.m.e. con respecto a la suma de los radios covalentes de los elementos que forman el enlace, nunca supera el 4%.

En orden a contrastar nuestros resultados, los hemos comparado con algunas distancias estándar que aparecen en compuestos formados por estos elementos:

#### Ge-Ge

Para este enlace se obtiene una l.m.e. de 2.51 Å, que es muy próxima tanto a los 2.54 Å obtenidos para el Ge amorfo como de los 2.52 Å en aleaciones de Ge-Sb-Se /<sup>60</sup>/.

#### Ge-As

Aunque en el GeAs<sub>2</sub> cristalino hay seis distancias diferentes de primeros vecinos Ge-As, su valor medio resulta ser 2.45 Å, y es similar a los 2.44 Å de la l.m.e. del enlace Ge-As en el modelo propuesto.

#### Ge-Se

En la fase hexagonal del GeSe<sub>2</sub> la longitud de este enlace es 2.37 Å mientras que en la ortorrómbica es de 2.59 Å. Aunque la desviación de la l.m.e. para este enlace

en el modelo es alrededor del 4%, es de destacar que nuestro resultado coincide exactamente con el valor medio de ambas distancias.

#### As-As

El valor de la l.m.e. es un 4% más baja que la distancia en el As amorfo ( $2.49 \text{ \AA}$ ), así como de la del romboédrico, y aproximadamente el doble de su radio covalente.

#### As-Se

En lo que se refiere al enlace As-Se, encontramos una l.m.e. de  $2.41 \text{ \AA}$ , que coincide con el valor medio de las seis posibles distancias interatómicas de primeros vecinos en el  $\text{As}_2\text{Se}_3$  cristalino.

#### Se-Se

El valor de  $2.40 \text{ \AA}$  obtenido como l.m.e. para el enlace Se-Se está de acuerdo con el propuesto en el Se amorfo.

En la Fig. 5.5, donde se representan los distintos grupos de tetraedros unidos mediante cadenas atómicas, se calculó la distancia media de los átomos que van unidos a los vértices de cada tetraedro, obteniéndose valores medios inferiores al resto del modelo y que resumimos en la Tabla (5.14).

Tabla 5.14

enlace	$\langle d \rangle$ Å
As-As	2.34±0.06
As-Se	2.37±0.06
Se-Se	2.40±0.07

Dado que uno de los factores que influyen en la energía necesaria para romper un enlace es su longitud, los resultados anteriores parecen indicar una mayor cohesión de dichos átomos a los de los vértices, y por tanto, una mayor estabilidad para las cadenas que, finalmente, serían quizá, una manifestación de la existencia de un cierto orden de medio alcance.

### 5.2.3 ANGULOS MEDIOS DE ENLACE

Como ya indicamos en la discusión de la RDF experimental, lo primero que cabe esperar en un sólido amorfo, obtenido por enfriamiento brusco de su estado líquido, es una fuerte distorsión de sus ángulos de enlace.

Los ángulos medios de enlace con su desviación, pueden resumirse en la Tabla (5.15).

Tabla 5.15

tipo de ángulo	ángulo de enlace
X - Ge - X	$108^\circ \pm 23^\circ$
X - As - X	$109^\circ \pm 20^\circ$
X - Se - X	$109^\circ \pm 23^\circ$

El ángulo medio de enlace para los átomos de Ge, resulta ser cercano al ángulo de enlace tetraédrico ( $109.5^\circ$ ).

Los ángulos centrados en átomos de As, presentan un valor más alejado del que se obtiene en el  $\text{GeAs}_2$  cristalino<sup>85</sup>( $86.7^\circ$ ), o en el  $\text{As}_2\text{Se}_3$  cristalino<sup>90</sup>( $98^\circ$ ), esta distorsión podría estar relacionada con su ubicación en el entramado de tetraedros.

Respecto del ángulo medio centrado en átomos de Se nos remitimos a la Fig. 5.5. En ella se aprecian que las cadenas representadas (A, B, C, D, E y F) son de átomos de Se. Las cadenas independientes (A y B) presentan un ángulo medio de  $105.7^\circ \pm 22^\circ$ , mientras que el resto de ellas, que unen distintos grupos de tetraedros, tienen un ángulo medio de  $107.6^\circ \pm 22^\circ$ . Este resultado, ligeramente inferior al del ángulo medio en todo el modelo, se acerca al valor del ángulo en las cadenas del Se trigonal ( $105^\circ$ ).

### 5.3 MODELOS DE LA ALEACION $\text{Ge}_{30}\text{As}_{20}\text{Se}_{50}$

El método seguido para la generación del modelo inicial ha sido análogo al realizado para la aleación anterior y descrito en el apartado (5.1.3).

#### MODELO A

Conocida la densidad experimental del material ( $\rho_0 = 4.47 \text{ gr/cm}^3$ ) y teniendo en cuenta su composición, el modelo lo han de conformar 147 átomos. La asignación de tipo de átomo a las posiciones creadas se realizó tomando 44 posiciones de máxima coordinación (4) para los átomos de Ge. Al resto se les hizo corresponder de forma aleatoria, 29 para átomos de As y 74 para los de Se.

La distribución de coordinaciones de los 147 átomos resultantes de la elección, podemos resumirla en la Tabla (5.16).

Tabla 5.16

tipo de átomo	coordinaciones				
	0	1	2	3	4
Ge	0	0	0	0	44
As	0	6	14	7	2
Se	2	17	36	16	3
total	2	23	50	23	49

movimiento 000

$\epsilon^2 = 2.3103$

Las hipótesis realizadas para el afinado de este modelo, podemos resumirlas en dos puntos:

- De tipo geométrico y coordinación máxima, análogas a las realizadas en los modelos de la anterior aleación.

- Restricciones de enlace. Igualmente fueron protegidos los enlaces Ge-X durante todo el proceso de afinado.

En estas condiciones, en el movimiento 669, la desviación cuadrática de ambas funciones alcanzó un valor de 0.0546 y la distribución de coordinaciones resultante podemos resumirla en la Tabla (5.17).

Tabla 5.17

tipo de átomo	coordinaciones				
	0	1	2	3	4
Ge	0	0	0	1	43
As	0	9	14	5	1
Se	4	21	36	11	2
total	4	30	50	17	46

movimiento 669

$\epsilon^2 = 0.0546$

que muestra la tendencia a la baja coordinación, característica del método empleado en el refinamiento, a pesar de haber mantenido la coordinación tetraédrica en el Ge.



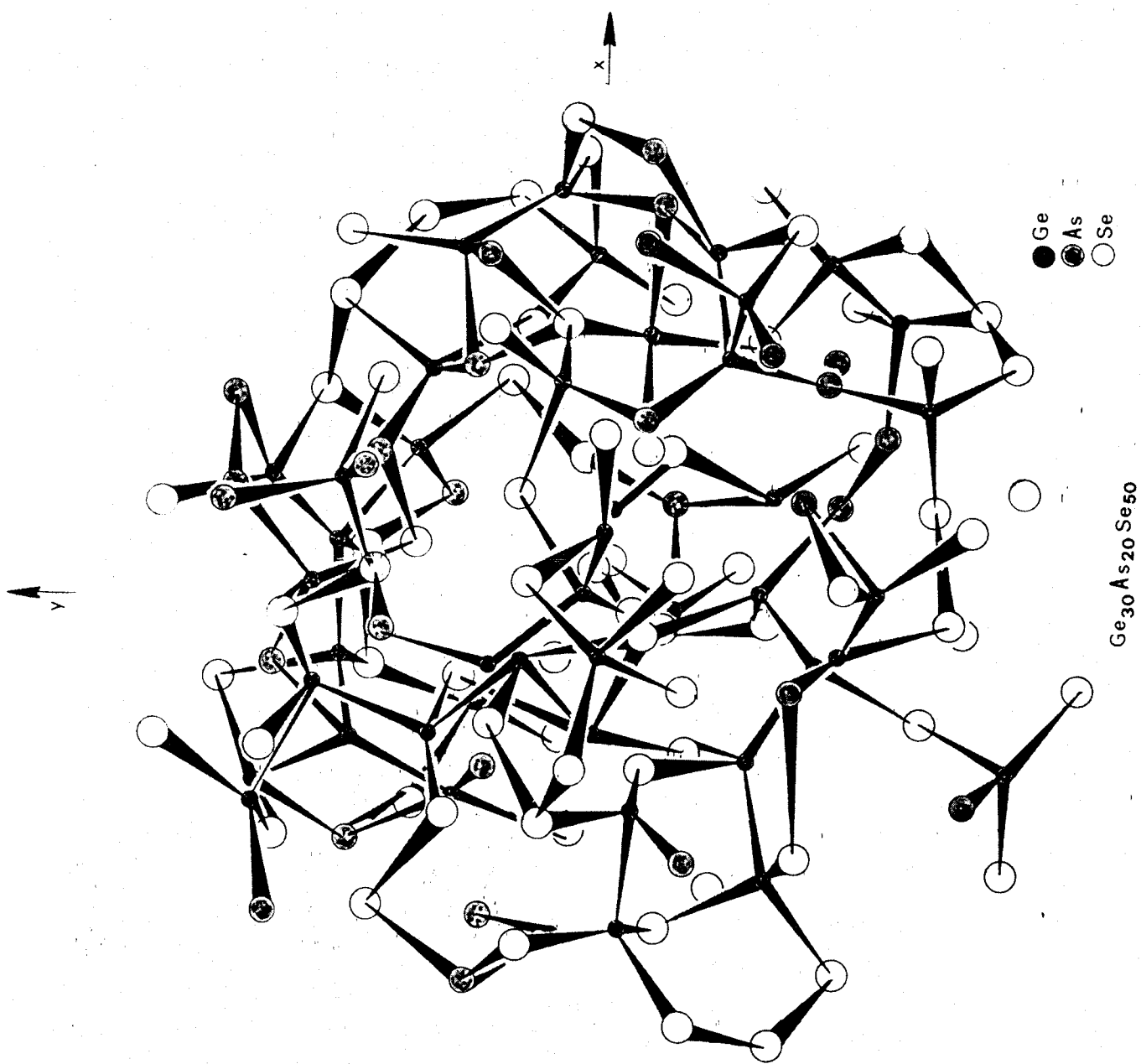


Fig. 5.8.- Esquema global del modelo A

La Fig. 5.8 representa una visión global del modelo sobre el plano XY, donde se aprecia el entramado caótico de átomos, en el que existen 43 tetraedros centrados en Ge. Como el modelo ajusta bien su RDF a la experimental, puede considerarse como probable de la estructura. Sin embargo, las restricciones impuestas durante el afinado, nos indujeron a pensar que, quizá, la protección de enlaces Ge-X podría haber dado lugar a un no deseado exceso de distorsión en los tetraedros pertenecientes a la periferia de la esfera.

#### MODELO B

Partiendo de este punto de vista, realizamos un nuevo modelo, en donde la elección de las posiciones iniciales, tuviese en cuenta la distancia al centro de la esfera. Para ello se eligieron los 147 átomos del modelo con el siguiente criterio:

- Elección inicial de átomos de Ge con coordinación cuatro, para posiciones que estuviesen a una distancia del centro menor que  $7.90 \text{ \AA}$ , el resto se elegiría al azar para distancias mayores.

- Con el mismo criterio, elección al azar de los átomos de Se entre las posiciones con coordinación menor o igual que 2. Los átomos de As también fueron asignados aleatoriamente a las posiciones restantes.

Considerando que los volúmenes de la esfera interior y de la corteza esférica exterior son similares, se eligieron 22 posiciones para átomos de Ge en el interior y el resto en la corteza. La distribución de coordinaciones de este modelo inicial se resume en la Tabla (5.18).

Tabla 5.18

tipo de átomo	coordinaciones				
	0	1	2	3	4
Ge	0	0	10	12	22
As	0	2	8	17	2
Se	3	21	50	0	0
total	3	23	68	29	24

movimiento 000

$\epsilon^2 = 2.2807$

Las restricciones que se impusieron para el afinado del modelo, fueron las mismas que las realizadas en la aleación anterior, al cabo de 879 movimientos válidos, alcanzó una desviación cuadrática de 0.0511.

El modelo resultante presentó la distribución de coordinaciones de la Tabla (5.19).

Tabla 5.19

tipo de átomo	coordinaciones				
	0	1	2	3	4
Ge	0	0	9	13	22
As	0	2	11	14	2
Se	3	27	44	0	0
total	3	29	64	27	24

movimiento 879

$\epsilon^2 = 0.0511$

En ella destacamos la escasa variación de coordinaciones con respecto al modelo inicial.

El ajuste con la RDF experimental, que se muestra en la Fig. 5.9 b), es lo suficientemente satisfactorio como para poderlo considerar probable. La Fig. 5.9 a) da cuenta del ajuste del modelo A. Desde un punto de vista formal, teniendo en cuenta la poca variación de este acuerdo con respecto al del anterior, ambos modelos son igualmente probables. Sin embargo, desde un punto de vista topológico y geométrico, podemos considerar este segundo modelo más probable, debido a que las restricciones impuestas en la periferia de la esfera llevan a una mayor relajación de las posiciones atómicas. De este modo, al estar menos constreñido, permitiría un ulterior desarrollo tridimensional del modelo sin problemas de continuidad, mientras que en el mo-

delo A, la distorsión de los tetraedros en la periferia de la esfera, daría lugar a discontinuidades en el caso de un desarrollo tridimensional.

En la Fig. 5.10 se muestra una visión global del modelo B proyectado sobre el plano XZ, donde se puede apreciar la mayor compacidad de este modelo con respecto al de la aleación anterior (Fig. 5.4). En la Fig. 5.11 se esquematizan los tetraedros, encajados unos con otros como cabe esperar del alto porcentaje de Ge. Así mismo, se detallan las cadenas que como unidades estructurales independientes han aparecido, lo que no ocurre en el modelo A, de mayores restricciones topológicas.

Con el fin de profundizar en los resultados obtenidos, a continuación se analizan simultáneamente ambos modelos, ya que los dos pueden considerarse representativos de la estructura media del material.

### 5.3.1 FACTORES ISOTROPICOS DE TEMPERATURA

Siguiendo el método descrito en el apartado (2.4.4), y según vimos en la discusión del modelo de la aleación anterior (5.1.4), se realizó en ambos modelos, A-compactado y B-relajado, el afinado de factores isotrópicos de temperatura

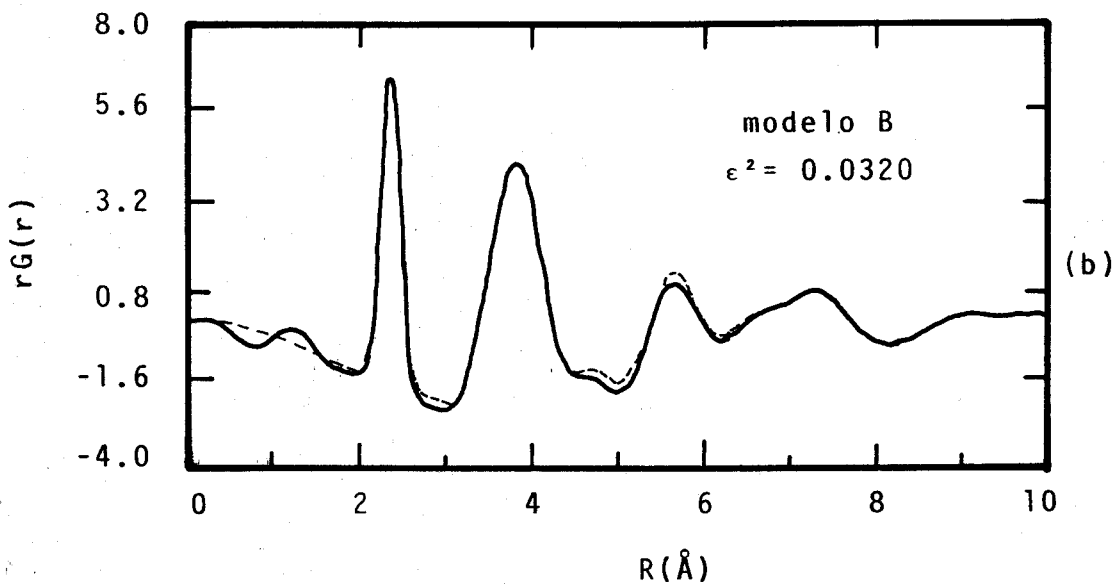
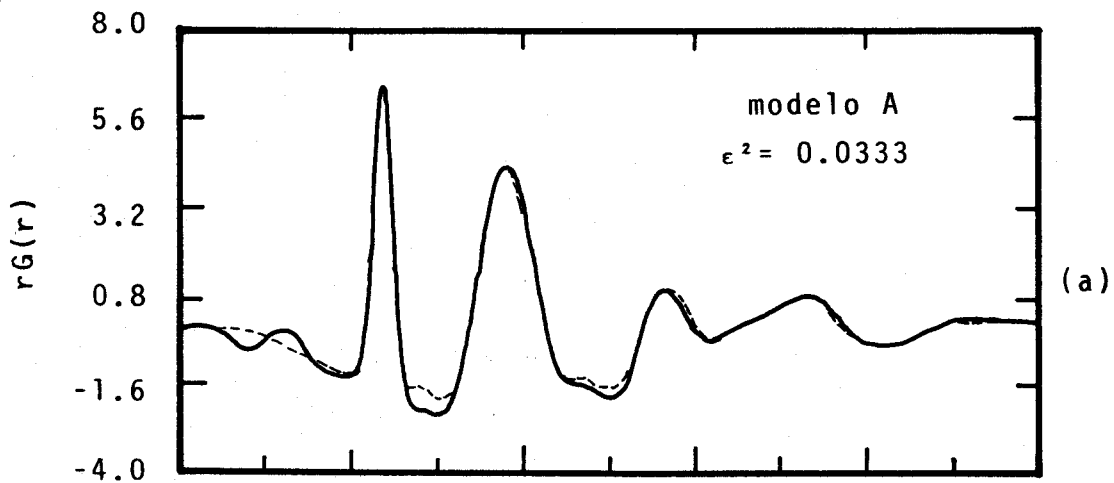


Fig. 5.9. a y b.- Funciones  $rG(r)$  experimental (línea continua) y  $rG(r)$  modelo (línea de trazos) a) modelo A final b) modelo B final

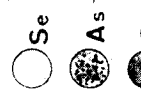
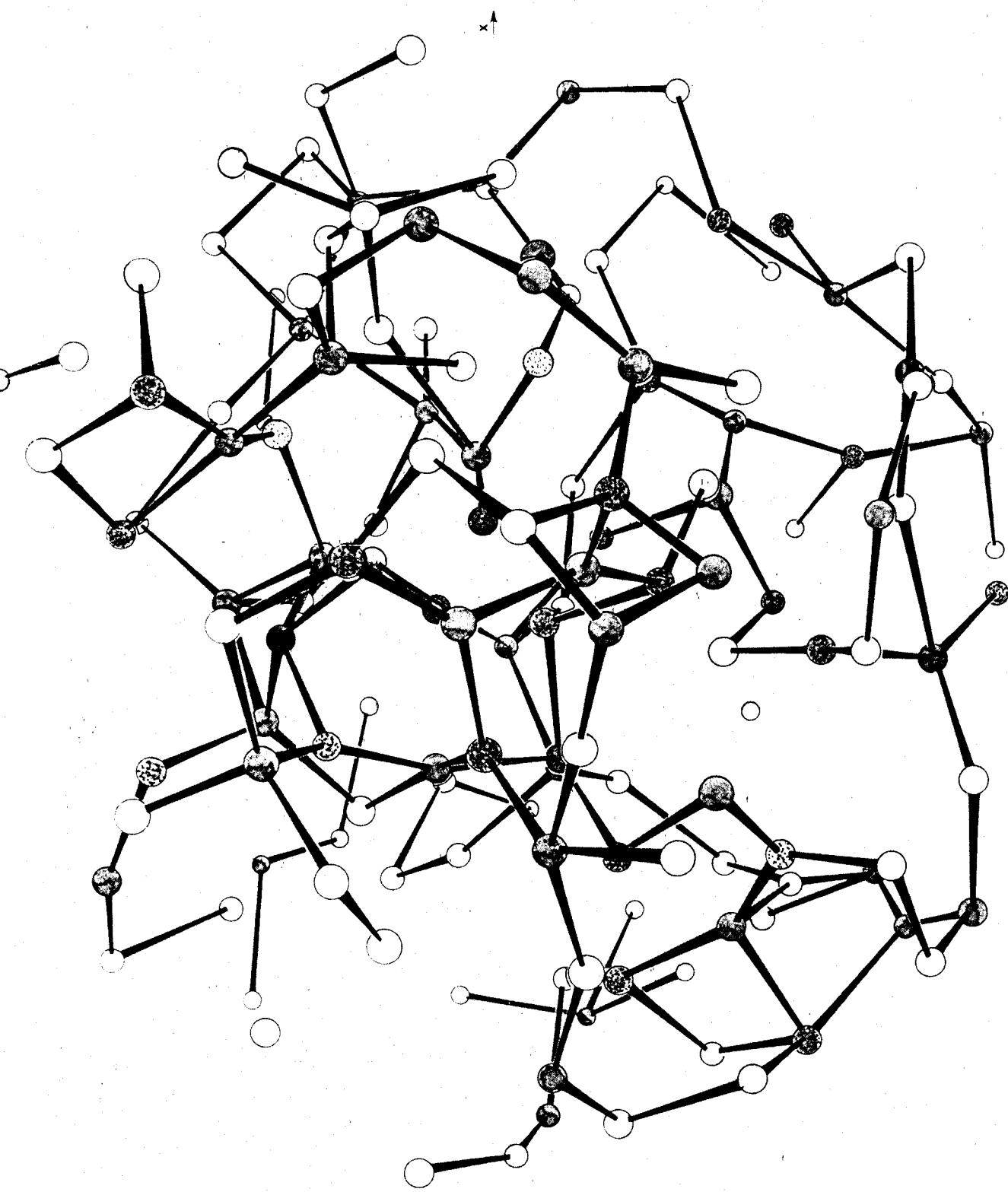


Fig. 5.10.- Esquema global del modelo B

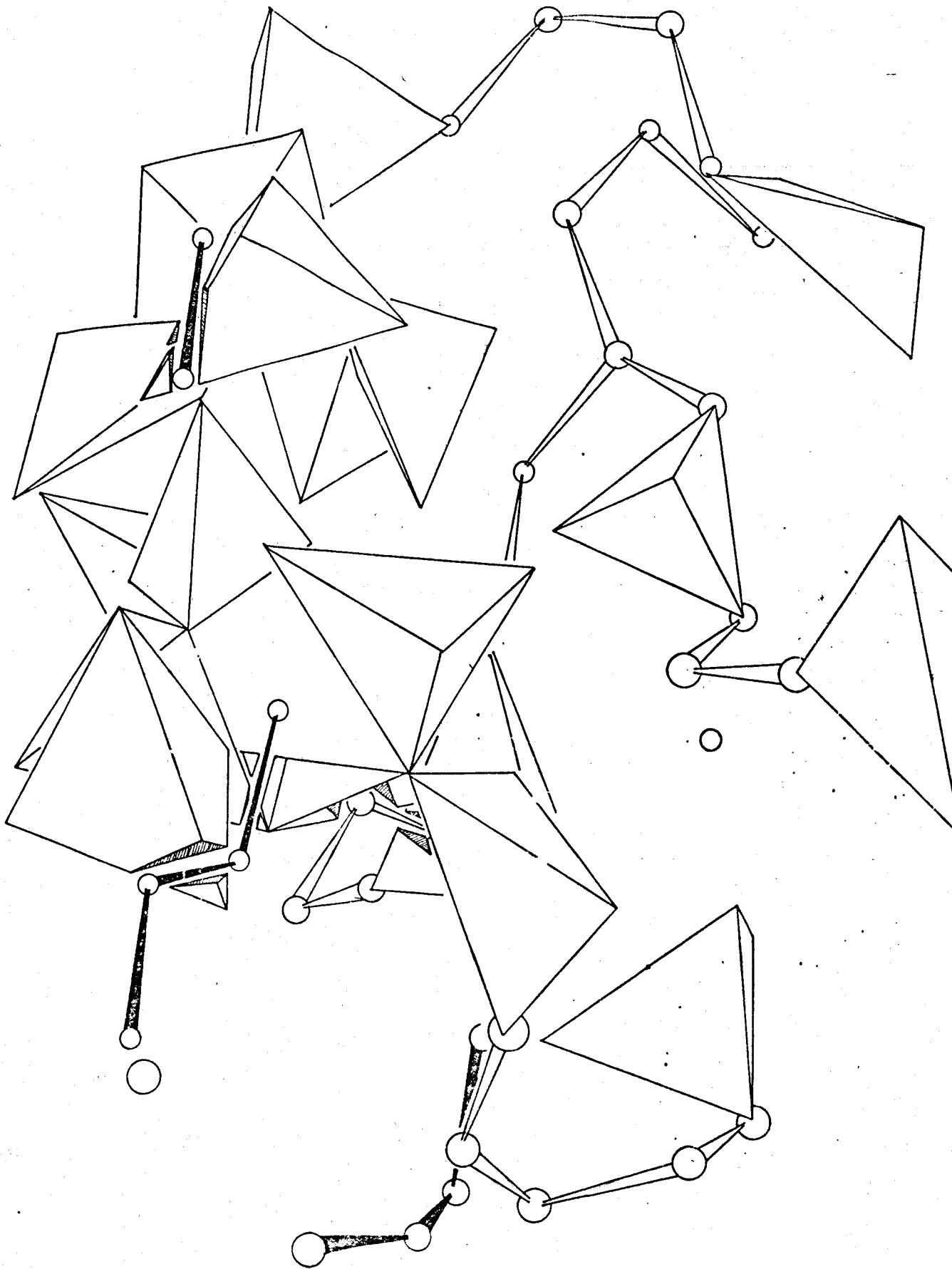


Fig. 5.11.- Representación espacial del entramado tetraédrico y cadenas. Los enlaces oscuros indican las unidades estructurales independientes



a fin de tener una idea del grado de acoplamiento entre los átomos.

A partir de la RDF (Fig. 5.9 a y b) experimental, definimos cinco esferas de coordinación, con los límites que muestra la Tabla (5.20).

esfera	$r_{\text{mín}} (\text{Å})$	$r_{\text{máx}} (\text{Å})$
1	0.00	2.90
2	2.90	5.00
3	5.00	6.20
4	6.20	8.20
5	8.20	10.00

Tabla 5.20

Aplicando un ajuste por mínimos cuadrados entre ambas funciones, se obtuvieron los valores de  $\sigma_i^2$ . El proceso iterativo para conseguirlo se finalizó cuando el error era inferior a 0.001 Å. La Tabla (5.21) muestra los resultados

esfera i=	$\sigma_i^2 (\text{Å}^2)$	
	modelo A	modelo B
1	0.0066	0.0068
2	0.0051	0.0073
3	0.0103	0.0112
4	0.0146	0.0192
5	0.0154	0.0147
$\epsilon^2$	0.0333	0.0320

Tabla 5.21

donde también se indican las desviaciones alcanzadas para

ambos modelos, y el acuerdo con la RDF experimental.

A partir de la teoría de Debye-Waller, se calculó el valor de  $\sigma_{\infty}^2$  para el compuesto ( $\sigma_{\infty}^2 = 0.0363$ ), comparando este valor con la agitación térmica de la última esfera de coordinación, dedujimos que el acoplamiento para átomos a unos 10 Å de distancia uno de otro, es todavía considerable en ambos modelos.

#### 5.4 ANALISIS DE LOS MODELOS ESTRUCTURALES DE LA ALEACION $\text{Ge}_{30}\text{As}_{20}\text{Se}_{50}$ .

##### 5.4.1 COORDINACIONES DE LOS MODELOS

Análogamente a lo indicado en el apartado (5.2.1) para la aleación anterior, partimos de la hipótesis de tomar como coordinaciones medias 4, 3 y 2, para el Ge, As y Se, respectivamente; basándonos para ello en la configuración electrónica de su última capa.

El análisis de las coordinaciones en ambos modelos, podemos resumirlo en la Tabla (5.22).

Tabla 5.22

tipo de átomo	coordinación prevista		át. contorno		át. con defecto	
	mod-A	mod-B	mod-A	mod-B	mod-A	mod-B
Ge	43(98%)	22(50%)	---	15(34%)	1(2%)	7(16%)
As	6(21%)	16(55%)	7(24%)	1(3%)	16(55%)	12(42%)
Se	36(49%)	44(60%)	21(28%)	24(32%)	4(6%)+13(17%)	6(8%)

en la que se observa que, si bien los átomos de Ge en el mod-A presentan la coordinación prevista, en el caso de los átomos de As y Se los defectos son superiores a los del mod-B.

Para los átomos de Se del mod-A, se han indicado por separado los defectos correspondientes a átomos subcoordinados (3%), y los sobrecoordinados (17%), este resultado puede relacionarse con el modelo de alteración de valencia por pares (VAP) /<sup>70</sup>/, y podrían ser las responsables de las principales propiedades semiconductoras en estas aleaciones.

Los átomos de As en ambos modelos poseen, al igual que en el modelo de la aleación anterior, un número superior de enlaces insatisfechos que los de Ge y Se. También conviene destacar que en la coordinación prevista está incluida la hipótesis, deducida de la discusión de la RDF según los

resultados de Grigorivici /<sup>68</sup>/ sobre el aumento de coordinación de este elemento, siendo en el modelo A del 3% y en el B del 7%, del total previsto.

La evaluación de los defectos de enlace por átomo, siguiendo los mismos criterios del apartado (5.2.1), dieron los siguientes resultados:

tipo de átomo	enlaces insatisfechos modelo A	enlaces insatisfechos modelo B
Ge	0.24%	2.92%
As	5.35%	3.89%
Se	4.87%	1.70%

Tabla 5.23

#### 5.4.2 ENLACES

La distribución del número de enlaces presentes en ambos modelos se resume en la Tabla (5.24)..

enlace	nº mod. A	nº mod. B	nº previsto en RDF
Ge-Ge	24(16)	20(14)	12
Ge-As	39(27)	47(32)	44
Ge-Se	88(60)	58(39)	52
As-As	2(1)	4(3)	7
As-Se	13(9)	19(13)	12
Se-Se	17(12)	19(13)	18

Tabla 5.24

donde se indican entre paréntesis el número de enlaces

por cada 100 átomos cuyos valores se acercan a los previstos en la discusión de la RDF. Se aprecia en esta comparación un mejor acuerdo del modelo B, excepto en lo que se refiere al número de enlaces Ge-Se; de todas formas, conviene recordar que el modelo A fue creado a partir de uno inicial con un número de enlaces Ge-X superior al del modelo B. También parece lógico el resultado referente a los enlaces As-X, para los que la baja concentración de As implica un escaso número de estos enlaces.

La Fig. 5.12 representa el histograma de distancias correspondiente a cada tipo de enlace del modelo. Esta visión global nos permite realizar la discusión de dichas distancias medias y hacer un análisis comparativo de ambos modelos.

Los valores medios de la longitud de dichos enlaces y su desviación vienen resumidos en la Tabla (5.25), donde se comparan con la suma de radios covalentes y algunas distancias estándar en ciertas aleaciones de estos elementos.

Hemos de resaltar la similitud de longitudes medias de enlace resultantes en ambos modelos. Sin embargo,

Enlace	modelo A d(Å)	modelo B d(Å)	suma de radios covalentes	distancias standar	Ref.
Ge-Ge	2.46 ± 0.14	2.45 ± 0.13	2.44	2.54 a-Ge 2.45 c-Ge	68 84
Ge-As	2.43 ± 0.17	2.40 ± 0.08	2.42	2.45 GeAs <sub>2</sub> cristalino	85
Ge-Se	2.46 ± 0.16	2.42 ± 0.10	2.38	2.37 GeSe <sub>2</sub> hexagonal 2.59 GeSe <sub>2</sub> ortorrombico	86 87
As-As	2.32 ± 0.01	2.35 ± 0.16	2.40	2.49 a-As 2.51 As romboédrico	88 89
As-Se	2.38 ± 0.09	2.37 ± 0.09	2.36	2.41 media As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> cristalino	90
Se-Se	2.37 ± 0.10	2.38 ± 0.06	2.32	2.40 a-Se	91

Tabla 5.25

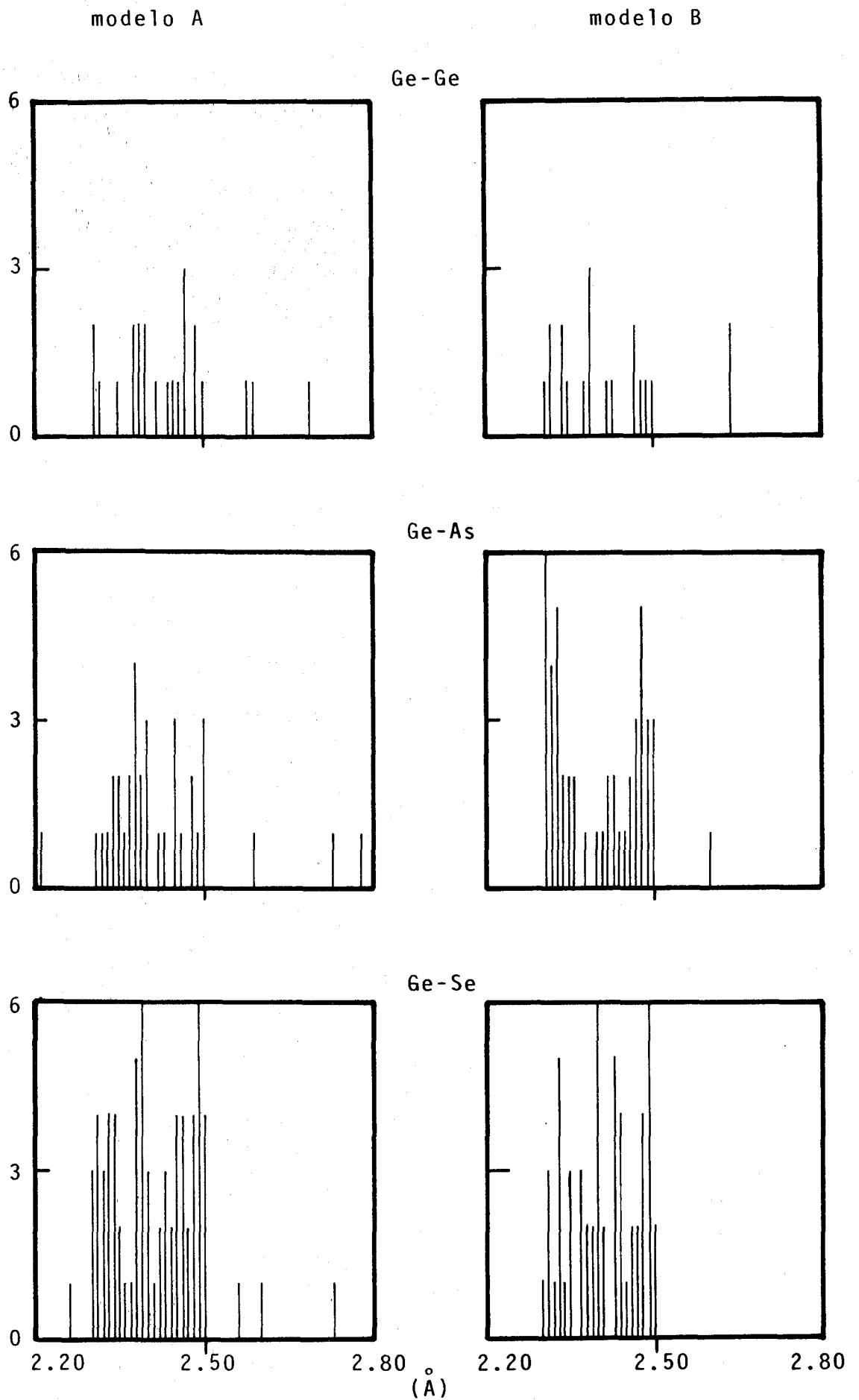


Fig. 5.12 - Histograma de distancias de enlace en los modelos A y B ( $\text{Ge}_{30}\text{As}_{20}\text{Se}_{50}$ )

modelo A

modelo B

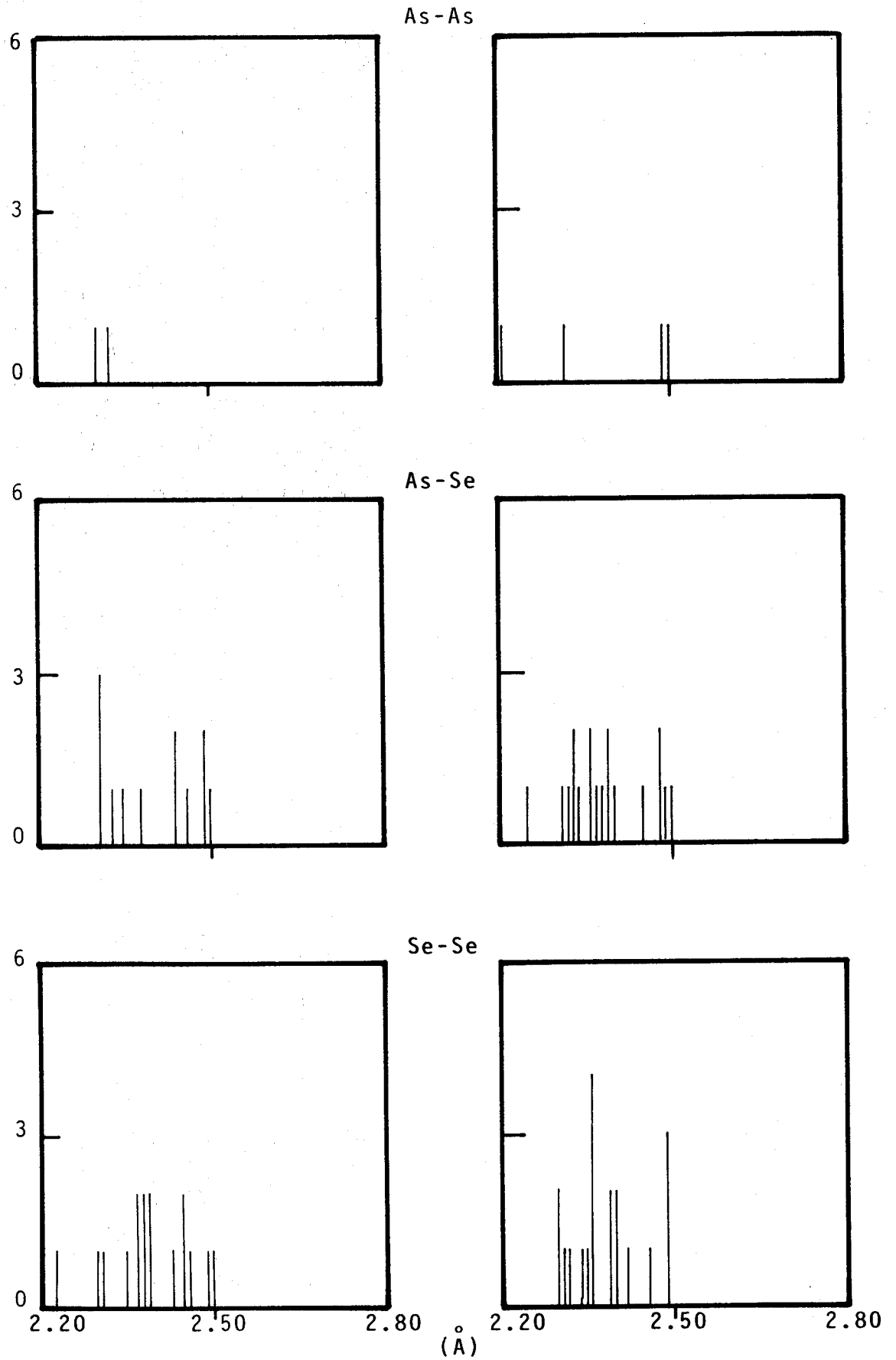


Fig 5.12 - Histograma de distancias de enlace en los modelos A y B ( $\text{Ge}_{30}\text{As}_{20}\text{Se}_{50}$ )



al realizar una media ponderada del número de enlaces que aparece en cada modelo, se obtienen valores de 2.44 Å para el modelo A, y 2.41 Å para el modelo B, siendo este último el que más se aproxima a la posición del primer pico en la RDF experimental (2.38 Å).

Las desviaciones cuadráticas medias nunca son superiores al 7% de la l.m.e. y estos no se apartan más allá del 2.5% de la suma de radios covalentes.

Ge-Ge Para este enlace la l.m.e. en ambos modelos puede considerarse igual que la del Ge cristalino o la del doble del radio covalente. En modelos CRN de aleaciones binarias  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  resulta, asimismo, una distancia de 2.44 Å /<sup>93</sup>/.

Ge-As Ambos modelos muestran unos valores por debajo de la distancia interatómica media Ge-As del  $\text{GeAs}_2$  cristalino. Los 2.43 Å del modelo A están más próximos a la suma de radios covalentes que el modelo B, pero, por otro lado, aquella l.m.e. presenta una mayor dispersión.

Ge-Se Los dos modelos dan como l.m.e. unos valores, superiores a la suma de radios covalentes y cercanos al promedio de las fases cristalinas.

As-As No es significativo el resultado obtenido

para esta l.m.e., debido al escaso número de enlaces.

As-Se Resultan valores muy cercanos en ambos modelos, próximos tanto a la suma de radios covalentes como a la media de distancias As-Se en la fase cristalina.

Se-Se Lo mismo cabe decir de esta l.m.e., aunque en este caso la desviación de la suma de radios covalentes sea algo superior, manteniéndose al igual que en el modelo de la aleación anterior próxima a la distancia media en la fase amorfa del Se.

#### 5.4.3. ANGULOS MEDIOS DE ENLACE

Los ángulos medios de enlace con su desviación, que aparecen en ambos modelos, podemos resumirlos en la Tabla (5.26).

Tipo de ángulo	Angulo de enlace	
	modelo A	modelo B
X-Ge-X	108 ± 24	109 ± 24
X-As-X	108 ± 20	111 ± 22
X-Se-X	109 ± 19	116 ± 21

Tabla 5.26

El ángulo medio centrado en átomos de Ge se aproxima al valor del ángulo tetraédrico ( $109.5^\circ$ ). Los ángulos centrados en átomos de As y Se presentan una mayor distorsión en el modelo B, incluso los átomos de Se pertenecientes a las cadenas existentes, libres y enlazando tetraedros, tiene un valor de  $114^\circ \pm 14^\circ$  que es superior al de cadenas de Se trigonal ( $105^\circ$ ).

#### 5.5 FUNCIONES DE INTERFERENCIA DE LOS MODELOS Y ORDEN DE MEDIO ALCANCE.

Se entiende como orden de medio alcance en materiales no cristalinos la relación que existe entre partes de la red atómica que, sometidas a interacciones mutuas, no se encuentran enlazadas directamente. Al parecer, la evidencia fundamental de la existencia de este orden de medio alcance es la aparición en el espectro de intensidades de un agudo primer pico de difracción (FSDP) en torno a  $s=1 \text{ \AA}^{-1}$ , lo suficientemente estrecho como para poder asociarlo con longitudes de correlación, entre 10 y 20  $\text{\AA}$ , que serían consecuencia de desviaciones del principio de máxima aleatoriedad, cuestionado por Phillips /<sup>39 94</sup>/, tomado habitualmente como premisa fundamental para la construcción de modelos estructurales de compuestos amorfos covalentes.

Dicho autor propone como característica principal de un modelo de red vítrea covalente aproximadamente perfecta, el acuerdo casi completo entre el número de grados de libertad por átomo y el número de ligaduras configuracionales impuestas por las interacciones del VFF (valence force field) de estiramiento y flexión de enlace. Cuando el número de ligaduras por átomo excede el número de grados de libertad, las ligaduras se quiebran, trayendo como consecuencia un aumento de la tensión en la red y, por tanto, un aumento de la energía configuracional. La consecuencia a nivel topológico de este quebranto del orden químico es que la continuidad de la red se verá interrumpida, formándose cúmulos moleculares (de unos 10 a 30 átomos), quizá conectados por diversos sitios mediante cadenas atómicas

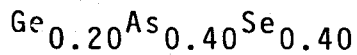
Por otro lado, si el FSDP es la característica principal del orden de medio alcance, parece lógico pensar que si el modelo diese cuenta, en alguna medida, de dicho orden, debería aparecer en la función de interferencia que se hubiera obtenido de haber utilizado una muestra del mismo tamaño y características que el modelo. Esta función se calculó como la transformada de la función  $G(r)$  del modelo -que aquí llamaremos  $G_{\text{mod}}(r)$ -, de modo que:

$$s \cdot i_{\text{mod}}(s) = 4\pi \int_0^{R_{\text{max}}} G_{\text{mod}}(r) \text{sen } sr \, dr \quad (5.1)$$

Con objeto de comparar los resultados, obtuvimos una función de interferencia experimental a partir de la transformada de  $G(r) \cdot D(r)$

$$s \cdot i'(s) = 4\pi \int_0^{R_{\text{max}}} G(r) \cdot D(r) \text{sen } sr \, dr \quad (5.2)$$

Aunque la integración de las ecuaciones (5.1) y (5.2) debe realmente efectuarse hasta  $R_{\text{max}} = \infty$ , hay que tener en cuenta que el ajuste del modelo ha sido realizado entre 0 y 10 Å, por lo que por encima de 10 Å pueden haber algunas longitudes de correlación incorrectas que darían lugar a informaciones inciertas al calcular la función de interferencia del modelo. Por esta razón hemos fijado  $R_{\text{max}} = 10 \text{ Å}$  en las dos integrales, de forma que sus resultados puedan ser comparados.



La función de interferencia del modelo manipulado muestra mejor acuerdo respecto de la experimental que la del modelo no manipulado (una desviación cuadrática media de 0.0328 frente a 0.0352), pero lo más destacable es la mejora

en la forma de la curva (Fig. 5.13), sobre todo, en lo que se refiere al FSDP, lo que, por otra parte, refuerza nuestra propuesta de considerar que el modelo manipulado representa con mayor probabilidad la estructura media del material que el no manipulado. De este resultado parece desprenderse que, aunque el modelo se ha diseñado para determinar longitudes de correlación por debajo de  $10 \text{ \AA}$ , han aparecido algunos indicios de orden de medio alcance que vendrían reflejados en el suave primer pico de difracción de la función de interferencia del modelo. Como la transformada de Fourier de  $G(r)$  con  $R_{\text{max}} = 10 \text{ \AA}$  (Fig. 5.13c) tampoco reproduce totalmente el FSDP y toma una forma muy parecida al correspondiente al modelo que consideramos más probable, pensamos que esta suavización del FSDP podría ser explicada por la reproducción en el modelo de algún orden de medio alcance, cuya descripción total es impedida por el pequeño tamaño del modelo.

A la vista de la Fig. 5.5 proponemos cadenas de Se libres y cúmulos de tetraedros, que contienen alrededor de 30 átomos, como características de este orden de medio alcance. Ello estaría de acuerdo con el resultado que sigue de la descripción topológica de la red vítrea covalente realizada por J.C. Phillips.

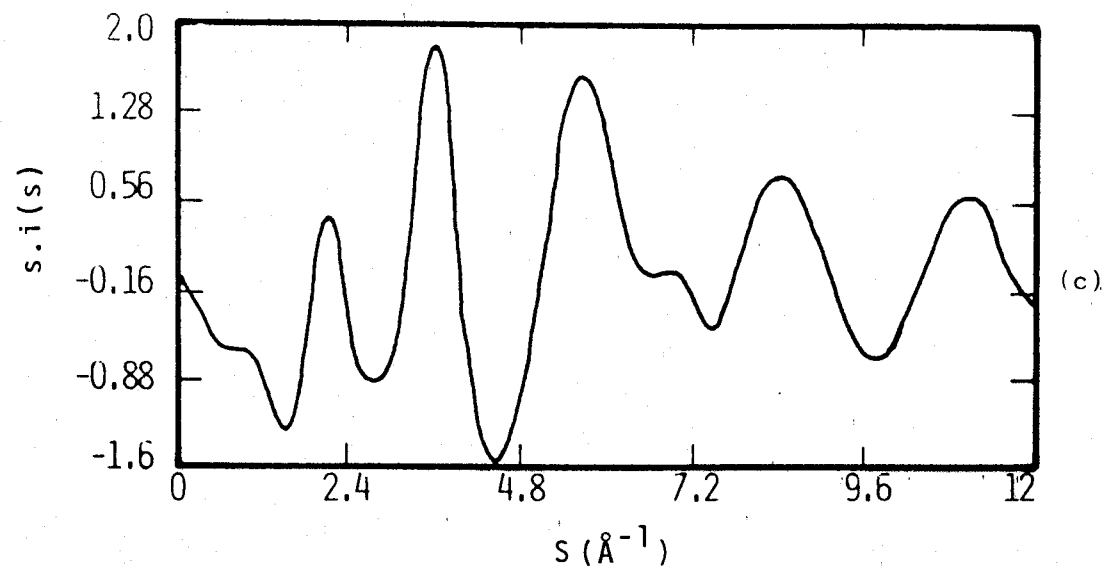
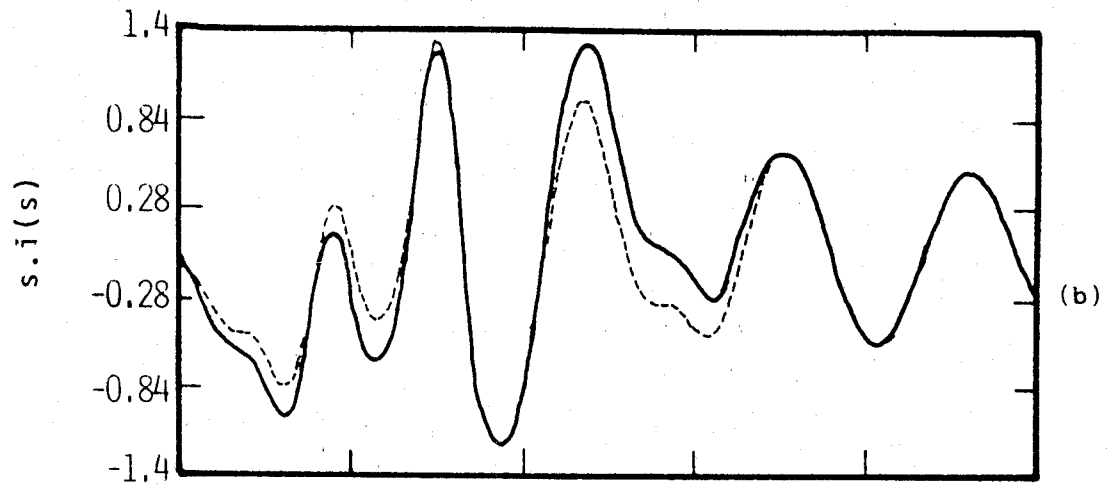
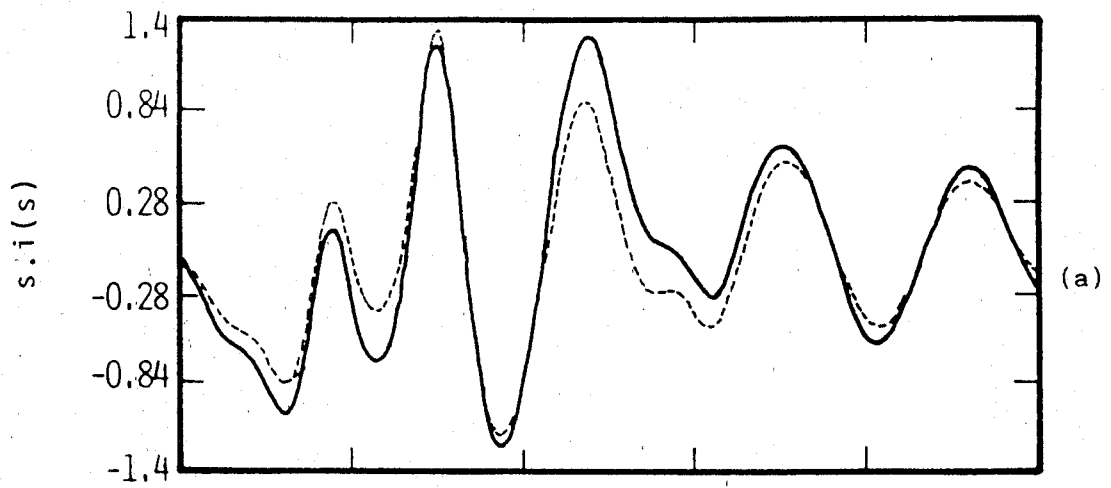
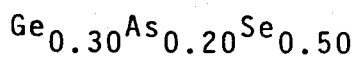


Fig. 5.13 a,b y c.- Funciones  $s.i'(s)$  (línea continua) y  $s.i(s)$  modelo (línea de trazos) para a) modelo no manipulado b) modelo manipulado c) transformada de Fourier de  $G(r)$  con  $R_{m\acute{a}x} = 10 \text{ \AA}$



La desviación cuadrática media entre las funciones  $s \cdot i_{\text{mod}}(s)$  y  $s \cdot i'(s)$  para el modelo A es 0.0254, mientras que para el modelo B es 0.0224 lo que -al igual que al comparar las RDF- indica que el modelo B se acerca más a la estructura media del material(Fig. 5.14).

La función de interferencia experimental, asimismo, presenta el FSDP, pero se encuentra en  $s=0.99 \text{ \AA}^{-1}$  y es menos intenso que el de la aleación Ge<sub>20</sub>As<sub>40</sub>Se<sub>40</sub>. De ello puede inferirse que corresponde a mayores longitudes de correlación, lo que parece venir confirmado por el hecho de que la transformada de Fourier de la  $G(r)$  experimental, con  $R_{\text{max}} = 10 \text{ \AA}$ , apenas da cuenta de él (Fig. 5.14c).

Las funciones de interferencia de los modelos no reproducen, ni siquiera someramente, la existencia del FSDP, poniendo de manifiesto que ninguno de los modelos recoge, a diferencia de lo ocurrido en el caso anterior, la información proporcionada por aquél.

Desde un punto de vista topológico, esta aleación está más constreñida que la anterior ya que el número de ligaduras por átomo, que viene definido por  $\sum_i x_i \frac{m_i}{2}$  /:

$$N_l = \sum_i x_i \frac{m_i}{2}$$



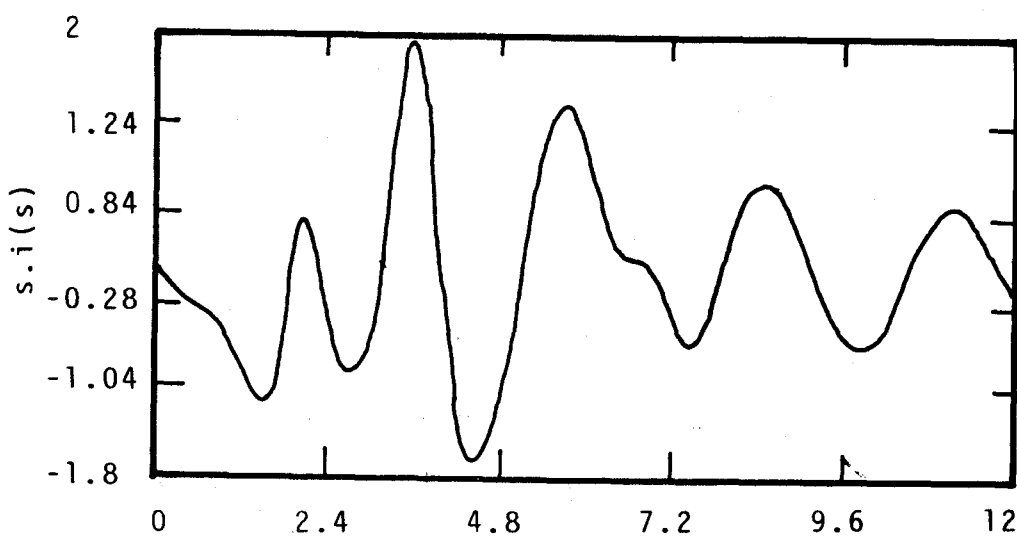
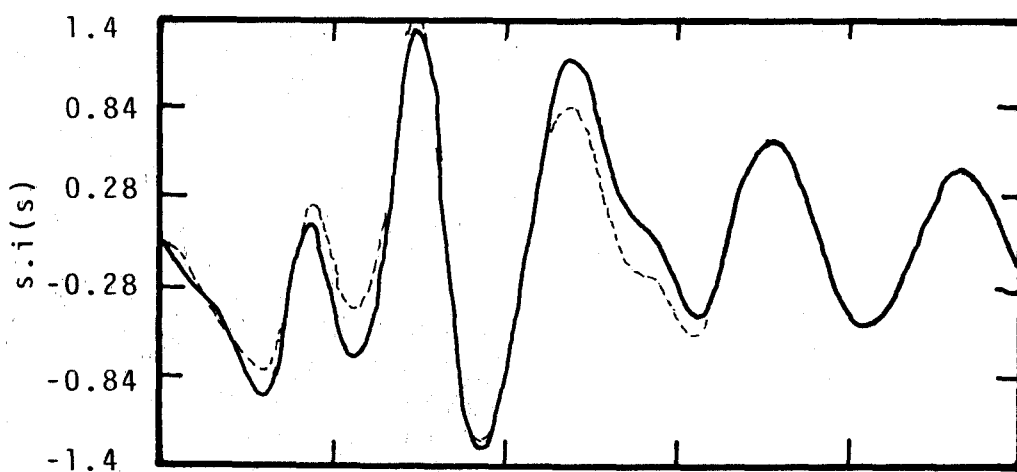
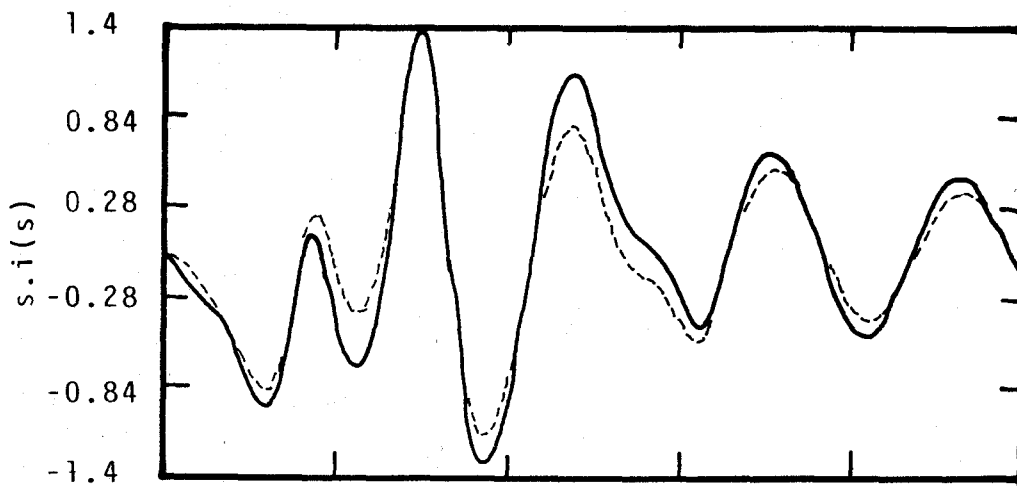


Fig. 5.14 a,b y c.- Funciones  $s.i(s)$  (línea continua) y  $s.i(s)$  modelo (línea de trazos) para a) modelo A b) modelo B c) transformada de Fourier de  $G(r)$  con  $R_{\text{máx}} = 10 \text{ \AA}$

donde  $m_i$ , la coordinación del átomo  $i$ , es 4.3, mientras que para la aleación estudiada en primer lugar es 4.2.

Atendiendo a lo propuesto por Phillips en ref./<sup>95</sup> /, una red covalente tiende a ser más continua mientras más constreñida esté, de tal forma que el orden de medio alcance tiende al de largo alcance. Ello traería como consecuencia la formación de cúmulos de mayor tamaño y, por tanto, de mayores longitudes de correlación. Con estas premisas, parece lógico pensar que los efectos debidos a las pequeñas dimensiones del modelo resulten, al respecto de dar cuenta del orden de medio alcance, aún más acusados. En la Fig. 5.11 -en la que, con intención de hacerla más clara sólo se han representado los tetraedros situados en una esfera concéntrica con la del modelo, de 8 Å de radio- se aprecia una distribución más continua de los tetraedros, lo que parece concordar con lo aquí expresado.

## CONCLUSIONES GENERALES

1. - Se han fabricado muestras en forma masiva de las aleaciones  $\text{Ge}_{0.20}\text{As}_{0.40}\text{Se}_{0.40}$  y  $\text{Ge}_{0.30}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.50}$ , mediante la técnica de enfriamiento rápido del material fundido. Un difractograma convencional de rayos-X nos indicó la ausencia de restos cristalinos.

La densidad media de las aleaciones amorfas, medidas mediante picnómetro, son de 4.40 y 4.47  $\text{gr/cm}^3$  respectivamente.

2. - Del espectro de intensidades de rayos-X con radiación  $\text{MoK}_\alpha$ , seleccionada en el haz difractado mediante monocromador de grafito, se obtuvieron las funciones de interferencia que se extendieron teóricamente hasta  $s=30 \text{ \AA}^{-1}$  mediante la técnica de valores altos. Las funciones de ambas aleaciones muestran el característico fuerte pico de difracción en  $s=1 \text{ \AA}^{-1}$ , máximo exponente de ordenamientos atómicos más allá del entorno local, y que se denomina orden de medio alcance (OMA).

3. - A partir de la transformada de Fourier de la función de interferencia, se calcularon las funciones de distribución radial (RDF) de ambas aleaciones. Del estudio de cada una se deduce:

- Para la aleación  $\text{Ge}_{0.20}\text{As}_{0.40}\text{Se}_{0.40}$  el radio medio

de la primera esfera de coordinación es de 2.41 Å y el de la segunda de 3.79 Å, con áreas de 2.76 y 8.10 át respectivamente. Este resultado es compatible con un modelo de corto alcance que consiste en átomos de Ge tetraédricos en cuyos vértices se disponen los átomos de As (coordinación 3) y los de Se (coordinación 2). De los estudios realizados en este sistema existe la evidencia de que la unión entre los distintos grupos de tetraedros sea mediante cadenas atómicas de Se, dando longitudes de correlación entre cúmulos atómicos compatibles con la posible existencia de un orden de medio alcance.

- Para la primera y segunda esfera de coordinación de la aleación  $\text{Ge}_{0.30}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.50}$  se obtuvieron radios medios de 2.38 y 3.86 Å, con áreas de 2.97 y 7.10 át respectivamente. El valor del área obtenido en este caso exige un cambio en la coordinación. Se propone un aumento medio del 10% en la del As de acuerdo con la bibliografía al respecto, dando como resultado un mayor empaquetamiento atómico, que se evidencia en un primer pico de difracción más atenuado que el de la aleación anterior. Se mantiene la red tetraédrica de átomos de Ge y los de Se con una coordinación media de 2.

4. - Se han construido modelos de estructura tridimensionales para ambas aleaciones, siguiendo la técnica aleatoria de Metrópolis-MonteCarlo con algunas restricciones, ya

que su aplicación a estos materiales requiere la existencia de principios topológicamente específicos más allá de la aleatoriedad implicada por la ausencia de orden de largo alcance.

El espacio matemático creado para las posiciones atómicas mediante ordenador, fué una esfera de 20 Å de diámetro, que se considera representativa del material macroscópico.

5. - Se generaron tres modelos para la aleación  $\text{Ge}_{0.20}\text{As}_{0.40}\text{Se}_{0.40}$  bajo distintas hipótesis basadas en el orden local propuesto anteriormente. El modelo que consideramos más probable de la estructura media real, alcanzó una desviación cuadrática de 0.0247 entre la RDF experimental y la del modelo. Proponemos un modelo formado básicamente por cúmulos de tetraedros centrados en átomos de Ge, enlazados por cadenas atómicas de As y Se, existiendo cadenas de Se independientes como fase separada.

6. - Para la aleación  $\text{Ge}_{0.30}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.50}$  se generaron dos modelos, basándonos en los resultados del modelo anterior y en el orden local propuesto a partir del análisis de su RDF. Los modelos obtenidos alcanzaron desviaciones cuadráticas de 0.0333 y 0.0320 respectivamente, que los hace igualmente

probables desde un punto de vista formal. Sin embargo, a nivel topológico el primer modelo generado en condiciones más restrictivas (geométricas y de coordinación), produce una distorsión de los tetraedros cercanos a la superficie de la esfera, mientras que el segundo generado en condiciones más relajadas permite un desarrollo tridimensional con mayor continuidad en las fronteras, existiendo fase separada de Se.

7. - El estudio de las coordinaciones, para ambos modelos, verifica las condiciones exigidas del orden local propuesto, apareciendo una densidad de defectos característica en estos materiales, que podrían en último término, dar explicación a sus propiedades semiconductoras.

La distribución de enlaces y longitudes medias de enlace presenta la dispersión típica de los materiales amorfos, así como en los valores de los ángulos medios de un átomo con dos de sus primeros vecinos. Siendo comparables con las de otras aleaciones de estos elementos.

8. - El modelo propuesto como más probable para la aleación  $\text{Ge}_{0.20}\text{As}_{0.40}\text{Se}_{0.40}$  evidencia indicios de la existencia de un cierto orden de medio alcance al reproducir en su función de interferencia el primer pico de difracción. Dicho orden

consiste en característicos cúmulos de tetraedros interconectados por medio de cadenas atómicas. Por el contrario, las funciones de interferencia de los modelos de la aleación  $\text{Ge}_{0.30}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.50}$  no reproducen ni someramente, el primer pico de difracción lo que pone de manifiesto que no recoge la información que éste proporciona. Quizás porque las longitudes de correlación sean mayores.

9. - La diferencia esencial entre las estructuras de ambas aleaciones podemos basarla en un mayor empaquetamiento en aquella de mayor contenido en Ge, siendo menos probable la formación de fase separada. Lo que podría estar relacionado con la posición de los primeros picos de difracción y el tamaño de los cúmulos atómicos formados, de tal forma que debido a las dimensiones finitas de los modelos, se produce repetitividad en el modelo de la aleación  $\text{Ge}_{0.20}\text{As}_{0.40}\text{Se}_{0.40}$  no teniendo tamaño suficiente para el modelo de la aleación  $\text{Ge}_{0.30}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.50}$ .



## BIBLIOGRAFIA

- 1 -P.H. Klug and L.E. Alexander; "X-Ray Diffraction Procedures" (John Wiley & Sons, N.Y., 1966).
- 2 -B.D. Cullity; "Elements of X-Ray Diffraction" (Addison-Wesley P.C., Massachusetts, 1978).
- 3 -C.N.J. Wagner; Journal of Non-Crystalline Solids 31 (1978), 1-40.
- 4 -Y. Waseda; "The Structure of Non-Crystalline Materials" (McGraw-Hill, New York, 1980).

- 5- J. A. Savage and S. Nielson; Phys. Chem. Glasses 5 (1964), 82.
- 6- P.J. Webber, and J.A. Savage; Journal of Non-Crystalline Solids, 20 (1976), 271.
- 7- T.T. Nang, M. Okuda and T. Matsushita; Phys. Rev. B 19(2) (1979), 947.
- 8- R.W. Haisty and K. Krebs; Non-Crys. Solids, 1 (1969), 427.
- 9- B.D. Michels and G.H. Frischat; J. Mat. Sci., 17 (1982), 329.
- 10- H. Krebs and J. Ruska; Journal of Non-Crystalline Solids, 16 (1974), 329.
- 11- A. Seifert and G.H. Frischat; Journal of Non-Crystalline Solids, 49 (1982), 173.
- 12- V. Eichhorn and G.H. Frischat; Journal of Non-Crystalline Solids, 30 (1978), 211.
- 13- B.D. Michels and G.H. Frischat; Glastechnische Berichte, 54 (1981), 302.
- 14- H. Krebs and H. Welte; J. Solid State Chem., 2 (1970), 182.
- 15- H. Krebs and F. Ackerman; Glastechnische Berichte, 45 (1972), 213.

- 16 -T.M. Mayes, J.B. Boyce and J.L. Beeby; Journal Physics C 11 (1978), 2931.
- 17 -"The Structure of Non-Crystalline Materials" (ed. P.H. Gaskell) (Taylor and Francis LTD, London, 1977) pgs. 5, 61, 63, 69 y 73.
- 18 -K. Suzuki, M. Misawa and Y. Fukushima; Trans. Japan. Inst. Metals 16 (1975), 297.
- 19 -T. Egami; J. Mater. sci. 13 (1978), 2587.
- 20 -Y. Waseda and S. Tamaki; Z. Physik B23 (1976), 315.
- 21 -J.F. Sadoc. These. Universite Paris-Sud (Orsay). 1976.
- 22 -Y. Waseda and S. Tamaki; Phil. Mag. 32 (1975), 951.
- 23 -R.J. Beel, en "Excitations in Disordered Systems", ed. M.F. Thorpe (Plenum, N.Y., 1982) pg. 333.
- 24 -F.L. Galeener, R.A. Barrio, E. Martínez and R.J. Elliott; Physical Review Letters 53(25) (1984) 2429.
- 25 -G. Lucovsky, C.K. Wong and W.B. Pollard, en "The Structure of Non-Crystalline Materials", ed. P.H. Gaskell, J.M. Parker and E.A. Davis (Taylor and Francis, London 1983) pg. 369.
- 26 -N.J. Shevchik and W. Paul; Journal of Non-Crystalline Solids. 8-10 (1972), 381.

- 27 -O. Glaher and O. Kratky, en "Small angle X-ray Scattering" (Academic Press, London, 1982).
- 28 -H. Eckert et al.; Journal of Non-Crystalline Solids. 65 (1984) 53.
- 29 -M. Guglielmi and G. Principi; Journal of Non-Crystalline Solids. 48 (1978) 161.
- 30 -M.H. Brodsky in "Amorphous semiconductors" (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- 31 -A.E. Owen in "Electronic and structural properties of semiconductors", ed. P.G. La Combeer and J. Mort (Academic Press, London, 1973).
- 32 -P. Debye; Ann. Physik 46 (1915), 809.
- 33 -B.E. Warren en "X-ray Diffraction" (Addison-Wesley, Massachusetts, 1969) capítulo 10.
- 34 -F. Zernicke y J.A. Prins; A. Physik 41 (1927) 184.
- 35 -J. Vázquez y F. Sanz; Anales de Física (B) 80 (1984) 31.
- 36 -J. Vázquez, L. Esquivias, P. Villares y R. Jiménez-Garay; Anales de Física (B), en prensa (1985)
- 37 -W.H. Zachariasen; Journal Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3841.
- 38 -A.R. Cooper; Journal of Non-Crystalline Solids. 49 (1982), 1.

- 39 -J.C. Phillips; Journal of Non-Crystalline Solids, 34 (1979) 153.
- 40 -H. Fritzsche; Physics Today, 37(10) Octobre 1984.
- 41 -R. Zallen, en "The Physics of Amorphous Solids" (Jhon Wiley and Sons, N.Y., 1983).
- 42 -D. Turnbull and D.E. Polk; Journal of Non-Crystalline Solids, 8-10 (1972), 19.
- 43 -T. Ninomiya en "The Structure of Non-Crystalline Materials" ed. P.H. Gaskell (Taylor and Francis, London 1977) pg. 45.
- 44 -F. Wooten and D. Weaire; Journal of Non-Crystalline Solids, 64 (1984), 325.
- 45 -J.L. Finney; Proc. Roy. Soc. (London) A319 (1970) 479.
- 46 -B.E. Warren; Physical Review, 45 (1934), 657.
- 47 -C.H. Bennet; Journal Applied Physics 43 (1972), 2727.
- 48 -J.F. Sadoc, J. Dixmier and A. Güinier; Journal of Non-Crystalline Solids, 11 (1972), 179.
- 49 -K. Doi; Journal of Non-Crystalline Solids, 68 (1984), 17.
- 50 -J.F. Sadoc and R. Mosseri; Journal of Non-Crystalline Solids, 61-62 (1984), 487.

- 51 -M. Schneider; Z. Phys. B, Condensed Matter, 55 (1984), 199.
- 52 -G. Mason; Nature 217 (1968), 733.
- 53 -L. Esquivias Fedriani; Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla (1983).
- 54 -M. Claudius and R. Florentiu-Nielsen; Astron. and Astrophys., 100 (1981), 186).
- 55 -A. Güinier, en "Theorie et technique de la Radiocristallographie" (Dunod, Paris, 1964).
- 56 -B.E. Warren and R.L. Mozzi; Acta Cryst. 21 (1966), 459.
- 57 -W. Ruland; Brit. J. Appl. Phys., 15 (1964), 1301.
- 58 -J. Krogh-Moe; Acta Cryst., 9 (1956) 951.
- 59 -N. Norman; Acta Cryst., 10 (1957), 370.
- 60 -M. Mateos Mota. Tesis Doctoral. Universidad de Navarra, 1983.
- 61 -N.S. Shevchick; Tesis Doctoral. Universidad de Harvard (Massachusetts, 1972).
- 62 -D'Anjou and F. Sanz; Journal of Non-Crystalline Solids, 28 (1978), 319.
- 63 -Kaplou et al.; Phys. Rev., 138 (1965), A1336.

- 64 -W. Wei, B.W. Corb and B.L. Averbach; Journal of Non-Crystalline Solids, 53 (1982), 19.
- 65 -N. de la Rosa Fox. Tesina de Licenciatura. Universidad de Sevilla, 1983.
- 66 -N. Metr6polis, N. Rosebluth, A. Rosebluth y A.M. Teller; J. Chem. Phys. 21 (1953), 1087.
- 67 -G. Alvarez de Toledo. Tesis Doctoral. Universidad de Navarra, 1982.
- 68 -Radu Grigorivici; Journal of Non-Crystalline Solids, 1 (1969), 303.
- 69 -N. de la Rosa Fox, L. Esquivias, P. Villares y R. Jim6nez-Garay; Anales de F6sica, 80 (A) (1985), 239.
- 70 -M.A. Kastner, D. Adler and H. Fritzsche; Physical Review Letters, 37(1976), 1504.
- 71 -A.A. Vaipolin and E.A. Porai-Koschits; Sov. Phys. Solids, 5 (1963), 186.
- 72 -A.L. Renninger and B.C. Averbach; Phys. Re . 8B (1972), 1507.
- 73 -A.J. Apling, A.L. Leadbetter and A.C. Wright; Journal of Non-Crystalline Solids, 23 (1977), 369.
- 74 -L. Cervinka and A. Hruby; in, "Amorphous and Liquid

- Semiconductors", eds. J. Stake and W. Brenig (Taylor and Francis, London, (1974), pg. 431.
- 75 -O. Uemura, Y. Sagara D. Munro and T. Satow; Journal of Non-Crystalline Solids, 30 (1978), 155.
- 76 -J.S. Lannin and B.V. Shamebrok; Sol. St. Comm., 28 (1978), 497.
- 77 -T.R. McCalla; "Introduction to numerical methods and FORTRAN programming" (John Wiley & Sons, N.Y., 1967).
- 78 -L. Esquivias y F. Sanz; J. of Non-Crystalline Solids 70 (1985), 211.
- 79 -L. Esquivias and F. Sanz; Journal of Non-Crystalline Solids, 70 (1985) 221.
- 80 -A. D'Anjou y F. Sanz; R. Iberoam. Crist. Miner. Metallogen. 1, 1 (1978), 129.
- 81 -Z.U. Borisova; en "Glassy Semiconductors", (Plenum-Press, N.Y., 1981).
- 82 -International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, Kynoch Press, Birmingham, 1968.



- 83 -L. Billard, F. Lançon and A. Chamberod; Journal Non-Crystalline Solids, 51 (1982), 291.
- 84 -N.J. Shevchik and W. Paul; Journal of Non-Crystalline Solids, 13 (1973), 1.
- 85 -J.H. Bryden; Acta Cryst., 15 (1962), 167.
- 86 -J. Ruska and H. Thurn; Journal of Non-Crystalline Solids, 22 (1976), 277.
- 87 -G.R. Kaunewurf et al.; Acta Cryst., 13 (1960), 449.
- 88 -Wickoff; en "Crystal Structure" (Willey and Sons. U.S.A., 1963).
- 89 -G.N. Greaves and E.A. Davis; Phil. Mag., 29 (1974), 1201.
- 90 -A.A. Vaipolin; Sov. Phys. Cryst. 10 (5) (1966), 509.
- 91 -R.W. Fawett et al.; Journal of Non-Crystalline solids 8-10 (1972), 769.
- 92 -D.B. Dove; Journal of Non-Crystalline Solids, 8-10 (1972), 376.
- 93 -J.C. Malaurent, J. Dixmier; Journal of Non-Crystalline Solids, 35-36 (1980), 1227.
- 94 -J.C. Phillips; J. Non-Cryst. Solids 43 (1981), 37.
- 95 -J.C. Phillips; Phys. Stat. Solidi (b) 101 (1980), 473.

APENDICE

INTENSIDADES EXPERIMENTALES (Difracción de R-X)

2 $\theta$	Ge <sub>20</sub> As <sub>40</sub> Se <sub>40</sub>	Ge <sub>30</sub> As <sub>20</sub> Se <sub>50</sub>	2 $\theta$	Ge <sub>20</sub> As <sub>40</sub> Se <sub>40</sub>	Ge <sub>30</sub> As <sub>20</sub> Se <sub>50</sub>
	Int.(u.a.)	Int.(u.a.)		Int.(u.a.)	Int.(u.a.)
110.0	13.05	46.36	79.5	17.75	64.81
109.0	13.13	45.52	79.0	18.55	65.52
108.0	13.05	46.08	78.5	18.35	66.09
107.0	13.30	46.30	78.0	18.69	66.38
106.0	12.97	47.08	77.5	18.82	67.39
105.0	13.44	47.21	77.0	19.14	68.59
104.0	13.42	46.89	76.5	18.98	68.48
103.0	13.63	47.86	76.0	19.90	69.53
102.0	13.72	48.08	75.5	19.73	70.86
101.0	13.40	47.85	75.0	19.91	70.98
100.0	13.62	48.62	74.5	20.18	71.43
99.5	13.45	48.30	74.0	19.97	70.78
99.0	13.98	47.63	73.5	20.68	72.35
98.5	13.38	47.99	73.0	20.64	72.20
98.0	13.74	48.19	72.5	20.79	73.36
97.5	13.51	48.65	72.0	20.85	74.46
97.0	13.74	48.12	71.5	21.05	75.63
96.5	13.48	48.87	71.0	21.33	74.45
96.0	13.91	48.19	70.5	21.33	76.49
95.5	13.67	48.12	70.0	21.93	76.71
95.0	13.80	48.45	69.8	21.81	76.51
94.5	14.01	48.43	69.6	21.85	77.94
94.0	13.78	48.04	69.4	21.83	77.49
93.5	13.61	48.04	69.2	21.84	78.01
93.0	13.51	48.07	69.0	21.75	77.67
92.5	13.66	49.28	68.8	21.86	79.10
92.0	13.48	48.57	68.6	21.80	78.13
91.5	13.84	48.27	68.4	22.29	78.42
91.0	13.53	48.47	68.2	22.22	80.20
90.5	13.77	49.11	68.0	22.02	80.05
90.0	13.77	49.76	67.8	22.27	79.37
89.5	13.82	49.54	67.6	22.58	81.11
89.0	13.87	50.88	67.4	22.82	80.96
88.5	14.03	49.81	67.2	22.69	81.23
88.0	14.42	50.56	67.0	22.98	81.89
87.5	14.51	50.69	66.8	22.76	83.65
87.0	14.80	51.41	66.6	22.91	82.73
86.5	14.56	51.91	66.4	22.79	82.79
86.0	14.83	52.75	66.2	22.93	84.31
85.5	14.79	52.97	66.0	23.43	85.48
85.0	15.02	54.18	65.8	23.60	84.57
84.5	15.36	54.24	65.6	23.94	87.14
84.0	15.34	55.54	65.4	24.01	87.35
83.5	16.00	56.21	65.2	24.22	88.20
83.0	15.66	57.54	65.0	24.61	89.52
82.5	16.53	58.37	64.8	25.07	90.76
82.0	16.57	59.57	64.6	25.32	89.86
81.5	16.79	60.15	64.4	25.33	91.05
81.0	17.38	61.83	64.2	25.13	91.44
80.5	17.59	62.56	64.0	25.70	93.89
80.0	17.94	64.01	63.8	26.33	94.73

2 $\theta$	Ge <sub>20</sub> As <sub>40</sub> Se <sub>40</sub>	Ge <sub>30</sub> As <sub>20</sub> Se <sub>50</sub>	2 $\theta$	Ge <sub>20</sub> As <sub>40</sub> Se <sub>40</sub>	Ge <sub>30</sub> As <sub>20</sub> Se <sub>50</sub>
	Int(u.a.)	Int(u.a.)		Int(u.a.)	Int(u.a.)
63.6	26.86	95.36	52.8	41.49	146.86
63.4	26.99	95.87	52.6	41.48	146.60
63.2	27.07	98.66	52.4	41.40	148.07
63.0	27.46	98.67	52.2	41.29	145.61
62.8	28.18	99.84	52.0	42.05	145.95
62.6	28.10	101.52	51.8	41.46	146.12
62.4	28.78	102.14	51.6	41.08	144.83
62.2	29.04	104.13	51.4	41.90	146.38
62.0	28.67	106.15	51.2	41.77	142.89
61.8	29.54	106.36	51.0	41.78	144.23
61.6	29.83	108.74	50.8	42.32	145.96
61.4	30.43	109.25	50.6	41.68	146.32
61.2	30.73	109.71	50.4	42.06	147.54
61.0	31.04	111.21	50.2	41.98	146.54
60.8	31.52	112.28	50.0	41.50	150.56
60.6	31.96	113.55	49.8	42.30	150.61
60.4	32.05	115.94	49.6	42.24	149.64
60.2	32.52	117.30	49.4	43.74	151.57
60.0	32.98	117.74	49.2	44.43	155.88
59.8	33.33	121.08	49.0	44.82	153.67
59.6	34.01	120.85	48.8	45.33	155.13
59.4	33.92	123.10	48.6	45.23	158.72
59.2	34.85	124.61	48.4	46.00	160.66
59.0	35.02	126.45	48.2	47.87	161.83
58.8	35.10	125.82	48.0	46.55	165.61
58.6	35.49	127.44	47.8	47.13	167.98
58.4	35.88	129.97	47.6	48.24	168.66
58.2	36.79	131.99	47.4	48.45	174.85
58.0	36.85	130.50	47.2	48.88	174.55
57.8	36.87	133.37	47.0	50.04	176.93
57.6	37.86	134.88	46.8	50.71	179.45
57.4	37.75	134.03	46.6	51.15	181.10
57.2	37.59	134.95	46.4	51.28	182.40
57.0	38.46	135.69	46.2	52.09	184.99
56.8	38.47	137.99	46.0	51.51	189.37
56.6	38.56	139.56	45.8	52.57	188.33
56.4	39.02	139.86	45.6	52.89	193.07
56.2	40.04	139.04	45.4	53.42	192.05
56.0	39.30	141.56	45.2	53.85	193.38
55.8	39.90	139.22	45.0	54.08	194.48
55.6	40.23	142.95	44.8	54.81	200.01
55.4	40.26	143.35	44.6	54.85	200.08
55.2	40.32	146.43	44.4	55.17	200.66
55.0	40.54	144.09	44.2	55.65	203.52
54.8	41.62	145.83	44.0	57.07	202.37
54.6	40.66	148.54	43.8	56.52	205.45
54.4	41.30	145.72	43.6	56.65	208.23
54.2	41.55	142.88	43.4	58.19	209.67
54.0	41.33	145.01	43.2	58.48	212.31
53.8	41.05	149.04	43.0	59.25	212.58
53.6	41.56	146.21	42.8	59.49	216.80
53.4	41.61	147.95	42.6	59.73	221.88
53.2	41.87	147.18	42.4	62.38	223.55
53.0	41.02	147.37	42.2	61.62	226.59

	$\text{Ge}_{20}\text{As}_{40}\text{Se}_{40}$		$\text{Ge}_{30}\text{As}_{20}\text{Se}_{50}$			$\text{Ge}_{20}\text{As}_{40}\text{Se}_{40}$		$\text{Ge}_{30}\text{As}_{20}\text{Se}_{50}$	
$2\theta$	Int(u.a.)	Int(u.a.)	$2\theta$	Int(u.a.)	$2\theta$	Int(u.a.)	Int(u.a.)	$2\theta$	Int(u.a.)
42.0	63.73	229.55	31.8	76.60	274.10				
41.8	65.09	234.12	31.6	75.95	272.02				
41.6	66.10	239.32	31.4	75.91	268.93				
41.4	66.24	241.51	31.2	73.83	268.73				
41.2	68.16	246.98	31.0	72.57	260.84				
41.0	69.71	251.55	30.8	72.31	256.22				
40.8	71.12	251.90	30.6	71.50	253.58				
40.6	73.02	260.14	30.4	71.37	250.45				
40.4	74.13	265.33	30.2	70.79	249.95				
40.2	75.68	273.05	30.0	70.04	248.13				
40.0	78.31	273.66	29.8	69.30	242.10				
39.8	79.17	282.20	29.6	69.22	242.42				
39.6	81.29	287.59	29.4	70.06	247.55				
39.4	81.82	293.72	29.2	70.28	247.59				
39.2	84.42	297.20	29.0	70.58	247.99				
39.0	85.42	300.21	28.8	72.01	251.33				
38.8	86.31	305.35	28.6	73.83	255.10				
38.6	87.63	312.97	28.4	75.54	257.94				
38.4	90.11	313.29	28.2	77.22	264.22				
38.2	92.04	319.36	28.0	79.37	273.53				
38.0	93.78	321.44	27.8	80.80	284.82				
37.8	92.78	327.69	27.6	83.15	298.38				
37.6	95.38	331.42	27.4	87.79	309.89				
37.4	94.88	333.58	27.2	92.01	327.49				
37.2	95.88	330.25	27.0	97.23	333.14				
37.0	98.80	336.71	26.8	101.98	360.43				
36.8	97.69	337.49	26.6	106.14	378.15				
36.6	97.51	341.15	26.4	113.61	399.64				
36.4	96.72	340.82	26.2	118.15	429.30				
36.2	98.86	337.49	26.0	126.45	451.37				
36.0	98.49	337.44	25.8	132.94	484.10				
35.8	97.53	337.00	25.6	144.30	506.80				
35.6	96.43	341.62	25.4	153.27	540.63				
35.4	97.58	343.21	25.2	158.98	571.81				
35.2	96.94	343.66	25.0	168.33	601.98				
35.0	95.83	336.48	24.8	176.54	627.51				
34.8	94.97	336.48	24.6	185.34	666.87				
34.6	96.16	334.97	24.4	191.43	687.13				
34.4	93.04	327.27	24.2	194.53	718.10				
34.2	92.84	324.28	24.0	204.36	740.15				
34.0	90.27	318.69	23.8	206.77	745.26				
33.8	90.32	319.37	23.6	205.22	762.16				
33.6	89.33	313.54	23.4	206.99	760.57				
33.4	88.79	313.78	23.2	206.40	763.69				
33.2	86.36	303.72	23.0	205.31	775.71				
33.0	86.04	304.19	22.8	204.33	752.22				
32.8	85.37	299.80	22.6	199.35	745.95				
32.6	81.62	292.51	22.4	195.50	734.53				
32.4	81.67	287.77	22.2	188.47	704.66				
32.2	79.76	285.51	22.0	182.33	700.53				
32.0	79.46	286.62	21.8	178.82	663.28				



FUNCIONES DE DISTRIBUCION RADIAL

r(Å)	Ge <sub>20</sub> As <sub>40</sub> Se <sub>40</sub>		Ge <sub>30</sub> As <sub>20</sub> Se <sub>50</sub>		r(Å)	Ge <sub>20</sub> As <sub>40</sub> Se <sub>40</sub>		Ge <sub>30</sub> As <sub>20</sub> Se <sub>50</sub>	
	RDF(Åt/Å)	RDF(Åt/Å)	RDF(Åt/Å)	RDF(Åt/Å)		RDF(Åt/Å)	RDF(Åt/Å)	RDF(Åt/Å)	RDF(Åt/Å)
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	8.48	7.99		
0.1	0.03	0.02	0.02	0.02	5.1	9.05	8.51		
0.2	0.07	0.05	0.05	0.05	5.2	10.12	9.50		
0.3	0.09	0.04	0.04	0.04	5.3	11.62	10.95		
0.4	0.00	-0.03	-0.03	-0.03	5.4	13.35	12.67		
0.5	-0.18	-0.17	-0.17	-0.17	5.5	15.01	14.30		
0.6	-0.41	-0.34	-0.34	-0.34	5.6	16.28	15.54		
0.7	-0.57	-0.46	-0.46	-0.46	5.7	16.99	16.18		
0.8	-0.59	-0.47	-0.47	-0.47	5.8	17.21	16.27		
0.9	-0.42	-0.32	-0.32	-0.32	5.9	17.09	16.02		
1.0	-0.12	-0.06	-0.06	-0.06	6.0	16.93	15.77		
1.1	0.20	0.23	0.23	0.23	6.1	16.97	15.77		
1.2	0.41	0.42	0.42	0.42	6.2	17.38	16.15		
1.3	0.44	0.46	0.46	0.46	6.3	18.11	16.89		
1.4	0.28	0.33	0.33	0.33	6.4	19.07	17.85		
1.5	0.08	0.12	0.12	0.12	6.5	20.06	18.81		
1.6	-0.12	-0.10	-0.10	-0.10	6.6	21.03	19.68		
1.7	-0.16	-0.18	-0.18	-0.18	6.7	21.89	20.43		
1.8	-0.10	-0.14	-0.14	-0.14	6.8	22.71	21.16		
1.9	0.07	0.05	0.05	0.05	6.9	23.50	21.93		
2.0	0.16	0.24	0.24	0.24	7.0	24.34	22.82		
2.1	0.28	0.55	0.55	0.55	7.1	25.22	23.78		
2.2	1.20	1.96	1.96	1.96	7.2	26.01	24.70		
2.3	5.63	6.81	6.81	6.81	7.3	26.70	25.46		
2.4	10.48	10.46	10.46	10.46	7.4	27.16	25.97		
2.5	7.46	6.47	6.47	6.47	7.5	27.42	26.22		
2.6	2.11	1.72	1.72	1.72	7.6	27.55	26.30		
2.7	0.62	0.56	0.56	0.56	7.7	27.63	26.34		
2.8	0.60	0.55	0.55	0.55	7.8	27.80	26.47		
2.9	0.77	0.71	0.71	0.71	7.9	28.17	26.77		
3.0	0.87	0.86	0.86	0.86	8.0	28.69	27.23		
3.1	1.26	1.24	1.24	1.24	8.1	29.43	27.84		
3.2	2.07	1.95	1.95	1.95	8.2	30.19	28.54		
3.3	3.56	3.25	3.25	3.25	8.3	31.04	29.32		
3.4	5.71	5.08	5.08	5.08	8.4	31.95	30.16		
3.5	8.04	7.35	7.35	7.35	8.5	32.97	31.10		
3.6	10.33	9.61	9.61	9.61	8.6	34.00	32.12		
3.7	12.02	11.48	11.48	11.48	8.7	35.15	33.23		
3.8	12.64	12.50	12.50	12.50	8.8	36.32	34.35		
3.9	12.40	12.52	12.52	12.52	8.9	37.49	35.44		
4.0	11.21	11.61	11.61	11.61	9.0	38.55	36.45		
4.1	9.62	10.15	10.15	10.15	9.1	39.48	37.38		
4.2	8.13	8.59	8.59	8.59	9.2	40.32	38.23		
4.3	7.12	7.39	7.39	7.39	9.3	40.99	39.05		
4.4	6.77	6.76	6.76	6.76	9.4	41.68	39.86		
4.5	6.94	6.70	6.70	6.70	9.5	42.36	40.68		
4.6	7.37	6.99	6.99	6.99	9.6	43.14	41.51		
4.7	7.81	7.36	7.36	7.36	9.7	43.97	42.33		
4.8	8.07	7.62	7.62	7.62	9.8	44.91	43.13		
4.9	8.24	7.78	7.78	7.78	9.9	45.82	43.91		
					10.0	46.75	44.71		

ALEACION  $\text{Ge}_{0.20}\text{As}_{0.40}\text{Se}_{0.40}$

<u>NUM</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Tipo</u>	<u>Primeros Vecinos</u>
1	-0.38	3.70	3.72	As	37 93 40
2	0.15	-3.46	-1.14	Se	21 28
3	2.53	6.84	-4.28	Se	59 145
4	-5.81	5.10	2.29	As	9 114 128
5	4.29	-3.32	7.35	As	
6	6.26	-0.28	-3.75	As	86
7	-8.76	3.76	1.59	As	9 128
8	-0.60	0.72	-7.43	As	62
9	-6.95	3.09	3.17	Ge	139 4 107 7
10	-6.61	-3.07	-1.68	Se	41
11	-1.19	7.43	-2.78	As	70
12	-4.13	2.95	-4.92	Ge	39 42 52
13	4.01	1.61	-6.65	As	134 116 62
14	3.31	-2.45	-4.25	Ge	47 94 86 76
15	4.95	-2.34	3.22	Se	33
16	-2.36	-7.50	-3.93	Se	144 89
17	1.26	-3.79	5.24	Se	130
18	4.27	4.16	0.33	As	110 78 92
19	1.44	-1.66	-6.96	As	140 76
20	3.41	-5.11	1.44	Se	135 51
21	-0.58	-1.21	-0.38	Ge	105 122 102
22	-2.09	-6.58	-0.07	Se	73 24
23	-0.13	-5.23	-4.42	As	89
24	5.80	3.20	5.38	Se	27 34
25	-4.16	-5.59	4.63	Se	74 90
26	4.46	7.54	-1.95	Se	78 98
27	4.70	2.00	7.14	Ge	123 129 125 24
28	2.03	-4.89	-1.19	Ge	2 55
29	-0.35	2.54	-1.17	As	38 102 136
30	2.40	1.69	8.57	As	123 129 125
31	-3.69	0.06	-5.52	As	68
32	-5.28	-4.38	1.41	As	58 74
33	7.20	-2.16	2.34	Ge	49 111 15 101
34	7.82	2.29	4.69	Se	24 60
35	-2.04	3.33	1.23	Ge	126 37 38 77
36	-3.96	6.90	-0.52	Se	77 72
37	-2.63	4.32	3.40	Se	1 35
38	-2.70	2.48	-1.23	As	35 29 39
39	-4.48	1.74	-2.77	Ge	38 69 12
40	0.70	4.18	1.58	Se	1 120
41	-7.14	-0.91	-2.66	Ge	69 112 142 10
42	-5.31	4.44	-6.52	Se	12
43	-3.06	1.79	9.10	Se	44
44	-1.08	0.49	9.80	Se	121
45	2.93	7.90	1.00	Ge	146 63
46	0.80	-4.43	8.90	Se	48
47	4.92	-3.94	-3.16	As	14 55
48	-1.37	-3.76	8.48	Se	46 121
49	7.34	-1.32	0.00	Ge	33 80 85 108
50	3.00	4.91	4.43	As	93 92
51	2.75	-6.21	3.55	As	20 104 65
52	-2.90	4.73	-3.82	Se	12



<u>NUM.</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>TIPO</u>	<u>Primeros Vecinos</u>			
53	4.53	0.87	2.17	Se	57	110		
54	-1.81	-8.11	1.79	Se	22	90		
55	4.01	-5.75	-1.99	Se	47	28		
56	2.19	-0.51	5.44	As	123			
57	2.13	1.50	2.27	As	95	53		
58	-3.35	-3.24	0.56	As	64	118	32	
59	2.97	4.79	-5.27	Se	3	141		
60	7.26	2.75	2.40	Se	99	34		
61	-0.80	-1.76	-4.43	Se	122			
62	1.72	1.33	-6.88	Ge	8	13	133	
63	1.05	7.59	2.50	Ge	45	120	143	115
64	-4.24	-0.94	0.42	Se	69	58		
65	3.17	-8.51	2.78	Se	51	88		
66	-0.89	0.42	4.02	Se	105			
67	-6.33	2.33	-0.31	As	69	138		
68	-3.62	-1.89	-6.80	As	31			
69	-5.64	0.17	-1.25	Ge	64	67	41	39
70	0.52	6.14	-1.61	Ge	136	11	120	98
71	-6.39	5.79	-3.15	Se	138			
72	-2.96	9.03	0.31	As	36			
73	0.07	-6.13	0.82	Se	22			
74	-5.47	-3.93	3.67	Ge	84	132	25	32
75	-0.83	1.75	-4.41	As				
76	2.49	-3.85	-6.11	As	14	19	113	
77	-2.40	5.50	0.43	As	35	120	36	
78	5.59	5.97	-0.66	Ge	18	146	26	87
79	-1.83	9.01	3.93	As	115			
80	5.16	-1.83	-0.68	As	81	49		
81	2.97	-1.54	0.05	As	135	95	80	
82	4.62	7.75	3.14	As	146	143	92	
83	5.45	-4.51	-6.88	As	113			
84	-4.99	-2.23	5.42	Ge	74	109	100	97
85	8.36	0.84	-0.57	Ge	99	96	49	127
86	5.10	-1.38	-5.58	Ge	14	6	116	
87	7.88	5.25	-0.54	Se	78	99		
88	5.16	-8.28	1.45	Se	65			
89	-2.31	-5.66	-5.52	Se	16	23		
90	-3.69	-7.36	3.24	As	117	25	54	
91	7.10	-1.11	6.19	As				
92	4.03	5.52	2.38	Ge	18	50	82	
93	1.33	3.69	5.48	As	1	50	123	
94	2.40	-0.32	-3.33	As	102	14		
95	2.45	0.72	0.09	Ge	57	81	102	110
96	9.47	-0.28	-2.43	As	85	108		
97	-5.39	-0.57	7.25	Se	84			
98	2.02	7.99	-1.76	As	26	70		
99	7.59	2.92	0.10	As	60	85	87	
100	-2.53	-2.53	5.64	As	84			
101	8.98	-0.87	3.08	Se	33	127		
102	0.76	0.35	-1.46	Ge	21	95	94	29
103	6.97	-4.70	5.15	Se	104	111		
104	4.83	-5.90	4.69	Se	51	103		

<u>NUM.</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Tipo</u>	<u>Primeros Vecinos</u>
105	-0.52	-1.10	2.11	Ge	21 66 118 130
106	6.85	-5.24	0.02	Se	
107	-8.47	1.29	4.00	As	9 131
108	8.84	-2.51	-1.51	As	96 49
109	-4.32	-0.68	3.72	Se	84 139
110	4.52	1.73	-0.18	As	18 95 53
111	8.13	-4.19	3.22	Se	33 103
112	-7.28	0.53	-4.55	Se	41 124
113	3.76	-5.94	-5.80	As	83 76
114	-4.84	7.25	2.88	Se	4
115	-0.44	7.06	4.40	As	63 79
116	5.50	0.08	-7.54	As	13 86
117	-5.20	-8.33	1.55	Se	90
118	-1.76	-3.26	2.28	Se	105 58
119	-5.12	1.18	-8.47	Se	124
120	-0.17	6.25	0.79	Ge	70 77 40 63
121	-2.17	-1.61	9.11	Se	44 48
122	-2.09	-1.20	-2.36	As	21 61
123	2.51	1.78	6.11	Ge	30 56 93 27
124	-6.81	0.79	-6.79	As	112 119
125	4.29	0.19	8.73	Se	27 30
126	-3.64	1.79	1.92	As	35 139
127	9.90	0.41	1.26	Se	85 101
128	-7.50	5.65	0.58	As	4 7
129	3.71	3.81	8.42	Se	27 30
130	1.31	-2.27	3.48	As	135 105 17
131	-7.68	-0.19	2.22	As	107
132	-7.71	-4.43	4.39	As	74 137
133	0.64	3.26	-7.85	Se	62
134	4.13	3.22	-8.45	Se	13 141
135	2.18	-3.14	1.34	Ge	130 20 81
136	0.91	4.04	-2.48	As	70 29
137	-7.43	-6.12	2.63	Se	132
138	-6.65	3.54	-2.47	As	71 67
139	-5.08	1.53	3.72	As	126 9 109
140	3.10	-1.86	-8.99	Se	19
141	3.81	5.45	-7.44	Se	134 59
142	-9.22	-0.36	-1.41	Se	41
143	2.56	8.68	4.10	Se	82 63
144	-4.62	-7.98	-3.86	Se	16
145	0.85	7.91	-5.54	Se	3
146	5.29	7.94	0.79	As	45 82 78

ALEACION  $\text{Ge}_{0.30}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.50}$  (Modelo A)

<u>NUN</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Tipo</u>	<u>Primeros vecinos</u>
1	-0.560	4.445	4.016	As	38 59
2	0.186	-3.243	-0.847	Ge	21 62 55 28
3	2.465	6.620	-4.132	Ge	26 119 128 101
4	-6.245	4.634	2.906	Se	9 88
5	5.087	-3.395	7.156	As	120
6	7.089	0.116	-3.870	Ge	72 142 58 95
7	-0.488	-7.291	-6.775	Se	
8	-0.973	0.989	-6.897	Se	25 50
9	-7.683	2.691	3.235	As	91 104 4
10	-1.315	6.454	-2.836	As	48 67
11	-3.942	2.947	-5.155	Ge	30 48 39 37
12	3.030	4.495	-1.061	As	35 126
13	4.684	1.842	-6.106	Se	139 46
14	3.099	-2.372	-3.771	As	74 90
15	4.987	-2.624	3.121	Ge	16 120 20 32
16	3.700	-0.887	4.787	As	15 18 52
17	2.075	-4.050	4.799	As	54
18	4.507	0.753	3.959	Ge	16 132 27 53
19	2.062	-1.560	-6.963	As	25 74 139
20	4.469	-4.575	1.920	As	15 60
21	-0.605	-0.910	-0.017	Se	103 136 2 99
22	-2.489	2.211	6.232	Se	29 59
23	-2.356	-6.517	-0.317	Se	62 70
24	2.723	4.834	5.584	As	141
25	-0.014	-1.348	-7.964	Ge	8 111 118 19
26	4.169	7.406	-2.486	As	3 92
27	5.488	2.217	5.496	Se	18
28	1.987	-4.947	-0.963	As	2 51
29	-4.480	1.087	6.841	Se	110 40 22
30	-4.362	0.629	-5.956	Se	11
31	-5.616	-3.384	1.219	Ge	66 69 125 106
32	7.230	-2.269	2.139	Ge	15 44 112 97
33	-2.742	3.382	1.218	Ge	36 88 145 75
34	-4.125	7.037	-0.852	Ge	68 73 75 133
35	4.711	3.402	-1.986	Ge	12 41 49 72
36	-2.533	2.674	-1.156	Se	136 33 37
37	-4.306	2.210	-2.852	As	11 36
38	0.654	4.623	1.854	Se	117 141 1
39	-4.782	4.990	-6.034	As	11 71 144
40	-3.429	0.529	9.038	Se	29 42
41	6.178	5.320	-3.676	Se	35 119 96
42	-1.117	0.002	8.909	Ge	147 138 116 40
43	0.289	-5.124	7.846	Se	54
44	8.065	-1.228	0.139	As	76 80 32
45	4.497	4.351	2.268	Se	49 141
46	3.116	3.669	-5.944	Ge	13 119 101 63
47	-0.383	-1.246	-3.960	Se	55 90
48	-2.773	5.048	-4.225	Ge	10 11 71 81

<u>NUM</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Tipo</u>	<u>Primeros vecinos</u>
49	4.817	2.469	0.715	As	35 132 94 45
50	-2.004	2.499	-8.329	Ge	8 115 140 144
51	3.415	-5.845	-2.568	As	108 28
52	1.431	-0.127	6.365	Ge	16 105 147 64
53	2.246	1.575	3.482	Se	18 64
54	0.173	-5.569	5.032	Ge	43 86 102 17
55	-0.339	-3.500	-3.169	Se	2 47
56	7.125	2.272	2.418	As	94 132
57	1.900	-6.821	1.991	Se	78 60
58	6.249	-1.526	-5.314	Se	6
59	-1.380	2.090	4.188	Ge	145 64 22 1
60	3.997	-6.611	3.089	Ge	20 57 83 100
61	2.013	7.585	3.609	As	141
62	-1.253	-4.539	0.435	Ge	2 23 86 125
63	2.240	2.955	-8.123	As	46 107
64	0.228	0.337	4.227	Ge	52 59 103 53
65	-6.404	2.376	0.097	As	91
66	-6.622	-1.237	0.515	Se	91 31
67	0.391	5.797	-1.781	Ge	117 126 10 92
68	-2.828	8.896	-0.112	Se	34
69	-5.151	-3.873	3.425	Se	89 31
70	-3.396	-8.343	0.880	Ge	23 113 84 129
71	-3.716	6.978	-5.432	Ge	48 121 133 39
72	5.299	1.325	-2.830	Se	6 35
73	-6.384	6.728	-0.286	As	34
74	2.181	-3.525	-5.665	Ge	114 14 19
75	-2.656	5.768	0.678	Ge	33 117 131 34
76	5.507	-1.020	-0.185	Ge	77 132 143 44
77	3.133	-0.975	0.594	Se	76
78	-0.399	-7.063	2.563	Se	57 86
79	-5.303	-1.827	6.756	As	110
80	8.393	0.925	-0.815	Ge	44 94 95 122
81	-1.129	5.185	-5.840	Ge	48 101 115 121
82	7.533	5.086	-0.168	Se	94
83	4.950	-8.394	1.841	Se	98 60
84	-4.056	-7.439	3.022	As	70
85	7.276	-0.890	5.889	As	120
86	-1.102	-4.756	2.810	Ge	54 89 62 78
87	7.039	-4.649	-0.857	Ge	108 143 134 127
88	-4.265	3.147	3.163	Se	33 4
89	-2.820	-3.880	4.138	As	69 86
90	1.865	-0.213	-3.777	Ge	14 47 99 139
91	-6.911	0.854	1.839	Ge	66 65 109 9
92	2.106	7.415	-1.455	As	26 67
93	-3.172	-1.777	-1.618	Se	125 136
94	7.233	2.777	0.153	Ge	49 80 82 56
95	9.279	0.539	-3.006	Se	6 80
96	7.793	3.683	-4.301	Se	41 142
97	9.213	-1.036	2.612	As	32 122
98	5.923	-7.819	-0.173	Se	108 83 134
99	0.509	0.207	-1.788	Se	21 90

<u>NUM</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Tipo</u>	<u>Primeros vecinos</u>
100	5.247	-6.611	5.123	Se	60
101	1.233	5.267	-5.612	Ge	3 46 107 81
102	1.466	-7.527	5.740	Se	54
103	-0.361	-0.770	2.067	Se	21 145 64
104	-7.034	1.506	5.114	Se	109 9
105	3.449	-0.066	8.564	Se	52
106	-7.508	-4.882	0.883	Se	31 135
107	0.996	4.894	-7.959	Se	115 101 63
108	5.765	-5.966	-2.267	Ge	51 98 87 124
109	-6.584	-0.527	3.800	Ge	91 110 104 137
110	-4.215	-0.657	4.475	Ge	29 79 123 109
111	0.726	-3.775	-9.179	Se	25
112	7.749	-4.022	3.830	Se	32 120
113	-1.739	-9.786	0.184	Se	70
114	3.245	-5.394	-6.524	Se	74
115	-1.300	4.852	-8.072	Se	107 50 81
116	-1.784	-1.726	7.397	Se	42
117	-0.267	6.418	0.910	Se	38 67 75
118	0.917	-0.168	-9.931	Se	25
119	4.264	5.529	-5.206	Se	41 46 3
120	6.210	-2.899	5.168	Ge	15 85 5 112
121	-1.575	7.597	-6.074	Se	71 81
122	9.861	0.617	1.031	Se	80 97
123	-3.634	-0.756	2.122	Se	110 125
124	6.236	-5.203	-4.387	Se	108
125	-3.163	-3.092	0.457	Ge	123 62 31 93
126	1.172	3.730	-2.524	Se	12 67
127	8.455	-3.232	-2.329	Se	87
128	1.871	8.893	-4.017	Se	70
130	-5.771	-3.313	-5.803	Se	
131	-2.993	6.815	2.907	Se	75
132	5.716	0.655	1.516	Se	18 49 76 56
133	-4.673	7.733	-3.256	Se	71 34
134	7.542	-6.262	0.761	Se	87 98
135	-8.958	-3.536	2.328	Se	137 106
136	-2.635	0.363	-0.558	Ge	21 36 145 93
137	-8.605	-1.786	4.008	Se	109 135
138	0.452	-1.621	9.852	Se	42
139	3.012	0.214	-5.824	Se	13 90 19
140	-2.754	0.655	-9.537	Se	50
141	2.463	5.181	3.230	Ge	38 24 45 61
142	8.157	1.594	-5.393	Se	6 96
143	5.172	-3.318	-1.107	Se	76 87
144	-4.121	3.580	-7.800	Se	39 50
145	-1.223	1.555	1.758	Ge	103 136 33 59
146	2.298	-8.569	-4.600	Se	
147	0.363	1.438	7.880	Se	52 42

ALEACION  $\text{Ge}_{0.30}\text{As}_{0.20}\text{Se}_{0.50}$  (Modelo B)

<u>NUN</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Tipo</u>	<u>Primeros vecinos</u>
1	-0.420	3.603	3.918	Ge	38 62 57 41
2	0.035	-3.449	-1.005	Se	20 28
3	3.825	6.260	-4.175	Se	26
4	-5.831	5.591	2.172	Se	112
5	6.782	-0.511	-3.827	As	81 88
6	-0.968	0.651	-7.391	Ge	59 72 70 25
7	-7.274	2.374	4.262	Se	
8	-6.372	-3.118	-0.918	Se	47
9	-4.311	3.080	-4.683	As	33 43 51
10	4.052	1.845	-7.121	Ge	59 134 115
11	3.240	-2.244	-4.027	Ge	73 87 45
12	4.955	-2.662	3.462	Ge	129 15 34 121
13	2.772	5.401	7.939	Ge	109 111
14	-1.830	-8.099	-4.200	Se	
15	3.515	-1.189	4.873	Se	12 56
16	4.286	4.651	0.681	Se	75 85
17	-2.592	6.737	4.259	Ge	38 113 61 112
18	4.905	-4.206	1.290	Se	129
19	-5.220	-8.253	-2.143	Se	52
20	-0.605	-0.910	-0.017	Ge	2 105 98 145
21	-2.737	2.640	6.161	As	30 62
22	-3.415	-5.908	-0.390	Ge	82
23	1.357	-5.333	-5.023	Se	73
24	-4.358	-5.835	4.307	Ge	84 138
25	0.155	-1.192	-8.519	As	6
26	4.268	7.694	-2.327	Ge	90 3 140
27	4.536	2.010	7.372	Se	123
28	2.131	-4.590	-1.212	Se	2 45
29	-0.195	2.923	-0.705	As	30 106 130
30	-4.623	1.545	6.925	Ge	21 89
31	1.405	2.052	9.640	Se	
32	-3.862	-0.202	-4.810	As	33 66 86
33	-5.520	1.078	-3.849	Ge	32 67 9 104
34	7.145	-2.062	2.465	Ge	12 46 108 99
35	7.877	2.076	4.591	Se	58
36	-2.738	3.386	1.260	Ge	74 39 38 124
37	-4.175	7.160	-0.701	Ge	69 74 139 71
38	-2.306	4.743	3.138	As	36 1 17
39	-2.562	2.398	-0.909	Ge	36 29 145 97
40	-4.593	-2.800	2.029	Se	64 82
41	0.899	4.788	2.317	Se	1 119
42	-7.765	-0.950	-3.466	Se	67 104
43	-4.541	4.434	-6.597	Ge	9 137
44	2.715	8.460	1.335	Se	63 136
45	3.985	-4.010	-2.5575	As	11 28 60
46	7.409	-1.428	0.205	As	107 34 76
47	-8.791	-3.270	-0.635	Se	8 55
48	3.003	4.475	4.744	Ge	109 120 85 111

<u>NUN</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Tipo</u>	<u>Primeros vecinos</u>
49	3.299	-5.987	4.123	Se	101
50	0.051	-1.170	-4.622	As	87 110
51	-3.240	5.048	-3.588	Ge	9 97
52	-7.074	-6.932	-1.298	Ge	131 92 19
53	4.909	0.867	2.092	Se	58 102
54	-1.668	-7.845	2.384	Se	84
55	-9.471	-1.022	-0.030	Se	47 132
56	1.657	-0.545	6.349	Se	15 65
57	0.989	1.901	3.146	Ge	1 105 120 65
58	6.915	2.163	2.311	Ge	53 95 35 146
59	1.710	1.424	-6.840	Se	6 10
60	6.081	-4.555	-1.666	Se	45 142
61	-3.505	6.527	6.467	Se	17
62	-1.830	1.556	4.226	Ge	1 21 124 65
63	0.890	7.556	2.704	As	113 119 44
64	-4.230	-0.623	0.874	Se	145 40
65	0.181	0.375	5.805	Ge	56 57 62 77
66	-4.653	-2.003	-6.314	Ge	32 117 78
67	-6.427	0.349	-1.836	AS	33 42
68	0.731	6.157	-1.347	Ge	90 119 130
69	-2.402	8.810	-1.251	Ge	37 96
70	-3.048	1.446	-8.060	Se	6 116
71	-6.331	6.057	-1.274	Se	37 125
72	-0.798	2.233	-5.487	As	6 110 93
73	2.578	-3.551	-6.052	As	11 143 23
74	-2.491	5.703	0.399	As	36 37 119
75	6.149	5.623	-0.647	Ge	16 140
76	5.470	-1.151	-1.154	Se	46 83
77	0.226	-1.712	3.492	Se	135 65
78	-5.415	-4.351	-6.614	Se	66
79	5.610	7.472	3.387	Ge	85 126
80	-5.102	-2.330	5.828	Se	89
81	5.431	-1.124	-5.835	Ge	5 141 144 115
82	-2.935	-4.204	1.097	Se	22 40
83	4.337	0.732	-0.675	As	102 76
84	-3.893	-7.618	2.924	Se	54 24
85	4.434	5.431	2.952	Ge	16 48 146 79
86	-4.436	-2.164	-3.709	Se	32 91
87	1.980	0.053	-3.689	Ge	11 98 94 50
88	8.990	-0.744	-3.118	Se	5 107
89	-5.995	-0.340	6.884	Se	30 80
90	2.022	8.010	-1.864	As	26 147 68 136
91	-3.000	-1.945	-1.896	Se	86 145
92	-6.301	-5.458	-2.992	Se	52
93	-0.774	4.439	-6.232	Se	72 103
94	2.153	2.637	-3.493	As	87 130
95	7.632	1.969	-0.073	Se	58
96	-0.341	9.744	-1.733	Ge	69 147 136
97	-4.317	3.590	-1.878	As	39 51
98	1.225	-0.844	-1.660	As	20 87
99	9.027	-0.789	3.137	Se	34 127
100	-8.934	2.472	-1.849	Se	125 114

<u>NUN</u>	<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>	<u>Tipo</u>	<u>Primeros vecinos</u>
101	5.536	-6.687	3.916	Se	49
102	2.701	0.458	1.138	Ge	129 106 83 53
103	1.599	4.911	-6.461	Ge	134 93
104	-7.557	0.774	-5.114	As	33 117 42 114
105	0.005	0.976	1.187	As	20 106 57
106	1.568	2.484	0.358	As	102 105 29
107	9.007	-2.306	-1.247	Ge	46 88
108	8.091	-4.209	3.290	Se	34 121
109	1.417	3.945	6.600	As	48 13
110	-0.768	1.008	-3.768	Se	72 50
111	3.887	6.313	6.134	As	13 48 133
112	-4.660	7.474	3.085	Se	4 17
113	-0.223	6.998	4.871	Se	17 63
114	-8.202	2.988	-4.170	Se	100 104
115	6.161	0.892	-7.058	Se	10 81
116	-5.362	1.180	-7.994	Ge	70 137 117
117	-6.587	-0.640	-6.855	Ge	66 104 116
118	0.900	-5.020	-8.486	Se	143
119	-0.231	6.421	0.816	Ge	63 74 41 68
120	3.151	2.327	3.919	As	48 57
121	6.473	-3.787	4.952	Se	12 108
122	-1.326	8.430	-5.064	Se	147
123	4.110	-0.072	8.665	Se	27
124	-3.421	1.411	2.524	Se	36 62
125	-8.140	4.463	-0.705	Ge	71 100
126	6.756	7.161	1.363	Ge	79 140
127	9.783	0.739	1.504	Se	99
128	5.869	-6.583	-4.688	Se	142
129	3.484	-2.267	1.307	Ge	102 12 135 18
130	0.455	4.285	-2.688	As	29 94 68
131	-6.657	-6.111	0.890	Se	52
132	-9.731	0.671	1.634	Se	55
133	5.928	5.120	6.194	Se	111
134	3.662	4.243	-7.271	Se	103 10
135	1.531	-3.191	2.232	Se	129 77
136	1.455	9.831	-0.264	Ge	90 96 44
137	-6.191	2.971	-7.263	Se	43 116
138	-6.694	-5.411	4.488	Se	24
139	-4.359	8.306	-2.892	SE	37
140	5.834	7.949	-0.609	Ge	26 75 126
141	6.651	-2.900	-4.905	As	81
142	7.371	-6.108	-2.888	Se	60 128
143	2.966	-3.962	-8.290	Ge	73 144 118
144	3.920	-1.924	-7.607	Se	81 143
145	-2.706	0.097	-0.828	Ge	20 39 64 91
146	6.512	4.383	2.969	As	58 85
147	0.570	8.483	-3.593	Ge	90 96 122



# UNIVERSIDAD DE SEVILLA

## FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS

Reunido el Tribunal integrado por los señores firmantes  
en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de  
D. Nicolás de la Rosa Fox

titulada "semiconductores amorfos: modelos de  
estructura atómica de las aleaciones  $Ge_{0.20}$   
 $As_{0.40}Se_{0.40}$  y  $Ge_{0.30}As_{0.20}Se_{0.50}$ ".

se acordó otorgarle la calificación de APTO CUM

LAUDE

Sevilla, 3 de diciembre

1985

El Vocal,

El Vocal,

El Vocal,

Ullauer

Alvarez Castro

[Signature]

El Presidente,

El Secretario,

El Doctorado,

[Signature]

[Signature]

[Signature]