

UNIVERSIDAD DE



VALLADOLID

E.T.S.I. TELECOMUNICACIÓN

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA DE TECNOLOGÍAS ESPECÍFICAS DE
TELECOMUNICACIÓN, MENCIÓN EN SISTEMAS ELECTRÓNICOS

Simulación de defectos en germanio amorfo

Autor:

D. Diego Calvo Ruiz

Tutor:

D. Pedro López Martín

Valladolid, 8 de Julio de 2015

TÍTULO: Simulación de defectos en
germanio amorfo

AUTOR: D. Diego Calvo Ruiz

TUTOR: D. Pedro López Martín

DEPARTAMENTO: Electricidad y Electrónica

Tribunal

PRESIDENTE: D. Luis A. Marqués Cuesta

VOCAL: D. Iván Santos Tejido

SECRETARIO: D. Pedro López Martín

SUPLENTE 1: Dña. Lourdes Pelaz Montes

SUPLENTE 2: Dña. María Aboy Cebrián

FECHA DE LECTURA: 8 de Julio de 2015

CALIFICACIÓN:

Resumen

El Ge es un material semiconductor con una posición cada vez más relevante en las futuras generaciones de dispositivos electrónicos. Presenta una alta movilidad de portadores, lo que permitiría desarrollar transistores de alta movilidad, y cuenta con la gran ventaja de ser compatible con la tecnología de fabricación actual desarrollada para Si. Durante los procesos de fabricación es habitual que se forme de forma intencionada o no una capa de Ge amorfo. Una de las propiedades características del Ge amorfo, con potenciales aplicaciones en la fabricación de sensores químicos o el almacenamiento de energía entre otras, es la aparición de capas porosas formadas por nano-estructuras en forma de panal de abeja, conocidas comúnmente como *honeycombs*. Estas estructuras solo se observan en Ge amorfo y están asociadas con la generación y acumulación de vacantes.

El objetivo de este trabajo es estudiar las características del Ge amorfo desde un punto de vista atómico y analizar el efecto sobre las propiedades de la red de la presencia de defectos puntuales y extensos, prestando especial atención a los defectos de vacantes. Para ello se han realizado simulaciones con la técnica de Dinámica Molecular Clásica. Hemos caracterizado cada átomo de la red en base a distintas propiedades locales y hemos determinado el mejor criterio para clasificar los átomos con propiedades o comportamientos similares, e identificar la presencia de defectos en la red amorfa. Se han introducido defectos puntuales y extensos en distintas concentraciones y se ha estudiado su efecto sobre las propiedades estructurales y energéticas de la red, y sobre la difusión. Esta información es de gran utilidad para poder identificar y entender el comportamiento de los defectos en amorfo y es aplicable a otros materiales semiconductores.

Palabras clave

Germanio, amorfo, vacantes, propiedades locales, energías, difusión, dinámica molecular.

Abstract

Ge is a semiconductor material whose relevance is increasing in the next generations of electronic devices. It has a high carrier mobility, which could lead to the development of high-mobility transistors, and has the great advantage of being compatible with the current manufacturing technology which has been developed for Si. During the fabrication processes is common to form an amorphous Ge region. One of the main features of amorphous Ge, which has potential applications in the fields of chemical sensors or energy storage among others, is the appearance of porous layers formed of nano-structures usually called *honeycombs*. These structures are observed only in amorphous Ge and are related to the generation and accumulation of vacancies.

The aim of this work is to study the characteristics of the amorphous Ge from an atomistic point of view and to analyze the effect of point or extended defects on the properties of the network, paying special attention to vacancy defects. To do so, we have run atomistic simulations grounded in Classical Molecular Dynamics techniques. We have characterized each atom of the network based on different local properties and have determined the best criteria for classifying atoms with similar properties or behaviour and for identifying the presence of defects in the amorphous network. Point and extended defects have been inserted in different concentrations, and their effects on the structural and energetic properties of the network and diffusion have been studied. This information is useful to identify and understand the behavior of defects in amorphous and it can be applied to other semiconductor materials.

Keywords

Germanium, amorphous, vacancies, local properties, energies, diffusion, molecular dynamics.

A mis abuelos

Agradecimientos

Primeramente quisiera dar las gracias a mi tutor, D. Pedro López Martín. Sus sabios consejos y su esmero junto con su preocupación permanente son el soporte fundamental que ha hecho posible la realización de este trabajo.

Asimismo, me gustaría agradecer por toda la asistencia y el apoyo recibido a D. José Emiliano Rubio García y a D. Jesús Hernández Mangas. Sus enseñanzas y recomendaciones más allá de temas académicos perdurarán en mí con total certeza. Tampoco quisiera olvidarme de aquellos profesores de la E.T.S. de Ingenieros de Telecomunicación que han contribuido a mi aprendizaje durante los últimos cuatro años.

Mención especial merecen mis compañeros y amigos Javier Santos, Luis Antonio Domínguez y Antonio Pesquera. Su inestimable ayuda y compañía en esta etapa han facilitado la consecución de todos los objetivos propuestos.

Igualmente desearía dar las gracias a mis padres, Rosario y José Luis, así como a Andrea, tanto por su comprensión como por su esfuerzo y apoyo incondicional. Ellos me han soportado estoicamente en todos los momentos difíciles.

Por último, quisiera extender mi gratitud a todo el mundo que, de una forma u otra, ha estado implicado en el desarrollo de este trabajo.

Mi más sincero agradecimiento a todos ellos.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Motivación	2
1.2. Estado del arte	5
1.3. Objetivos	7
1.4. Recursos Hardware	8
1.5. Estructura de la memoria	10
2. Técnica de simulación y herramientas utilizadas	13
2.1. Introducción	14
2.1.1. Métodos deterministas y estocásticos	16
2.1.2. Técnicas según tamaño y tiempo de simulación	16
2.2. Dinámica Molecular Clásica	21
2.2.1. Contextualización	21
2.2.2. Método de MD	22
2.2.3. Celda MD	24
2.2.4. Condiciones de contorno	24
2.2.5. Algoritmo de integración	27
2.2.6. Organización de la simulación	30

2.2.7. Paralelización y comunicación	31
2.3. Potenciales interatómicos	32
2.3.1. Potencial de Stillinger-Weber	33
2.3.2. Potencial de Tersoff	33
2.4. Herramientas utilizadas	35
2.4.1. LAMMPS	35
2.4.2. Software de visualización	36
2.4.2.1. Gnuplot	36
2.4.2.2. RasMol	37
2.4.3. Otras utilidades	38
2.4.4. Procesamiento de los datos	39
3. Generación de Ge Amorfo	41
3.1. Métodos de generación de Ge amorfo	42
3.2. Generación de nuestras celdas	43
3.2.1. Celdas cristalinas	43
3.2.2. Amorfización	45
3.2.2.1. Fusión	45
3.2.2.2. Enfriamiento	46
3.2.3. Celdas amorfas resultantes	49
3.3. Conclusiones	51
4. Caracterización local	53
4.1. Criterios de caracterización	54
4.1.1. Número de coordinación, presiones atómicas y energía potencial	54

4.1.2. Distancia de enlace	59
4.1.3. Volúmenes de los poliedros de Voronoi	63
4.1.4. Ángulos de enlace	68
4.1.5. Ángulos diédricos	73
4.2. Comparativa y análisis	76
4.2.1. Comparación de criterios	76
4.2.2. Regiones en base a ángulos de enlace	79
4.2.2.1. Distribución de los átomos	79
4.2.2.2. Movilidad	84
4.3. Conclusiones	85
5. Defectos puntuales	87
5.1. Entalpías de formación en Ge cristalino	88
5.1.1. Vacantes	92
5.1.2. Intersticiales	101
5.2. Identificación de vacantes aisladas	109
5.3. Efecto sobre las propiedades estructurales	116
5.3.1. Comparación con Ge cristalino	129
5.4. Efecto sobre las propiedades energéticas	133
5.4.1. Comparación con Ge cristalino	136
5.5. Efecto sobre la difusión	140
5.5.1. Desplazamiento cuadrático medio	140
5.5.2. Difusión de vacantes	143
5.6. Conclusiones	148

6. Defectos extensos	151
6.1. Identificación de defectos	152
6.2. Efecto sobre las propiedades estructurales	162
6.3. Efecto sobre las propiedades energéticas	171
6.4. Efecto sobre la difusión	172
6.5. Conclusiones	175
7. Conclusiones y líneas futuras	177
7.1. Conclusiones del trabajo	178
7.2. Líneas futuras de investigación	181
A. Archivo de entrada en LAMMPS	183
B. Programas en C	191
B.1. Distancias de enlace	191
B.2. Ángulos de enlace y clasificación por regiones	194
B.3. Ángulos diédricos	198
B.4. Intersticiales en posiciones tetraédricas	204
Bibliografía	207
Índice alfabético	214

Índice de figuras

1.1. Evolución histórica de los transistores de Intel desde 2003	3
1.2. Número de artículos de investigación publicados y patentes desarrolladas sobre Ge desde 1980 hasta la actualidad según Google Académico	4
1.3. Evolución morfológica de las cavidades en Ge para diferentes dosis de Ge ⁺ a 130 keV y a temperatura ambiente sobre cristal (001)	6
1.4. Información detallada de las características de cada nodo de Beta mediante <i>Ganglia cluster Toolkit</i>	8
1.5. Fotografía del cluster <i>Beta</i> tomada en el Laboratorio de Simulación de la ETSIT	9
1.6. Ejemplo de informe de actividad de cada nodo de Beta mediante <i>Ganglia cluster Toolkit</i>	10
2.1. Relación existente entre teoría, experimento y simulación	14
2.2. Técnicas de simulación y métodos experimentales en función del tamaño y del tiempo	20
2.3. Representación del potencial de Tersoff para R=2.95 y D=0.15	22
2.4. Método de cálculo simplificado en simulaciones de Dinámica Molecular	24
2.5. Reproducción del comportamiento de la celda MD al emplear PBC	25
2.6. Comparación del método de cálculo del algoritmo Verlet y su variante <i>velocity</i>	29
2.7. Ejemplo de representación con Gnuplot	37

2.8. Ejemplo de representación con RasMol	38
3.1. Función $g(r)$ en el Ge cristalino generado	44
3.2. Función $g(r)$ en las celdas líquidas generadas, en diferentes muestras experimentales a 1211 K y en nuestra celda cristalina de partida	45
3.3. Evolución de la energía cohesiva en nuestras celdas durante el enfriamiento y durante el calentamiento y datos experimentales a 300 K y de otra simulación MD con Tersoff a 0 K	47
3.4. Evolución de la densidad en nuestras celdas durante el enfriamiento y durante el calentamiento y datos experimentales a 300 K y de otra simulación MD con Tersoff a 0 K	48
3.5. Función $g(r)$ en las celdas amorfas generadas, en diferentes muestras experimentales a 300 K y en la celda cristalina de partida	49
3.6. Cantidad de átomos con diferente número de coordinación en la celda generada a 0 GPa	50
4.1. Cantidad de átomos con diferente número de coordinación	54
4.2. Representación del tensor de estrés para un cuerpo en 2D	55
4.3. Representación del tensor de estrés de Cauchy para un cuerpo en 3D	56
4.4. Frecuencia de átomos para diferentes valores de presión hidrostática y von Mises	58
4.5. Frecuencia de átomos en función de la energía cohesiva en las celdas resultantes y datos experimentales a 300 K	59
4.6. Frecuencia de átomos para diferentes intervalos de distancias de enlace media y de desviaciones típicas	60
4.7. Distancia media de enlace frente a su desviación típica correspondiente para cada átomo de la red a 0 K y 0 GPa	61
4.8. Distancia media de enlace frente a su desviación típica correspondiente para cada átomo de la red a 0 K y 4 GPa	62

4.9. Ejemplo de volúmenes de poliedros de Voronoi en una red cúbica amorfa	64
4.10. Frecuencia de átomos para diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi en la celda a 0 K y 0 GPa	65
4.11. Volumen de los poliedros de Voronoi frente a distancia media de enlace para cada átomo de la red a 0 K y 0 GPa indicando átomos con número de coordinación 3	65
4.12. Volumen de los poliedros de Voronoi frente a ángulo medio de enlace para cada átomo de la red a 0 K y 0 GPa indicando átomos con número de coordinación 3	67
4.13. Ejemplos de ángulos de enlace de un átomo con dos de sus vecinos	68
4.14. Frecuencia de ángulos de enlace en las celdas a 0 K y a 0 y 4 GPa	69
4.15. Frecuencia de átomos para diferentes intervalos de ángulos de enlace medio y de desviaciones típicas	70
4.16. Ángulo medio de enlace frente a su desviación típica correspondiente para cada átomo de la red a 0 K y 0 GPa	71
4.17. Ángulo medio de enlace frente a su desviación típica correspondiente para cada átomo de la red a 0 K y 4 GPa	72
4.18. Representación de un ángulo diédrico entre dos átomos	73
4.19. Frecuencia de ángulos diédricos en las celdas generadas	74
4.20. Frecuencia de átomos para diferentes intervalos de ángulos diédricos medios menores de 120° y de desviaciones típicas asociadas	75
4.21. Frecuencia de átomos para diferentes intervalos de ángulos diédricos medios mayores de 120° y de desviaciones típicas asociadas	75
4.22. Ángulo diédrico medio frente a su desviación típica correspondiente para cada átomo de la red a 0 K y 0 GPa para ángulos medios inferiores y superiores a 120°	76
4.23. Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la red a 0 K y 0 GPa por colores según número de coordinación	77

4.24. Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la red a 0 K y 0 GPa por colores de las regiones según distancias de enlace medias frente a sus desviaciones	77
4.25. Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la red a 0 K y 0 GPa coloreados de acuerdo a las regiones según volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a sus distancias de enlace medias	78
4.26. Distribución de átomos de las regiones 1 y 2 y sólo de la región 2 en la celda a 0 K y 0 GPa	79
4.27. Átomos coloreados según la región de ángulos de enlace en la celda a 1500 K y 0 GPa con superficies libres en el eje X	81
4.28. Distribución porcentual relativa y total de las tres regiones para cada sección en el eje X de la celda a 1500 K y 0 GPa con superficies libres en el eje X	82
4.29. Distribución porcentual relativa y total de átomos de las tres regiones para cada sección en el eje X y en el eje Y de la celda a 1500 K y 0 GPa con superficies libres en el eje X	83
4.30. Promedio del msd de átomos de las tres regiones en cada paso temporal para las celdas de 1500 K y 0 y 4 GPa	84
5.1. Proyecciones XY, XZ e YZ de los intersticiales en posiciones tetraédricas de red	89
5.2. Evolución de las configuraciones presentadas por una de las celdas con una vacante a 1500 K y su msd asociado	93
5.3. Evolución de las configuraciones presentadas por una de las celdas con una vacante a 1000 K y su msd asociado	94
5.4. Evolución de las configuraciones presentadas por una de las celdas con una vacante a 2400 K y su msd asociado	94
5.5. Evolución de la concentración de las diferentes configuraciones desde 1000 K hasta 2400 K en las celdas con una vacante	95

5.6. Evolución del promedio de la entalpía de formación de las diferentes configuraciones desde 1000 K hasta 2400 K en las celdas con una vacante . . .	96
5.7. Concentración relativa de las configuraciones V y V2I para cada entalpía de formación posible a 1500 K en las celdas con una vacante y representación gráfica de dos configuraciones V2I	98
5.8. Entalpías de formación obtenidas en cada instante de tiempo para una de las celdas con una vacante a 1500 K	98
5.9. Proyecciones XY, XZ e YZ de los dos picos de mayor concentración para la configuración V2I	99
5.10. Evolución de la entalpía de formación de los picos de concentración de las configuraciones mayoritarias desde 1000 K hasta 2400 K en las celdas con una vacante	100
5.11. Evolución de las configuraciones presentadas por una de las celdas con un intersticial a 1500 K y su msd asociado	102
5.12. Evolución de las configuraciones presentadas por una de las celdas con un intersticial a 1000 K y su msd asociado	103
5.13. Evolución de la concentración de las diferentes configuraciones desde 1100 K hasta 2400 K en las celdas con un intersticial	104
5.14. Concentración relativa de las configuraciones I, I2V, I3V2 y I4V3 para cada entalpía de formación posible a 1500 K en las celdas con un intersticial . .	105
5.15. Entalpía de formación obtenidas en cada instante de tiempo para una de las celdas con un intersticial a 1500 K	105
5.16. Proyecciones XY, XZ e YZ de los picos de concentración mayoritaria de I (<i>tetraédrico</i>), I2V (<i>dumbbell</i>), I3V2 (<i>dumbbell extendido</i>) y I4V3 (<i>extendido</i>)	106
5.17. Evolución de la entalpía de formación de los picos de concentración de las configuraciones mayoritarias desde 1000 K hasta 2400 K en las celdas con un intersticial	107
5.18. Vacante generada en la celda a 1500 K y a 0 GPa junto con sus primeros y segundos vecinos y el resto de átomos de la red	109

5.19. Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones típicas de la celda a 1500 K y 0 GPa con 10 vacantes en 1 ps y en 200 ps	110
5.20. Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones con respecto a la celda inicial sin defectos en la celda amorfa con 10 de vacantes y para la celda sin defectos	111
5.21. Volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a sus distancias de enlace medias asociadas de la celda a 1500 K y 0 GPa con 10 vacantes en 1 ps y en 200 ps	112
5.22. Evolución temporal del número de átomos perteneciente a la región 1 según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a sus distancias de enlace media asociadas en la celda amorfa con 10 de vacantes, para la celda sin defectos y para otra celda con 0.1 % de vacantes distribuidas aleatoriamente	112
5.23. Agrupaciones a segundos vecinos de átomos de la región 1 según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias de enlace medias en 1, 10 y 100 ps y 10 vacantes iniciales	113
5.24. Evolución temporal del número de coordinación media de los primeros vecinos y de los segundos vecinos en la celda amorfa con 10 de vacantes y en la celda sin defectos	114
5.25. Evolución temporal de la energía potencial media de los primeros vecinos y de los segundos vecinos en la celda amorfa con 10 de vacantes y en la celda sin defectos	115
5.26. Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes	117
5.27. Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la celda inicial, en 1 ps y en 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes	118
5.28. Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes con respecto a la celda inicial sin defectos	119

5.29. Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes	119
5.30. Volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a sus distancias de enlace medias en la celda inicial, en 1 ps y en 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes	120
5.31. Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de intersticiales	121
5.32. Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la celda inicial, en 1 ps y en 1 ns para la celda amorfa con 1 % de intersticiales	121
5.33. Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda con 1 % de intersticiales con respecto a la celda inicial sin defectos	122
5.34. Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de intersticiales	122
5.35. Volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a sus distancias de enlace medias en la celda inicial, en 1 ps y en 1 ns para la celda amorfa con 1 % de intersticiales	123
5.36. Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes y 1 % de intersticiales	124
5.37. Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la celda inicial, en 1 ps y en 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes y 1 % de intersticiales	124
5.38. Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes y 1 % de intersticiales con respecto a la celda inicial sin defectos	125
5.39. Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes y 1 % de intersticiales	125

5.40. Volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a sus distancias de enlace medias en la celda inicial, en 1 ps y en 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes y 1 % de intersticiales	126
5.41. Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio en 1 ns para las tres celdas amorfas con 1 % de defectos estudiadas	127
5.42. Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ns para las tres celdas amorfas con 1 % de defectos estudiadas con respecto a las celdas inicial sin defectos	127
5.43. Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi en 1 ns para las tres celdas amorfas con 1 % de defectos estudiadas	128
5.44. Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio en 1 ns para las tres celdas cristalinas con 1 % de defectos estudiadas	129
5.45. Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la celda inicial y en 1 ns para las tres celdas cristalinas estudiadas	130
5.46. Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ns para las tres celdas cristalinas con 1 % de defectos estudiadas con respecto a las celdas inicial sin defectos	131
5.47. Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi en 1 ns para las tres celdas cristalinas con 1 % de defectos estudiadas	131
5.48. Volúmenes de los poliedros de Voronoi de cada átomo frente a su distancia de enlace media en la celda inicial y en 1 ns para las tres celdas cristalinas estudiadas	132
5.49. Evolución temporal de la energía por defecto en las celdas amorfas con un 1 % y un 0.1 % de defectos	135
5.50. Evolución temporal de la presión hidrostática en las celdas amorfas con un 1 % de defectos	135

5.51. Evolución temporal de la variación de energía por defecto en las celdas cristalina y amorfa con un 1 % de defectos y valores para el cristal obtenidos en 5.1 a 1500 K	137
5.52. Evolución del número de defectos formados en las celdas cristalinas con 1 % de vacantes, con 1 % de intersticiales y con 1 % de vacantes y de intersticiales	138
5.53. Clusters de defectos formados en las celdas cristalinas con 1 % de vacantes, con 1 % de intersticiales y con 1 % de vacantes y de intersticiales en 1 ns	139
5.54. Evolución temporal del msd total en las celdas amorfas con 1 % de defectos distribuidos aleatoriamente y en la celda sin defectos	140
5.55. Pendiente del msd de 9 a 10 ns en las celdas con 0.1 % y 1 % de defectos distribuidos aleatoriamente	142
5.56. Evolución temporal del msd total en las celdas amorfas y cristalinas con 1 % de defectos distribuidos aleatoriamente	142
5.57. Evolución las propiedades locales medias de primeros y segundos vecinos de una de las vacantes generada a 1500 K con 0 GPa	144
5.58. msd de primeros y segundos vecinos de una de las vacantes generada a 1500 K con 0 GPa	145
5.59. Evolución las propiedades locales de los primeros vecinos de una de las vacantes generada a 1500 K con 0 GPa	145
5.60. Evolución temporal de las posiciones espaciales promediadas de primeros y segundos vecinos de una de las vacantes generada a 1500 K con 0 GPa	146
5.61. Evolución temporal de las posiciones espaciales promediadas de los átomos pertenecientes a la región 1 según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias de enlace en una de las celdas con una vacante generada a 1500 K con 0 GPa	147
5.62. Evolución de la energía potencial media de los primeros vecinos de todos los casos estudiados a -3, 0 y 3 GPa	147
6.1. 1 % de vacantes y 1 % de intersticiales generados en la celda de 1500 K y 0 GPa enfriada a 0 K	152

6.2. Secciones de la 7 a la 15 en la celda con 1 % de vacantes concentradas en un void por colores atendiendo a su número de coordinación	154
6.3. Átomos pertenecientes a la sección 10 de la celda con 1 % de vacantes concentradas en un void por colores atendiendo a su número de coordinación, a su presión hidrostática y a su volumen de los poliedros de Voronoi	154
6.4. Átomos pertenecientes a la sección 10 de la celda con 1 % de vacantes concentradas en un void por colores atendiendo a su región según el criterio de ángulos medios frente a desviaciones y a su región según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias medias	155
6.5. Átomos pertenecientes a la región 0 según el criterio de ángulos medios frente a desviaciones y a la región 1 según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias medias en la celda con 1 % de vacantes concentradas en un void	156
6.6. Grupos mayoritarios a segundos vecinos con la región 0 según el criterio de ángulos medios frente a desviaciones y con la región 1 según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias medias en la celda con 1 % de vacantes concentradas en un void	157
6.7. Secciones 10 y 11 de las celdas con 1 % de vacantes concentradas en un void y con 1 % de vacantes concentradas en un void rodeadas de 1 % intersticiales por colores atendiendo a su número de coordinación	158
6.8. Átomos pertenecientes a la sección 10 de la celda con 1 % de vacantes concentradas en un void rodeadas de 1 % intersticiales por colores atendiendo a su número de coordinación, a su presión hidrostática y a su volumen de los poliedros de Voronoi	159
6.9. Átomos pertenecientes a la sección 10 de la celda con 1 % de vacantes concentradas en un void rodeadas de 1 % intersticiales por colores atendiendo a su región según el criterio de ángulos medios frente a desviaciones y a su región según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias medias	159

6.10. Grupos mayoritarios a segundos vecinos con la región 0 según el criterio de ángulos medios frente a desviaciones y con la región 1 según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias medias en la celda con 1 % de vacantes concentradas en un void rodeadas de 1 % de intersticiales	160
6.11. Átomos pertenecientes a la sección 11 del eje X de la celda con superficies X libres en 1 ps y en 1 ns y a la sección 10 de la celda con superficies X fijas en 1 ns por colores atendiendo a su región según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias medias	161
6.12. Átomos pertenecientes a las secciones 10, 11 y 12 del eje Y de la celda con superficies X libres en 1 ps y en 1 ns por colores atendiendo a su región según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias medias	162
6.13. Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes concentradas en un void	163
6.14. Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la celda inicial, en 1 ps y en 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes concentradas en un void	164
6.15. Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes concentradas en un void con respecto a la celda inicial sin defectos	164
6.16. Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes concentradas en un void	165
6.17. Volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a las distancias de enlace medias en la celda inicial, en 1 ps y en 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes concentradas en un void	165
6.18. Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes concentradas en un void rodeadas de un 1 % de intersticiales	166

6.19. Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la celda inicial, en 1 ps y en 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes concentradas en un void rodeadas de un 1 % de intersticiales	167
6.20. Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes concentradas en un void rodeadas de un 1 % de intersticiales con respecto a la celda inicial sin defectos	167
6.21. Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes concentradas en un void rodeadas de un 1 % de intersticiales	168
6.22. Volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a sus distancias de enlace medias en la celda inicial, en 1 ps y en 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes concentradas en un void rodeadas de un 1 % de intersticiales	168
6.23. Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio en 1 ns para las dos celdas amorfas con 1 % de vacantes en un void	169
6.24. Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ns para las dos celdas amorfas con 1 % de vacantes en un void con respecto a las celdas inicial sin defectos	170
6.25. Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi en 1 ns para las dos celdas amorfas con 1 % de vacantes en un void	170
6.26. Evolución temporal de la variación de energía por defecto en las celdas amorfas con un 1 % de vacantes en un void y distribuidas aleatoriamente	171
6.27. Evolución temporal del msd total en las celdas amorfas con 1 % de vacantes en un void y distribuidas aleatoriamente y en la celda sin defectos	173
6.28. Evolución temporal del msd por ejes y msd total en las celdas amorfas con 1 % de vacantes concentradas en un void y 1 % intersticiales aleatorios con superficies libres en el eje X y con PBC	174
6.29. Pendiente del msd de 9 a 10 ns en las celdas con 0.1 % y 1 % de defectos puntales y en las celdas con 1 % de vacantes en un void	175

Índice de tablas

2.1. Entidades consideradas y tamaños y tiempos posibles de simulación en los diferentes modelos	16
2.2. Parámetros para Ge en el potencial de Tersoff multicomponente	34
3.1. Valores medios de diversas propiedades en nuestras celdas (0 y 4 GPa) junto con datos experimentales a 300 K y de otras simulaciones	51
4.1. Propiedades medias de los átomos pertenecientes a las regiones definidas en la figura 4.7 para la celda de 0 K y 0 GPa	62
4.2. Propiedades medias de los átomos pertenecientes a las regiones definidas en la figura 4.7 para la celda de 0 K y 4 GPa	63
4.3. Propiedades medias de los átomos pertenecientes a las regiones definidas en la figura 4.11 para la celda de 0 K y 0 GPa	66
4.4. Propiedades medias de los átomos pertenecientes a las regiones definidas en la figura 4.12 para la celda de 0 K y 0 GPa	67
4.5. Propiedades medias de los átomos pertenecientes a las regiones definidas en la figura 4.16 para la celda de 0 K y 0 GPa	71
4.6. Propiedades medias de los átomos de cada región para la celda de 1500 K a -3, 0 y 3 GPa	80
4.7. Propiedades medias de los átomos de cada región para la celda a 1500 K y a 0 GPa y con superficies libres	81

5.1. Valores medios de las entalpías de formación de las diferentes configuraciones aparecidas a 1500 K en las 10 celdas con una vacante	95
5.2. Valores promedios de las entalpías de formación de las configuraciones de la vacante estudiadas a 0 K	101
5.3. Valores medios de las entalpías de formación de las diferentes configuraciones aparecidas a 1500 K en las 10 celdas con un intersticial	103
5.4. Valores de las entalpías de formación de las configuraciones del intersticial estudiadas a 0 K	108

Capítulo 1

Introducción

*There is plenty of room at the bottom.
~ Richard Feynman ~*

El propósito de este Trabajo Fin de Grado (TFG) es estudiar la fase amorfa del germanio (Ge) caracterizando sus propiedades a nivel local, definir criterios para identificar defectos dentro del amorfo y analizar cómo los defectos modifican las propiedades de la red a nivel estructural y energético, y cómo afectan a la difusión.

El Ge es un material semiconductor cuya presencia en la industria microelectrónica se ha ido incrementando en los últimos años, y que está llamado a ser una de las alternativas al silicio (Si) en los próximos nodos tecnológicos. La temperatura de fusión del Ge es menor que la del Si, por lo que es frecuente la formación de capas amorfas de Ge durante los procesos de fabricación, bien intencionadamente, para mejorar la introducción y activación de los dopantes, o como consecuencia de procesos de implantación o deposición. La formación de cavidades y la aparición de porosidad en Ge amorfo (denominados *honeycombs*) es un fenómeno particular del Ge que ofrece múltiples aplicaciones potenciales, como el almacenamiento de energía o la fabricación de sensores químicos.

Para la realización de este TFG se han llevado a cabo simulaciones atomísticas mediante la técnica de Dinámica Molecular Clásica. Este método utiliza un potencial semiempírico para modelar la interacción entre los átomos de la red, y permite acceder a las escalas espaciales y temporales necesarias para este estudio. El simulador utilizado es un software de código abierto denominado LAMMPS que puede ejecutarse en paralelo. Como recurso hardware hemos dispuesto de un *cluster* de ordenadores que nos ha permitido simular celdas con un gran número de átomos en un tiempo razonable.

1.1. Motivación

La incesante demanda de miniaturización y rapidez en la industria microelectrónica ha abierto la posibilidad de que el Si sea sustituido por otro material semiconductor alternativo. En este sentido, el Ge se ha postulado como uno de esos posibles candidatos debido a la elevada movilidad de sus portadores. Otro factor clave radica en la compatibilidad con los procesos de fabricación actuales para Si ya que todos los procesos tecnológicos, desde bien entrados los años 70, están específicamente diseñados para dicho material [1].

En este punto debemos recordar que, históricamente, el Ge es el antecesor de toda la tecnología de semiconductores moderna, pues fue el primer material usado para demostrar el funcionamiento del transistor en 1947. A pesar de ello, la introducción del MOSFET (*Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor*, Transistor de Efecto de Campo Metal-Óxido-Semiconductor) alrededor de 1970 lo desplazó a un papel residual si lo equiparamos con el Si. La abundancia terrestre de éste último unido a la gran estabilidad y facilidad de producción de su óxido ha dominado el mercado de semiconductores durante varias décadas.

Sin embargo, la carrera tecnológica impuesta por la Ley de Moore ha vuelto a avivar el interés por el Ge. Al comparar la movilidad del Ge con la del Si vemos que en Ge la movilidad se incrementa en aproximadamente un factor 3 para los electrones y en un factor 4 para los huecos. Por consiguiente, parecería lógico pensar que un transistor fabricado sobre una oblea de Ge podría ser factible gracias a sus tiempos de conmutación menores. El problema reside en que el pequeño band-gap de este material (0.69 eV) hace inviable la anterior idea, ya que ocasionaría corrientes de fuga demasiado elevadas, y en que su coste es mayor que el del Si al no estar tan extendido por la superficie de la tierra [2,3].

Otra opción, en lugar del uso de Ge como *bulk*, sería la combinación tanto de Ge como de Si en el canal, siendo ésta la solución adoptada por Intel a partir del nodo de 90 nm en 2003. Recordemos que hasta ese año el escalado se había caracterizado por la disminución de la anchura del canal, del espesor del óxido y de la tensión de alimentación, todo ello con vistas a aumentar la velocidad. Sin embargo, estos procesos realizados de forma reiterativa durante varias generaciones condujeron a que el espesor del óxido fuera demasiado pequeño, apareciendo problemas de efecto túnel. Así, los investigadores se vieron obligados a reemplazar el clásico SiO₂ por dieléctricos de alta permitividad.

Desafortunadamente, la introducción de un dieléctrico de *high k* conllevó serios problemas debido a la mala interfaz entre dicho aislante y el Si del sustrato. Esta incompatibilidad produciría una variabilidad indeseada de la tensión umbral V_t , histéresis de la corriente y band-gaps asimétricos entre los dispositivos de canal N y los de canal P. Igualmente causaría pérdida de movilidad de los portadores, luego no se incrementaría el rendimiento en términos globales. De esta manera, se llegó a la conclusión de usar SiGe en el canal. Ello actuaría como interfaz con el óxido de alta permitividad manteniendo la mejora de movilidad debida al Si tensado y añadiendo las bondades de velocidad del Ge. Además, cabe mencionar que como ha desaparecido la ventaja de tener Si y su óxido también se han hecho varios estudios acerca de que el Ge sea una opción para la tecnología SOI (*Semiconductor On Insulator*, Semiconductor Sobre Aislante) [4]. La figura 1.1 muestra diferentes esquemas usados por Intel con SiGe.

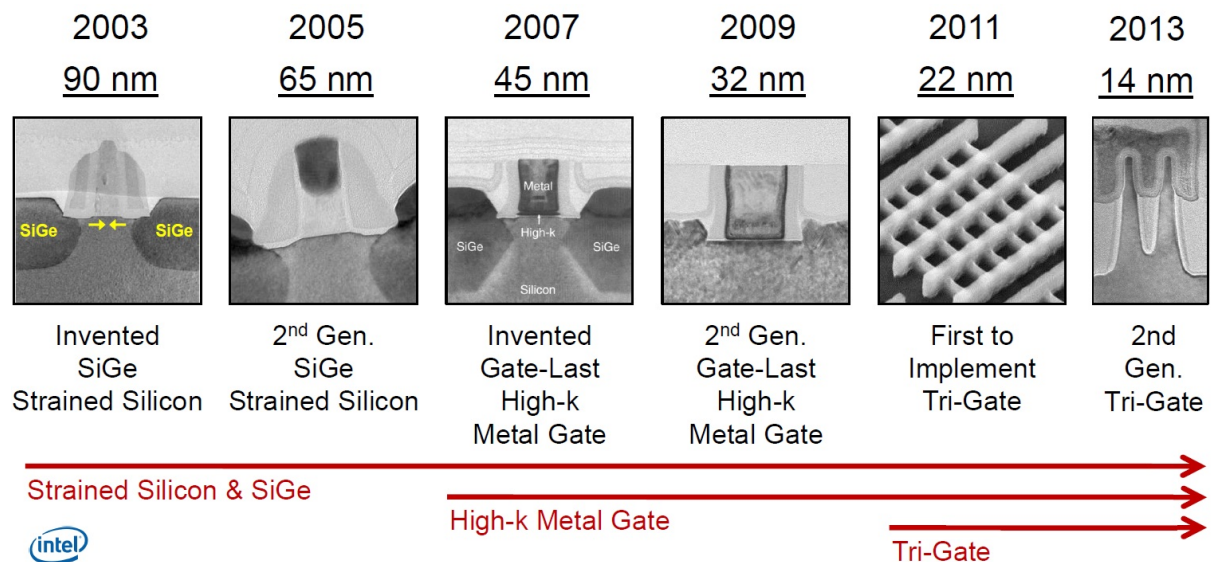


Figura 1.1: Evolución histórica de los transistores de Intel desde 2003 [2].

De este modo, para lograr un máximo conocimiento del potencial del Ge, debemos estudiar en gran medida su comportamiento en situaciones de interés, como es el caso de la inserción de dopantes durante el proceso de fabricación. Así, la caracterización de los defectos producidos durante la implantación iónica tendrá una gran importancia. Si bien el Si ha sido objeto de numerosos estudios científicos, los conocimientos con respecto al Ge no son tan extensos, pese a que, como ya hemos mencionado, su esfuerzo en cuanto a investigación ha experimentado un aumento. Esta afirmación se puede comprobar en la figura 1.2, donde se aprecia el impulso que dio Intel a principios del milenio.

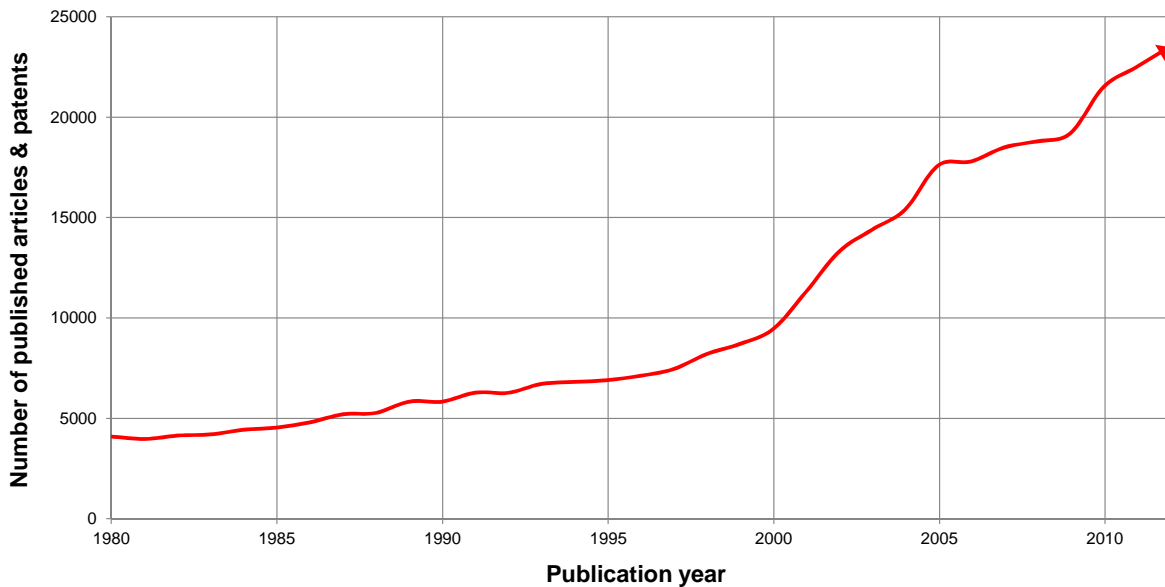


Figura 1.2: Número de artículos de investigación publicados y patentes desarrolladas sobre Ge desde 1980 hasta la actualidad según Google Académico.

Por otro lado, y centrándonos ya en la fase amorfa del Ge, al efectuar diferentes procesos de depósito o técnicas de implantación iónica se puede apreciar la formación de un compuesto de múltiples cavidades, denominados *honeycombs*, dentro de la zona amorfa. Suelen tener un diámetro de decenas de nm, se localizan en la superficie y su aspecto se asemeja a cavidades huecas dentro del propio Ge amorfo. Su formación va a depender de varios parámetros y, pese a que a priori se pueda ver como un fenómeno indeseado, se han sugerido varios campos de aplicación posibles. Entre ellos, destacan su empleo como almacenamiento de energía, como sensores químicos, como fotodetectores o bien otros usos relativos a termoelectrónica, sistemas fotovoltaicos o materiales estructurales. Aunque este fenómeno ha sido observado en varios compuestos además del Ge, éste último ha sido el más analizado [5].

Es por ello que se trata de una singularidad que ha atraído la curiosidad de gran cantidad de investigadores de todo el mundo. En nuestro caso, y para concluir esta sección, debemos incidir en que el área de estudio está enmarcada dentro de una de las líneas de investigación del grupo en el que se ha desarrollado el trabajo (véase apartado 1.4). Asimismo, es necesario indicar que, pese a que el tema concreto a estudio es diferente, hemos tenido presente los resultados de anteriores TFG realizados sobre Ge [6].

1.2. Estado del arte

La bibliografía existente sobre la fase amorfa de Ge es escasa si se compara con el Si, aunque en los últimos años ha habido un gran número de publicaciones dedicadas al Ge amorfo. A continuación resumiremos algunos de los estudios que han utilizado la técnica de Dinámica Molecular Clásica para generar Ge amorfo, estudiar las propiedades locales de los átomos, analizar la recombinación de defectos dentro del amorfo y la formación de los *honeycombs*.

Existen varios métodos que pueden ser utilizados para generar un semiconductor amorfo mediante simulación, como el proceso de implantación iónica, la fusión y posterior enfriamiento o el uso de algoritmos para desordenar un material cristalino [7, 8]. Nord *et al.* comparó las características del Ge amorfo creado por irradiación y por fusión y enfriamiento usando la técnica de dinámica molecular con los potenciales de Tersoff y Stillinger-Weber [9, 10]. En todos los casos obtiene Ge amorfo con un número de coordinación superior a 4, aunque experimentalmente es ligeramente inferior. Stillinger-Weber proporciona números de coordinación más cercanos al experimental, pero con el potencial de Tersoff se obtiene una función de distribución radial más acorde con los experimentos. En todos los casos las celdas amorfas creadas por irradiación presentaban una energía potencial mayor, indicativa de la presencia de defectos, entendidos estos como defectos de coordinación o átomos con una energía potencial elevada. Hay que tener en cuenta que el proceso de enfriamiento se realizó a una velocidad rápida (0.1 K/fs), lo que puede afectar a las características del amorfo.

Uno de los estudios más detallados sobre las características del Ge amorfo creado por fusión y enfriamiento es el realizado por Bording *et al.* utilizando el potencial de Tersoff [11]. En él analiza la energía cohesiva, la densidad y el número de coordinación durante el proceso de enfriamiento. Atendiendo a estas variables, la transición de fase del líquido al sólido amorfo no es abrupta, sino que tiene lugar en un rango de temperaturas. La solidificación del líquido implica una reducción de un 10% en la densidad. El Ge amorfo presenta características tanto de la fase líquida como de la fase sólida cristalina. La velocidad de enfriamiento influye notablemente en las propiedades del amorfo resultante (la velocidad más lenta utilizada fue de $4e-4$ K/fs): cuanto más lento sea el proceso las propiedades del amorfo se asemejan más a las del cristal. Compara la función de distribución radial del líquido y del amorfo con datos experimentales y caracteriza el amorfo resultante mediante el análisis de los ángulos de enlace, ángulos diédricos, número

de coordinación o la formación de anillos dentro del amorfo. Este estudio es una de las mejores referencias sobre Ge amorfo formado por fusión y enfriamiento, pero se limitó a celdas de 512 átomos y no analiza las propiedades locales de los átomos.

Uno de los fenómenos más llamativos que se observan en Ge amorfo es la aparición de nanoestructuras en forma de panal de abeja, conocidas comúnmente como *honeycombs* [5]. Consisten en grandes cavidades separadas por finas paredes de material, y su crecimiento da lugar a la expansión de la red y la aparición de porosidad. Los *honeycombs* se forman cuando una capa de Ge amorfo se somete a implantación iónica con átomos pesados y dosis elevadas, como se puede apreciar en la figura 1.3. Solo aparecen en Ge amorfo, no en el cristal, y no han sido observadas en Si. Este fenómeno requiere de activación térmica pues no se forman si las temperaturas son muy bajas. Las teorías planteadas apuntan a la generación y acumulación de vacantes como paso necesario para su crecimiento, y a la difusión de vacantes como proceso activado térmicamente.

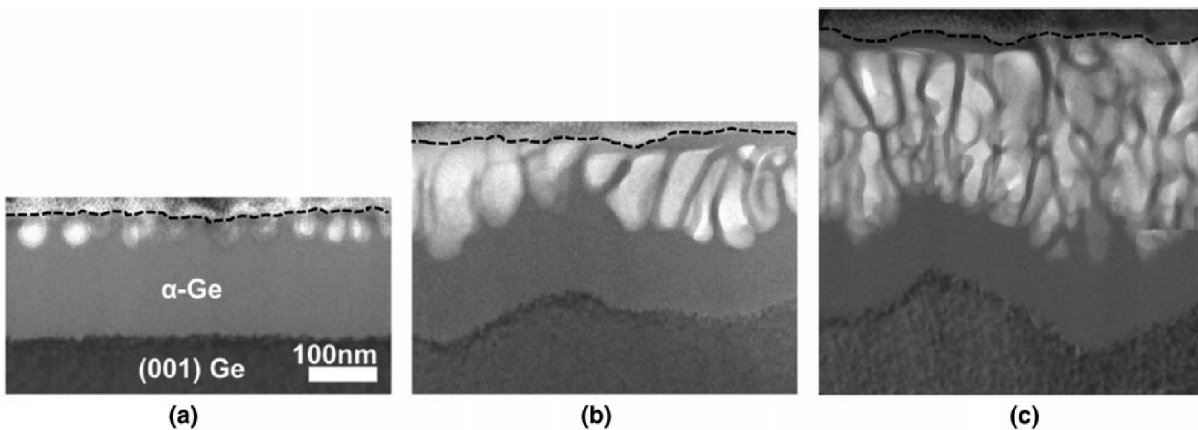


Figura 1.3: Evolución morfológica de las cavidades en Ge para diferentes dosis de Ge^+ a 130 keV y a temperatura ambiente sobre cristal (001) mediante XTEM con dosis de: (a) $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, (b) $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ y (c) $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ [5].

La irradiación del amorfo da lugar a la aparición de defectos de vacantes e intersticiales, entendiendo estos como defectos de coordinación o regiones con menor o mayor densidad dentro del amorfo. El crecimiento de defectos extensos solo de vacantes en Ge amorfo plantea la pregunta de qué ocurre con los intersticiales. Algunos autores apuntan a una ineficiente recombinación entre ambos tipos de defectos [12, 13], en los que las vacantes estarían localizadas y los intersticiales serían absorbidos por la red y darían lugar a un flujo viscoso. Según esta teoría las vacantes crearían fuertes enlaces covalentes a su alrededor que evitaría su recombinación con intersticiales.

En este sentido es interesante analizar el trabajo de Demkowicz *et al.* [14, 15], pues aunque está dedicado al Si los resultados podrían ser extrapolables al Ge. Estudia las propiedades locales del Si amorfo formado por fusión y enfriamiento. Distingue dos tipos de comportamientos o de átomos dentro del amorfo: los átomos tipo sólido, con propiedades similares a las del cristal, y los tipo líquido, cuyas propiedades se asemejan más a las de la fase líquida. El porcentaje de átomos de uno u otro tipo depende de la densidad del amorfo, que a su vez está controlada por la presión durante el proceso de fusión y enfriamiento, o la velocidad de enfriamiento. Demkowicz asocia comportamientos distintos a los dos tipos de átomos en el sentido de que los átomos tipo líquido pueden dar lugar a un flujo viscoso y responder a las presiones que se ejerzan externamente. Estas observaciones indicarían que el amorfo, al menos el generado por fusión y enfriamiento, no es uniforme sino que existen entornos locales o átomos con propiedades y comportamientos diferentes.

1.3. Objetivos

El objetivo de este TFG es caracterizar a nivel local las propiedades del Ge amorfo, definir criterios para la identificación de defectos y estudiar el efecto de los defectos puntuales y extensos sobre las propiedades estructurales, energéticas y sobre la difusión. Para ello se realizarán simulaciones con la técnica de Dinámica Molecular Clásica usando el potencial de Tersoff, y se generarán muestras amorfas por el método de fusión y enfriamiento.

En primer lugar se caracterizará de forma individual cada átomo del amorfo mediante el cálculo de varias propiedades de su entorno local (primeros vecinos). El análisis de estas propiedades nos permitirá determinar cuál es la más adecuada para clasificar los distintos entornos locales del amorfo, e identificar defectos dentro del amorfo (fundamentalmente vacantes). A continuación se introducirán distintas concentraciones de defectos en la red, tanto puntuales como extensos. Se estudiará cómo cambian las propiedades del amorfo con la presencia de los defectos y cómo afectan a los entornos locales definidos anteriormente. Se prestará especial atención a la variación en la energía de la red con los defectos y al efecto sobre la difusión.

1.4. Recursos Hardware

Cabe destacar que el estudio ha sido realizado dentro del grupo de investigación MMM (*Multiscale Materials Modeling*, Modelado Multi-Escala de Materiales) [16] del Departamento de Electricidad y Electrónica de la Universidad de Valladolid. Los defectos en semiconductores es una de las líneas de investigación de dicho grupo, así como la irradiación de materiales y aquellos métodos tecnológicos que impliquen procesos con haces de iones y recocidos térmicos. Para ello utilizan un rango amplio de técnicas de simulación.

Todos los recursos computacionales utilizados para la realización del presente estudio pertenecen a dicho grupo y son propiedad de la mencionada institución. Concretamente se ha dispuesto del *cluster* Linux llamado Beta [17], el cual cuenta con 16 nodos de 8 procesadores Intel Xeon a 2992 MHz y con 8 GB de memoria RAM cada uno, aunque en la práctica el número de nodos se reduce a 15 debido a que se requiere de un nodo que controle las tareas de gestión y administración del mismo. Esta configuración puede verse en la figura 1.4. Igualmente, Beta incluye dos discos duros de 1 TB de capacidad para el almacenamiento de los resultados y de un UPS (*Uninterruptible Power Supply*, Sistema de Alimentación Ininterrumpida) para los cortes de alimentación. La figura 1.5 muestra una instantánea del *cluster* descrito.

Legend

Node Name	1-min load
cpu: CPU clock (Ghz) (num CPUs)	
mem: Total Memory (GB)	

compute-0-14.local 0.00 Last heartbeat 12s cpu: 2.92G (8) mem: 7.77G	compute-0-10.local 0.00 Last heartbeat 19s cpu: 2.92G (8) mem: 7.77G	compute-0-6.local 0.00 Last heartbeat 6s cpu: 2.92G (8) mem: 7.77G	compute-0-2.local 5.22 Last heartbeat 11s cpu: 2.92G (8) mem: 7.77G
compute-0-13.local 0.00 Last heartbeat 44s cpu: 2.92G (8) mem: 7.77G	compute-0-9.local 0.00 Last heartbeat 21s cpu: 2.92G (8) mem: 7.77G	compute-0-5.local 0.00 Last heartbeat 33s cpu: 2.92G (8) mem: 7.77G	compute-0-1.local 3.58 Last heartbeat 31s cpu: 2.92G (8) mem: 7.77G
compute-0-12.local 0.00 Last heartbeat 23s cpu: 2.92G (8) mem: 7.77G	compute-0-8.local 0.00 Last heartbeat 28s cpu: 2.92G (8) mem: 7.77G	compute-0-4.local 0.00 Last heartbeat 30s cpu: 2.92G (8) mem: 7.77G	compute-0-0.local 3.95 Last heartbeat 19s cpu: 2.92G (8) mem: 7.77G
compute-0-11.local 0.00 Last heartbeat 22s cpu: 2.92G (8) mem: 7.77G	compute-0-7.local 0.00 Last heartbeat 29s cpu: 2.92G (8) mem: 7.77G	compute-0-3.local 3.81 Last heartbeat 36s cpu: 2.92G (8) mem: 7.77G	beta.local 0.44 Last heartbeat 2s cpu: 1.95G (8) mem: 7.77G

Figura 1.4: Información detallada de las características de cada nodo de Beta mediante *Ganglia cluster Toolkit* [17].



Figura 1.5: Fotografía del cluster *Beta* tomada en el Laboratorio de Simulación de la ETSIT.

Todas las simulaciones del presente trabajo cuyos resultados se exponen en los capítulos posteriores han sido realizadas con estos recursos hardware, los cuales son indispensables si queremos reproducir el comportamiento de celdas relativamente grandes durante tiempos como los analizados de forma factible. En la figura 1.6 se muestra la actividad de cada nodo en la última hora tras haber lanzado una simulación en los nodos 0, 1, 2 y 3.

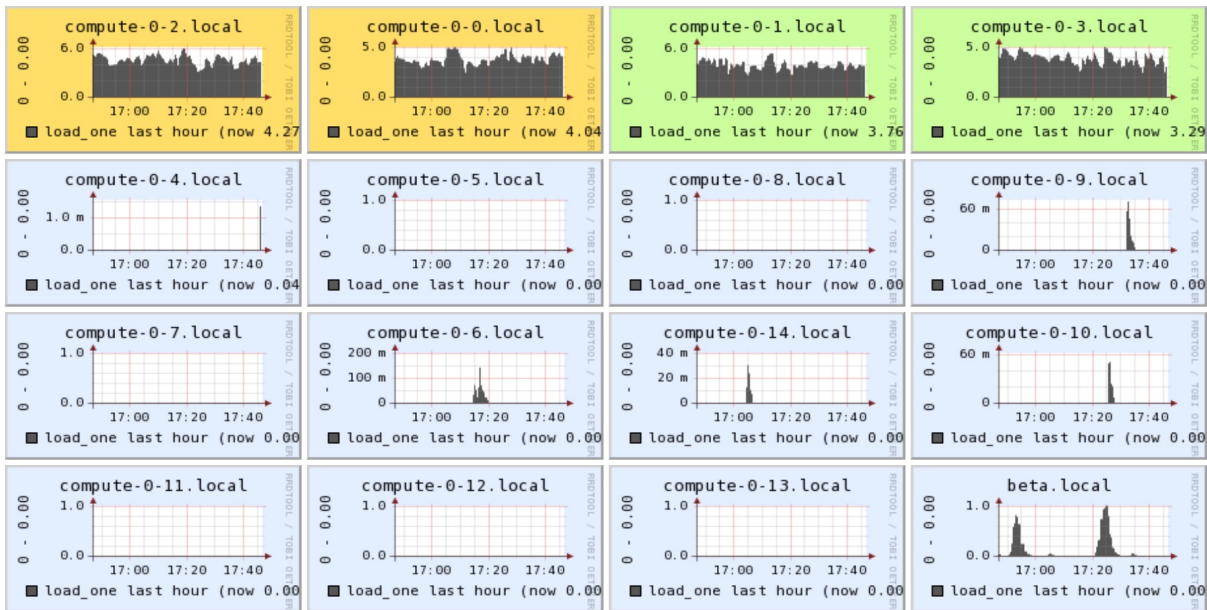


Figura 1.6: Ejemplo de informe de actividad de cada nodo de Beta mediante *Ganglia cluster Toolkit* [17].

1.5. Estructura de la memoria

Nuestras aportaciones se han diversificado en varios temas, los cuales han servido para estructurar esta memoria:

- Primeramente hemos motivado este TFG y repasado el estado del arte en los aspectos relativos al Ge amorfo y la presencia de defectos. Estas cuestiones así como la presentación formal del estudio son objeto del capítulo 1.
- Dado que todo nuestro trabajo se va a realizar usando la misma técnica de simulación, en el capítulo 2 se realiza una explicación detallada de la misma, comparándola con otros métodos. También se incluye la descripción de todos los programas usados.
- En el capítulo 3 se describe el método de generación de las celdas amorfas usadas en el estudio, comparando sus características con los valores experimentales y teóricos presentes en la bibliografía.
- La caracterización a nivel local es propósito del capítulo 4. En él se estudian varias propiedades locales calculadas en el entorno cercano de los átomos y se plantean diferentes criterios de clasificación según las mismas.

- En el capítulo capítulo 5 se introducen defectos puntuales en las celdas y se analizan sus efectos en cuanto a las propiedades estructurales, energéticas y sobre la difusión.
- Finalmente se extiende el estudio a defectos extensos, lo cual es el objeto del capítulo 6. Se procede a caracterizar de igual forma su presencia, comparando los resultados con los obtenidos en el capítulo anterior, e identificándolos mediante los mencionados criterios.
- En el capítulo 7 se presentan las principales conclusiones de este TFG y se plantean posibles líneas futuras.

Capítulo 2

Técnica de simulación y herramientas utilizadas

Research can be undertaken in any kind of environment, as long as you have the interest.
~ Sumio Iijima ~

El objetivo del presente apartado es describir los fundamentos teóricos de la técnica de simulación empleada.

Para utilizar la técnica de simulación de forma correcta, es importante entender las aproximaciones llevadas a cabo y verificar que se ajustan a nuestro ámbito de trabajo, pues sólo con ello se podrán justificar los resultados del mismo. En este sentido, primeramente definiremos el método de simulación comentando algunos conceptos relacionados de interés, como son las condiciones de contorno o los algoritmos de integración. También aclararemos algunos aspectos sobre el paralelismo de una simulación y discutiremos las limitaciones de la técnica seleccionada. El potencial interatómico usado es un factor clave luego será otro punto a analizar.

Igualmente se hace necesario explicar los programas de procesamiento de datos creados al igual que pormenorizar los programas de visualización. Ambos tipos de programas son muy útiles a la hora de extraer conclusiones a partir de los datos procedentes de la simulación. Finalmente se añade una breve descripción de otras herramientas utilizadas frecuentemente durante el trabajo que han facilitado en gran medida su desarrollo.

2.1. Introducción

Los métodos de simulación por ordenador se han convertido en una potente herramienta en múltiples campos de investigación activos de la ciencia. Las causas de su extendido uso son múltiples y variadas, destacando la posibilidad de eliminar las aproximaciones típicas de los problemas analíticos. De esta forma, las simulaciones permiten estudiar el comportamiento de sistemas complejos que no podrían ser resueltos mediante técnicas analíticas [18].

Cabe destacar que a menudo sólo es posible estudiar ciertas propiedades de sistemas complejos a través de la simulación, puesto que las técnicas empíricas, pese a lo sofisticadas que sean, no suelen permitir estudiar o medir aspectos específicos y computar grandes cantidades de datos. Paralelamente debemos tener en cuenta que aunque las técnicas de simulación permiten “experimentar” a través del ordenador, están basadas en el uso de modelos [19]. Sin embargo, lejos de alejarnos de la realidad, proporcionan una comparación precisa entre modelo y experimento pudiendo llegar a determinar la validez del primero. Con ello rellenan el espacio que hay entre teoría y experimento, lo cual se puede apreciar en la figura 2.1.

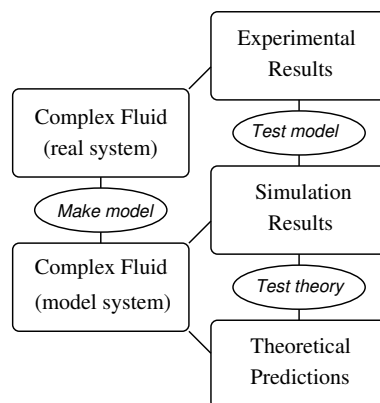


Figura 2.1: Relación existente entre teoría, experimento y simulación [20].

De este modo, para corroborar la validez de las simulaciones debemos comparar directamente los resultados teóricos con los experimentales. Sin embargo, esta afirmación no es siempre posible ya que en un experimento, por regla general, no se dispone de información tan detallada como ocurre en una simulación (se suelen obtener magnitudes macroscópicas como la presión o la temperatura).

Es en este punto donde entra en escena la mecánica estadística. Supuesto un sistema con un modelo Hamiltoniano \mathcal{H} denotamos un estado del mismo como $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, donde n es el número de grados de libertad. Igualmente definimos Ω como el espacio de fases constituido por el conjunto de estados. Así, en caso de querer calcular una cierta propiedad del sistema A , ésta dependerá de los estados de dicho sistema. Considerando f como la función de distribución que nos indica la probabilidad de que el sistema se encuentre en un determinado estado, podemos expresar A como [18]:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Omega} A(x) \cdot f(\mathcal{H}(x)) dx}{\int_{\Omega} f(\mathcal{H}(x)) dx} \quad (2.1)$$

El denominador es la conocida como función de partición, por lo que la propiedad A se calcula a partir de un promedio en el conjunto según la mencionada función. El problema reside en que este razonamiento no puede ser implementado vía simulación pues A es evaluado a través de un camino en el espacio de fases. En otras palabras, lo que realmente podemos obtener es una media en el tiempo:

$$\bar{A}_t = \frac{\int_{t_0}^t A(x(\tau)) d\tau}{t - t_0} \quad (2.2)$$

Continuando con nuestro razonamiento, en este punto cabe preguntarnos si las ecuaciones 2.1 y 2.2 son iguales. Para solventar esta cuestión podemos recurrir al principio ergódico, el cual indica que serán iguales si t tiende a ∞ . Con ello introducimos una de las limitaciones más importantes a la hora de lanzar una simulación: no podemos seguir el camino del espacio de fases durante un tiempo infinito ya que la longitud de dicho camino es finita. Con objeto de solventar este problema, lo que se lleva a cabo es un muestreo del espacio de fases disponible. La otra gran limitación es el tamaño finito del sistema, ya que necesitaríamos que fuese infinito para calcular las propiedades en su límite termodinámico. Para paliar este efecto se ha introducido el concepto de las condiciones de contorno, explicado posteriormente (sección 2.2.4). No obstante, este inconveniente aporta la ventaja de poder determinar propiedades termodinámicas de segundo orden [18].

2.1.1. Métodos deterministas y estocásticos

En el punto anterior hemos indicado que es necesario propagar el sistema mediante un camino en el espacio fásico si queremos obtener la media temporal de una propiedad. Sin embargo, hay dos posibilidades para implementar esta propagación:

- **Métodos deterministas.** Usan la dinámica intrínseca del modelo para propagar el sistema por el espacio fásico, calculando las ecuaciones del movimiento e integrándolas en el tiempo. Entre ellos destaca MD (*Molecular Dynamics*, Dinámica Molecular), la técnica usada en el presente estudio.
- **Métodos estocásticos.** Evalúan sólo la parte configuracional del problema integrando siempre los momentos de las partículas. Para introducir transiciones en los momentos y permitir con ello pasar de una configuración a otra se utiliza una evolución probabilística, la cual es análoga al proceso de dinámica intrínseca de los métodos deterministas pero en términos de probabilidad. Con ello tienen la ventaja de que permiten la simulación de modelos que no tienen dinámica intrínseca de ningún tipo. Dentro de este método destacan las simulaciones MC (*Monte Carlo*).

2.1.2. Técnicas según tamaño y tiempo de simulación

Una forma conveniente de abordar la cuestión del modelado de materiales consiste en la separación de las técnicas de acuerdo a la entidad cuyo comportamiento se describe [21]. Habitualmente se habla de 4 niveles en función de si se tiene en cuenta a electrones, átomos, nanopartículas o celda unidad continua, tal y como se ilustra en la tabla 2.1.

Method	Entity described	Number of units	Length scale	Time scale
Electronic models	electron	10 - 100	0.1nm - 1nm	-
Atomistic models	atom	10^2 - 10^9	0.1nm - 100nm	fs - μ s
Mesoscopic models	nanoparticle, grain	10^6 - unlimited	100nm - mm	ms - s
Continuum approaches	continuum unit cell	unlimited	nm - m	s - ks

Tabla 2.1: Entidades consideradas y tamaños y tiempos posibles de simulación en los diferentes modelos [21].

Conforme vayamos descendiendo o aumentando en tamaño los modelos deberán usar expresiones que reproduzcan fielmente el comportamiento de sus respectivos sistemas

empleando tiempos de simulación no excesivos para ello. La descripción implica diferentes leyes físicas o químicas. De este modo, la escala de tiempo determina el tamaño de los sistemas que se pueden simular con los recursos informáticos disponibles. Por ejemplo, la difusividad puede simularse modelando la difusión de los electrones según el nivel más bajo de abstracción, el transporte de iones a nivel atómico y la corriente eléctrica con modelos continuos.

Seguidamente se enumeran los aspectos más representativos de cada uno de ellos [21]:

- **Modelos Electrónicos.** Siguen principios físicos que tengan en cuenta el comportamiento a escala nanométrica de la materia. Consecuentemente estos modelos acuden a leyes cuánticas y giran en torno a la ecuación de Schrödinger. Ello permite simular el comportamiento de los electrones, ya que se caracteriza al sistema sabiendo su función de onda y su operador Hamiltoniano. Sin embargo, resolver la mencionada ecuación no tiene gran interés práctico y en realidad se usan aproximaciones. Asimismo, dentro de estos modelos encontramos varias variantes, como pueden ser los modelos *ab-initio* o de primeros principios, los modelos MB (*Many Body*, Múltiples Cuerpos), los modelos FH (*Hartree-Fock*, Campo Autoconsistente) o los modelos TB (*Tight Binding*, Enlaces Fuertes), entre otros.

Los métodos *ab-initio* son una alternativa muy popular y destacan por realizar cálculos de mecánica cuántica sólo en sistemas aislados y a temperatura de 0 K permitiendo desarrollar modelos para escalas superiores. Suelen utilizar la aproximación DFT (*Density Functional Theory*, Teoría del Funcional de la Densidad) y posibilitan obtener información detallada a nivel fundamental de defectos y dopantes. En cualquier caso y debido a la naturaleza del modelo, con este método se obtendrán resultados muy precisos a costa de un tamaño reducido de la red ($\sim 10^2$ átomos) y de un corto tiempo de simulación (\sim ps), pues es una opción inviable para reproducir un sistema con miles de átomos.

Las simulaciones TB, por su parte, requieren menos coste computacional que las anteriores y se basan en expresar la función de onda electrónica como una combinación de orbitales atómicos e introducir parámetros ajustados experimentalmente. De este modo, estos modelos pueden simular sistemas de hasta $\sim 10^3$ átomos durante varios ns teniendo en cuenta los efectos de los electrones, lo cual hace que TB sea aplicable al estudio de entalpías de formación de defectos y al análisis de defectos relativamente grandes [22, 23].

- **Modelos Atomísticos.** Son simulaciones basadas en mecánica estadística, termodinámica estadística y teoría probabilística. Su objetivo es calcular las fuerzas aplicadas a cada átomo del sistema y para ello deben mantener constante, bien el número de partículas, la temperatura y la energía (es lo que se conoce como el conjunto microcanónico), bien el número de partículas, la temperatura y el volumen (es lo que se denomina conjunto canónico) o bien la energía, la temperatura y la presión (es el llamado conjunto gran canónico). Las fuerzas de interacción entre los átomos son calculadas mediante los potenciales interatómicos, los cuales vienen representados por expresiones analíticas parametrizadas simples obtenidas con alguno de los métodos de nivel inferior descritos en el punto anterior. Eliminan la participación de los electrones en la red pero pueden simular sistemas de centenares de nm ($\sim 10^9$ átomos) y tiempos de hasta μs . De esta forma, no son capaces de reproducir sistemas macroscópicos propiamente dichos, pero si de determinar el origen microscópico de los mismos, consiguiendo con ello propiedades macroscópicas comparables a las experimentales. Dentro de este grupo destacan las ya mencionadas técnicas de MD, MC, los modelos de spin atomístico y los modelos de estadística atomística.

MD es una técnica de simulación de los desplazamientos de los átomos en un sistema dinámico, esto es, influenciados por ciertas fuerzas físicas, y en un cierto periodo de tiempo. Para ello se resuelve numéricamente las ecuaciones del movimiento de Newton para un sistema con varias masas que interaccionan entre ellas. Igualmente se debe utilizar un potencial interatómico para definir tanto las fuerzas entre los átomos como su energía potencial. El tiempo es dividido en pequeños pasos temporales, calculándose las fuerzas en cada uno de ellos. La elección del mismo es un compromiso entre ser un valor lo suficientemente grande como para ajustarse al caso de estudio y lo suficientemente pequeño como para capturar todas las frecuencias del movimiento del sistema y conservar la energía de un paso de simulación a otro, situándose típicamente en el rango de 1-10 fs. Asimismo, el control de la temperatura y de la presión es realizado mediante métodos numéricos o estocásticos.

Esta técnica fue desarrollada a principios de la década de 1960 por Berni J. Alder y Thomas E. Wainwright y gracias a los avances tecnológicos se ha convertido en una potente herramienta en campos relativos a física y a química. Ha sido notablemente utilizada para el estudio de estructuras de proteínas y de ácidos nucleicos así como biomoléculas y fluidos complejos [24]. Una de las características más relevantes en MD es que dependiendo del potencial elegido podremos adaptarnos

prácticamente a cualquier tipo de sistema pese a que sea complejo [22]. No obstante, la ventaja primordial de MD con respecto a otros métodos es que no sólo permite obtener propiedades macroscópicas, sino también la trayectoria del sistema durante la simulación y cantidades estructurales. Dentro de estos métodos hay algunas variantes conocidas, como es la técnica CMD (*Classical Molecular Dynamics*, Dinámica Molecular Clásica), siendo ésta la utilizada en nuestro estudio al ser la que mejor se adapta a nuestros intereses, la técnica dinámica molecular *ab-initio* o métodos QM/MM (*Quantum mechanics/molecular mechanics*, Mecánica Cuántica / Mecánica Molecular).

Por otro lado, los métodos de MC se basan en emplear números aleatorios con el objetivo de determinar los eventos de un sistema y sus partículas. La técnica consiste en ir generando diferentes configuraciones del sistema, las cuales son aceptadas en función de su energía. De esta forma, se fundamentan en la idea de que no es necesario seguir la dinámica de un sistema para calcular sus propiedades macroscópicas, pues para ello hace uso de termodinámica estadística. Entre ellos destaca la técnica de KMC (*Kinetic Monte Carlo*, Monte Carlo Cinético), la cual aplica los mismos principios estadísticos que los métodos MC pero usa un paso de simulación que no es constante (como ocurre con MD), sino que se ajusta conforme avanza la simulación. Ello posibilita tiempos de simulación muy elevados, hablándose de un rango que va desde segundos hasta horas. KMC es una de las técnicas más populares para reproducir diversos procesos tecnológicos ya que permite simular cómo evolucionan e interaccionan los dopantes en un recocido. Igualmente la técnica BCA (*Binary Collision Approximation*, Aproximación de Colisiones Binarias) es ampliamente empleada para simular procesos de implantación iónica.

- **Modelos Mesoscópicos.** Describen el comportamiento de ciertas entidades (nanopartículas, biomoléculas...) aplicando el modelo a un número limitado de átomos (hasta 10^6) en celdas que pueden medir de 100 nm a varios mm y con tiempos de simulación que van desde ms hasta s. De esta forma, el modelo describe a grupos de átomos y, consecuentemente, pierde información acerca de los detalles a nivel atómico de la red. Cabe mencionar que estos modelos se clasifican en función de la entidad que simulen y que, dentro de este grupo, se distinguen primordialmente los métodos estadísticos mesoscópicos y los modelos micromagnéticos. En cualquier caso, en comparación con las técnicas ya descritas, su uso es mucho menos extendido.

- Modelos de Modo Continuo.** Permiten simular el comportamiento de estructuras mucho mayores (macroscópicas) sin demasiada precisión a nivel electrónico o atómico. Es sabido que todos los materiales están compuestos de moléculas separadas por un espacio vacío, lo cual se tiene en cuenta tanto en los modelos electrónicos como en los atómicos. Las simulaciones de modo continuo, por su parte, consideran la materia como un continuo, es decir, asumiendo que la materia se distribuye continuamente con todos los huecos rellenos. Esta idea, pese a alejarse de la realidad, permite reproducir el comportamiento de ciertos fenómenos físicos. Asimismo, el tamaño de la celda de simulación está limitado inferiormente por el momento en el que un material deja de poder ser considerado continuo y superiormente por el requerimiento de que el modelo describa la realidad con precisión.

La figura 2.2 ilustra la localización de algunas de las técnicas descritas en relación a las técnicas experimentales correspondientes. Es necesario incidir en que la mayoría de fenómenos físicos no se simulan sólo mediante un cierto modelo, pues en ese caso no se reproduciría el comportamiento real del sistema. Así pues, generalmente se habla de que como los fenómenos son multiescala por naturaleza, los investigadores deben de realizar métodos multiescala para poder simularlos de forma adecuada. Estos métodos se caracterizan por acoplar modelos electrónicos, atómicos y continuos para reproducir un mismo proceso y son el pilar básico del grupo de investigación MMM [16].

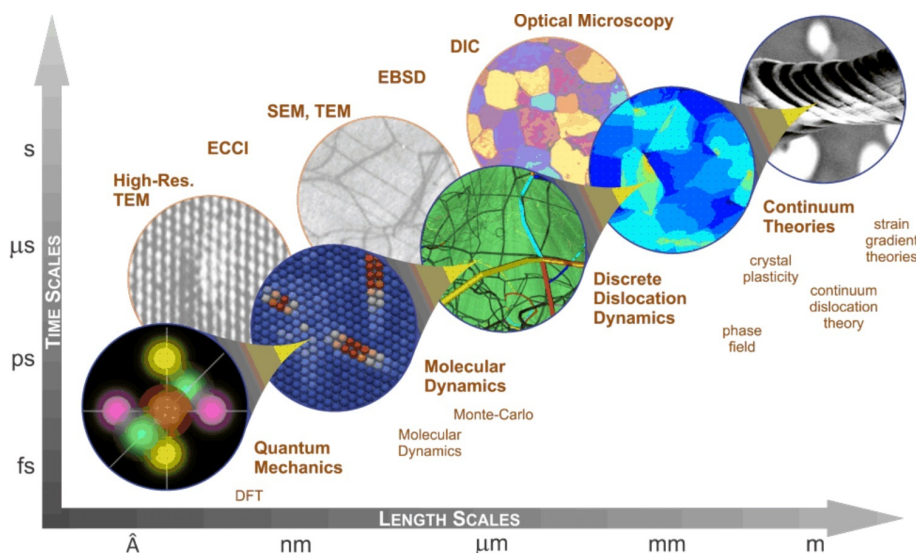


Figura 2.2: Técnicas de simulación y métodos experimentales en función del tamaño y del tiempo [25].

2.2. Dinámica Molecular Clásica

Las simulaciones que utilizan técnicas MD con potenciales semi-empíricos son denominadas simulaciones de CMD. Esta combinación permite reproducir el comportamiento de defectos extensos o analizar la difusión de forma acertada y posibilita el estudio de cómo evolucionan las capas amorfas durante recocidos térmicos [23], lo cual es idóneo para nuestro ámbito de trabajo.

2.2.1. Contextualización

Como se ha pormenorizado anteriormente, las simulaciones atomísticas se hayan en el segundo nivel más bajo desde un punto de vista del tamaño del sistema. Así, las simulaciones CMD aproximan determinados parámetros y eliminan ciertas dependencias consideradas en primeros principios. De este modo, las técnicas CMD no tienen en cuenta los efectos de los electrones, sino que los aproximan como una superficie de energía potencial individual. Asimismo, CMD hace referencia a una técnica que puede ser aplicada a sistemas cuyos tamaños son del orden de decenas de nm y cuyos tiempos de interés van de unos pocos ps hasta decenas de ns con pasos de simulación que llegan hasta los fs. Sin embargo, existen otras técnicas también englobadas dentro de MD que pueden ser aplicadas a sistemas con otras características [21]:

- **MD *ab-initio***. Es otra de las otras técnicas más renombradas que se caracteriza por hacer cálculos de dinámica molecular pero con la peculiaridad de que sí tiene en cuenta el comportamiento de los electrones, todo ello gracias al creciente progreso computacional de los últimos años. No obstante, tanto la celda como el tiempo de simulación están limitados a sistemas muy pequeños en comparación con los típicos de MD. En cualquier caso, este método tiene importantes aplicaciones en el estudio de formación de enlaces covalentes y mecanismos de transporte de protones.
- **QM/MM**. Se trata de otra variante que también quiere acercarse al nivel inferior de abstracción pero con menor detalle que las simulaciones MD *ab-initio*. Así, para sistemas en los que es inviable considerar los efectos electrónicos, la técnica QM/MM permite reproducir el sistema teniendo en cuenta ciertos detalles cuánticos del mismo. Para ello divide el sistema en dos partes: una que use los modelos de QM/MM y otra parte más extensa que siga las directrices de CMD. Habitualmente se implementa en cálculos de optimización de energía y de rutas metabólicas.

2.2.2. Método de MD

En primer lugar procederemos a detallar el sistema físico a simular. Así, los modelos de campos de fuerza a nivel atómico describen los sistemas físicos como una colección de átomos próximos debido a las fuerzas de interacción. En la mayoría de los casos, estas interacciones están determinadas mediante una energía potencial U , la cual actúa como potencial entre pares [24, 26]. La expresión analítica de U viene determinada por el potencial semi-empírico utilizado para describir el sistema, siendo el potencial de Tersoff el seleccionado para nuestro estudio (véase apartado 2.3). Este potencial determina la energía potencial entre pares atómicos de acuerdo a dos funciones, una atractiva y otra repulsiva, que son limitadas de forma suave con la función de corte f_C , la cual es representada en la figura 2.3. Su expresión para un par de átomos i y j con posiciones r_i y r_j es la siguiente:

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} - D_{ij} \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \text{sen} \left(\frac{\pi}{2} \frac{(r_{ij} - R_{ij})}{D_{ij}} \right), & R_{ij} - D_{ij} \leq r_{ij} < R_{ij} + D_{ij} \\ 0, & r_{ij} \geq R_{ij} + D_{ij} \end{cases} \quad (2.3)$$

Donde los parámetros R y D se eligen para incluir el primer núcleo vecino para una estructura determinada.

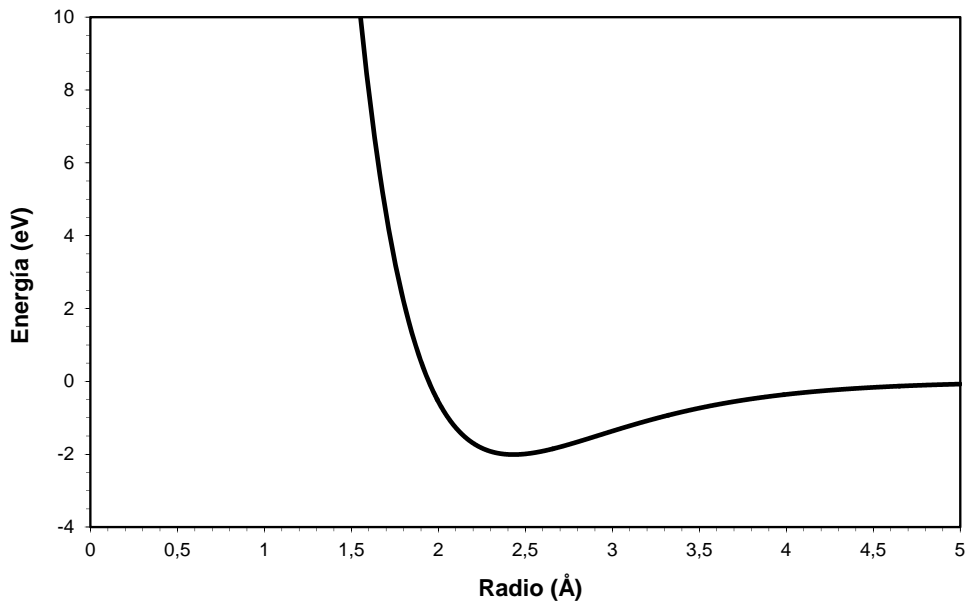


Figura 2.3: Representación del potencial de Tersoff para $R=2.95$ y $D=0.15$.

Considerando que U , de acuerdo con nuestro contexto de trabajo, depende exclusivamente de las posiciones \vec{r}_i de cada una de las N partículas que conforman el sistema con respecto a un sistema de referencia inercial:

$$U = U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.4)$$

Las fuerzas sobre cada una de las n partículas puede obtenerse derivando dicho potencial en cada eje cartesiano del sistema:

$$F_{ij} = \frac{\partial U}{\partial r_{ij}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \quad \text{para } i = 1, 2, 3, \dots, N \quad j = x, y, z \quad (2.5)$$

Luego si integramos las ecuaciones de Newton ya estamos en condiciones para poder calcular las trayectorias que siguen las partículas a lo largo del tiempo, partiendo de una configuración inicial de posiciones y momentos:

$$m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{p}_i \quad (2.6)$$

$$m_i \frac{d\vec{p}_i}{dt} = \vec{F}_i \quad (2.7)$$

Siendo m_i y \vec{p}_i la masa y el momento lineal de la i ésima partícula, respectivamente.

De este modo, el método de MD determina las trayectorias en el espacio físico (posiciones y momentos) de un sistema cuyas partículas obedecen las leyes de la mecánica clásica. La realización de este cálculo no se efectúa de forma analítica, sino que se opta por discretizar las ecuaciones de movimiento y resolverlas iterativamente en un ordenador a través de un algoritmo de integración. Esta idea puede ser observada en la figura 2.4. Consecuentemente debemos tener en cuenta que se introduce el error inherente de la discretización, cuyo valor depende de los recursos de memoria y del algoritmo de integración. La información acerca de las magnitudes físicas del sistema se deduce mediante promedios temporales a lo largo del tiempo de simulación. Además, las variables de estado utilizadas primordialmente son: el número de partículas N , el volumen V , la energía total E y la temperatura T [26].

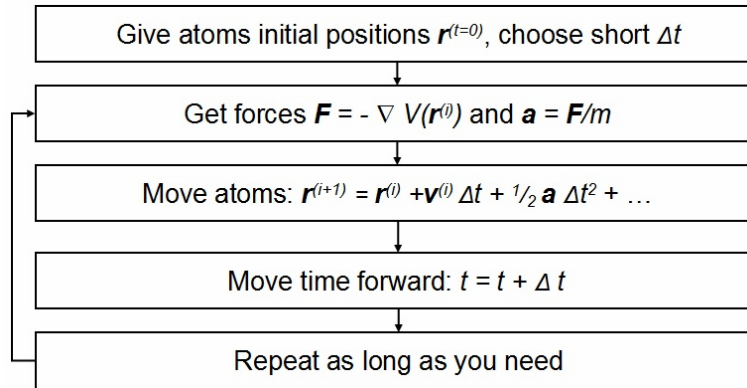


Figura 2.4: Método de cálculo simplificado en simulaciones de Dinámica Molecular [19].

2.2.3. Celda MD

Las N partículas del sistema pueden desplazarse dentro de un espacio tridimensional determinado, a los que se denomina celda MD. Habitualmente suele ser de aspecto cúbico aunque también puede adquirir otras formas poliédricas. En cualquier caso, se trata de un volumen en el que se asegura que la densidad ρ es constante, por lo que la magnitud del volumen de la celda V_{MD} se calcula como:

$$V_{MD} = \frac{N}{\rho} \quad (2.8)$$

Si bien la forma de la celda de simulación carece de importancia al trabajar con gases y líquidos, siempre y cuando estemos en equilibrio térmico y con volúmenes suficientemente grandes, en sólidos puede tener un papel relevante. De este modo, con sólidos los resultados pueden variar en función del perfil elegido [26].

2.2.4. Condiciones de contorno

El hecho de que la celda tenga una extensión espacial delimitada introduce la necesidad de intentar minimizar los efectos de borde. Para ello, se deben imponer unas ciertas condiciones de contorno. En MD se suele utilizar condiciones de contorno periódicas, siendo también las más empleadas en nuestro estudio. Sin embargo, las condiciones de contorno libres también presentan cierto interés para tratar aspectos puntuales. Seguidamente describimos ambos tipos:

- **PBC (*Periodic Boundary Conditions*, Condiciones de Contorno Periódicas)**. Implican que la celda MD se repite infinitas veces en las direcciones de los tres ejes cartesianos. Así pues la celda MD se rodea de múltiples celdas imagen cuyas partículas se mueven solidariamente con respecto a la primera. No obstante, no se simulan todas ellas sino que sólo se simula nuestra celda MD de forma efectiva. De este modo, siempre y cuando una partícula entre o salga de la región de simulación, la partícula imagen correspondiente hará lo propio, lo cual se puede observar en la figura 2.5. Consecuentemente conseguimos no perder partículas en los bordes y con ello el número de partículas de la simulación es constante. Este mecanismo hace posible que los efectos de borde se eliminen virtualmente y que el contorno de la celda MD no tenga un papel significativo en la simulación [27].

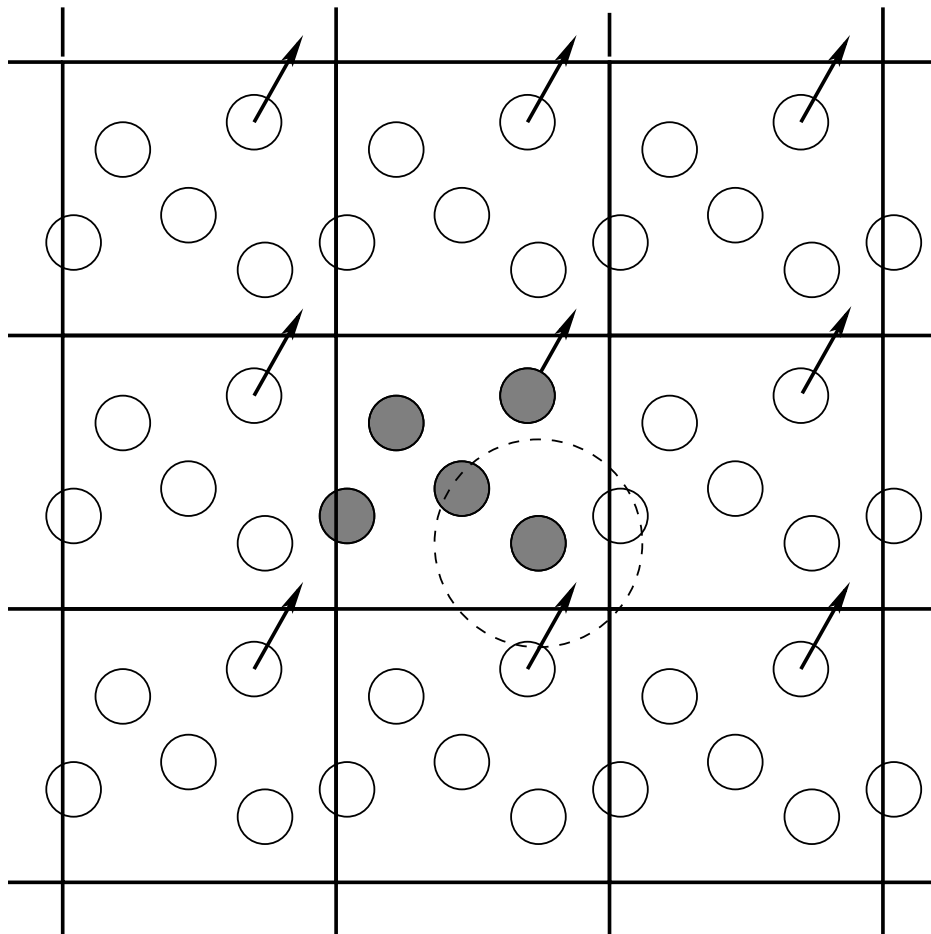


Figura 2.5: Reproducción del comportamiento de la celda MD al emplear PBC [20].

Considerando que estamos trabajando en una celda cúbica de lado L , cualquier

partícula i y su imagen i' verificarán:

$$\vec{r}_{i'} = \vec{r}_i + \vec{n}L \quad (2.9)$$

$$\vec{p}_{i'} = \vec{p}_i \quad (2.10)$$

Donde $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$ es un vector de enteros arbitrarios, obteniendo infinitas combinaciones posibles de posiciones imágenes con el mismo momento que la partícula original. Con ello, al aplicar PBC las partículas de la celda MD se ven embebidas en un volumen infinito, reproduciendo de forma más precisa el comportamiento del material [26].

Cabe mencionar que, pese a que para el cálculo de determinados parámetros no es necesario considerar dependencias con las partículas imagen, a la hora de calcular las fuerzas se tienen que tener en cuenta las interacciones con todas ellas. Así, nos encontramos con un número infinito de términos:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} v(\vec{r}_{ij}) + \sum_{\vec{n}} \sum_{i < j} v(|\vec{r}_{i'} - \vec{r}_j|) \quad (2.11)$$

Donde el primer término representa el potencial utilizado y el segundo indica la dependencia con respecto a las partículas imagen.

Para solventar el problema, en interacciones de corto alcance se restringe el número de partículas consideradas mediante una distancia de corte r_c alrededor de cada partícula. El radio de corte r_c define una esfera en las inmediaciones de cada partícula tal que $r_c < L/2$, logrando con ello que la fuerza de cada partícula dependa exclusivamente de partículas colindantes, ya sean de la celda original o de las celdas imagen [26, 27].

- **FBC (*Free Boundary Conditions, Condiciones de Contorno Libres*)**. Conllevan que las partículas no tienen imágenes de las mismas alrededor. De esta forma, en el caso de que una partícula salga (entre) de nuestra celda MD no tendremos a su partícula imagen entrando (saliendo) por la superficie opuesta. Para evitar su pérdida, existe la opción de definir una celda MD más extensa o de ir expandiendo la misma conforme se mueve el átomo más externo. De cualquier forma, este tipo de condiciones no reproducen el comportamiento real de un sistema tan fielmente como con PBC, aunque son útiles para simular determinados aspectos, como la existencia de superficies libres. De hecho, ciertas simulaciones de este trabajo han mantenido FBC en el eje X.

2.2.5. Algoritmo de integración

Como ya hemos mencionado, el método MD requiere integrar las ecuaciones de movimiento de Newton (véase ecuaciones 2.6 y 2.7) para obtener las trayectorias de cada partícula, es decir, se requiere resolver una expresión diferencial de primer orden por cada partícula y por cada componente vectorial. De este modo, teniendo en cuenta cada componente vectorial de las posiciones \vec{r}_i y de los momentos \vec{p}_i estamos ante un problema de valores iniciales con $6N$ ecuaciones (recuérdese que estamos en un espacio fásico con un eje para cada posición con su momento conjugado: x, y, z, p_x, p_y y p_z). Debido a la naturaleza de dichas ecuaciones es necesario realizar una discretización de sus valores y transformarlas en ecuaciones en diferencias finitas, las cuales son resolubles a través de un algoritmo de integración. Si bien se han propuesto varios algoritmos de integración diferentes, todos ellos deben fraccionar el tiempo en pequeños intervalos, aproximando las propiedades del sistema por series de Taylor [26].

De esta forma, cabe esperar una serie de características deseables del algoritmo. La más importante es que sea preciso en el sentido de reproducir las trayectorias que obedecen las ecuaciones del movimiento con exactitud. Para ello, el paso temporal Δt debería ser lo más pequeño posible, lo cual no es factible debido a la limitación de separación que impone el espacio fásico y a la pérdida de eficiencia que conlleva realizar un mayor número de veces todos los cálculos. Igualmente, se espera que el algoritmo obedezca las leyes físicas y con ello conserve de la energía, el momento lineal, el momento angular y el volumen del espacio fásico. Además, se quiere que el algoritmo sea estable, rápido y fácil de programar [28, 29].

En cualquier caso, el mero hecho de discretizar las ecuaciones diferenciales en ecuaciones en diferencias finitas introduce fuentes de error que pueden afectar a los principios de conservación. Así, se habla del error de truncamiento y de redondeo. El primero se refiere a la exactitud con la que el algoritmo sigue las trayectorias que indican las leyes del movimiento de Newton, aumentando el error conforme aumenta Δt . Este incremento del error se puede combatir si aumentamos el orden del algoritmo, lo cual implica mayor tiempo de ejecución, es decir, una situación de compromiso. El segundo es inherente a implementar el algoritmo en un ordenador ya que depende de las cifras significativas con las que opere. Este error aumenta conforme disminuimos Δt y para intentar evitarlo debemos utilizar aritmética de doble precisión y ser cuidadosos al programar la simulación [26].

En cada intervalo de tiempo, el algoritmo debe realizar los siguientes pasos para cada

partícula del sistema:

1. Evaluar la energía potencial U a partir de la posición \vec{r}_i .
2. Derivar la fuerza \vec{F}_i .
3. Obtener la aceleración \vec{a}_i .
4. Calcular la nueva posición \vec{r}_i .

De esta forma, debido a la ingente cantidad de datos con los se que trabaja, la mayoría de algoritmos son de órdenes bajos, es decir, no suelen implicar almacenar derivadas de las posiciones de órdenes elevados [20].

Uno de los algoritmos más usados en MD es el algoritmo de Verlet [30]. Fue introducido en 1967 y tenía como primordial novedad la reducción del tiempo de cálculo en la búsqueda de vecinos. Asimismo, la fórmula básica de este algoritmo puede derivarse de las expresiones de Taylor para las posiciones \vec{r}_i [24]:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \cong 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 \quad (2.12)$$

Este algoritmo se fundamenta en determinar la fuerza que actúa sobre una partícula considerando tan sólo a las partículas vecinas con una distancia menor a r_c con respecto a la primera, concepto introducido previamente. De esta forma, primero se calculan las distancias que separan dicha partícula con respecto al resto de partículas del sistema ($N-1$). El radio de corte r_c determina hasta qué lejanía se considera una partícula como vecina de la inicial. Si extendemos este razonamiento a todas las partículas del sistema, llegamos a la conclusión de que necesitamos computar un total de $N(N-1)/2$. De este modo, si bien este mecanismo ahorra un notable tiempo en el cálculo de fuerzas, también impone la necesidad de calcular las distancias con el resto de partículas de la celda, lo cual resta parte de su eficiencia en cuanto a retardo de ejecución se refiere (más aún si $r_c \ll L$) [26].

Pese a que todas las simulaciones de este estudio han sido realizadas usando este algoritmo, hay una variante del mismo notablemente extendida: es el caso del algoritmo *velocity* Verlet. Su método de operar es muy similar al de Verlet si bien calcula las velocidades en base a las posiciones en un paso temporal intermedio ($\Delta t + \Delta t/2$). Este hecho se puede comprobar en la figura 2.6.

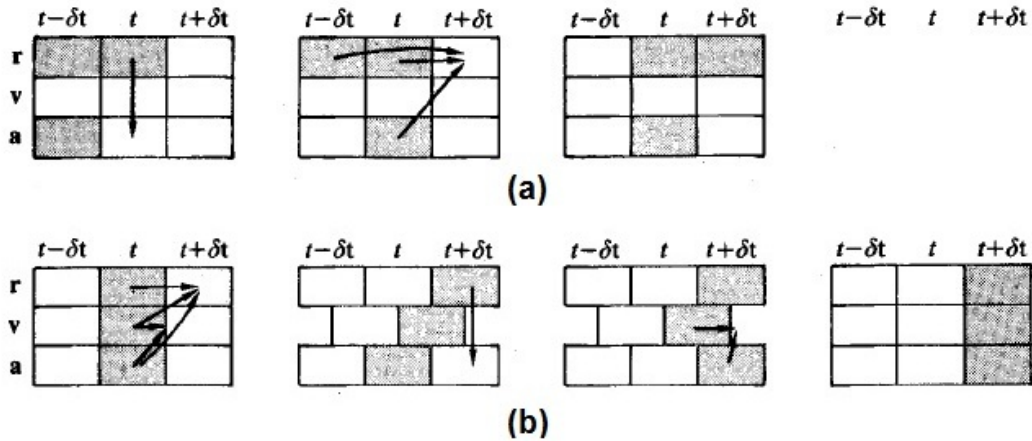


Figura 2.6: Comparación del método de cálculo de el algoritmo Verlet (a) y su variante *velocity* (b) [29].

Si enumeramos los aspectos positivos del algoritmo de Verlet, en relación a otros [31]:

- Menor consumo de memoria en cuanto a cálculos de fuerzas: no requiere evaluar las fuerzas más de una vez por cada paso temporal y no necesita mantener posiciones y velocidades en algunos pasos temporales.
- Invariante ante la inversión del tiempo: de acuerdo con las leyes del movimiento de Newton, el algoritmo soporta invertir el tiempo las veces que deseemos sin alterar el resultado. Suponiendo que en el instante t_i seguimos una trayectoria desde x_i, y_i, z_i a velocidad v_i y queremos llegar a x_f, y_f, z_f en t_f con velocidad v_f , al invertir el tiempo seguiremos una trayectoria desde x_f, y_f, z_f hasta a x_i, y_i, z_i con velocidad inicial $-v_f$ y con velocidad final $-v_i$ en el mismo tiempo $t_f - t_i$. Matemáticamente se traduce a que permite sustituir Δt por $\Delta(-t)$.
- Conservación del momento angular: el algoritmo cumple de forma exacta que al utilizar un potencial con simetría esférica el momento angular debe mantenerse.
- Preserva el área del espacio fásico, lo cual proporciona elevada estabilidad.
- Simplicidad.
- Posibilidad de uso con otros algoritmos.

Por contra, también conlleva una serie de inconvenientes:

- Mayores recursos de memoria en cuanto a distancias: es necesario almacenar más vecinos de los que se necesitan en realidad para el cálculo de las fuerzas.
- Pérdida de tiempo de cálculo: cada cierto número de iteraciones se deben actualizar las listas de vecinos y con ello volver a obtener todas las $N-1$ distancias de cada partícula.
- El tiempo de cálculo varía de forma cuadrática con N : mantiene la misma dependencia que si no usáramos algoritmo alguno.

En todo caso debemos tener presente que también existen otros algoritmos alternativos, como los basados en la técnica *predictor-corrector*. Entre ellos, destacan los algoritmos de Adams-Bashforth-Moulton, Beeman y Gear. La elección de un algoritmo u otro dependerá de la simulación en cuestión [26].

2.2.6. Organización de la simulación

Las simulaciones MD tienen 3 fases diferenciadas [26]:

- **Inicialización.** Se asignan las condiciones iniciales a ciertos conjuntos de variables, las cuales serán unas u otras en función del algoritmo de integración. Habitualmente se suele asumir que para comenzar una secuencia del algoritmo basta con saber las posiciones y las velocidades de las partículas. Sin embargo, dichas condiciones son desconocidas y para fijarlas se puede acudir a la mecánica estadística [22].

Así, si queremos reproducir el comportamiento de cierto sistema sólido, al comienzo de la simulación se situarán los átomos en las posiciones de equilibrio de la red con velocidades seleccionadas de forma aleatoria. En este punto debemos tomar en consideración el teorema de equipartición de la energía, el cual indica que la energía cinética inicial K se repartirá a partes iguales entre energía potencial y energía cinética:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.13)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann. En todo caso, la elección de unas condiciones iniciales u otras carece de relevancia, pues por definición los resultados de la simulación no deben depender de la inicialización de la misma.

- **Equilibrado.** Pese al carácter aleatorio de los datos generados en la primera fase, es muy probable que el sistema no esté en las condiciones que se deseen reproducir. Así, es necesario un proceso de equilibrado en el cual se pase de un estado inicial inestable a una situación en equilibrio. Para conseguir tal objetivo se añade o se quita energía al sistema cada cierto número de pasos temporales mediante un reescalado en las velocidades de las partículas, haciendo los pasos que sean necesarios hasta conseguir las condiciones adecuadas.
- **Producción.** Tras haber equilibrado el sistema ya se pueden comenzar a calcular las propiedades de interés del mismo durante un cierto tiempo de simulación y bajo las condiciones impuestas. Este tiempo deberá ser suficiente como para poder realizar una estadística de los datos correcta y con ello dar validez a los promedios.

2.2.7. Paralelización y comunicación

MD requiere de gran capacidad computacional en cuanto a memoria y a velocidad de cálculo se refiere, por lo que emplear un sólo procesador no es una idea muy adecuada. Habitualmente los programas de simulación de MD, como es el caso de LAMMPS, están desarrollados para poderse ejecutar en varios procesadores de forma simultánea, lo que se traduce en una muy apreciable disminución del tiempo de ejecución de la simulación. Igualmente, es necesario destacar que el código del programa de simulación utilizado es el encargado de realizar la optimización de este proceso.

Desafortunadamente, no todas las tareas que se llevan a cabo en una simulación son paralelizables, pues algunas son solo factibles en ejecución en serie. Así, la ganancia de usar múltiples procesadores en lugar de uno solo está limitada a un cierto valor, no obteniéndose gran mejora de rendimiento aunque incrementemos el número de procesadores si ya disponemos de un número CPUs determinado, en función del tamaño de nuestra celda. Si definimos dicha ganancia como η , la expresión que justifica el razonamiento previo es la siguiente [19]:

$$\eta = \frac{N_P}{\omega_P + N_P \omega_S} \quad (2.14)$$

Donde N_P es el número de procesadores utilizables y ω_P y ω_S la cantidad de trabajo que puede ser ejecutada en paralelo y en serie, respectivamente. Nótese que $\omega_P + \omega_S = 1$.

En cuanto a los cálculos que pueden ser paralizados en MD, debemos incidir en que la rutina para el cálculo de fuerzas que se realiza cada paso consume más del 90 % del tiempo de ejecución. De esta forma, paralelizar dicho proceso presenta un gran interés y el código que lo lleve a cabo debe ser lo más optimizado posible. Por ejemplo, el uso de listas de vecinos reduce notablemente su coste computacional. Asimismo, otras tareas remarcables son la integración del movimiento, la inicialización de parámetros y la configuración del principio de la simulación. Si bien la primera se realiza de forma paralela por cómo está desarrollado el integrador, las otras dos pueden que deban de ser ejecutadas en serie en función del sistema a simular.

Una buena muestra del significado de paralelizar se da al dividir las N partículas de la celda entre diferentes CPUs libres de manera homogénea. Esta distribución puede hacerse según las coordenadas de los átomos de la red. Así, para sistemas sólidos y temperaturas bajas no habrá problemas debido a las posiciones pues las partículas apenas se desplazarán, pero en sistemas líquidos puede que sí que ocurra bastante movimiento. En ese caso los procesadores deben almacenar partículas fuera de las coordenadas previstas al inicio y se hace necesario una comunicación global y continua entre todos ellos [19].

Lógicamente la paralelización de los cálculos necesita de una excelente comunicación entre las CPUs para alcanzar las expectativas, por lo que el intercambio de información entre los nodos es trascendental. Dependiendo de la tarea a ejecutar, en ocasiones las comunicaciones deberán ser emitidas por *broadcast* mientras que otras serán sólo a nivel local. Cabe mencionar que LAMMPS usa la librería MPI (*Message Passing Interface*, Interfaz de Intercambio de Mensajes) para implementar la comunicación.

2.3. Potenciales interatómicos

Es sabido que MD necesita de un método numérico o analítico para calcular la fuerza entre los átomos de la red pues ello es una condición necesaria para resolver las ecuaciones del movimiento. Si bien ya hemos nombrado algunos métodos como DFT o TB, a nivel atómico se utilizan potenciales interatómicos ya que MD requiere simular celdas con miles de átomos en situación dinámica. Así, los potenciales interatómicos no emplean tiempo en determinar el estado fundamental electrónico sino que reproducen las interacciones entre los átomos mediante ecuaciones generadas de forma empírica. Estos potenciales no son más que un conjunto de funciones empíricas que dependen de las posiciones de los átomos y de ajustes paramétricos. Con estas dos dependencias pueden

dar una descripción completa de la energía del sistema y de las fuerzas que actúan sobre cada partícula [23, 26].

En las simulaciones de materiales semiconductores hay dos potenciales ampliamente utilizados por encima del resto. Se tratan del potencial Stillinger-Weber y el potencial de Tersoff. Pese a que ambos fueron creados para ser aplicados en Si, posteriormente se hicieron pequeñas modificaciones para poder describir otros semiconductores como el Ge y sistemas multicomponente como SiC o SiGe. Sin embargo, ambos potenciales presentan varias diferencias, las cuales conducen a que cada uno tenga un rango de aplicaciones en el que es más preciso. En nuestro ámbito de estudio, el potencial usado ha sido una modificación del potencial de Tersoff.

2.3.1. Potencial de Stillinger-Weber

Fue propuesto en 1985 debido al creciente interés en los estudios de simulaciones por ordenador. Algunos potenciales entre pares previos, como es el caso del potencial de Lennard-Jones, eran incapaces de estabilizar la estructura de diamante del Si en condiciones normales, por lo que Frank H. Stillinger y Thomas A. Weber decidieron desarrollar su potencial [32]. Fundamentalmente es un potencial de tres cuerpos que considera las dependencias angulares de los átomos.

Posteriormente se desarrolló una modificación del anterior para Ge manteniendo las mismas funciones pero variando determinados parámetros [33]. De este modo, esta variante aseguraba resultados precisos para diferentes propiedades termodinámicas de la fase cristalina del Ge y proporcionaba una buena representación estructural. Sin embargo, no reproducía adecuadamente la temperatura de fusión del Ge, obteniéndose valores muy superiores a los experimentales, fenómeno que ha generado otras modificaciones del potencial para paliar dicho problema. En cualquier caso, el potencial de Stillinger-Weber reproduce correctamente el comportamiento de las fases líquida y cristalina de los semiconductores, pero no ha sido utilizado en este estudio pues no proporciona una descripción correcta de la fase amorfa.

2.3.2. Potencial de Tersoff

Un año más tarde de la publicación del potencial Stillinger-Weber, J. Tersoff hizo pública su propuesta [34], la cual es conocida como Tersoff 1. En ella reconoce que los

potenciales interatómicos hasta la fecha no describían de forma precisa las propiedades de estructuras no tetraédricas del Si. Su idea esencial es que la fuerza de enlace de un átomo va a depender mayoritariamente de su posición y de su número de vecinos. De esta forma, cuando mayor sea el número de coordinación menor será la fuerza del enlace. Igualmente incluye varios efectos de cuerpo pudiéndose modelar como un potencial de pares tipo Morse [23].

No obstante, el potencial Tersoff 1 no puede estabilizar la red de diamante mediante MD, lo cual motivó otras versiones del mismo. Para ello, J. Tersoff desarrolló posteriormente otros 2 potenciales, Tersoff 2 y Tersoff 3, utilizando diferentes parametrizaciones del primero. Es este último potencial fue el más perfeccionado de todos ellos. De este modo, Tersoff 3 es el potencial más usado para reproducir el comportamiento del Si, aunque necesita usar equivalencias de temperatura pues sólo con él se obtiene una temperatura de fusión muy superior al valor experimental.

Parámetro	Valor en Ge
A (eV)	$1.769 \cdot 10^3$
B (eV)	$4.1923 \cdot 10^2$
λ (\AA^{-1})	2.4451
μ (\AA^{-1})	1.7047
β	$9.0166 \cdot 10^{-7}$
n	$9.0166 \cdot 10^{-1}$
c	$1.0643 \cdot 10^5$
d	$1.5652 \cdot 10^1$
h	$-4.3884 \cdot 10^{-1}$
R (\AA)	2.8
S (\AA)	3.1
$\chi_{Si-Ge} = 1.00061$	

Tabla 2.2: Parámetros para Ge en el potencial de Tersoff multicomponente [35].

Asimismo, J. Tersoff también publicó un potencial que permite estudios en sistemas multicomponente, como son SiC o SiGe [35]. La tabla 2.2 muestra los parámetros del mismo para Ge. Cabe destacar que el problema con la temperatura también está presente en esta modificación, pero desafortunadamente no existe ninguna equivalencia entre los valores de temperatura que usa Tersoff y los experimentales. Este potencial será el que empleemos en nuestras simulaciones ya que reproduce correctamente la fase amorfa del Ge y además goza de bastante popularidad.

2.4. Herramientas utilizadas

En líneas posteriores se describe tanto el programa de simulación utilizado en todo momento para llevar a cabo las simulaciones como ciertas aplicaciones que han resultado útiles a la hora de analizar los datos procedentes de las mismas. Igualmente se detallan aquellos programas que hemos creado en lenguaje C, los cuales permiten realizar determinados cálculos de forma directa y automática a partir de los archivos de resultados de simulación mencionados.

2.4.1. LAMMPS

El programa de simulación de CMD elegido para nuestro estudio ha sido LAMMPS (*Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*, Simulador Atómico/Molecular Masivo y en Paralelo de Gran Escala) [36]. Se trata de un software de código abierto bajo las condiciones de licencia GNU GPL (*GNU General Public License*, Licencia Pública General de GNU).

Fue desarrollado a mediados de la década de los 90 mediante un acuerdo CRADA (*Cooperative Research And Development Agreement*, Acuerdo de Cooperación para la Investigación y el Desarrollo) entre dos laboratorios pertenecientes al DOE (*U.S. Department of Energy*, Departamento de Energía de los Estados Unidos) y tres compañías privadas (Cray, Bristol Myers Squibb, y Dupont). Los dos centros de investigación implicados fueron los laboratorios californianos Sandia y LLNL (*Lawrence Livermore National Laboratory*, Laboratorio Nacional Lawrence Livermore). Como el CRADA terminó en 1999, a partir de ese año Sandia se hizo cargo del software, siendo dicho laboratorio el que lleva a cabo las tareas de distribución y de mantenimiento en la actualidad. Cabe mencionar que el grupo principal de investigadores asociados al proyecto está liderado por Steve Plimpton y algunos de los desarrolladores más destacables son Aidan Thompson, Paul Crozier y Axel Kohlmeyer.

En cuanto a sus características, LAMMPS permite la posibilidad de ser ejecutado en paralelo mediante el estándar MPI y la descomposición espacial del sistema, tal y como se ha comentado en 2.2.7. Asimismo, su rango de aplicación abarca desde materiales en estado sólido como metales o semiconductores hasta materiales biológicos como polímeros o biomoléculas y sistemas mesoscópicos, siendo así un software que se utiliza en numerosos artículos de investigación.

Por otra parte, es digno de señalar la ayuda oficial de LAMMPS, pues su manual [37] ha sido de gran utilidad en todo momento. Dicho documento aporta ejemplos representativos y descripciones claras de todos los comandos. En relación a ello, el Anexo A muestra el código de un archivo de entrada con comentarios explicativos.

2.4.2. Software de visualización

Durante nuestro estudio hemos utilizado primordialmente dos programas para transformar los datos procedentes de la simulación en gráficas o estructuras 3D. Ambos han resultado muy útiles para ciertas tareas habituales, las cuales se detallan en los puntos siguientes.

2.4.2.1. Gnuplot

Gnuplot es un programa de línea de comandos muy utilizado en el ámbito académico para generar diversas gráficas a partir de funciones o de datos. Fue desarrollado en 1986 y actualmente tiene versiones para la mayoría de los sistemas operativos siendo gratuitas todas ellas. Cabe señalar que su nombre es un falso indicador de las condiciones de licencia, pues Gnuplot no es GNU GPL, sino que se enmarca dentro del software libre [38].

En lo que respecta a nuestro trabajo, principalmente hemos usado este software para representar la evolución de ciertas propiedades de la celda (temperatura, presión, volumen, desplazamiento...) con el tiempo, tal y como muestra la figura 2.7. Para ello, se leen las columnas correspondientes a las propiedades anteriores del archivo de salida de LAMMPS. De esta forma hemos podido ver si las condiciones deseadas de la simulación se mantenían durante todos los pasos temporales o si, por contra, había alguna variable que adquiriría valores inadecuados. Por otro lado, en ciertas ocasiones también hemos representado la proyección de la celda sobre dos ejes para darnos una idea sobre la posición de los átomos, pese a que el programa más empleado para ello ha sido el descrito en la siguiente sección.

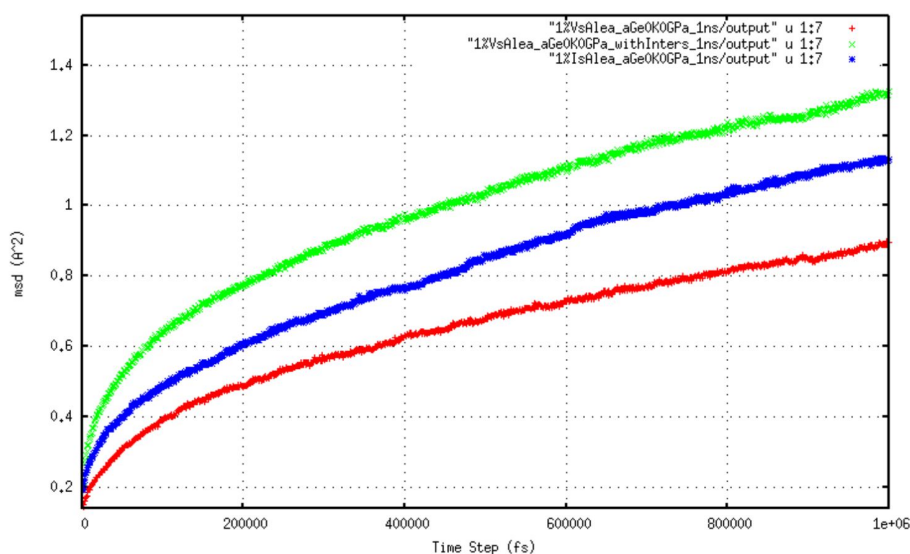


Figura 2.7: Ejemplo de representación con Gnuplot: evolución del desplazamiento cuadrático medio en celdas con diferentes defectos distribuidos aleatoriamente (1 % de vacantes en rojo, 1 % de vacantes e intersticiales en verde y 1 % de intersticiales en azul).

2.4.2.2. RasMol

Entre las diferentes opciones de visualización de redes a nivel atómico existentes, se ha elegido RasMol como software a utilizar para tales fines. Fue creado en 1992 por Roger Sayle y es un programa de código abierto con licencia GNU GPL desde la versión 2.7.3. Asimismo, el alcance de RasMol no sólo está limitado a hacer representaciones de moléculas a modo informativo, sino que se trata de una herramienta usada por miles de investigadores de todo el mundo para preparar sus publicaciones con gran calidad de resolución [39].

Su funcionamiento es muy sencillo: a partir de un fichero de entrada con un formato predefinido, en el cual se indican las coordenadas de cada elemento de la red, el software genera la red en 3D. Tras esta representación permite que personalizemos la red según nuestras preferencias en cuestiones de apariencia. Así, podemos elegir, el tamaño y el color de los átomos, la inserción de enlaces y su color, la tonalidad del fondo, el nivel de zoom y demás opciones indicadas en su manual. La figura 2.8 es una muestra de ello. Sin embargo, su característica más significativa es la rotación de la red con un simple arrastre del ratón. Ello facilita considerablemente la visualización de la red.

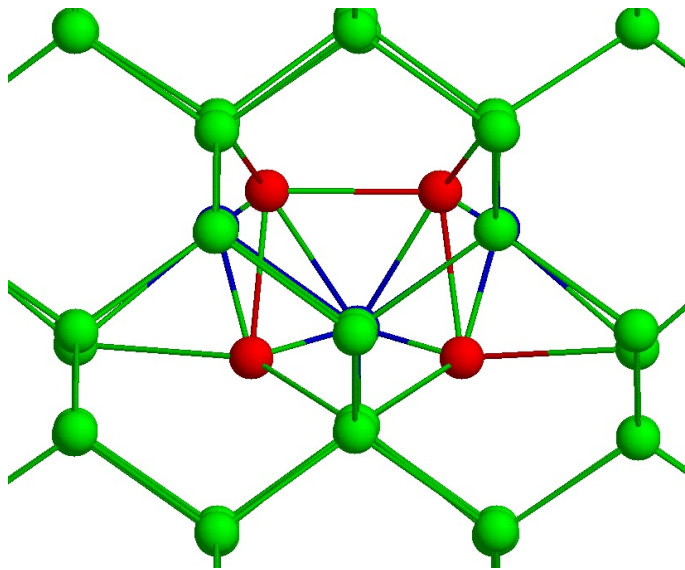


Figura 2.8: Ejemplo de representación con RasMol: configuración extendida del intersticial proyectada sobre XZ en una celda a 1500 K (átomos desplazados en rojo, retículos vacíos en azul y resto de átomos en verde).

Otra opción destacable que permite RasMol es el uso de scripts, la cual ha sido explotada en múltiples ocasiones durante este estudio. Frecuentemente ha sido necesario realizar representaciones de todos los pasos temporales de una simulación, llegando a tener que representar miles de archivos. De esta forma, un script posibilitaba procesar todos ellos consecutivamente generando las correspondientes imágenes, las cuales se utilizaban posteriormente para realizar pequeñas películas de la simulación. Asimismo, los scripts han permitido representar las tres orientaciones de una red (planos XY, XZ e YZ) de forma rápida.

2.4.3. Otras utilidades

A la hora de efectuar la comunicación con el *cluster* Beta se ha tenido que realizar un acceso remoto al mismo. Para facilitar esta acción hemos dispuesto de dos programas: X-Win32 y SSH Secure en sus versiones *Shell Client* y *File Transfer Client*. Tanto el primero como *Shell Client* posibilitan la ejecución de comandos en una máquina remota. Sin embargo, la transferencia de archivos es más intuitiva con *File Transfer Client*.

2.4.4. Procesamiento de los datos

El programa de simulación genera un gran número de datos que deben ser analizados si queremos extraer alguna conclusión interesante. Así, durante el estudio se han realizado diferentes programas en C que procesan los datos generados por LAMMPS, esto es, sus ficheros de salida, calculando determinados parámetros nuevos u obteniendo datos estadísticos de los mismos. Seguidamente se enumeran algunos de los más representativos:

- Cálculo de distancias de enlace.
- Cálculo de ángulos de enlace y clasificación por regiones.
- Cálculo de ángulos diédricos.
- Generación de intersticiales en posiciones tetraédricas.
- Cálculo del desplazamiento cuadrático medio de cada átomo a partir de posiciones promediadas.
- Generación automática de scripts compatibles con RasMol.

El Anexo B incluye el código de algunos de ellos mientras que su descripción detallada viene expuesta en los apartados que hacen uso de ellos (véase epígrafes [4.1.2](#), [4.1.4](#), [4.1.5](#) y [5.1](#)).

Capítulo 3

Generación de Ge Amorfo

*An expert is a man who has made all the mistakes,
which can be made, in a very narrow field.
~ Niels Bohr ~*

El propósito de este capítulo es detallar cómo se han generado las diferentes celdas de Ge amorfo que se han utilizado en este trabajo, analizando las propiedades físicas de las mismas.

Primeramente vamos a describir de forma breve los métodos más utilizados para generar amorfo en materiales semiconductores, tanto experimentalmente como en simulación. El amorfo obtenido con un u otro método puede presentar diferencias en cuanto a la energía potencial o al número de defectos de coordinación.

Tras ello vamos a detallar el proceso seguido para obtener nuestro Ge amorfo analizando las propiedades de las celdas resultantes en cada paso. Asimismo, también vamos a comparar nuestras celdas con muestras empíricas en todo momento pues con ello dotamos de validez a las simulaciones. En otras palabras, vamos a demostrar que, durante el procedimiento, las propiedades del Ge cristalino, del líquido y del amorfo resultante son correctas. Para obtener Ge amorfo relajado y con pocos defectos estructurales hemos seguido un proceso de fusión y enfriamiento, reduciendo la temperatura de forma muy lenta.

3.1. Métodos de generación de Ge amorfo

Si hacemos una recopilación sobre las técnicas más utilizadas para la generación de amorfo en semiconductores (Si y/o Ge) hayamos las tres siguientes:

- **Implantación iónica.** Es la técnica más común para la introducción de dopantes y la formación de regiones amorfas en semiconductores, y ha sido incluida en muchos simuladores atomísticos. El amorfo generado de esta manera suele estar poco relajado y presentar un gran número de defectos de coordinación, es decir, átomos con un número de coordinación distinto a 4.
- **Generación manual de defectos.** Al estar simulando una red de átomos disponemos de gran información sobre los mismos, pudiendo modificar fácilmente sus coordenadas y con ello crear defectos. Hay dos métodos que adoptan este principio:
 - **Creación y acumulación de pares IV.** Un par IV (intersticial-vacante) no es más que un defecto de enlace, formado por dos átomos desplazados y dos retículos vacíos, que añade desorden a la red. Cuando se genera un gran número de pares IV (superior al 25 %) llega un momento en que toda la red está desordenada con lo que pierde su estructura cristalina y presenta las características de un material amorfo [7].
 - **Reorganizaciones tetraédricas sucesivas.** De forma similar a la acumulación de pares IV, otros investigadores [8] proponen una reestructuración progresiva de la red cristalina manteniendo la configuración de enlaces tetraédrica, el llamado método WWW. Indican que las recolocaciones de átomos deben ser aleatorias, aumentando el desorden conforme avanza la reorganización por la red. En cualquier caso, la red amorfa generada por este método está muy cerca del amorfo ideal debido a que prácticamente la totalidad de los átomos permanecen con número de coordinación 4 al finalizar el proceso, siendo los defectos de coordinación casi inexistentes.
- **M&Q (*Melting and Quenching*, Fusión y Enfriamiento).** Experimentalmente no se puede crear amorfo enfriando el semiconductor en estado líquido ya que no se consigue hacer lo suficientemente lento. Por contra, en MD sí se puede conseguir amorfo simplemente enfriando el líquido. La idea básica del proceso es que a mayor lentitud del enfriamiento más se parece el amorfo al cristal, es decir, obtenemos un amorfo más relajado [11]. Se trata de la técnica usada en nuestro estudio.

Experimentalmente se puede amorfizar el Ge mediante implantación iónica o depositando capas sucesivas del material, obteniéndose Ge amorfo con un número de coordinación medio ligeramente inferior a 4. En simulación hay un mayor abanico de técnicas pudiéndose emplear también la generación de pares IV, el método WWW o la fusión y el enfriamiento. En nuestro estudio pretendemos identificar defectos en la red amorfa por lo que necesitamos un amorfo de partida bastante relajado y con pocos defectos de coordinación. De entre todos los métodos descritos utilizaremos la fusión y el enfriamiento, pues con él se obtienen pocos defectos de coordinación (aunque más que con el método WWW, más complejo de implementar). Este método tiene la ventaja de que modificando la velocidad de enfriamiento o las condiciones de presión durante el proceso se pueden obtener celdas amorfas con propiedades diferentes.

3.2. Generación de nuestras celdas

En este punto vamos a detallar cómo hemos generado el Ge cristalino al igual que cómo hemos llevado a cabo la técnica M&Q a partir del mismo para generar el amorfo empleado en el presente trabajo.

3.2.1. Celdas cristalinas

La creación de muestras cristalinas fue llevada a cabo mediante una simulación con condiciones NVE, es decir, manteniendo constante el número de partículas, el volumen y la energía total del sistema, a una temperatura de 0 K y a una presión de 0 GPa. Se simularon 10 ps con un paso de simulación de 1 fs. Igualmente la distancia de red empleada fue 5.65675 Å y el número de procesadores fue 32. También se debe tomar en consideración que las coordenadas utilizadas fueron unwrapped con PBC en todos los ejes, los cuales conservaron la orientación habitual de $X = (1\ 0\ 0)$, $Y = (0\ 1\ 0)$ y $Z = (0\ 0\ 1)$. Se utilizó una celda cúbica de 10 nm de lado con 46656 átomos, obteniéndose una estructura de red perfectamente ordenada con una distancia de enlace media de unos 2.45 Å. Cabe recordar que la distancia de enlace es la separación entre dos átomos vecinos de la red.

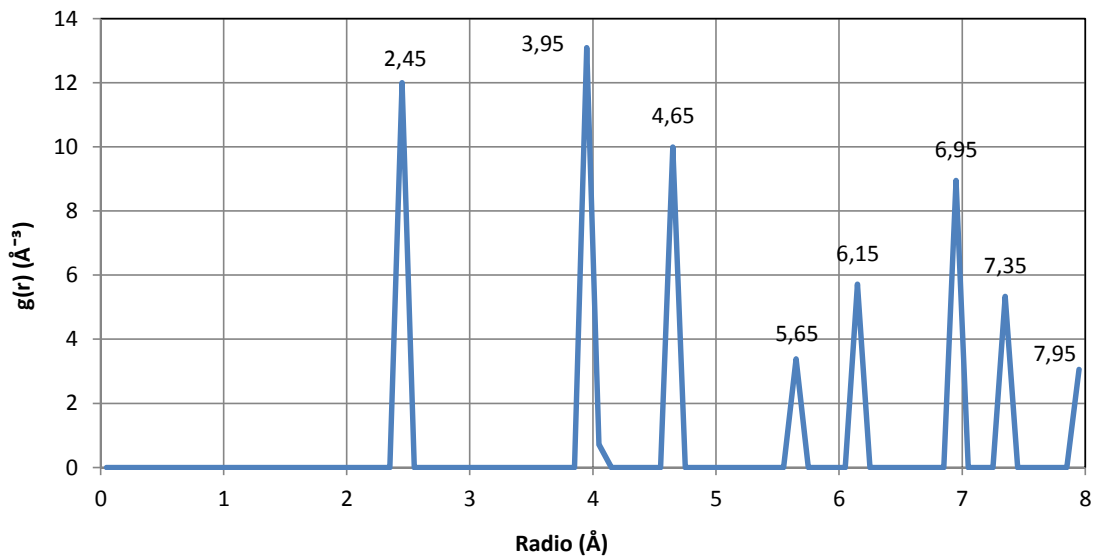


Figura 3.1: Función $g(r)$ en el Ge cristalino generado.

Para obtener información sobre la distribución espacial de los átomos es útil calcular la función de distribución radial $g(r)$. Dicha función indica la cantidad de átomos que están situados dentro de una corona esférica de espesor Δr , tomando como referencia central un átomo cualquiera de la red, es decir, describe la variación de la densidad como función de la distancia medida desde una partícula de referencia. Si la representamos para nuestra celda obtenemos una curva con picos muy pronunciados al tratarse de cristal, tal y como se puede comprobar en la figura 3.1. Cada uno de ellos se corresponde con las distancias sucesivas de sus vecinos (2,45 Å con primeros vecinos, 3,95 Å con los segundos...).

Por otro lado, el número de coordinación de todos los átomos generados es 4. La estructura electrónica interna del Ge hace que en su estado más estable tenga enlaces con 4 vecinos. Ello se debe a que todos los semiconductores tienen valencia 4, es decir, 4 electrones en su última capa, necesitando de otros 4 si quieren completar el octeto. Para ello deben formar enlaces covalentes con sus 4 primeros vecinos y compartir electrones. Con respecto al amorfo la situación varía, habiendo más variabilidad en cuanto a número de coordinación como veremos más adelante.

Asimismo, al margen de esta celda también se generó otra exactamente con las mismas condiciones excepto en las dimensiones, pues se tomó como lado 2,828 nm para dar como resultado 1000 átomos. En todo caso, el resto de propiedades comentadas para la celda de mayor tamaño son aplicables a ésta última.

3.2.2. Amorfización

Nuestro objetivo es conseguir Ge líquido a partir de la celda sólida anterior de Ge cristalino. No obstante, queremos que el amorfo resultante albergue pocos defectos de coordinación inferiores a 3. Seguidamente se pormenoriza en varios aspectos del proceso, como puede ser cómo hemos realizado la fusión del Ge usando el potencial de Tersoff o la velocidad del enfriamiento.

3.2.2.1. Fusión

Para obtener Ge líquido deberemos sobrepasar la temperatura de fusión del Ge, la cual tiene un valor de 1211.4 K según datos experimentales. Sin embargo, como ya se adelantó en el capítulo anterior, la temperatura de fusión del potencial interatómico usado no concuerda con dicho valor, situándose en 2448 K [40]. De este modo se hizo una simulación NPT a 5000 K durante 100 ps con paso de 1 fs, pero para dos presiones diferentes: 0 y 4 GPa. Además, se hizo lo propio con la celda pequeña de 1000 átomos, aunque sólo a 0 GPa de presión. Así, esta celda seguirá el mismo proceso que su versión de mayor tamaño, aunque no lo volveremos a mencionar debido a su grado de similitud.

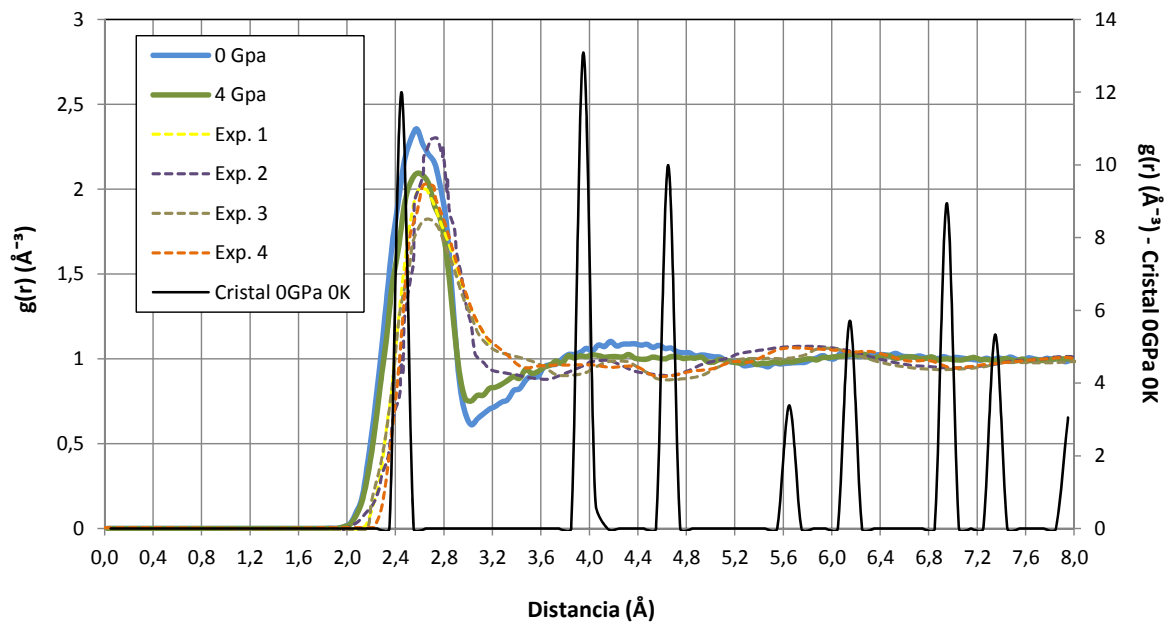


Figura 3.2: Función $g(r)$ en las celdas líquidas generadas (0 y 4 GPa), en diferentes muestras experimentales a 1211 K (Exp. 1: [41], Exp. 2: [42], Exp. 3: [43] y Exp. 4: [44]) y en nuestra celda cristalina de partida.

Al representar la función $g(r)$ para cada situación se obtiene la gráfica 3.2. En ella, a parte de representar las celdas líquidas resultantes se representa la función $g(r)$ para varias muestras experimentales cercanas al punto de fusión y para nuestra celda cristalina inicial. Cabe mencionar que ésta última se representa en diferente escala (eje derecho) para poder vislumbrar el resto con claridad. Ello se debe a que la función toma valores más grandes en cristal pues los átomos están ordenados. Como se puede comprobar, las celdas líquidas se aproximan con error relativamente pequeño a las experimentales. Igualmente la diferencia entre el cristal y el líquido es fácil de ver, ya que para el segundo la distancia con sus vecinos presenta mucha más variabilidad. El desorden generalizado de la red hace que en el líquido solo se distinga con claridad la posición de primeros vecinos.

3.2.2.2. Enfriamiento

Como ya se ha comentado, si queremos lograr un Ge amorfo con pocos defectos de coordinación y con una estructura de red que permita tener los átomos relajados, debemos ralentizar en gran medida el proceso de enfriamiento [14]. Cuanto más lento es el enfriamiento más se parece el amorfo resultante al cristal y menos al líquido de partida. Asimismo, la velocidad de enfriamiento también determina varias magnitudes físicas de la celda (la densidad y la función $g(r)$ varían con la velocidad), las cuales analizaremos en este punto.

De este modo, partiendo de las celdas de Ge líquido, las dos a 5000 K pero a diferente presión, realizamos una simulación donde disminuimos la temperatura a presión constante, esto es, con condiciones NPT hasta llegar a 0 K. Este tipo condiciones modifican el volumen de la celda pero mantienen fija la presión a cada valor de temperatura. Así, fijamos PBC en los tres ejes y una velocidad de enfriamiento lenta: $1 \cdot 10^{-4}$ K/fs, inferior a las usadas en otros trabajos anteriores [11], por lo que alcanzar los 0 K conlleva simular 50 ns. Este orden de tiempo es superior a lo que habitualmente se hace en MD, tardándose aproximadamente un mes en completar la simulación con un paso temporal de 1 fs. Además, realizamos el mismo proceso en la celda de 1000 átomos a 0 GPa. Terminado el enfriamiento, la celda a 4 GPa se equilibra mediante una simulación a presión constante expandiendo la celda a 0 K y a 0 GPa. Así, se debe tener en cuenta que aunque sigamos denominando a esta como 4 GPa pues el enfriamiento se realizó a esta presión, realmente es una celda que se encuentra a 0 GPa tras el proceso completo.

Seguidamente vamos a comparar la evolución de ciertas propiedades durante el en-

friamiento de nuestras celdas. Empezamos analizando cómo ha evolucionado la energía cohesiva. Este parámetro indica la energía que es necesaria para trasladar un átomo de un sólido o líquido a una posición donde se encuentre alejado de sus vecinos. En otras palabras, da una idea de la energía necesaria para romper todos los enlaces de un átomo con sus vecinos. En la práctica no es más que la energía potencial por átomo en condiciones de equilibrio, motivo por el cual equilibramos las celdas a presión diferente de 0 GPa anteriormente.

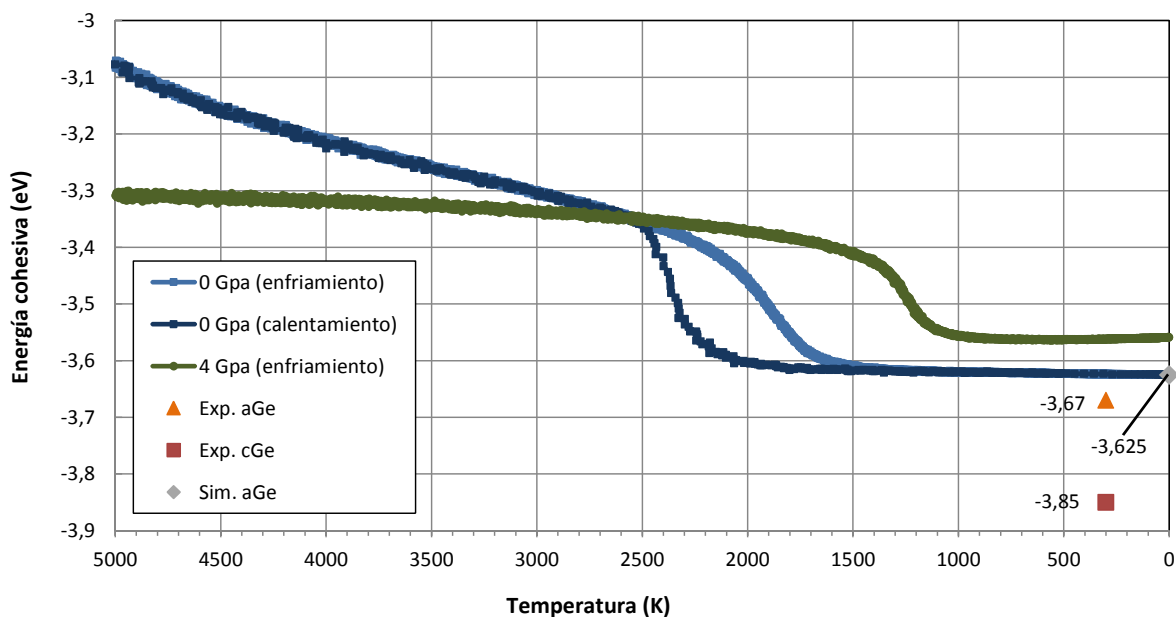


Figura 3.3: Evolución de la energía cohesiva en nuestras celdas (0 y 4 GPa) durante el enfriamiento y durante el calentamiento (0 GPa) y datos experimentales a 300 K (Exp. cGe y aGe: [11, 45]) y de otra simulación con Tersoff MD a 0 K (Sim. aGe: [11]).

En la figura 3.3 se puede verificar la evolución de este parámetro conforme avanzaba el enfriamiento en nuestras celdas. Igualmente se han añadido datos experimentales de Ge amorfo (aGe) y cristalino (cGe) a 300 K y el dato de energía cohesiva a 0 K procedente de otra simulación MD que también usa el potencial de Tersoff. La energía cohesiva disminuye al reducirse la temperatura y cae bruscamente al producirse el cambio de fase (centrado en unos 2000 K para la celda a 0 K). Se puede apreciar que con la celda a 0 GPa se obtiene una energía cohesiva media no muy lejana del valor experimental para el amorfo, mientras que la celda a 4 GPa dista un poco más de dicha referencia. A 0 GPa la energía cinética del aGe es unos 0.23 eV por encima de la del cristal. Con respecto al valor obtenido por simulación la coincidencia es muy precisa. Además, también se ha incluido

la variación de la energía cohesiva al volver a calentar la celda amorfa resultante de 0 K a 5000 K. Se puede comprobar la histéresis del proceso y cómo al calentar el amorfo el cambio de fase ocurre a una temperatura mayor.

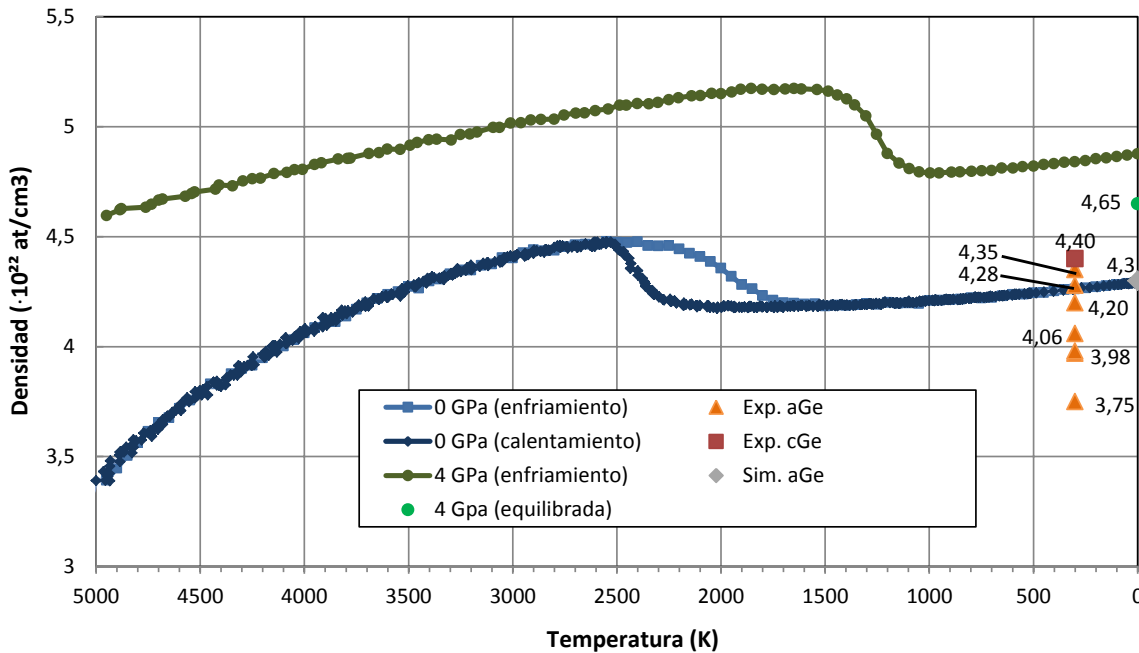


Figura 3.4: Evolución de la densidad en nuestras celdas (0 y 4 GPa) durante el enfriamiento y durante el calentamiento (0 GPa) y datos experimentales a 300 K (Exp. cGe y Exp. aGe: [46]) y de otra simulación MD con Tersoff a 0 K (Sim. aGe: [11]).

Otra propiedad cuya evolución es interesante es la densidad de átomos de la red. En la literatura podemos encontrar varios autores que han estudiado la variación de la densidad del Ge con la temperatura, coincidiendo todos ellos en que aumenta su valor de forma anómala al fundirse. Se ha demostrado que este fenómeno sólo sucede hasta presiones cercanas a 4 GPa. Igualmente, cuanto mayor es la presión a la que es sometida la celda durante el proceso se aprecia mayor viscosidad en la fase líquida, obteniéndose un amorfo resultante que se asemeja más a un líquido que a un sólido [12]. Teniendo estas consideraciones presentes representamos la densidad conforme desciende la temperatura en nuestras celdas junto con resultados experimentales en la figura 3.4. También representamos el valor que toma la densidad en la simulación MD realizada por otros autores referenciada anteriormente. Se puede apreciar que la celda a 4 GPa es más densa que la celda generada a 0 GPa, incluso tras haber sido expandida a 0 GPa. El contraste de nuestros datos con los experimentales es favorable pues, aunque estos son algo diversos, coinciden con los valores más elevados.

Como se mostrará más adelante, el Ge amorfo será calentado a 1500 K para analizar la dinámica del sistema. Como se observa en las figuras a esta temperatura, la red sigue siendo amorfa y no se ha iniciado el cambio de fase.

3.2.3. Celdas amorfas resultantes

Una vez caracterizado el proceso de enfriamiento, vamos a detallar diversas propiedades de las celdas obtenidas a 0 K (con la celda a 4 GPa ya equilibrada).

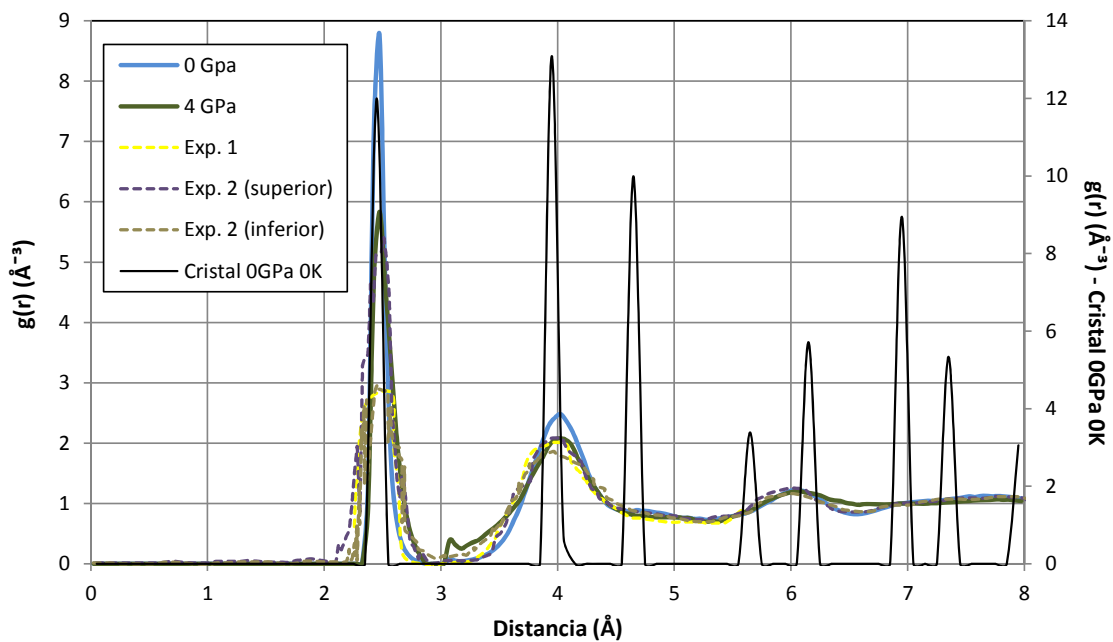


Figura 3.5: Función $g(r)$ en las celdas amorfas generadas (0 y 4 GPa), en diferentes muestras experimentales a 300 K (Exp. 1: [45], Exp. 2: [47]) y en la celda cristalina de partida.

Comenzamos por la ya utilizada función $g(r)$. Si la representamos en nuestras celdas resultantes del enfriamiento a 0 K, obtenemos las curvas que se muestran en la figura 3.5. En dicho histograma también se añade la función para diversas muestras experimentales a 300 K y para la celda cristalina de partida. A la vista del mismo se puede extraer la conclusión de que nuestras celdas amorfas a 0 GPa y a 4 GPa se asemejan a las muestras experimentales, aunque éstas últimas sean a 300 K en lugar de a 0 K. El pico que aparece en 3.1 Å en la celda de 4 GPa es un artefacto de la simulación, pues coincide con la distancia de corte del potencial de Tersoff.

Asimismo, el número de coordinación es otro punto a analizar si queremos justificar el grado de relajación de la celda. Para ello, la figura 3.6 plasma que el número de átomos con número de coordinación 4 representa un 92.53 % del total en la celda a 0 GPa, lo cual es un claro indicador de que alberga pocos defectos de coordinación inferiores y superiores al mencionado valor. El peso de éstos se distribuye de la siguiente forma: número de coordinación 3 un 0.2 %, número de coordinación 5 un 6.96 % y número de coordinación 6 un 0.27 % y el resto número de coordinación mayor que 6.

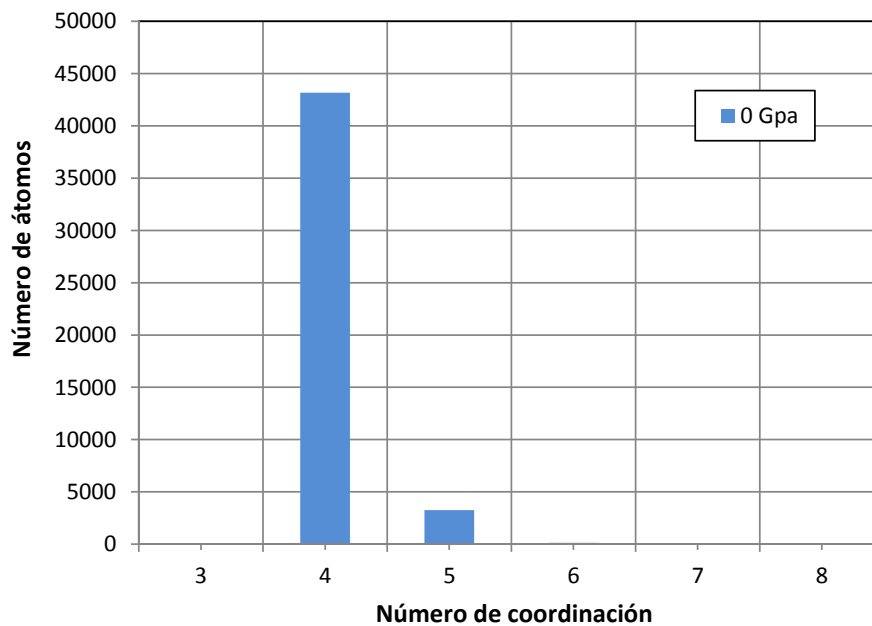


Figura 3.6: Cantidad de átomos con diferente número de coordinación en la celda generada a 0 GPa.

Para terminar, la tabla 3.1 resume la comparativa de las propiedades de nuestras celdas con datos experimentales a 300 K y datos pmulrocedentes de otras siaciones diversas (usando otros potenciales interatómicos) a 0 K. Se incluyen otras magnitudes al margen de las ya analizadas aunque al ser datos medios es necesario indicar también la desviación típica para justificar su validez. De este modo, se puede comprobar que la celda generada a 0 GPa es la que mejor se aproxima tanto a las muestras experimentales como a las simulaciones realizadas por otros autores.

	Densidad ($\cdot 10^{22}$ at/cm ³)	Número de coordinación	Distancia de enlace (Å)	Ángulo (°)
0 GPa	4.292	4.072 \pm 0.277	2.489 \pm 0.0793	108.715 \pm 12.341
4 GPa	4.648	4.486 \pm 0.642	2.541 \pm 0.126	106.423 \pm 20.721
Exp. 1	4.35	-	-	-
Exp. 2	3.75	3.3	-	-
Exp. 3	4.2	3.95	-	-
Exp. 4	4.06	3.79	2.47 \pm 0.087	109.5 \pm 10
Exp. 5	4.28	3.91	2.47 \pm 0.089	109.5 \pm 10
Exp. 6	3.97	3.85	2.46 \pm 0.085	109 \pm 10
Exp. 7	3.98	3.68	2.463 \pm 0.074	108.5 \pm 9.7
Exp. 8	-	3.94	2.462	-
Sim. 1 (MD con S. Weber)	4.34	4.03	2.48 \pm 0.08	108.9 \pm 11.08
Sim. 3 (MD con S. Weber)	-	4.01	2.48	-
Sim. 2 (MD con Tersoff)	4.3	4.1	2.49	-
Sim. 4 (MD con DFT)	-	4.04	2.48 \pm 0.1	107.7 \pm 17.9
Sim. 5 (MD con DFT)	-	4.18	-	-
Sim. 6 (MD con Tersoff)	4.4	4.93	2.56	-
Sim. 8 (MD con Tersoff)	4.37	4.21	2.5	-
Sim. 7 (MD con S. Weber)	4.12	4.04	2.52	-
Sim. 9 (MD con S. Weber)	4.12	4.02	2.5	-

Tabla 3.1: Valores medios de diversas propiedades en nuestras celdas (0 y 4 GPa) junto con datos experimentales a 300 K (Exp. 1 - 8: [46]) y de otras simulaciones (Sim. 1 - 5: [46] y Sim. 6 - 9: [9]).

Pese a que algunas de las magnitudes de la tabla todavía no han sido presentadas formalmente, una explicación más detallada de ellas así como el método de su obtención puede verse en el capítulo 4. Asimismo, es necesario aclarar que a partir de las celdas amorfas generadas se realizó otra simulación a 1500 K durante 1 ns con condiciones NPT, PBC en los tres ejes y paso temporal de 1 fs, y lo mismo se hizo con la celda cristalina creada al inicio. Estas celdas serán útiles a la hora de comparar propiedades locales en el apartado mencionado.

3.3. Conclusiones

En este capítulo se han resumido los métodos experimentales y de simulación utilizados habitualmente para generar muestras amorfas de semiconductores. En función de la técnica y las condiciones de generación el amorfo resultante puede presentar distintos niveles de energía o, dicho de otro modo, puede estar más o menos relajado. Un amorfo perfecto y relajado es un material desordenado con baja energía cohesiva, aproximada-

mente 0.2 eV superior al cristal, que mantiene un orden local en el que todos sus átomos tienen número de coordinación 4 y no existen por tanto defectos de coordinación.

El método escogido en nuestro estudio es el de fusión y enfriamiento, en el que se funde Ge cristalino para obtener el líquido que posteriormente se va enfriando lentamente. Durante el enfriamiento se produce el cambio de fase obteniéndose un material sólido amorfo, cuyas características dependen en gran medida de la velocidad de enfriamiento y de las condiciones de la celda durante el proceso, por ejemplo de la presión. Aunque el amorfo que se obtiene no es perfecto, sí está muy relajado y posee pocos defectos de coordinación, una de las características fundamentales en nuestro estudio, pues facilita la identificación de defectos en la red. Además, controlando las condiciones de presión durante el enfriamiento obtenemos celdas amorfas con distinto nivel de relajación pudiendo así comparar sus características y comportamiento.

El análisis de la función de distribución radial tanto de la fase líquida como la amorfa muestra una buena coincidencia con los resultados experimentales. Las propiedades de la celda amorfa generada en condiciones de presión nula coinciden con los valores publicados en la bibliografía, mientras que la celda generada con compresión (4 GPa) es un material más denso, menos relajado y con más defectos de coordinación. Como comprobación de la estabilidad del amorfo, las muestras amorfas fueron calentadas de nuevo hasta que ocurrió la fusión. La evolución de la densidad y la energía cohesiva durante el proceso muestran un ciclo de histéresis, ya recogido en la literatura. Todas las muestras amorfas son estables a 1500 K (a esa temperatura todavía no ocurre el cambio de fase) luego esta temperatura se utilizará más adelante para estudiar la dinámica del sistema.

Capítulo 4

Caracterización local

*Errors using inadequate data are
much less than those using no data at all.
~ Charles Babbage ~*

Un material amorfo, a diferencia de un cristal, es una red desordenada donde pueden existir entornos locales con características diferentes. Las propiedades de cada átomo se ven determinadas fundamentalmente por su entorno más cercano, definido por sus primeros vecinos. Variables como el número de coordinación, la distancia o el ángulo de enlace medio a los primeros vecinos, el volumen libre alrededor del átomo o las presiones locales a las que se ve sometido caracterizan el entorno local de cada átomo. Al existir átomos con diferentes propiedades su comportamiento puede ser distinto. La estabilidad o difusión de defectos puntuales podría depender del entorno concreto donde se han generado. Como paso previo al estudio del comportamiento de defectos en Ge amorfo, es necesario caracterizar y clasificar los distintos tipos de átomos o entornos locales que pudieran existir en amorfo.

Así, en el presente capítulo se van a analizar las propiedades de las celdas amorfas generadas. Para ello, primero vamos a definir las propiedades a considerar para luego detallar qué valores toman en nuestras celdas. Las magnitudes fundamentales a describir son: número de coordinación, presión hidrostática, presión von Mises, energía potencial, distancia de enlace, volumen de los poliedros de Voronoi, ángulo de enlace y ángulo diédrico. Para ciertas propiedades será el fichero de salida de LAMMPS el que de su valor. Para otras, sin embargo, deberemos procesar el fichero de salida mediante programas escritos en C si queremos calcularlas.

4.1. Criterios de caracterización

En este apartado se definen las magnitudes estudiadas y su método de cálculo, obteniéndose su valor para cada átomo en las celdas generadas y con ello dando lugar a diferentes criterios de clasificación.

4.1.1. Número de coordinación, presiones atómicas y energía potencial

En primer lugar vamos a describir la propiedad más intuitiva de un átomo: su número de coordinación. Si bien ya se ha mencionado que el número de coordinación hace referencia al número de primeros vecinos que tiene un átomo, se hace necesario indicar cómo se obtiene dicho valor. Así, hemos tomado como referencia el primer mínimo de la función $g(r)$ experimental del amorfo a 300 K: 3.1 Å (véase figura 3.5). Si la separación entre dos átomos es inferior a dicho valor serán considerados como primeros vecinos. El hecho de escoger el mínimo de la función $g(r)$ se debe a que es un punto entre la distancia de primeros vecinos (2.45 Å) y la distancia de segundos vecinos (3.95 Å) donde menos átomos tienen cabida. Además 3.1 Å es la distancia de corte del potencial de Tersoff para Ge. Consecuentemente es un buen valor para fijar el límite.

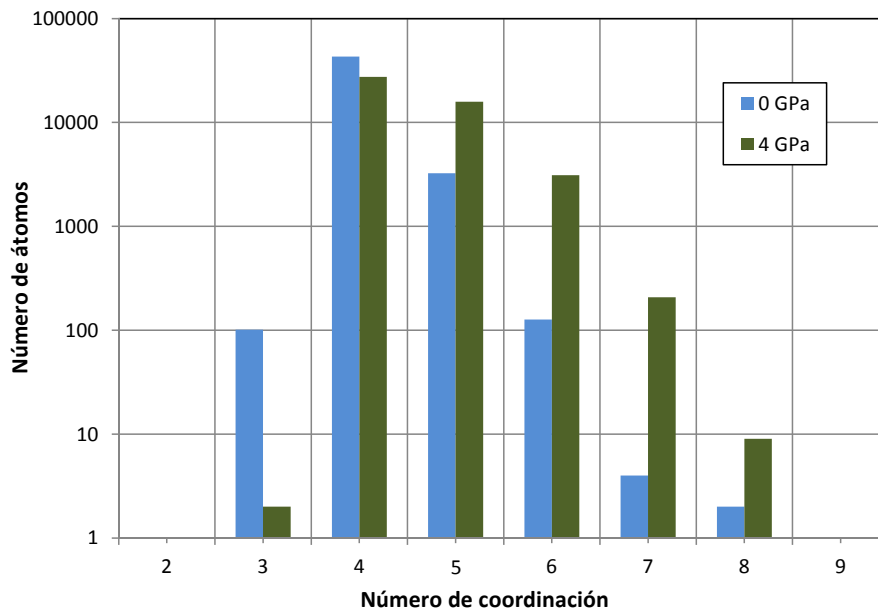


Figura 4.1: Cantidad de átomos con diferente número de coordinación.

De este modo, el programa de análisis en C recorre todos los átomos del archivo de salida de LAMMPS determinando el número de vecinos de cada uno. Para su obtención se hace necesario calcular la diferencia cuadrática entre las coordenadas de todos los átomos de la red, si bien la dividimos en cubos más pequeños para facilitar la tarea. Cuando la distancia de separación entre dos átomos es menor que el valor mencionado, incrementamos el número de vecinos de los dos átomos en cuestión. Si representamos el número de átomos para cada número de coordinación en escala logarítmica se obtiene la figura 4.1. Ésta ilustra que al final del proceso de M&Q la mayor parte de átomos tienen número de coordinación 4 (92.53 % en la celda a 0 GPa y 58.98 % a 4 GPa), aunque hay un notable número de átomos con más de 4 vecinos, más si cabe en el caso de 4 GPa (alcanzan el 41.02 % frente al 7.25 % a 0 GPa). Ello es lógico pues al aumentar la presión la red es más densa y las distancias entre los átomos disminuyen. Este hecho es una característica del amorfo obtenido por simulación pues el número de coordinación medio es superior a 4.

El cálculo de las presiones es más complejo. Es sabido que el estrés se define como fuerza dividido por la superficie. Sin embargo, el carácter vectorial de la fuerza conlleva a la definición de dos tipos de estrés: hidrostático σ y de cizalladura τ , según si el vector de fuerza es normal o paralelo a la superficie, respectivamente. De este modo, la presión a la que se ve sometida un cuerpo conforma un tensor de estrés σ de varias componentes.

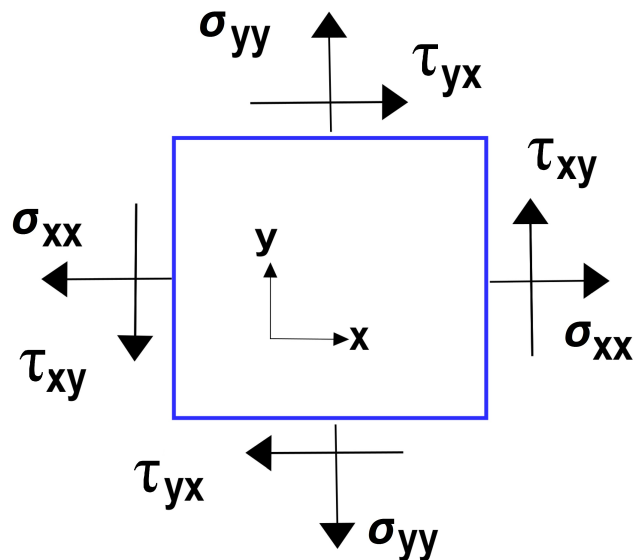


Figura 4.2: Representación del tensor de estrés para un cuerpo en 2D [48].

Tomando como ejemplo el simple caso de un cuerpo en 2D, podemos indicar sus componentes τ y σ en función de sus componentes x e y , tal y como muestra la figura 4.2. Fijémonos primero en la presión normal o hidrostática. Si queremos que el cuerpo se encuentre en equilibrio rotacional, tanto las dos componentes verticales y como las dos horizontales deberán ser iguales por separado (puede darse $\sigma_{xx} \neq \sigma_{yy}$). Es por ello que las denominamos de la misma forma. La idea es similar para la presión de cizalladura, aunque en este caso todas sus componentes deben de ser iguales para alcanzar el equilibrio (se debe mantener $\tau_{xy} = \tau_{yx}$).

Si expresamos matricialmente el mencionado tensor de estrés para un cuerpo en 3D ayudándonos de la representación gráfica de la figura 4.3:

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \sigma_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{vmatrix} \quad (4.1)$$

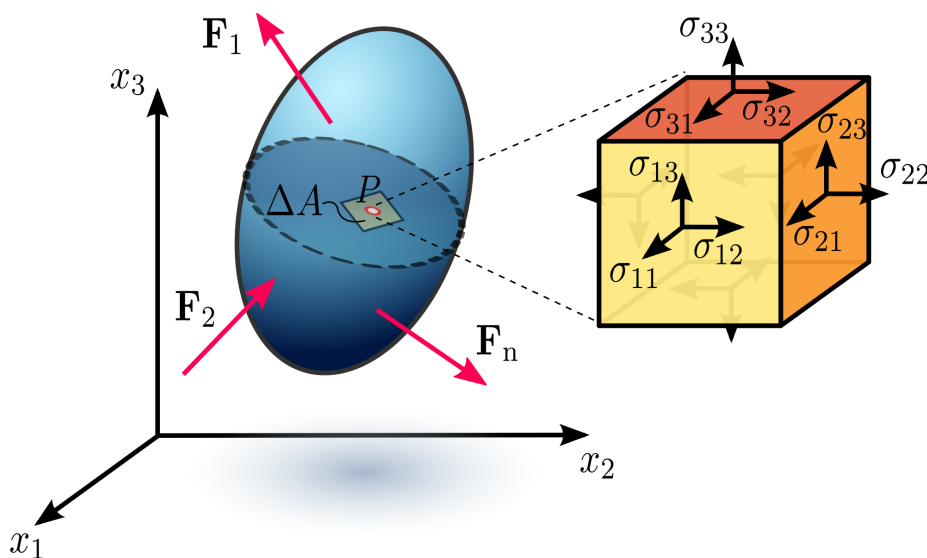


Figura 4.3: Representación del tensor de estrés de Cauchy para un cuerpo en 3D [48].

Así, conociendo las nueve componentes del tensor podremos caracterizar completamente el estrés sobre un cuerpo. No obstante, como las componentes paralelas deben ser iguales dos a dos, es decir, $\tau_{xy} = \tau_{yx}$, $\tau_{xz} = \tau_{zx}$ y $\tau_{yz} = \tau_{zy}$, nos basta con saber sólo las 6 componentes diferenciadas. Una vez conocidas dichas componentes, estamos en condiciones de calcular las dos magnitudes de interés utilizadas en nuestro estudio: la presión hidrostática, P_{hyd} y la presión von Mises, P_{vM} .

La presión hidrostática da cuenta del cambio de volumen de un cuerpo, su compresión o expansión, sin que se modifique su forma. Se calcula en función de las componentes normales del tensor para cada átomo:

$$P_{hyd} = -\sigma_{hyd} = -\frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}}{3} \quad (4.2)$$

Para la presión von Mises se requiere hacer un paso más: obtener el estrés de desviación o *deviatoric*, σ^{dev} , el cual se define al partir del tensor de estrés como:

$$\sigma^{dev} = \sigma - \sigma_{hyd} \quad (4.3)$$

El tensor de desviación es una medida de las tensiones de cizalladura a la que se ve sometido un cuerpo, que pueden dar lugar a su deformación. La presión von Mises es un escalar que representa al conjunto e presiones de cizalladura aplicadas sobre un cuerpo. En ingeniería de materiales es un parámetro que se utiliza para determinar cuando un cuerpo abandona el régimen elástico, es decir, sufre una deformación irreversible. Se calcula de este modo:

$$P_{vM} = \sqrt{3 \cdot J_2} \quad (4.4)$$

Donde J_2 es el segundo invariante del tensor de desviación:

$$J_2 = \sqrt{(\sigma_{xx}^{dev})^2 + (\sigma_{yy}^{dev})^2 + (\sigma_{zz}^{dev})^2 + (\sigma_{xy}^{dev})^2 + (\sigma_{xz}^{dev})^2 + (\sigma_{yz}^{dev})^2} \quad (4.5)$$

LAMMPS proporciona las 6 componentes del tensor de estrés, pudiéndose calcular ambas presiones a partir del mismo. Así, la figura 4.4 representa la presión de los átomos de nuestras celdas. En este caso lo dibujamos según el tanto por uno de los átomos totales para cada nivel de presión, esto es, la frecuencia. Aunque la presión externa es 0, se observa que la presión hidrostática por átomo tiene una gran dispersión, pudiendo llegar hasta los ± 10 GPa. La presión von Mises presenta una dispersión similar pero centrado en unos 9 GPa. La muestra de 4 GPa fue expandida por lo que se encuentra también a una presión externa nula.

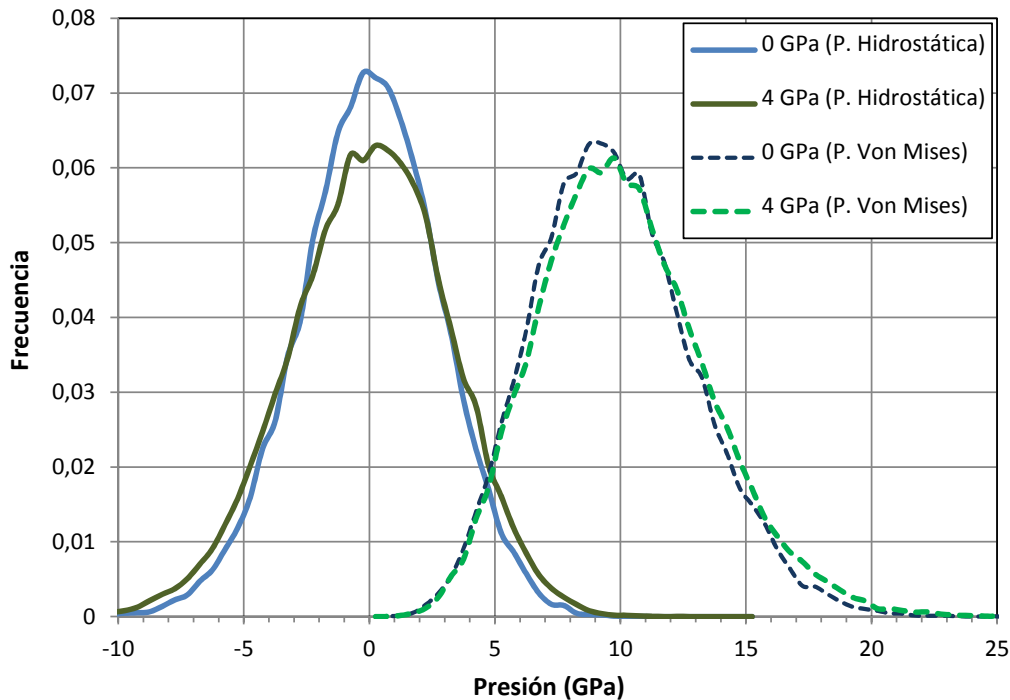


Figura 4.4: Frecuencia de átomos para diferentes valores de presión hidrostática y von Mises.

Con lo que respecta a la energía potencial, su cálculo a nivel atómico es complejo. LAMMPS lo calcula a partir de los potenciales de enlace definidos en la simulación. Con ello calcula la energía potencial como la suma de las energías del par, de enlace, de ángulo, del diedro y demás variables locales [37].

Tras describirla dibujamos la energía potencial de los átomos de nuestras celdas y algunos datos experimentales, lo cual se representa en la figura 4.5. Fijémonos que al estar ambas a 0 K estamos calculando la energía cohesiva al no haber energía cinética a dicha temperatura. En la muestra a 0 GPa un gran número de átomos tiene una energía potencial similar al valor experimental de -3.672 eV [45]. En la muestra generada a 4 GPa la dispersión es mucho mayor y un considerable número de átomos tiene una energía menor en torno a -4 eV.

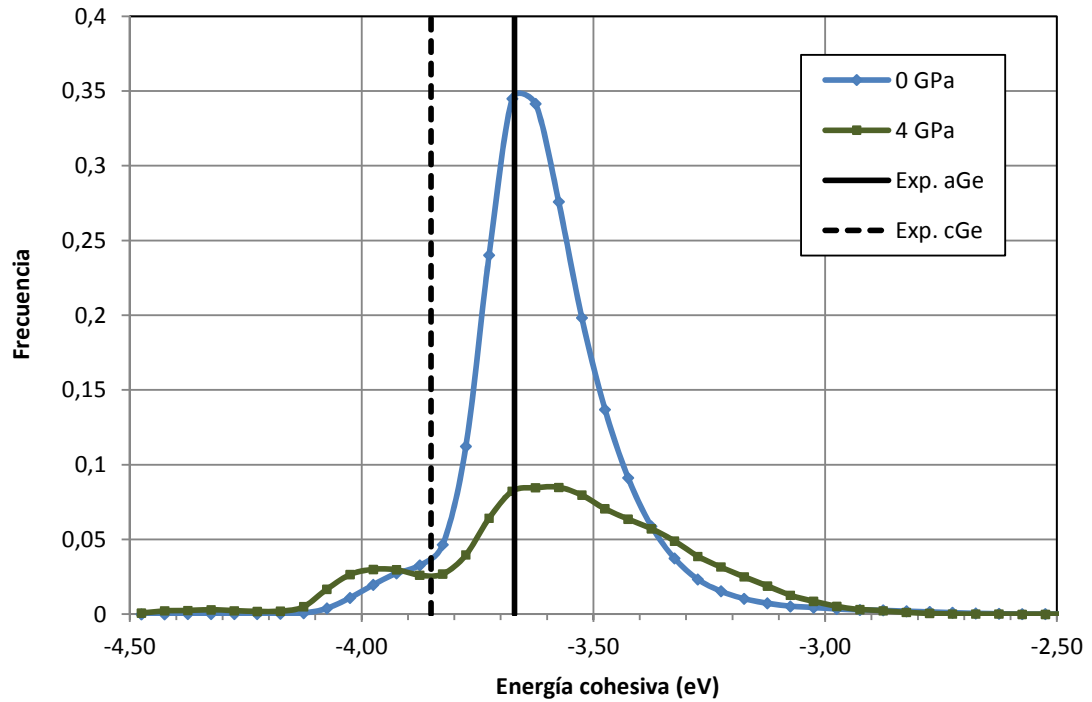


Figura 4.5: Frecuencia de átomos en función de la energía cohesiva en las celdas resultantes (0 y 4 GPa) y datos experimentales a 300 K (Exp. cGe y Exp. aGe: [11, 45]).

4.1.2. Distancia de enlace

La distancia de enlace se define como la separación entre dos átomos vecinos de la red. Como no consideramos la presencia de electrones, con tres coordenadas se define la posición de un átomo permitiendo calcular su distancia al resto.

Como ya se ha comentado, el programa de análisis recorre todos los átomos del archivo de salida de LAMMPS, en el cual figuran las posiciones de los átomos en determinados instantes de tiempos o promedios de las mismas. De esta forma, se determina el número de vecinos de cada átomo a partir de la diferencia cuadrática entre las coordenadas de dos de ellos. Partiendo de esta base, simplemente añadimos unas líneas de código cuya función es guardar la distancia entre un átomo con sus vecinos en una matriz de dos dimensiones. Una vez realizado este procedimiento para todos los átomos de la red, se llamaba a la función *bdistance* del Anexo B.1. Esta función obtiene los datos estadísticos de media \bar{d}_i y desviación típica σ_i de las distancias de enlace de un átomo con sus vecinos.

Si lo expresamos matemáticamente:

$$\bar{d}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} d_{ij} \quad (4.6)$$

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} (d_{ij} - \bar{d}_i)^2} \quad (4.7)$$

Donde \bar{d}_i es la distancia media del átomo i a todos sus vecinos, n_i es el número de vecinos del átomo i y d_{ij} es la distancia entre los átomos i y j . Consecuentemente, si un átomo no tiene vecinos no se aplican las expresiones y se ponen a 0 ambos parámetros. Asimismo, para facilitar la implementación en C de estas igualdades utilizamos una expresión simplificada de la varianza:

$$\begin{aligned} \sigma_i^2 &= \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} (d_{ij} - \bar{d}_i)^2 = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} (d_{ij}^2 - 2d_{ij}\bar{d}_i + \bar{d}_i^2) \\ \rightarrow \sigma_i^2 &= \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} d_{ij}^2 - 2\bar{d}_i \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} d_{ij} + \frac{1}{n_i} n_i \bar{d}_i^2 = \frac{1}{n_i} \sum_{j=1}^{n_i} d_{ij}^2 - \bar{d}_i^2 \end{aligned} \quad (4.8)$$

Estas expresiones estadísticas se aplican de modo idéntico para ángulos de enlace y para ángulos diédrico, por ello no volveremos a insistir más en ello en los siguientes apartados.

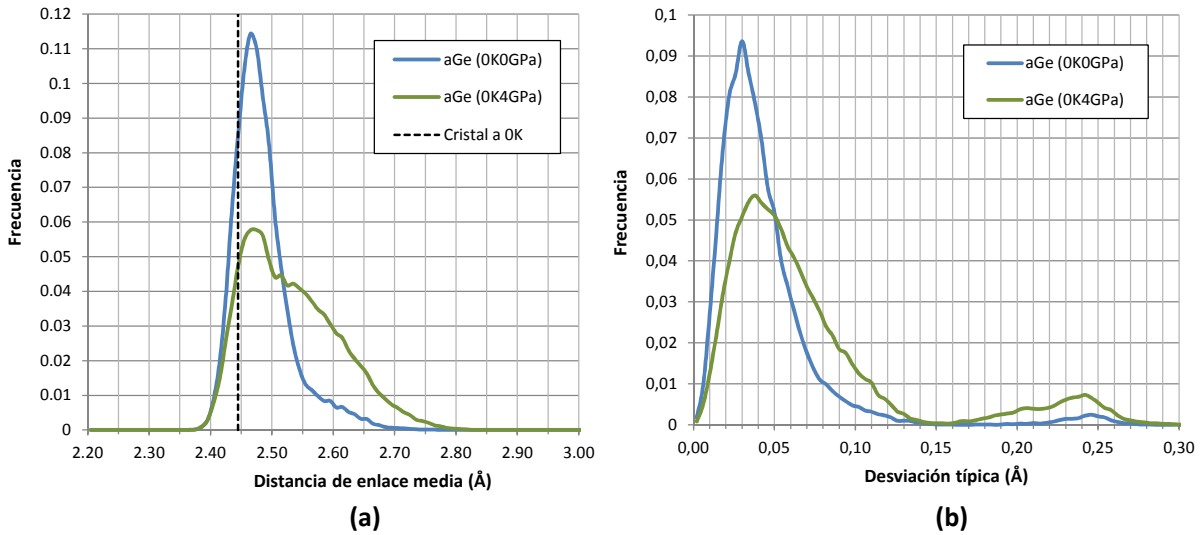


Figura 4.6: Frecuencia de átomos para diferentes intervalos de distancias de enlace media (a) y de desviaciones típicas (b).

Así, contabilizando las distancias de los átomos de las celdas amorfas y haciendo lo propio para las desviaciones se llega a la figura 4.6. En la primera (a) también se ha incluido la longitud de enlace media calculada en la celda cristalina a 0 K, la cual es 2.445 Å. Fijándonos en la gráfica de distancias a 0 K y 0 GPa podemos ver la superposición de dos gaussianas, una centrada en 2.465 Å y la otra en 2.55 Å. Además, la gráfica de desviaciones típicas indica una distribución bimodal en la que un número reducido de átomos presenta una desviación standard mayor. La distribución bimodal se acentúa en la muestra generada a 4 GPa, lo que indicaría que existen dos grupos de átomos con propiedades diferentes cuya proporción depende de las condiciones de generación del amorfo [14].

Al representar la distancia de enlace media frente a la desviación típica correspondiente para cada átomo de la red se distinguen claramente tres regiones de átomos. Ello se muestra en la figura 4.7 para la celda a 0 K y 0 GPa. La situación es muy similar aplicando los mismos límites a la celda a 0 K y 4 GPa aunque con más átomos en las regiones 2 y 3, pues, como se ha incidido en el párrafo previo, hay más átomos en el segundo pico de la distribución bimodal. La figura 4.8 plasma dicha situación.

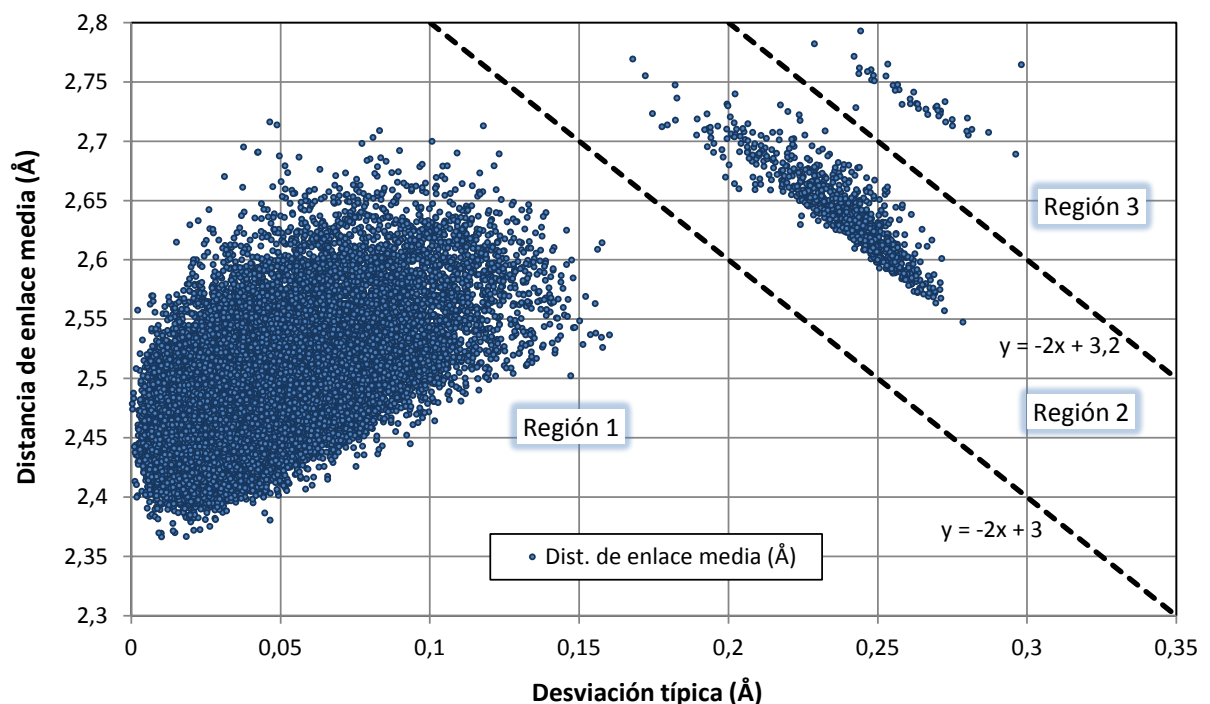


Figura 4.7: Distancia media de enlace frente a su desviación típica correspondiente para cada átomo de la red a 0 K y 0 GPa.

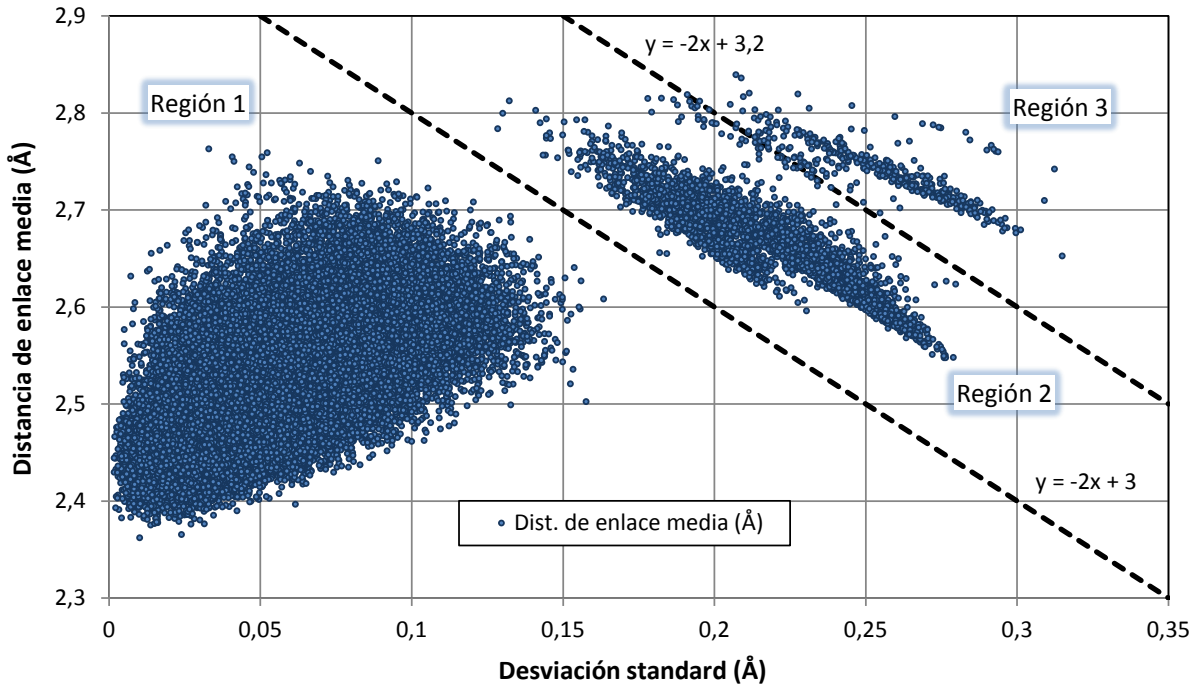


Figura 4.8: Distancia media de enlace frente a su desviación típica correspondiente para cada átomo de la red a 0 K y 4 GPa.

	Región 1	Región 2	Región 3
Número de átomos	45714	896	46
Porcentaje de átomos	97.98 %	1.92 %	0.10 %
Dist. de enlace media (Å)	2.48 ± 0.04	2.64 ± 0.04	2.74 ± 0.03
Desviación típica (Å)	0.04 ± 0.02	0.24 ± 0.02	0.26 ± 0.02
Número de coordinación	4.05 ± 0.23	5.06 ± 0.24	6.13 ± 0.45
Vol. de los pol. de Voronoi (Å ³)	23.31 ± 1.30	22.70 ± 1.18	22.22 ± 1.09
E. potencial (eV)	-3.63 ± 0.14	-3.33 ± 0.13	-3.10 ± 0.12
P. hidrostática (GPa)	0.08 ± 2.82	0.52 ± 2.71	0.93 ± 2.42
P. von Mises (GPa)	9.78 ± 3.22	11.66 ± 3.55	11.25 ± 3.77

Tabla 4.1: Propiedades medias de los átomos pertenecientes a las regiones definidas en la figura 4.7 para la celda de 0 K y 0 GPa.

Si caracterizamos cada región de forma separada para las celdas a 0 K y a 0 y 4 GPa, se obtienen las tablas 4.1 y 4.2, respectivamente. Tanto en una como otra albergan casi todos sus átomos en la región 1, aunque el porcentaje es menor para la celda de 4 GPa. Dicha región está caracterizada por presentar una distancia de enlace media y una energía potencial menor y por un volumen de los poliedros de Voronoi (véase apartado 4.1.3 para

más información) mayor que las otras. En la celda de 0 GPa el número de coordinación medio de esta región es algo superior a 4. De este modo, la región 1 representa a los átomos de zonas relajadas del amorfo, sin apenas defectos de coordinación y con propiedades similares a las del ángulo perfecto. En todo caso se puede ver cómo el segundo pico de la figura 4.6 se corresponde con la región 2, cuyo número de coordinación media es de 5. La región 3, por su parte, parece tener propiedades más extremas que la 2, siendo más residual. La celda creada a 4 GPa presenta un mayor porcentaje de átomos en las regiones 2 y 3, con número de coordinación mayor que 5 y propiedades más alejadas de las del amorfo perfecto. Es por tanto una red amorfa menos relajada. Asimismo, se debe tener en cuenta que los valores medios de las presiones no aportan mucha información al tener una dispersión demasiado elevada.

	Región 1	Región 2	Región 3
Número de átomos	41913	4330	413
Porcentaje de átomos	89.83 %	9.28 %	0.89 %
Dist. de enlace media (Å)	2.52 ± 0.06	2.66 ± 0.06	2.74 ± 0.03
Desviación típica (Å)	0.05 ± 0.03	0.22 ± 0.03	0.26 ± 0.02
Número de coordinación	4.39 ± 0.56	5.32 ± 0.55	6.23 ± 0.46
Vol. de los pol. de Voronoi (Å³)	21.56 ± 1.31	21.13 ± 1.22	20.77 ± 1.16
E. potencial (eV)	-3.60 ± 0.25	-3.31 ± 0.21	-3.12 ± 0.18
P. hidrostática (GPa)	0.01 ± 3.21	0.12 ± 3.13	0.86 ± 2.87
P. von Mises (GPa)	10.12 ± 3.44	10.50 ± 3.56	10.98 ± 4.01

Tabla 4.2: Propiedades medias de los átomos pertenecientes a las regiones definidas en la figura 4.7 para la celda de 0 K y 4 GPa.

4.1.3. Volúmenes de los poliedros de Voronoi

Los átomos que conforman la red están rodeados de espacio el cual se puede repartir atendiendo a sus posiciones. Una forma de realizar esta repartición es utilizando los poliedros de Voronoi [49]. Con ellos es posible definir una región espacial basada en un cuerpo poliédrico en 3D para cada átomo de forma igualitaria según sus coordenadas en la red.

Lógicamente para material cristalino los poliedros serán los mismos para todos los átomos de la red, indicándose en ese caso un volumen de los poliedros de Voronoi idéntico para todos ellos [50]. En amorfo, sin embargo, el desorden de la red hace que los poliedros varíen según el átomo en cuestión, obteniendo así volúmenes distintos. Ello se puede

comprender de forma clara si se observa la figura 4.9. De esta forma, se trata de una propiedad muy fiable para medir el volumen que ocupa un átomo.

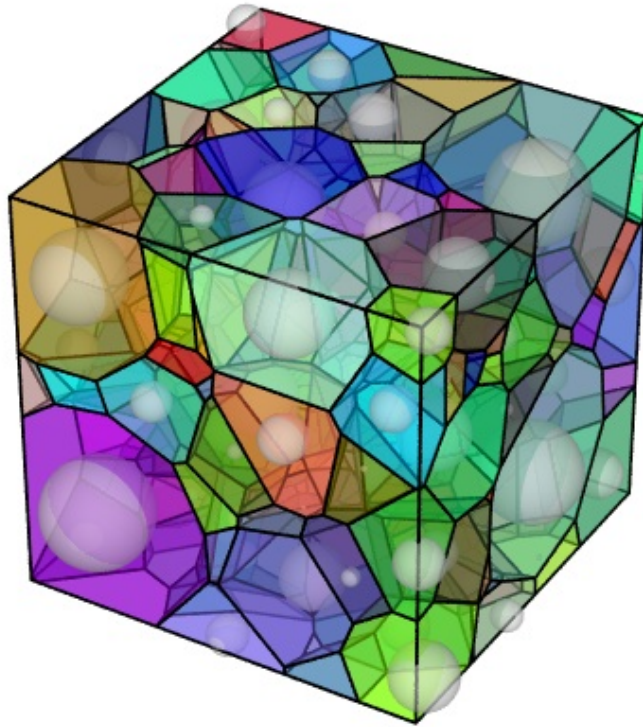


Figura 4.9: Ejemplo de volúmenes de poliedros de Voronoi en una red cúbica amorfa [51].

Con lo que respecta al cálculo de esta magnitud, es posible realizarlo directamente con LAMMPS usando el comando adecuado. El fichero de salida devuelve el volumen de los poliedros de Voronoi de cada átomo de la red y el número de caras del mismo. No obstante, este cálculo debe hacerse una vez acabada la simulación en cuestión ya que se utilizan las posiciones promediadas de los átomos.

Procediendo a representar la cantidad de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi en la celda de 0 K y 0 GPa, se aprecia que la distribución está centrada en 23.3 \AA^3 y que existe un segundo pico en torno a 26.9 \AA^3 , que podría representar una región de átomos diferenciada con mayor volumen de los poliedros de Voronoi. Ello se muestra en la figura 4.10.

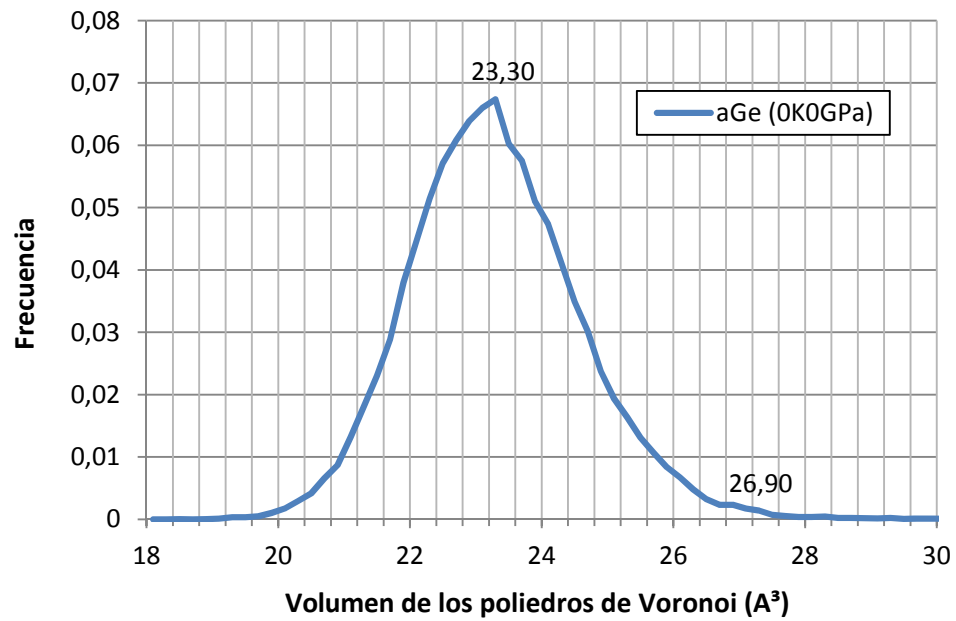


Figura 4.10: Frecuencia de átomos para diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi en la celda a 0 K y 0 GPa.

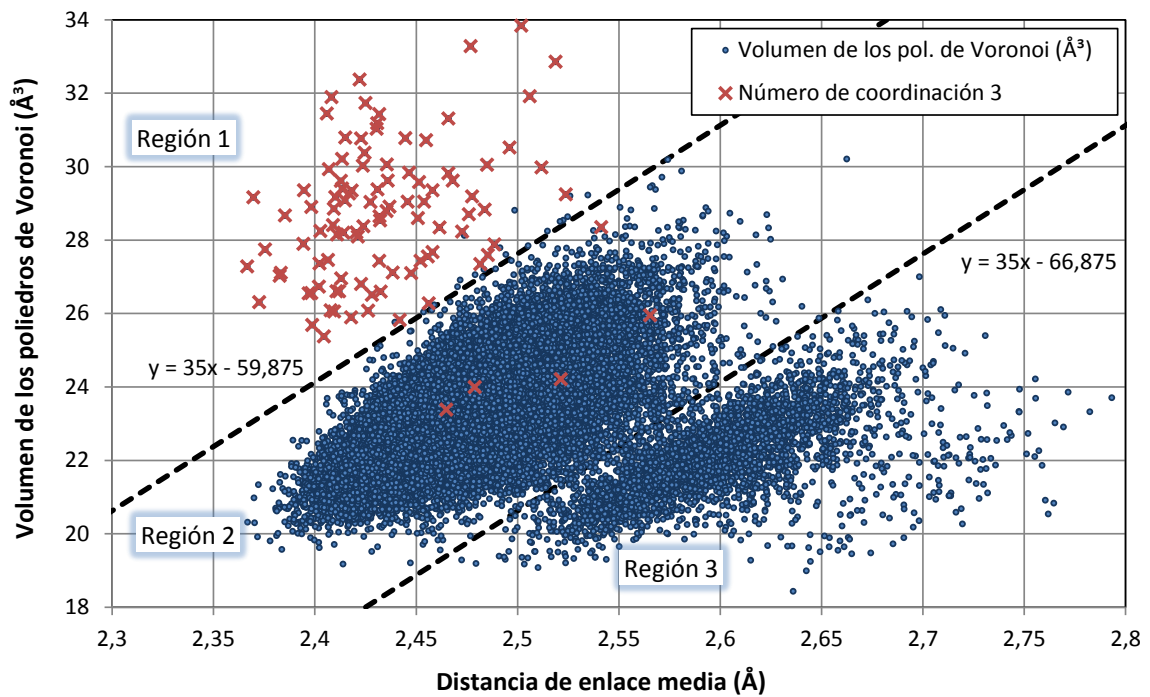


Figura 4.11: Volumen de los poliedros de Voronoi frente a distancia media de enlace para cada átomo de la red a 0 K y 0 GPa indicando átomos con número de coordinación 3.

Asimismo, y con objeto de determinar otro criterio para clasificar átomos por regiones, representamos la distribución de todos los volúmenes de los poliedros de Voronoi de la celda a 0 K y 0 GPa con su longitud de enlace media asociada en la figura 4.11. El volumen de los poliedros de Voronoi aumenta con la distancia de enlace media, pero se distinguen tres regiones que representan a átomos con distintas tendencias. Los átomos de la región 1 se caracterizan por tener un volumen superior a lo habitual, para una distancia de enlace determinada. Dicha región da cuenta fundamentalmente de los átomos con número de coordinación tres (véase X rojas) y una energía potencial mayor de lo habitual, como se puede apreciar en la tabla 4.3. La región 2 se corresponde con átomos con propiedades cercanas a las del amorfo perfecto mientras que la 3 indica átomos con número de coordinación 5.

	Región 1	Región 2	Región 3
Número de átomos	115	43093	3448
Porcentaje de átomos	0.25 %	92.36 %	7.39 %
Dist. de enlace media (Å)	2.44 ± 0.04	2.48 ± 0.03	2.60 ± 0.05
Desviación típica (Å)	0.03 ± 0.02	0.04 ± 0.02	0.12 ± 0.08
Número de coordinación	3.16 ± 0.36	4.00 ± 0.03	4.99 ± 0.30
Vol. de los pol. de Voronoi (Å³)	28.59 ± 1.77	23.38 ± 1.23	22.09 ± 1.17
E. potencial (eV)	-2.88 ± 0.27	-3.62 ± 0.11	-3.69 ± 0.31
P. hidrostática (GPa)	1.76 ± 1.98	0.28 ± 2.66	-2.40 ± 3.45
P. von Mises (GPa)	7.55 ± 2.47	9.68 ± 3.15	11.63 ± 3.64

Tabla 4.3: Propiedades medias de los átomos pertenecientes a las regiones definidas en la figura 4.11 para la celda de 0 K y 0 GPa.

Por otro lado, al representar la distribución de todos los volúmenes de los poliedros de Voronoi de la celda a 0 K y 0 GPa con su ángulo de enlace correspondiente (véase apartado 4.1.4 para más información sobre su cálculo) también se aprecian varias regiones. Ello se muestra en la figura 4.12. De la misma forma que el criterio anterior, la región 1 refiere a los átomos con número de coordinación tres (véase X rojas) y un volumen y una energía potencial mayor de lo habitual, la región 2 se corresponde con átomos con propiedades cercanas a las del amorfo perfecto mientras que la 3 indica átomos menos relajados con número de coordinación mayor a 4. Este análisis se verifica en la tabla 4.4. Así pues los resultados son similares a la división por regiones de acuerdo con la figura 4.11.

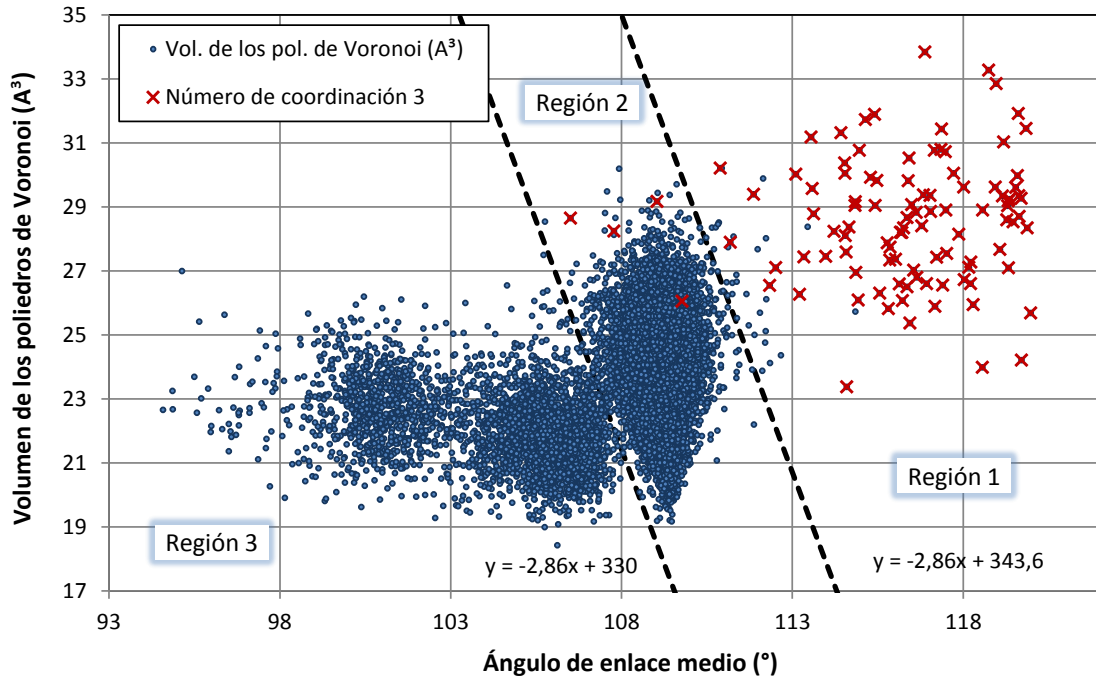


Figura 4.12: Volumen de los poliedros de Voronoi frente a ángulo medio de enlace para cada átomo de la red a 0 K y 0 GPa indicando átomos con número de coordinación 3.

	Región 1	Región 2	Región 3
Número de átomos	129	43191	3336
Porcentaje de átomos	0.28 %	92.57 %	7.15 %
Ángulo de enlace medio (°)	115.38 ± 2.90	109.29 ± 0.34	104.34 ± 2.54
Desviación típica (°)	10.84 ± 9.31	8.48 ± 3.44	25.09 ± 2.59
Número de coordinación	3.25 ± 0.43	4.00 ± 0.03	5.02 ± 0.24
Vol. de los pol. de Voronoi (Å^3)	28.13 ± 2.04	23.38 ± 1.23	22.11 ± 1.19
E. potencial (eV)	-2.90 ± 0.26	-3.62 ± 0.11	-3.70 ± 0.30
P. hidrostática (GPa)	0.92 ± 2.63	0.27 ± 2.67	-2.26 ± 3.51
P. von Mises (GPa)	7.80 ± 2.48	9.69 ± 3.16	11.54 ± 3.64

Tabla 4.4: Propiedades medias de los átomos pertenecientes a las regiones definidas en la figura 4.12 para la celda de 0 K y 0 GPa.

Los átomos con número de coordinación 3 poseen un ángulo de enlace medio elevado, por lo que van a constituir una región separada siempre que se represente cualquier propiedad frente al ángulo de enlace medio, como en la figura 4.12. Sin embargo, en la representación frente a distancias de enlace medias, los átomos de la región 1 presentan una tendencia distinta a los demás, aunque posean distancias de enlace medias coincidentes

con las de otros muchos átomos. La representación de los volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a las distancias de enlace media es un criterio más selectivo, pues identifica aquellos átomos con un volumen más elevado de lo habitual para su distancia de enlace, lo cual no tiene porqué corresponderse necesariamente con un número de coordinación 3.

LAMMPS proporciona un tensor de estrés dependiente del volumen atómico. No obstante, para el cálculo de las presiones hidrostáticas y von Mises de cada átomo utilizamos el volumen de los poliedros de Voronoi de cada átomo, pues es más correcto que utilizar un volumen atómico promedio. Si comparamos las presiones obtenidas considerando un volumen u otro, apreciamos variaciones medias del 5% con átomos que llegan hasta el 31%. Así, durante el estudio usamos el volumen de los poliedros de Voronoi para el cálculo de presiones en la mayoría de los casos, indicando expresamente si no lo hacemos.

4.1.4. Ángulos de enlace

Un ángulo de enlace se define como el ángulo que forma un átomo de la red con dos de sus átomos vecinos, tal y como se puede apreciar en la figura 4.13.

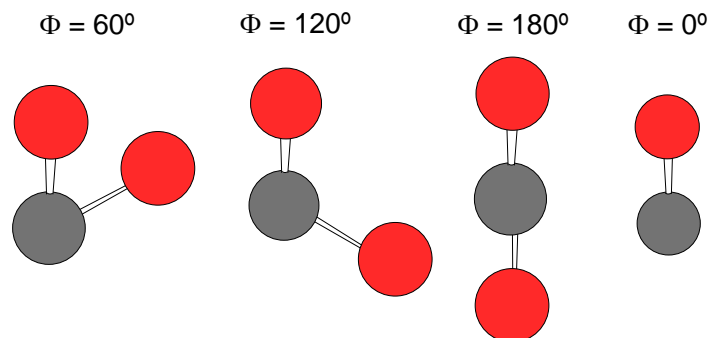


Figura 4.13: Ejemplos de ángulos de enlace de un átomo (en color gris) con dos de sus vecinos (en color rojo).

Su cálculo se realiza desde nuestro programa de análisis. Partiendo de que conocemos las posiciones de los átomos y la vecindad de los mismos, como en el caso anterior, al igual que las distancias de enlace entre todos los átomos de la red, obtenidas también previamente, creamos una matriz de tres dimensiones formada por los vectores que forma cada átomo con todos sus átomos vecinos. Una vez hecho ese paso ya estamos en condiciones de llamar a la función *bangles* del Anexo B.2 para obtener los ángulos de enlace de un átomo con todos su vecinos. Especialmente hablando, esta idea se traduce

en obtener todas las posibles combinaciones de ángulos entre dos vectores que forman 3 puntos, esto es, el átomo de partida con sus vecinos dos a dos. Asimismo, esta función también clasifica los átomos del Ge amorfo en regiones atendiendo a su ángulo medio y la desviación típica, como veremos en esta sección.

Matemáticamente el problema se reduce a determinar el ángulo entre dos vectores u y v utilizando la expresión geométrica del producto escalar:

$$\cos \Phi = \frac{\vec{u} \cdot \vec{v}}{\|\vec{u}\| \|\vec{v}\|} = \frac{u_x v_x + u_y v_y + u_z v_z}{\sqrt{u_x^2 + u_y^2 + u_z^2} \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} \quad (4.9)$$

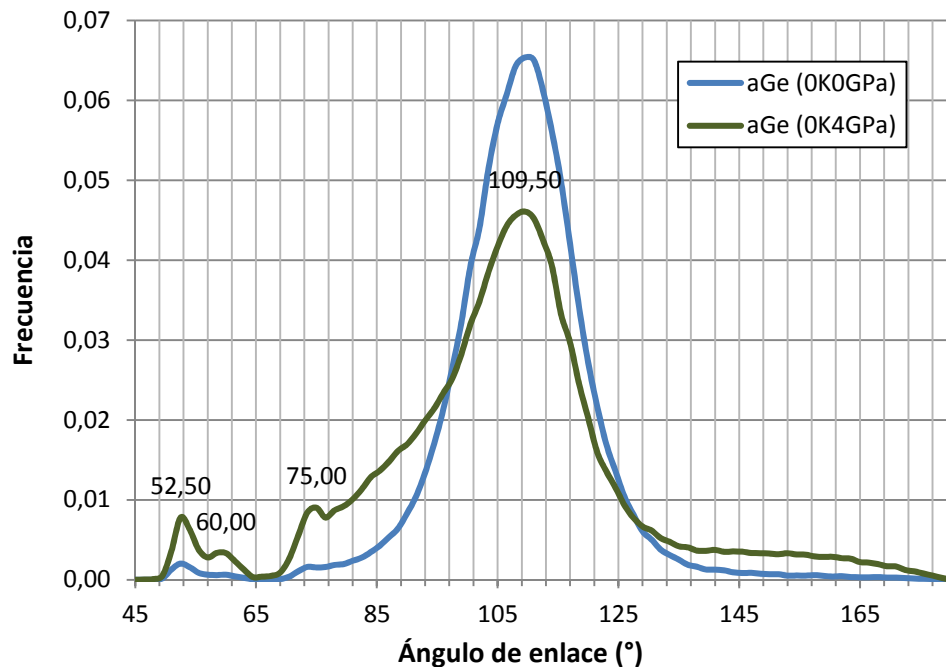


Figura 4.14: Frecuencia de ángulos de enlace en las celdas a 0 K y a 0 y 4 GPa.

Una vez descrita la magnitud procedemos a representar los resultados obtenidos. Primeramente representamos todos los ángulos presentes en nuestras celdas, a diferencia de lo ya hecho con distancias donde representábamos sólo los valores medios por átomo. La figura 4.14 ilustra esta idea, tal y como hizo Bording *et al.* [11]. La mayoría de los ángulos toman un valor de 109.5°, que corresponde con el ángulo de un tetraedro regular, y por tanto sería el valor que se obtendría en cristal. Se observan también ángulos en torno a 60° y 75°, más comunes en la celda generada a 4 GPa. Estos valores están relacionados con las zonas con coordinación 5 y han sido documentados en la mencionada cita bibliográfica.

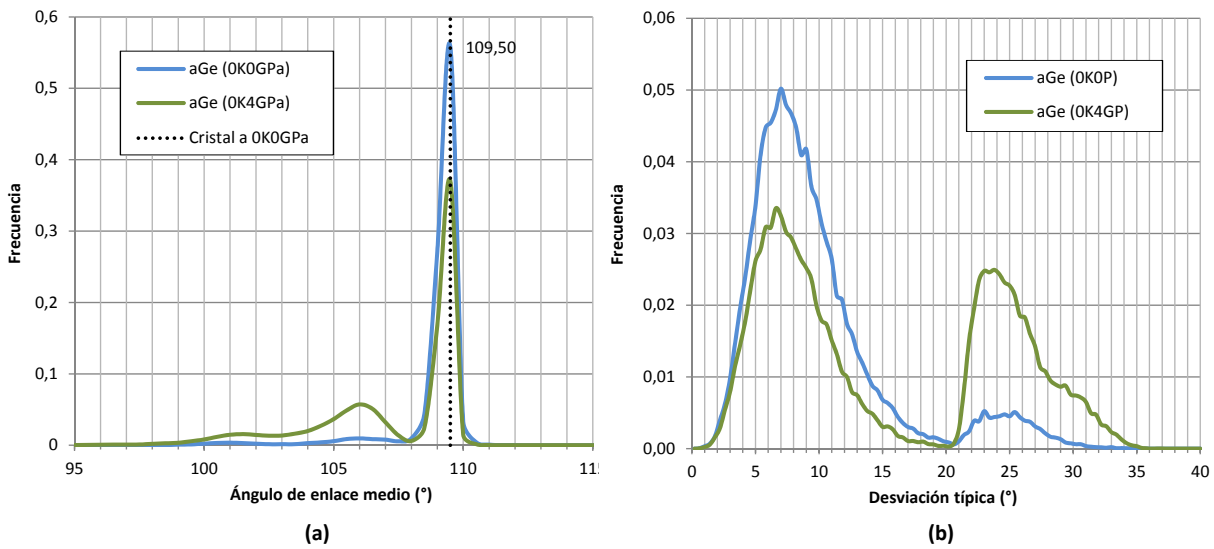


Figura 4.15: Frecuencia de átomos para diferentes intervalos de ángulos de enlace medio (a) y de desviaciones típicas (b).

Por otro lado, si representamos la frecuencia de los valores medios de los ángulos y de sus desviaciones por átomo, obtenemos la figura 4.15, donde también indicamos el valor obtenido en la muestra de Ge cristalino (109.5°), el cual coincide con los datos experimentales. Al igual que sucedía con las distancias, la distribución bimodal está presente en los ángulos y en las desviaciones típicas para todas las condiciones, siendo más evidente en la distribución de las desviaciones. Nótese que a mayor presión es más evidente el pico de mayor desviación, el cual se corresponde con ángulos menores. Por tanto, estamos ante una medida del desorden del amorfo es decir, de su grado de relajación.

De este modo, dividimos de nuevo la red en regiones pero considerando los ángulos de enlace medios de cada átomo, lo cual se puede apreciar en la figura 4.16 para el caso a 0 K y 0 GPa. Aparecen tres regiones distintas, con algunos puntos singulares incluidos en la región 0 que no encajan en la tendencia de las otras 2. La región mayoritaria es la región 1, que tiene átomos con ángulos más cercano al del cristal. La región 2, por su parte, refiere al pico de mayor desviación de la figura 4.15. Esta región, aparentemente podría dividirse en dos, pero se ha optado por no hacerlo debido a que las regiones resultantes presentaban propiedades similares.

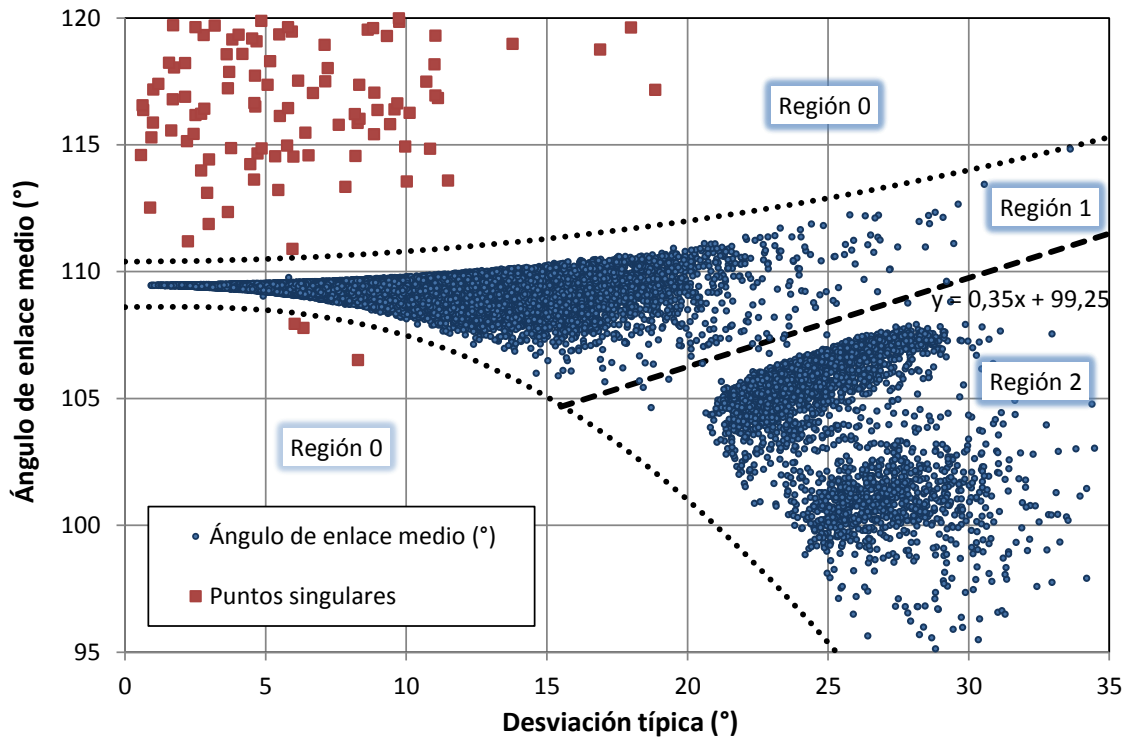


Figura 4.16: Ángulo medio de enlace frente a su desviación típica correspondiente para cada átomo de la red a 0 K y 0 GPa.

	Región 0	Región 1	Región 2
Número de átomos	100	43224	3332
Porcentaje de átomos	0.21 %	92.64 %	7.14 %
Ángulo de enlace medio (°)	116.33 ± 2.67	109.29 ± 0.35	104.34 ± 2.54
Desviación típica (°)	6.01 ± 3.78	8.48 ± 3.43	25.23 ± 2.39
Número de coordinación	3.00 ± 0.00	4.00 ± 0.01	5.03 ± 0.23
Vol. de los pol. de Voronoi (Å ³)	28.60 ± 1.99	23.38 ± 1.23	22.12 ± 1.22
E. potencial (eV)	-2.76 ± 0.09	-3.62 ± 0.11	-3.70 ± 0.30
P. hidrostática (GPa)	1.86 ± 1.94	0.27 ± 2.67	-2.35 ± 3.49
P. von Mises (GPa)	7.64 ± 2.56	9.69 ± 3.16	11.53 ± 3.64

Tabla 4.5: Propiedades medias de los átomos pertenecientes a las regiones definidas en la figura 4.16 para la celda de 0 K y 0 GPa.

La tabla 4.5 muestra la caracterización de cada región por separado para la misma celda. Como se puede observar, este criterio proporciona regiones que poseen valores de número de coordinación, volumen de los poliedros de Voronoi y energía potencial bien diferenciados y con poca desviación standard. El valor de el número de coordinación

identifica claramente cada región, confirmando las previsiones realizadas sobre la región 1. La región 0 son átomos mayoritariamente con número de coordinación 3 y por ello poseen un volumen de los poliedros de Voronoi y una energía potencial muy elevados al igual que una presión hidrostática positiva. La región 2, por su parte, corresponde a átomos que, por lo general, tienen número de coordinación superior a 4 y con volúmenes de los poliedros de Voronoi y presiones negativas.

Al aplicar el mismo concepto a la celda a 0 K y 4 GPa, los resultados son similares salvo porque el número de átomos de la región 1 se reduce hasta el 58% a costa del aumento de los de la región 2 al 41%. Además, la región 0 desciende aún más de peso. Ello se muestra en la figura 4.17. En todo caso, las propiedades medias de las regiones son equivalentes. Aunque no se muestren los datos, la distribución en regiones se mantiene igual en las celdas calentadas a 300 K y a 1500 K, cambiando ligeramente el porcentaje de átomos en cada región.

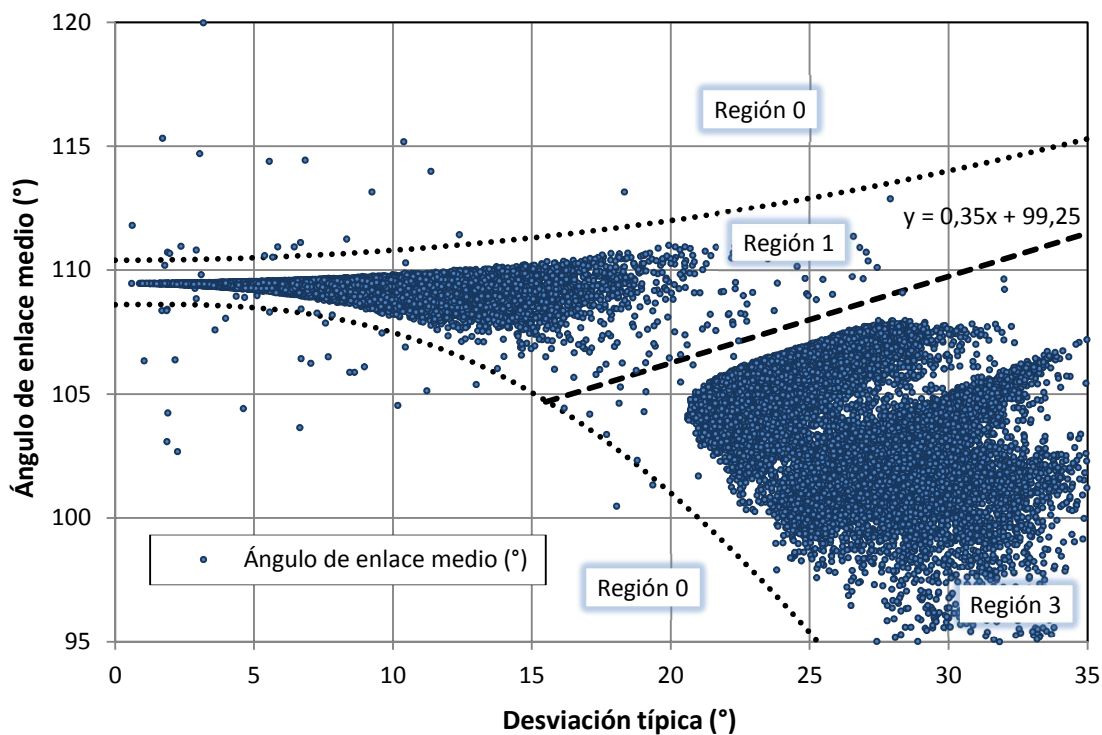


Figura 4.17: Ángulo medio de enlace frente a su desviación típica correspondiente para cada átomo de la red a 0 K y 4 GPa.

4.1.5. Ángulos diédricos

Los ángulos diédricos dan una medida de la estructura local de la red a distancias más lejanas, incluyendo segundos vecinos. Si bien en los dos puntos anteriores los datos necesarios para el cálculo de cada propiedad eran sencillos e intuitivos, aquí el problema crece en complejidad. Primeramente la idea de un ángulo diédrico no es tan básica. Para su cálculo intervienen cuatro átomos i , j , k , l , pues se define como el ángulo entre el plano que contiene los átomos i , j , y k y el plano que contiene los átomos j , k , y l , como ilustra la figura 4.18. De esta forma, para saber los átomos que estamos considerando en el cálculo y no repetirlos, es necesario guardar los vecinos de cada átomo de la red con un identificador. Las posibles combinaciones de ángulos diédricos entre dos átomos se amplían y el código es más complicado, como se puede comprobar en el Anexo B.3.

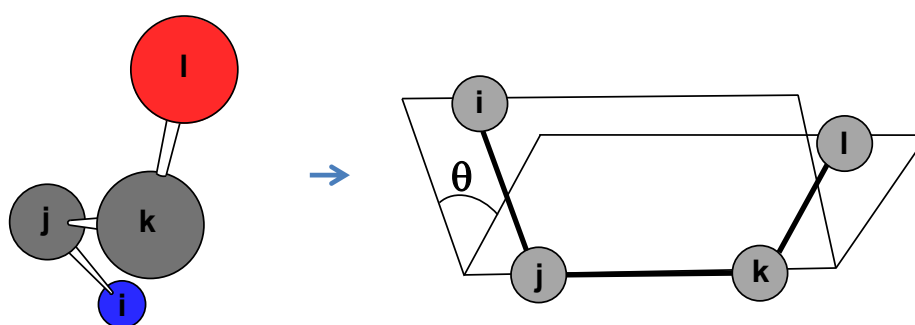


Figura 4.18: Representación de un ángulo diédrico entre dos átomos i y l .

Matemáticamente, sin embargo, la idea es simple: el ángulo diédrico se puede obtener calculando el ángulo que forman los vectores normales a los dos planos que conforman dicho ángulo. Así, como sabemos los tres vectores \vec{b}_1 , \vec{b}_2 y \vec{b}_3 que participan en el cálculo del ángulo, obtenemos los vectores normales de ambos planos mediante el producto vectorial de dos de ellos \vec{b}_1 , \vec{b}_2 y el producto vectorial de los otros dos \vec{b}_2 , \vec{b}_3 . Si indicamos la expresión de uno de ellos:

$$\vec{n} = \vec{b}_1 \times \vec{b}_2 = \begin{vmatrix} \vec{x} & \vec{y} & \vec{z} \\ b_{1x} & b_{1y} & b_{1z} \\ b_{2x} & b_{2y} & b_{2z} \end{vmatrix} \quad (4.10)$$

Una vez conocidos ambos vectores y como ya hemos mencionado, basta con aplicar la conocida expresión expuesta en la ecuación 4.9 para averiguar el ángulo diédrico.

De este modo, ya estamos en condiciones de analizar cómo son los ángulos diédricos de nuestras redes. En primer lugar representamos todos los ángulos diédricos que forman los átomos de la celda, sin realizar ningún trato estadístico, al igual que se hizo de inicio con los ángulos de enlace. Ello se muestra en la figura 4.19. Fijémonos en que para todas las celdas sobresalen picos a 60° y 180° (nótese que no calculamos ángulos por encima de 180°). Igualmente a mayor presión la distribución de ángulos abarca más espacio achatándose los picos aunque manteniéndose diferenciados. Ambos picos señalados concuerdan con los obtenidos para el cristal, donde el 66 % de los ángulos eran de 60° y el 33 % restante de 180° . Cabe mencionar que las distribuciones se asemejan a las conseguidas por otros autores [11] y que en la literatura podemos encontrar valores coincidentes trabajando con Si [52].

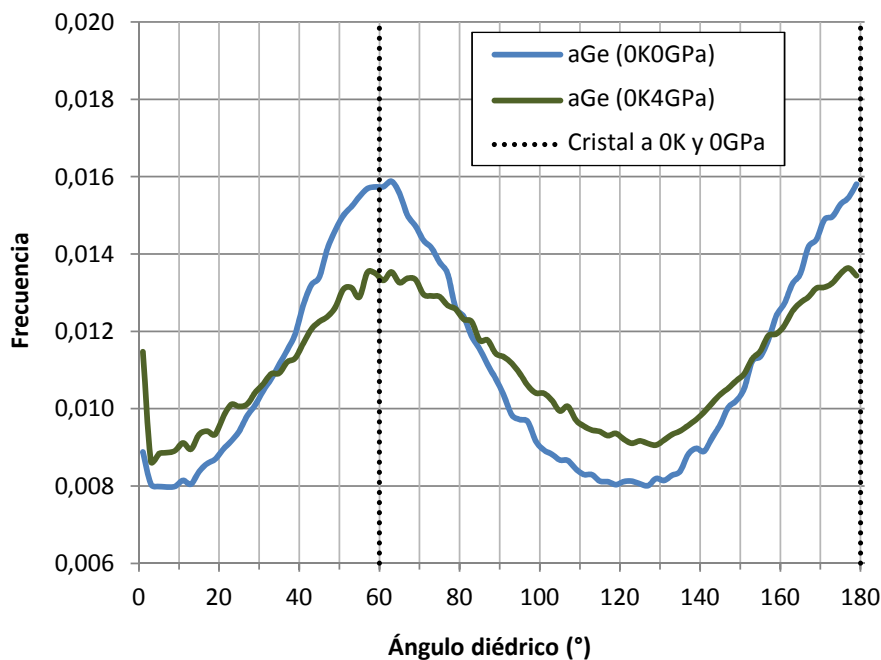


Figura 4.19: Frecuencia de ángulos diédricos en las celdas generadas.

Debido a las dos gaussianas independientes obtenidas en el apartado anterior, estudiamos la fracción de átomos para varios ángulos diédricos medios y sus desviaciones separando dos casos: uno para ángulos diédricos medios menores de 120° y otro para mayores de dicha cantidad. Ello se representa en las figuras 4.20 y 4.21, respectivamente. De esta forma, observamos dos picos, uno en torno a 60° y el otro alrededor de 155° . Nótese que éste último en realidad debería estar en 180° si no se truncara su gaussiana.

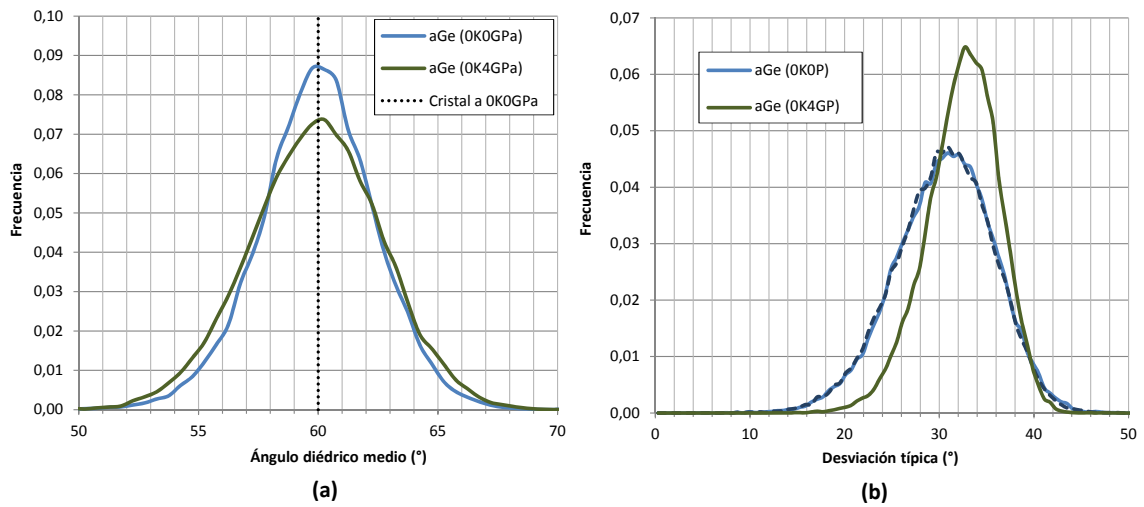


Figura 4.20: Frecuencia de átomos para diferentes intervalos de ángulos diédricos medios menores de 120° (a) y de desviaciones típicas asociadas (b).

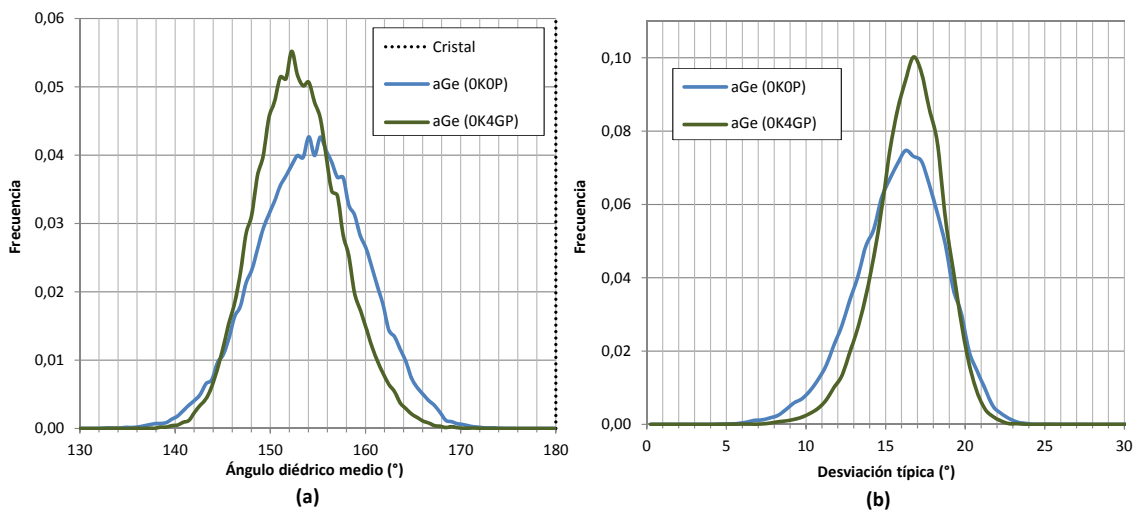


Figura 4.21: Frecuencia de átomos para diferentes intervalos de ángulos diédricos medios mayores de 120° (a) y de desviaciones típicas asociadas (b).

En todo caso, no se aprecia distribución bimodal para ninguna de las dos situaciones (ángulos medios menores y mayores de 120°), lo cual indica que en este caso al representar el ángulo diédrico medio frente a su desviación para cada átomo no permitirá clasificar los átomos en diferentes regiones. Ello se muestra en la figura 4.22 en la celda a 0 K y 0 GPa para cada situación. Lo mismo ocurre para la celda a 0 K y 4 GPa.

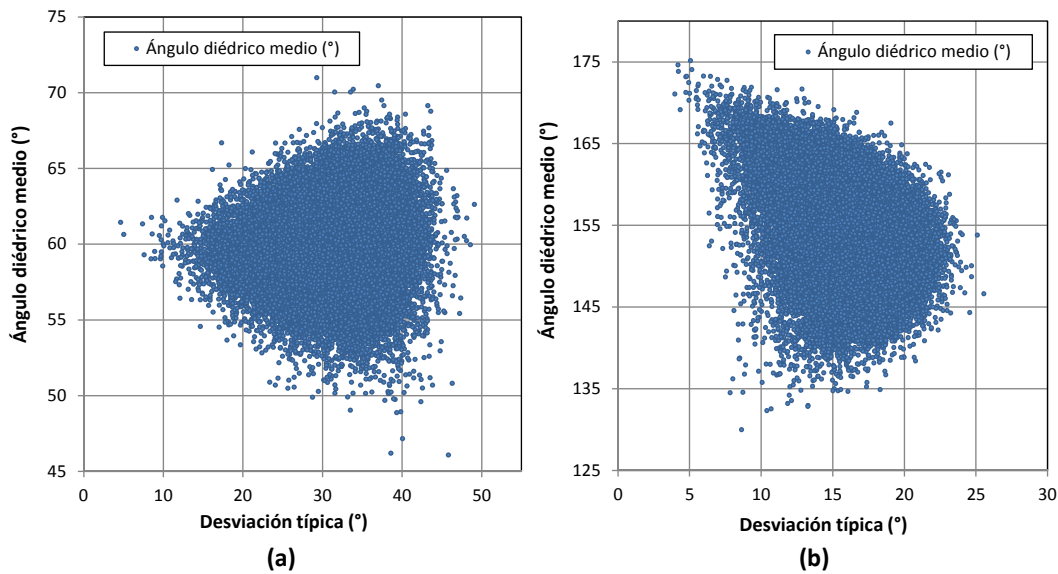


Figura 4.22: Ángulo diédrico medio frente a su desviación típica correspondiente para cada átomo de la red a 0 K y 0 GPa para ángulos medios inferiores (a) y superiores (b) a 120° .

4.2. Comparativa y análisis

En este apartado se indicará cual es el criterio más adecuado a la hora de clasificar los átomos en Ge amorfo atendiendo a las diferencias en sus propiedades, así como qué parámetros se pueden utilizar para identificar la presencia de vacantes en la red.

4.2.1. Comparación de criterios

Se han descrito cuatro criterios para clasificar átomos en diferentes regiones con propiedades distintas entre ellas. El criterio definido según las distancias de enlace medias de un átomo frente a sus desviaciones (figura 4.7) no es capaz de diferenciar los átomos con número de coordinación 3 y volumen de los poliedros de Voronoi elevado. Esto no ocurre con su homólogo de ángulos de enlace (figura 4.16), el cual da una clasificación mucho más precisa que el anterior en cuanto a número de coordinación, tal y como se muestra en la figura 4.23. Analizando la información de dicha figura y de la tabla 4.5 se advierte cómo la clasificación por ángulos se corresponde con el número de coordinación de los átomos: la región 0 da cuenta de los de número de coordinación 3, la 1 de los de número de coordinación 4 y la 2 de los que tienen número de coordinación 5 o mayor.

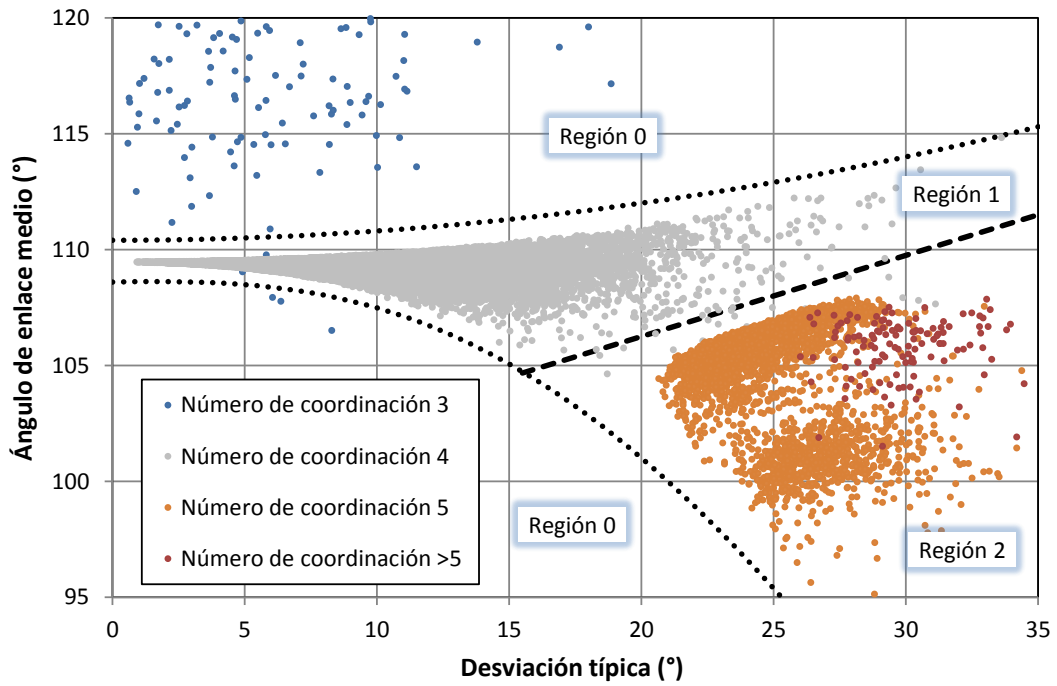


Figura 4.23: Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la red a 0 K y 0 GPa por colores según número de coordinación.

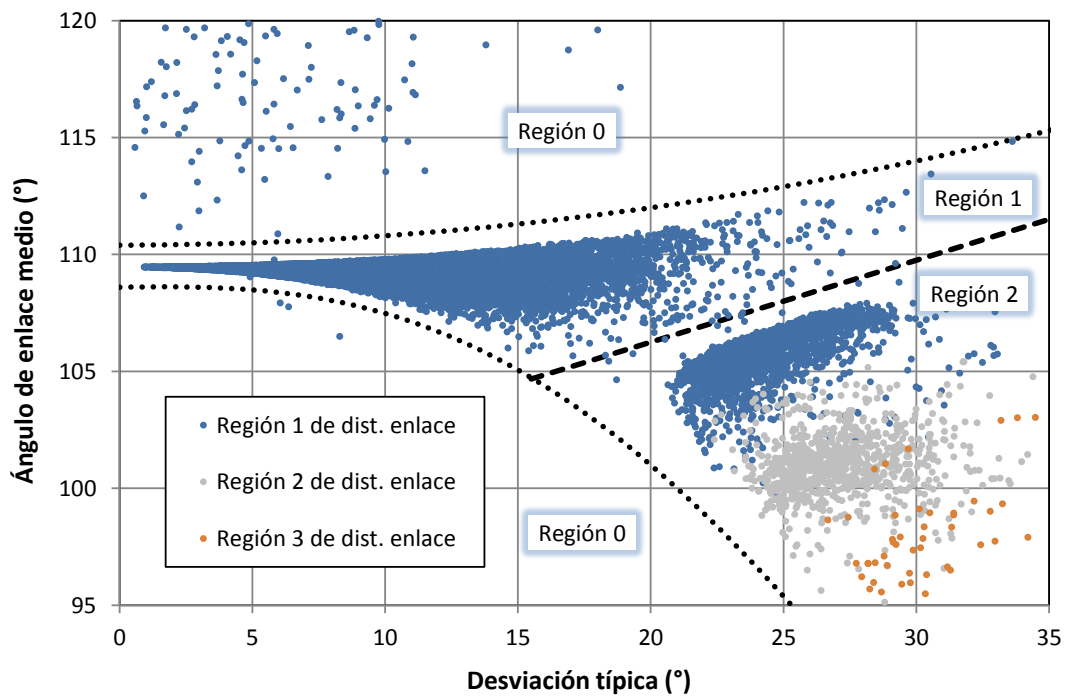


Figura 4.24: Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la red a 0 K y 0 GPa por colores de las regiones según distancias de enlace medias frente a sus desviaciones.

De hecho, si contrastamos directamente un criterio con el otro, lo cual se plasma en la figura 4.24, se comprueba que la región 1 según las distancias de enlace se reparte entre las regiones 1 y 2 de los ángulos. Así, la división por ángulos da una clasificación más precisa según el número de coordinación.

Asimismo, al comparar el criterio de volumen de los poliedros de Voronoi frente a distancias de enlace medias con el de ángulos medios, como se muestra en la figura 4.25, se aprecia que las regiones 1 y 2 de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias identifican la mayor parte de átomos con número de coordinación 3 y 4, respectivamente. Sin embargo, para los átomos con número de coordinación 5 la separación no es nítida. Por tanto, se trata de un criterio útil para buscar átomos con volúmenes elevados pero menos fiable para cuestiones de número de coordinación.

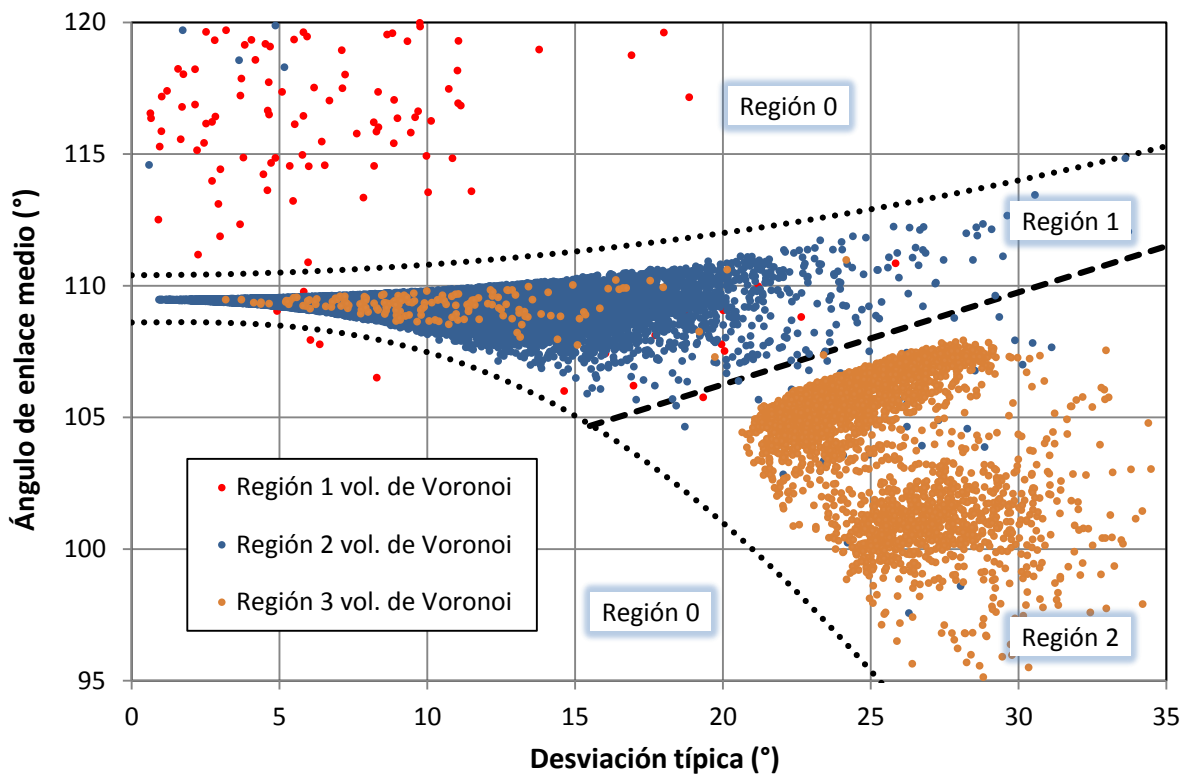


Figura 4.25: Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la red a 0 K y 0 GPa coloreados de acuerdo a de las regiones según volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a sus distancias de enlace medias.

4.2.2. Regiones en base a ángulos de enlace

El objetivo de este apartado es comparar la distribución y la movilidad de los átomos pertenecientes a las regiones definidas por el criterio de ángulos de enlace, recogidas en la figura 4.16.

4.2.2.1. Distribución de los átomos

Si representamos de los átomos de las regiones 1 y 2 según el criterio de ángulos en la celda de 0 K y 0 GPa se obtiene la figura 4.26. En ella se aprecia cómo tanto unos como otros están distribuidos por toda la celda sin que haya ninguna región donde sean predominantes. Cabe destacar que los átomos de la región 2 no suelen encontrarse aislados, sino que parece que forman grupos, como se aprecia en la mencionada figura. Aunque no se muestra, en la celda generada a 4 GPa los átomos de ambas regiones se distribuyen aleatoriamente, aunque con un mayor número de átomos de la región 2.

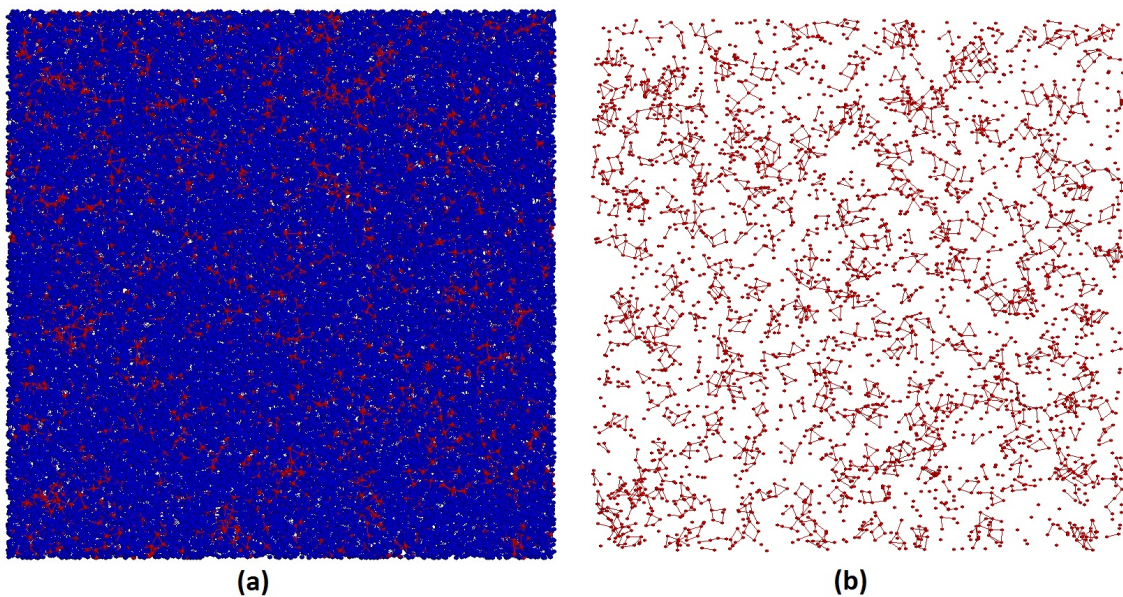


Figura 4.26: Distribución de átomos de las regiones 1 y 2 (a) y sólo de la región 2 (b) en la celda a 0 K y 0 GPa por colores (Región 1: azul, Región 2: rojo).

Para analizar el efecto de la presión externa en la distribución de los átomos por regiones, se realizaron simulaciones a temperatura elevada y presiones tanto positivas como negativas. Partiendo de la celda a 1500 K y 0 GPa, se realizaron dos simulaciones NPT con PBC en los tres ejes durante 100 ps manteniendo los 1500 K de temperatura

a presiones de diferente signo y con paso temporal de 1 fs. En una de ellas se mantuvo una presión hidrostática externa de -3 GPa mientras que en la otra fue de +3 GPa. Al analizar los resultados obtenidos, se obtiene la tabla 4.6. En ella se puede apreciar cómo con presiones positivas aumentan los átomos de la región 2 hasta un 10 % y disminuyen los de la 0 con respecto a 0GPa, mientras que con presiones negativas los átomos de la región 0 aumentan hasta el 4 %. Nótese que las presiones hidrostáticas medias reflejan la presión exterior aunque han sido calculadas usando el volumen promedio de la celda.

	Región 0			Región 1			Región 2		
	-3 GPa	0 GPa	3 GPa	-3 GPa	0 GPa	3 GPa	-3 GPa	0 GPa	3 GPa
Número de átomos	87	201	1784	41801	43401	42928	4768	3054	1944
Porcentaje de átomos	0.19 %	0.43 %	3.82 %	89.59 %	93.02 %	92.01 %	10.22 %	6.55 %	4.17 %
Áng. de enl. medio (°)	115.44	116.68	111.40	109.21	109.27	109.24	104.74	104.95	104.97
Desv. típica (°)	7.97	7.14	7.12	9.05	8.79	9.17	25.00	24.77	24.72
Número de coordinación	3.08	3.00	2.98	4.00	4.00	3.99	5.04	5.00	4.93
E. potencial (eV)	-2.68	-2.67	-3.21	-3.41	-3.42	-3.41	-3.47	-3.50	-3.50
P. hidrostática (GPa)	3.17	1.68	-2.41	3.12	0.17	-3.07	0.58	-2.52	-5.88
P. von Mises (GPa)	8.82	7.68	8.33	7.92	8.41	8.76	9.69	10.12	10.42

Tabla 4.6: Propiedades medias de los átomos de cada región para la celda de 1500 K a -3, 0 y 3 GPa.

Estos datos evidencian que la presión externa modifica la distribución de los átomos en las distintas regiones definidas según el ángulo de enlace. En la celda sometida a presión positiva la red está comprimida, luego los átomos disponen de un menor volumen y aumenta el número de átomos con coordinación 5, asociados a la región 2. Por el contrario, si la celda está expandida existe un menor número de átomos con coordinación 5 y aumenta los átomos con coordinación 3 (región 0). Este mismo razonamiento se puede aplicar a zonas concretas dentro de una celda que se vean sometidas a distintas condiciones de presión.

Otra prueba que se llevó a cabo para ver la distribución de los átomos por regiones fue simular de nuevo la celda a 1500 K y 0 GPa con PBC en en los ejes Y y Z pero con superficies libres en el eje X. La duración de la misma fue de 100 ps, manteniéndose una temperatura de 1500 K (fijamos dicho valor cada 1000 pasos), con condiciones NVE y con paso temporal de 1 fs. Cabe destacar que para fijar las superficies libres se dejó un margen de $\pm 10 \text{ \AA}$ en los límites de la celda en el eje X para permitir su expansión, no llegándose a perder ningún átomo durante la simulación.

En base a los datos obtenidos se deduce un aumento de átomos de la región 0 a costa de los de la 1 como se puede ver en la tabla 4.7. Téngase en consideración que en dicha

tabla se han calculado las presiones usando el volumen promedio de la celda. Asimismo, representando por colores los diferentes tipos de átomos en la celda final de la simulación, se aprecia que en las capas próximas a las superficies libres hay una acumulación de átomos de la región 0, como se muestra en la figura 4.27.

	Región 0		Región 1		Región 2	
	0 GPa	0 GPa Free X	0 GPa	0 GPa Free X	0 GPa	0 GPa Free X
Número de átomos	201	1215	43401	42275	3054	3166
Porcentaje de átomos	0.43 %	2.60 %	93.02 %	90.61 %	6.55 %	6.79 %
Áng. de enl. medio (°)	116.68	111.29	109.27	109.25	104.95	104.98
Desv. típica (°)	7.14	7.06	8.79	8.92	24.77	24.72
Número de coordinación	3.00	2.97	4.00	3.99	5.00	4.94
E. potencial (eV)	-2.67	-2.63	-3.42	-3.41	-3.50	-3.47
P. hidrostática (GPa)	1.68	-0.41	0.17	0.10	-2.52	-2.11
P. von Mises (GPa)	7.68	5.50	8.41	6.86	10.12	8.29

Tabla 4.7: Propiedades medias de los átomos de cada región para la celda a 1500 K y a 0 GPa y con superficies libres.

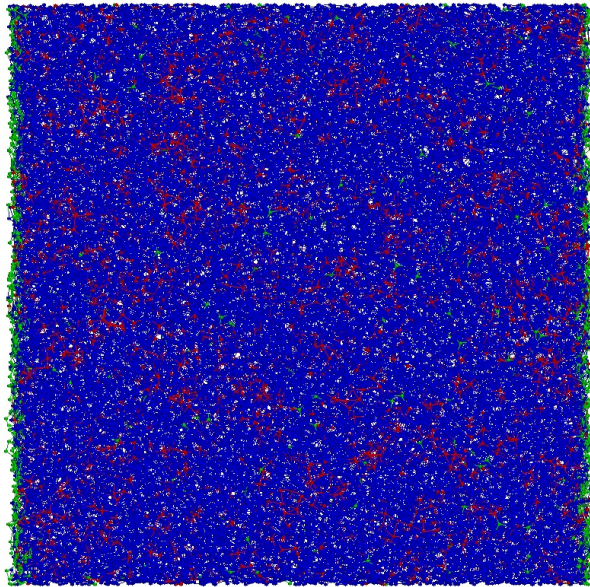


Figura 4.27: Átomos coloreados según la región de ángulos de enlace (0: verde, 1: azul, 2: rojo) en la celda a 1500 K y 0 GPa con superficies libres en el eje X.

Para un análisis más detallado de lo que ocurre, se optó por dividir la celda en 10 secciones de igual longitud (10.55 Å) en el eje X, analizando la distribución de cada tipo de átomo en cada sección. De este modo, la figura 4.28 muestra un aumento de los átomos de la región 0 situados en las superficies libres a costa de los de la región 1.

Igualmente la distribución de átomos de la región 2 es uniforme en la celda. Los átomos de las superficies tienen lógicamente un menor número de vecinos y un mayor volumen libre, por lo que poseen las condiciones que caracterizan a la región 0. En todo caso, cabe señalar el descenso generalizado del número de átomos presentes en las capas próximas a las superficies libres por la expansión de la celda.

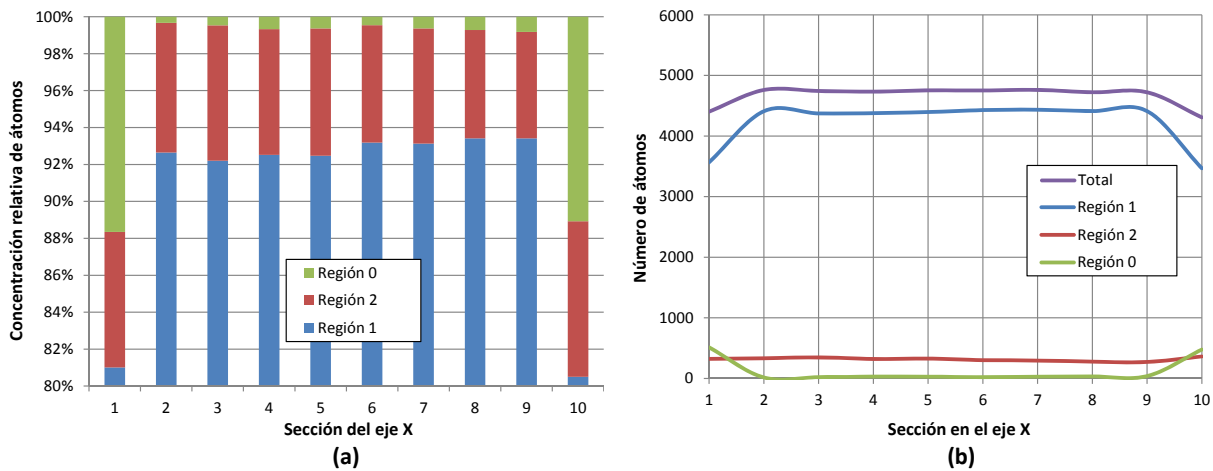


Figura 4.28: Distribución porcentual relativa (a) y total (b) de las tres regiones (0: verde, 1: azul, 2: rojo) para cada sección en el eje X de la celda a 1500 K y 0 GPa con superficies libres en el eje X.

Pasamos a otro caso en el que se pretende estudiar el comportamiento de la celda bajo compresión cuando existe una superficie libre. De igual forma que en las líneas anteriores, se partió de la celda a 1500 K y 0 GPa con superficies libres en el eje X manteniéndose una temperatura de 1500 K. No obstante, en esta ocasión se aplicó una presión de 1 GPa en los ejes Y y Z mediante condiciones NPT durante 1 ns con paso de 1 fs. Así, se comprimió por dos ejes permitiendo su expansión por el otro. Igualmente, para fijar las superficies libres se dejó un margen de $\pm 10 \text{ \AA}$ en los límites de la celda en el eje X para permitir su expansión, no llegándose a perder ningún átomo durante la simulación.

Analizando los resultados de la simulación se verifica un aumento tanto en los átomos de la región 0 por las superficies libres como los de la región 2 por la compresión. Además, si volvemos a dividir la celda en el eje X en 10 secciones iguales (de 12.54722 \AA cada una) y hacemos lo propio para el eje Y (de 10.54722 \AA cada una), se obtienen los histogramas de distribución representados en la figura 4.29. En ella se comprueba cómo los átomos de la región 2 son más numerosos en las secciones centrales tanto en X como en Y, lo cual implica que la compresión en Y y en Z se ha transmitido a la región interna de la celda.

Como se podía esperar, los átomos de la región 0 predominan en las superficies libres y se distribuyen de manera uniforme en el resto de secciones.

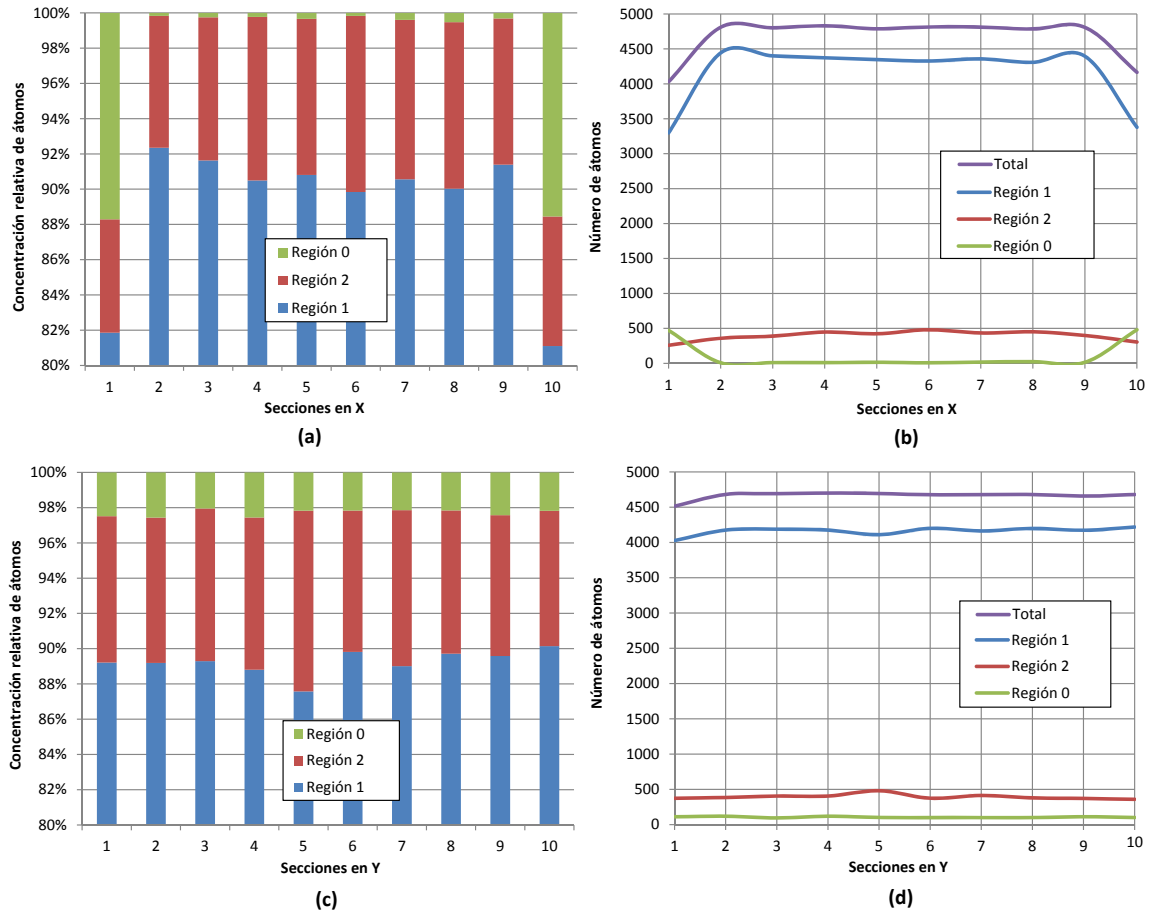


Figura 4.29: Distribución porcentual relativa (a y c) y total (b y d) de átomos de las tres regiones (0: verde, 1: azul, 2: rojo) para cada sección en el eje X (a y b) y en el eje Y (c y d) de la celda a 1500 K y 0 GPa con superficies libres en el eje X.

Con este estudio se ha pretendido simular algunas de las condiciones que podrían ocurrir en presencia de *honeycombs*. La formación y el crecimiento de *honeycombs* en una región amorfa puede hacer que las paredes de material que los separen estén sometidas a compresión. En el supuesto de que los *honeycombs* no reduzcan su tamaño, los átomos de las paredes tendrían como única superficie libre la superficie exterior de la muestra. Nuestros resultados indican que en el interior de las paredes abundarían los átomos con coordinación 5 (región 2) debido a la compresión y que la región se expandiría hacia la superficie exterior para liberar la presión.

4.2.2.2. Movilidad

Para terminar este estudio se analizó el msd (*Mean Square Displacement*, Desplazamiento Cuadrático Medio) de cada tipo de átomo. Con el fin de averiguar si existían diferencias en la movilidad de los átomos de diferentes regiones, se realizaron simulaciones NVE de 100 ps a 1500 K (fijamos dicho valor cada 1000 pasos) con paso temporal de 1 fs y PBC en los tres ejes, partiendo de celdas iniciales a 1500 K. Si bien inicialmente se computó el msd por átomo cada ps mediante LAMMPS, el cual lo calcula según las coordenadas instantáneas de los átomos, tras ver la gran dispersión de sus resultados se optó por calcular el msd sobre las coordenadas de los átomos promediadas cada 1000 pasos de simulación (cada 1 ps) mediante un programa en C. En todo caso, se partió de dos celdas diferentes: la ya conocida celda a 1500 K y 0 GPa y otra a 1500 K y a 4 GPa, la cual es su homóloga pero generada a mayor presión (con las consideraciones dadas en el capítulo 3).

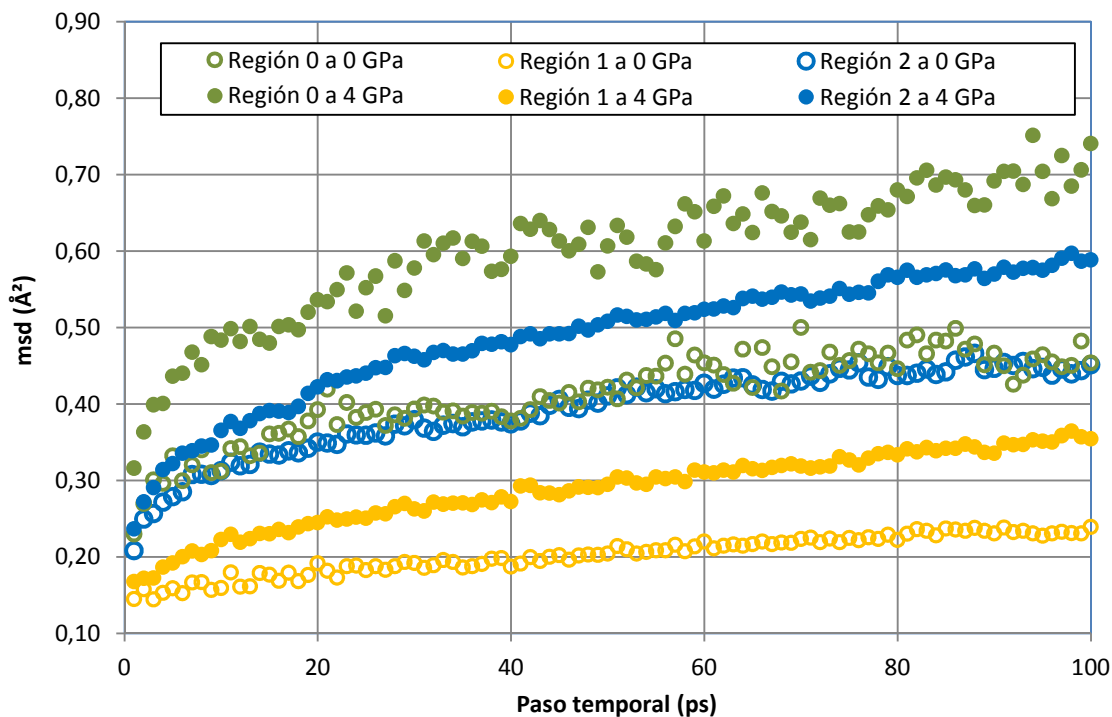


Figura 4.30: Promedio del msd de átomos de las tres regiones en cada paso temporal para las celdas de 1500 K y 0 y 4 GPa.

Así pues finalizada la simulación se clasifican los átomos por región y se promedia el desplazamiento cuadrático de cada tipo cada ps. De esta forma se llega a la figura 4.30.

De ella se extrae que tanto a 0 como a 4 GPa el msd medio de los átomos de las regiones 0 y 2 es siempre mayor que el de la región 1, si bien los primeros se mueven ligeramente más que los segundos. A 4 GPa la diferencia es más notable. En todo caso, comparando ambas celdas claramente hay más difusión en todas las regiones de los átomos en la celda creada a 4 GPa.

Asimismo, se hace necesario incidir en que los valores mostrados del msd, pese a que éste se obtiene en base a las coordenadas promediadas, presentan una gran dispersión. La desviación standard es en todos los casos superior al valor promedio, siendo especialmente alta para los átomos de la regiones 0 y 2.

4.3. Conclusiones

En este capítulo se han estudiado varias propiedades locales de los átomos con el objetivo de identificar aquellas variables que permitan clasificar los diferentes tipos de átomos o entornos locales que puedan existir en el amorfo. Igualmente se pretende obtener criterios que permitan descubrir la presencia de vacantes en el amorfo, analizando las características comunes que presentan los átomos vecinos de las vacantes. Como criterios de clasificación se ha estudiado la distancia de enlace media a los primeros vecinos, el volumen de los poliedros de Voronoi, el ángulo de enlace medio o el ángulo diédrico. Todos los criterios han revelado que una red amorfa sin defectos añadidos y en condiciones de equilibrio a temperatura y presión nula ya presenta una gran variabilidad en los entornos locales de los átomos.

El cálculo del ángulo de enlace medio de un átomo a sus primeros vecinos y la desviación standard de este promedio, permiten definir tres entornos locales diferentes o regiones, con propiedades claramente diferenciadas. La región mayoritaria posee coordinación 4 y propiedades similares a las obtenidas para una red amorfa perfecta. Una segunda región por número de átomos tiene coordinación superior a 4 y caracteriza a aquellos entornos locales de mayor densidad o donde la red está comprimida. Por último un pequeño número de átomos con coordinación 3 definen un tercer tipo de entorno local con poca densidad y mayor volumen disponible alrededor de los átomos.

El porcentaje de átomos perteneciente a cada región refleja el grado de relajación del amorfo (un amorfo totalmente relajado solo tiene átomos con coordinación 4) y varía con la temperatura de la celda, la presión externa, la existencia de superficies libres, etc. Bajo

compresión aumenta el peso de la región con átomos de coordinación 5, y disminuye si la presión es negativa. Los átomos situados en una superficie libre poseen un volumen elevado y coordinación inferior a 4, por lo que aumenta el número de átomos de la región minoritaria. Nuestros resultados indican que los átomos pertenecientes a las regiones de coordinación 3 y 5 presentan una mayor movilidad.

La existencia de vacantes en la red modifica las propiedades de los átomos vecinos. La representación del volumen de los poliedros de Voronoi frente a la distancia media de enlace de cada átomo permite igualmente definir varios tipos de entornos locales o regiones. Una de estas regiones se caracteriza porque sus átomos tienen un volumen mayor para una distancia de enlace dada del que poseen la mayoría de los átomos con la misma distancia de enlace. Es decir, posee una tendencia distinta en la dependencia del volumen de los poliedros de Voronoi con la distancia de enlace. Esta región o entorno local permite identificar aquellas zonas del amorfo de menor densidad donde existen vacantes.

Capítulo 5

Defectos puntuales

*The more I study, the more insatiable
do I feel my genius for it to be.
~ Ada Lovelace ~*

Durante la fabricación de dispositivos una capa de Ge amorfo puede verse sometida a procesos de implantación iónica que generarán más desorden o defectos en la red. El amorfo es un material desordenado en el que no se puede hablar de posiciones de red vacías o átomos situados fuera de una posición de red. Cuando se estudian defectos puntuales dentro del amorfo se ha de olvidar la idea de vacantes e intersticiales como se definen en el cristal. Los defectos puntuales en el amorfo se van a caracterizar por modificaciones locales de la densidad (o introducción de defectos de coordinación) y cambios en las propiedades de los átomos vecinos. Al eliminar un átomo de la red y generar una vacante los átomos vecinos verán reducido su número de coordinación y aumentará el volumen libre disponible a su alrededor, entre otros cambios. El efecto contrario ocurrirá al introducir un átomo adicional en la red. La existencia de defectos puntuales en amorfo se puede detectar mediante la modificación de las propiedades de los átomos vecinos, y no a través de la comparación con una red perfecta sin defectos como ocurre en el cristal.

Como se mostró en el capítulo 4, en una red amorfa ya existen defectos de coordinación y entornos con distintas densidades locales. Si introducimos defectos puntuales estos se sumarán a los ya existentes, por eso era importante generar celdas amorfas que tuvieran pocos defectos de coordinación iniciales, como ya se explicó en el capítulo 3, para poder apreciar mejor las consecuencias de introducir defectos. El objetivo de este capítulo es

estudiar el efecto sobre las propiedades estructurales, energéticas y sobre la difusión de la introducción de defectos puntuales en el amorfo. Para analizar estos efectos disponemos de todos los criterios que se estudiaron en el capítulo anterior para clasificar los entornos locales de la red.

En este capítulo se van a introducir defectos en las redes de forma aleatoria, si bien la generación de intersticiales no podrá ser del todo arbitraria, pues ello podría aumentar la energía cinética de los átomos si su separación es escasa. Se van a analizar casos en los que sólo se introduce un defecto en concreto y otros en los que se ha llegado a insertar hasta el 1% de átomos totales de la red, trabajando en ciertas ocasiones con cristal como material de partida para comparar sus resultados con los del amorfo. Así, tomaremos en consideración cuestiones como son el cálculo de la entalpía de formación de defectos en cristal y en amorfo, la identificación de vacantes en el amorfo, la determinación de las propiedades estructurales de las celdas con defectos y el análisis de su difusión.

Las simulaciones realizadas se van a caracterizar por su diversidad, pues se va a partir de diferentes celdas con distintas dimensiones y condiciones. Es por ello importante que se tenga en cuenta la descripción de las mismas antes de leer los resultados. Una muestra de ello es la generación de los intersticiales, pues en ciertos casos se ha realizado un proceso más preciso que en otros.

5.1. Entalpías de formación en Ge cristalino

Nuestro objetivo es calcular la entalpía de formación de las diferentes configuraciones de defectos producidos por una vacante y por un intersticial a diferentes temperaturas, tal y como hizo L. A. Marqués *et al.* para intersticiales en Si [53]. Las entalpías de formación obtenidas en cristal nos servirán como una referencia cuando más adelante se estudien las entalpías de formación de defectos en amorfo. El proceso seguido fue llevado a cabo para 10 vacantes y 10 intersticiales en un rango de temperaturas de 1000 a 2400 K. Hay que tener en cuenta que la temperatura de fusión del Ge cristalino es de 2448 K para el potencial de Tersoff [40].

El proceso consta de los siguientes pasos:

1. En primer lugar generamos una red de átomos perfecta de Ge. Para ello realizamos una simulación a 0 K definiendo la región con tamaño apropiado, usando la distan-

cia de red del Ge a dicha temperatura (5.65675 Å) para obtener presión nula. La orientación usada es $X = (1\ 0\ 0)$, $Y = (0\ 1\ 0)$ y $Z = (0\ 0\ 1)$ y se mantienen PBC en los tres ejes.

2. En el siguiente paso generamos manualmente el defecto, difiriendo según el tipo:
 - Para generar una vacante, simplemente eliminamos al azar un átomo del fichero de salida de la simulación anterior. Como insertamos 10 vacantes para conseguir cierta estadística, repetimos este paso 10 veces obteniendo 10 redes a las que les falta un átomo con respecto a la red cristalina inicial sin defectos.
 - Para introducir un intersticial el proceso es más complejo. Ello se debe a que la colocación de este tipo de defecto de forma errónea puede dar lugar a excitaciones indebidas a la celda, afectando consecuentemente a los resultados. Por ejemplo, si introdujéramos un intersticial de forma arbitraria y quedara muy cerca de otro átomo, ello incrementaría enormemente la energía cinética de ambos debido a las grandes fuerzas repulsivas, con lo que podrían iniciar una cascada y generar defectos en la red.

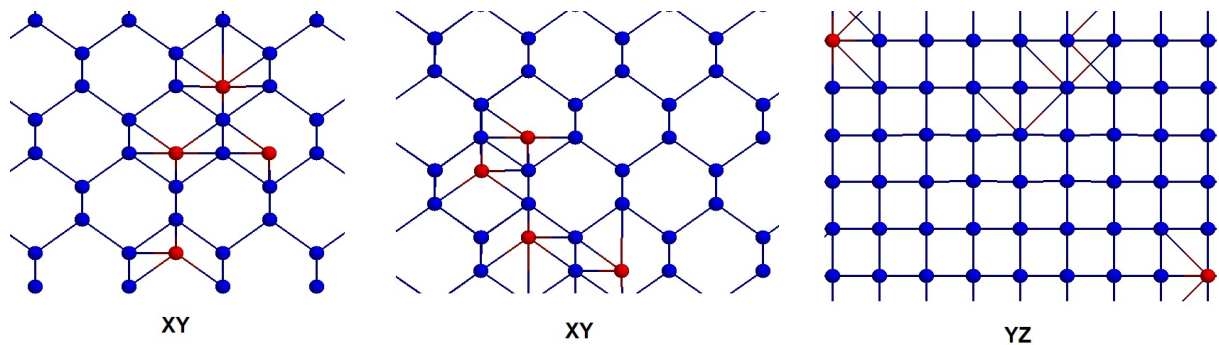


Figura 5.1: Proyecciones XY, XZ e YZ de los intersticiales en posiciones tetraédricas de red (en color rojo).

Así, ideamos una técnica para generar los intersticiales en una posición del espacio tal que el resto de átomos de la red estuvieran separados una distancia mínima con respecto a los intersticiales, cuyo código se adjunta en el Anexo B.4. Probando con diferentes valores de dicha distancia, fijamos su máximo valor posible, es decir, situamos el intersticial lo más alejado posible del resto de átomos. Esta idea, pese a que a priori parecía ajustarse a una posición hexagonal de los intersticiales, generaba sólo intersticiales en posiciones tetraédricas para la distancia mínima más grande posible, lo cual se puede comprobar en la

figura 5.1. Tras realizar varias pruebas con distintos valores para dicha distancia mínima, concluimos que el mayor valor posible computacionalmente viable para generar un intersticial era de 2.44 Å, pues el tiempo empleado en generarlo era de aproximadamente 15 min. Solo cuando redujimos la distancia mínima a un valor de 2.2 Å se generaron intersticiales en posiciones hexagonales.

Ya con el intersticial creado, relajamos la celda mediante una simulación NVE de escasa duración (1 ps) en donde fijamos la temperatura a 0 K cada 5 fs con un paso temporal de 1 fs y PBC en los tres ejes. De este modo se elimina la energía cinética que pudieran adquirir los átomos. De igual forma que con la vacante, realizamos este paso 10 veces, es decir, introducimos 10 intersticiales estabilizando cada uno de ellos por separado. En otras palabras, obtenemos 10 redes a las que les sobra un átomo con respecto la red inicial sin defectos.

- Una vez generadas las 20 redes, todas ellas bien con una vacante o bien con un intersticial, se expanden a varias temperaturas para mantener la presión nula, según las tablas de conversión confeccionadas por José Miguel [6]. El rango de temperaturas abarca de 1000 K hasta 2400 K muestreando cada 100 K, es decir, abarcamos 15 temperaturas diferentes. Igualmente realizamos el mismo proceso de expansión con la celda de referencia sin defectos. Por ejemplo, en dichas tablas se indica que para que la presión sea 0 a 1500 K la distancia de red debe ser 5.723 Å, luego escalamos las coordenadas de nuestra red a 0 K a dicha distancia para esa temperatura. Nótese que este paso lo hacemos para cada red con cada tipo de defecto generado, realizándose en 320 ocasiones en celdas con defectos y 16 para las de referencia.
- Seguidamente calentamos cada celda expandida durante 10 ns manteniendo la temperatura a la que se ha expandido con condiciones NVE, PBC en los tres ejes y paso temporal de 1 fs, fijando para ello dicha temperatura cada 1000 pasos temporales. De nuevo, se hace necesario indicar que el total de simulaciones realizadas es de 336, pues lo realizamos para cada defecto generado y para cada temperatura, así como en las celdas de referencia sin defectos.
- Al término de cada simulación almacenamos todos sus ficheros de salida, en los cuales aparecen todos los átomos con sus respectivas coordenadas finales y propiedades locales. Cada fichero de salida se analiza mediante un programa en C en el cual vemos identificamos la configuración del defecto según el instante temporal del archivo de salida de LAMMPS correspondiente. Cabe mencionar que en la simulación promediamos las coordenadas de los átomos cada 10 ps, imprimiendo un archivo de

salida a dicha frecuencia. Por tanto, para cada simulación analizamos 1000 archivos diferentes.

Al hablar de las diferentes configuraciones que produce una vacante o un intersticial, habitualmente se refiere a ellas con la nomenclatura de ES (*Empty Site*, Retículo Vacío) y DA (*Displaced Atom*, Átomo Desplazado). Por ejemplo, en el caso de las redes con un intersticial, éste podrá identificarse como un DA o como una configuración mayor, esto es, 2 DA y 1 ES, 3 DA y 2 ES, etc., pero siempre manteniendo el neto (número de DA - número de ES) igual a 1. Con una vacante sería justo lo opuesto, es decir, configuraciones con un ES más que DA. Cabe mencionar que la distancia límite que usamos para considerar un átomo como DA o ES es 0.707 Å con respecto a las coordenadas de la red sin defectos.

6. El cálculo de la energía de la red cada paso de la simulación lo realizamos mediante minimización por gradientes conjugados. Este tipo de simulaciones se caracteriza por relajar la celda mediante un algoritmo que busca su configuración más estable de forma iterativa [54]. El criterio para parar la minimización puede ser debido a varias causas, como puede ser la tolerancia de energía.

Así, lanzamos gradientes conjugados cada 10 ps en cada simulación con cada defecto y a cada temperatura, es decir, 336.000 simulaciones en total. Lógicamente nos ayudamos de scripts para ello. Al finalizar los gradientes tenemos en cuenta la energía potencial obtenida, pues será la que tomemos en consideración para calcular las entalpías de formación.

7. Tras haber realizado todo el proceso tenemos a nuestra disposición los archivos de salida cada 10 ps de cada simulación con su configuración respectiva identificada y con su energía de red total. De este modo, para calcular su entalpía de formación, H_F , se le debe restar el valor de la celda de referencia a la temperatura correspondiente T para cada paso de simulación τ :

$$H_F|_{T,\tau} = E_{P,defects\ cell}|_{T,\tau} - \frac{N \pm 1}{N} E_{P,ref}|_T \quad (5.1)$$

Donde T engloba un rango desde 1000 K hasta 2400 K a intervalos de 100 K y τ desde 10 ps hasta 10 ns a intervalos de 10 ps, todo ello para cada una de las 20 celdas con defectos generadas (10 vacantes y 10 intersticiales). Nótese que ambas energías deben de estar promediadas al mismo número de átomos: si la red de referencia sin

defectos consta de N átomos las redes con una vacante tendrán $N - 1$ y las que alberguen un intersticial tendrán $N + 1$, de ahí el factor $(N \pm 1)/N$.

En muchas ocasiones se adapta el paso temporal a la temperatura simulada para tener en cuenta las variaciones en la dinámica del sistema con la temperatura. Para evitar que haya variaciones bruscas en la energía de los átomos se puede calcular el paso temporal para que a cada temperatura un átomo tarde al menos 100 pasos en recorrer la separación entre dos capas de átomos en el eje X, que equivale a un cuarto de la distancia de red [53]. Siguiendo ese criterio, en nuestro estudio el paso temporal abarcaría desde 2.43 fs a 1000 K hasta 1.58 fs para una temperatura de 2400 K. En las simulaciones que hemos realizado el paso temporal es el mismo (1 fs) independientemente de la temperatura, y se ha simulado siempre un tiempo total de 10 ns. Con este paso temporal se cumple el criterio anterior en todo el rango de temperatura, pues es inferior a los 1.58 fs estimados para la máxima temperatura. Al mantener el paso temporal y el número de pasos simulados constante se está penalizando a las simulaciones de baja temperatura, pues durante 10 ns habrá menos evolución en la celda a 1000 K que en la de 2400 K.

Como comprobación se repitieron las simulaciones a 1000, 1500 y 2400 K adaptando el paso temporal a la temperatura, usando pasos de 2.43, 1.99 y 1.58 fs respectivamente. Se simuló siempre el mismo número de pasos en los tres casos, con lo que el tiempo simulado total fue distinto. Los resultados obtenidos fueron cualitativamente los mismos, aunque el mayor tiempo simulado a 1000 K permitió un mayor número de transiciones entre configuraciones de defectos. Los datos que se muestran en este capítulo corresponden por tanto a simulaciones con un paso temporal fijo de 1 fs.

5.1.1. Vacantes

Una vez descrito el proceso, en primer lugar nos centramos en las celdas con vacantes y a una temperatura de 1500 K. Como ya se ha mencionado, para cada vacante se analiza su configuración y se calcula su entalpía de formación cada 10 ps, estudiándose en total 1000 archivos por vacante y determinándose el peso relativo de las distintas configuraciones y su distribución de entalpías de formación. Eligiendo una de las 10 vacantes, a 1500 K se obtiene el histograma representado en la figura 5.2 si imprimimos el tipo de configuración por paso y el msd de forma conjunta durante los 10 ns. En base a su análisis apreciamos que la configuración de vacante aislada (V) no difunde ya que su msd se mantiene, siendo necesario atravesar otras configuraciones de más energía (V2I o V3I2) para variar el

desplazamiento y con ello difundir. No obstante, un cambio de configuración no siempre se traduce en difusión. Igualmente las configuraciones distintas a V no suelen tener un gran peso porcentual a 1500 K. Estos principios son aplicables para el resto de vacantes a dicha temperatura, pues lo único que varían son los tiempos en los que se adquiere una configuración u otra.

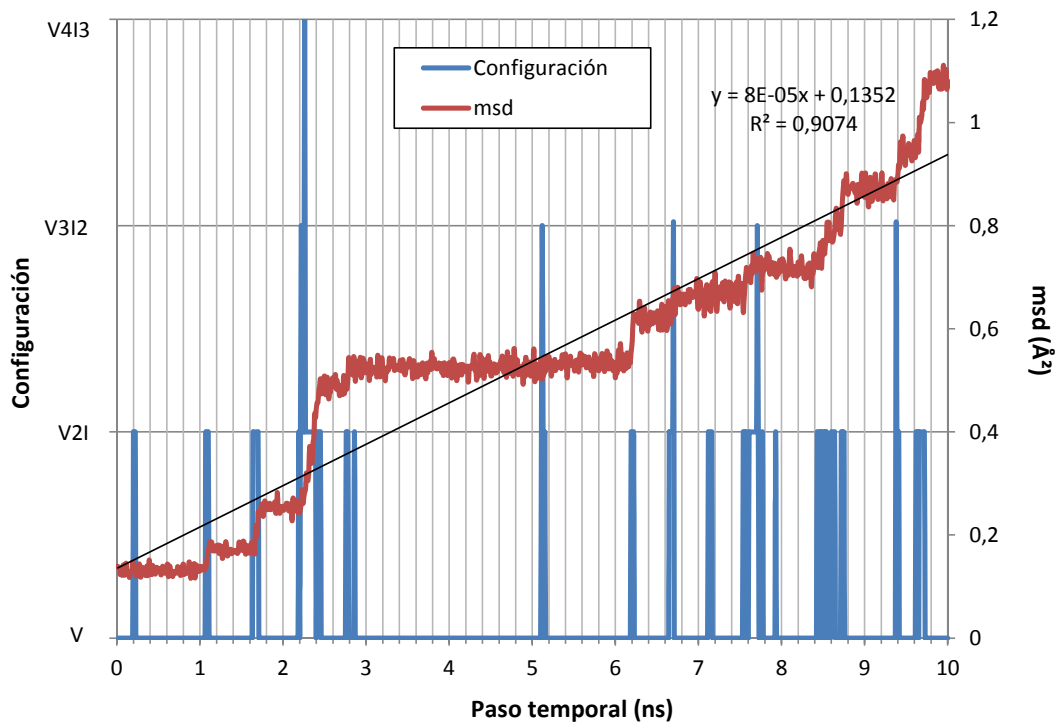


Figura 5.2: Evolución de las configuraciones presentadas por una de las celdas con una vacante (eje izq.) a 1500 K y su msd asociado (eje dcho.).

A medida que descendemos en temperatura la situación cambia. La figura 5.3 muestra el mismo histograma que el anterior pero para una de las 10 vacantes a 1000 K. Como se puede apreciar, las configuraciones no llegan a tener más de 3 defectos (V2I) y se mantienen estables durante más tiempo, habiendo menor difusión. Ello se debe a que, a menor temperatura, la dinámica del sistema es más lenta. Las configuraciones de menor energía y, por tanto, más estables (como la vacante aislada), permanecen mucho tiempo sin evolucionar. A la temperatura estudiada máxima, ocurre lo contrario, tal y como se puede comprobar en la figura 5.4. Todas las configuraciones son mucho más inestables y el msd es notablemente más elevado.

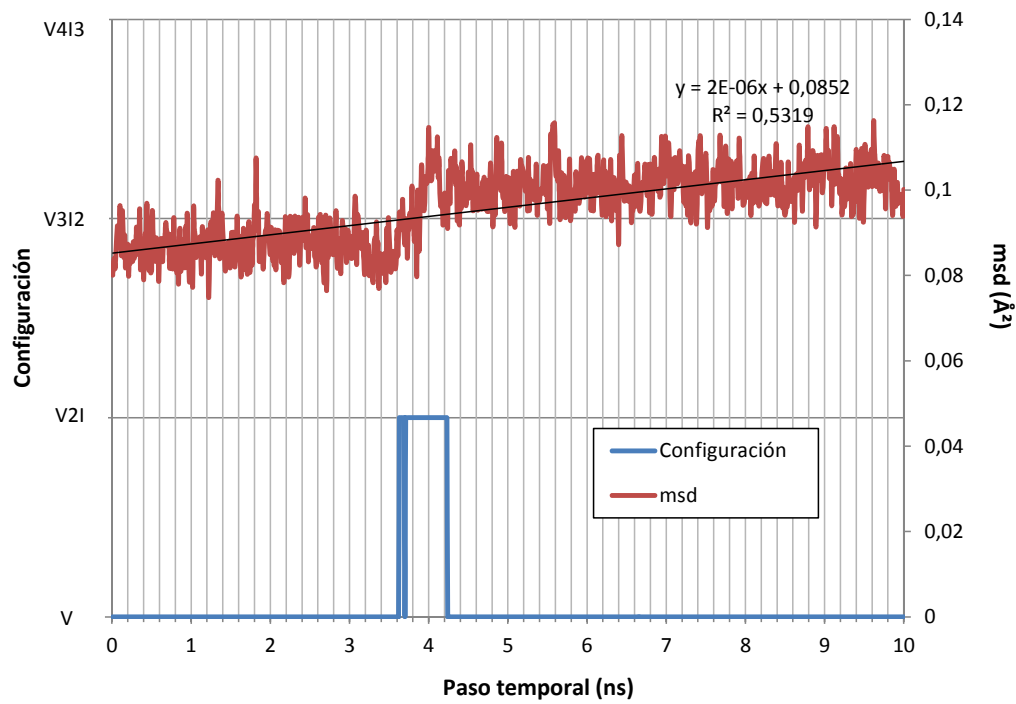


Figura 5.3: Evolución de las configuraciones presentadas por una de las celdas con una vacante (eje izq.) a 1000 K y su msd asociado (eje dcho.).

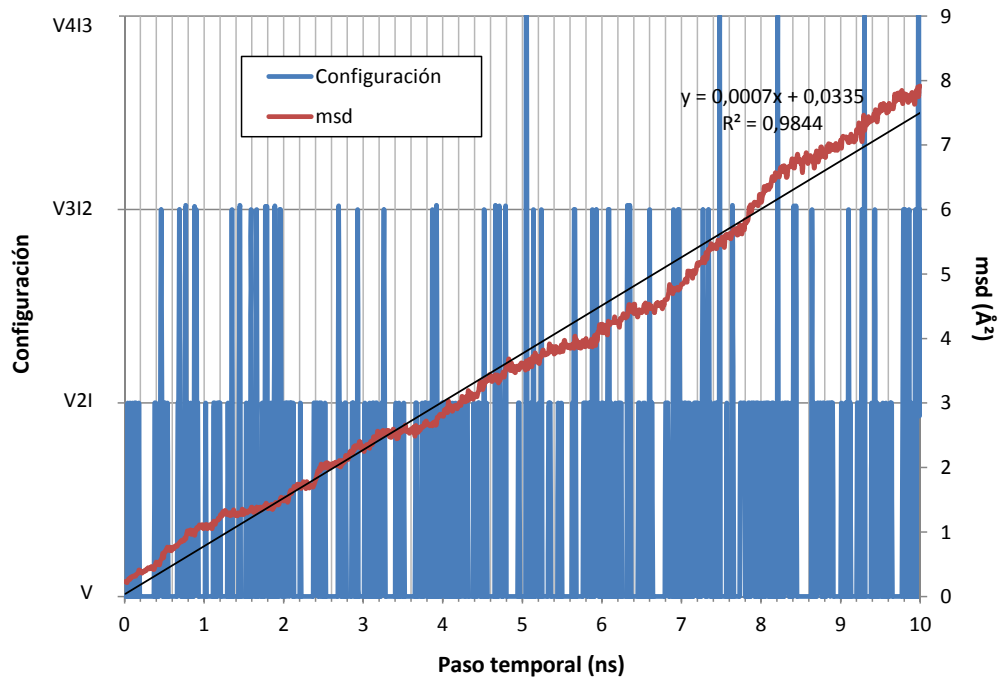


Figura 5.4: Evolución de las configuraciones presentadas por una de las celdas con una vacante (eje izq.) a 2400 K y su msd asociado (eje dcho.).

Volviendo a la situación a 1500 K, si hacemos un recuento de todas las configuraciones que aparecen en cada una de las 10 vacantes generadas para cada uno de sus respectivos 1000 pasos analizados, obtenemos las estadísticas de entalpía de formación que muestra la tabla 5.1. La entalpía de formación se ha calculado como el valor medio de la entalpía de formación de todas las vacantes con una configuración determinada. En ella se puede constatar cómo a mayor número de defectos aumenta la energía de la configuración y, por tanto, son menos estables y más difíciles de adquirir. La vacante aislada es la configuración predominante a esta temperatura ya que engloba al 92 % del total y es la que posee la menor entalpía de formación.

	V	V2I	V3I2	V4I3	V5I4
Porcentaje	91.88 %	7.75 %	0.33 %	0.03 %	0.01 %
Entalpía de formación (eV)	3.51 ± 0.13	4.32 ± 0.18	4.60 ± 0.25	4.57 ± 0.10	4.91 ± 0.00

Tabla 5.1: Valores medios de las entalpías de formación de las diferentes configuraciones aparecidas a 1500 K en las 10 celdas con una vacante.

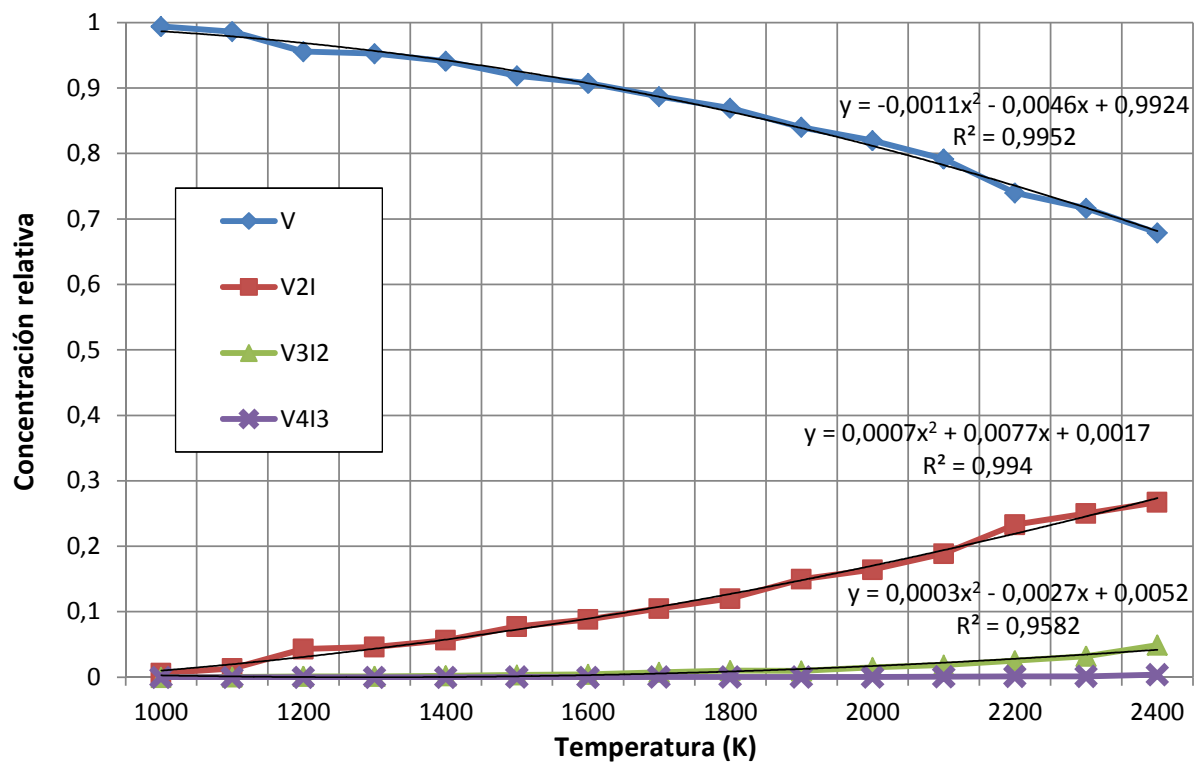


Figura 5.5: Evolución de la concentración de las diferentes configuraciones desde 1000 K hasta 2400 K en las celdas con una vacante.

Así, hacemos las medias de todas las configuraciones que aparecen a cada temperatura

y en cada paso analizado cada 10 ps de cada simulación, trazando la evolución de la concentración y de la entalpía de formación de cada una de ellas con la temperatura. Ello se muestra en las figuras 5.5 y 5.6, respectivamente. Nótese que en ambos casos representamos hasta la configuración de 7 defectos (V4I3), puesto que las superiores son aún menos representativas que esta última. De la gráfica de concentración deducimos que la vacante aislada (V) es predominante a temperaturas bajas, pero la configuración de tres defectos (V2I) llega a representar un 30% a 2400 K.

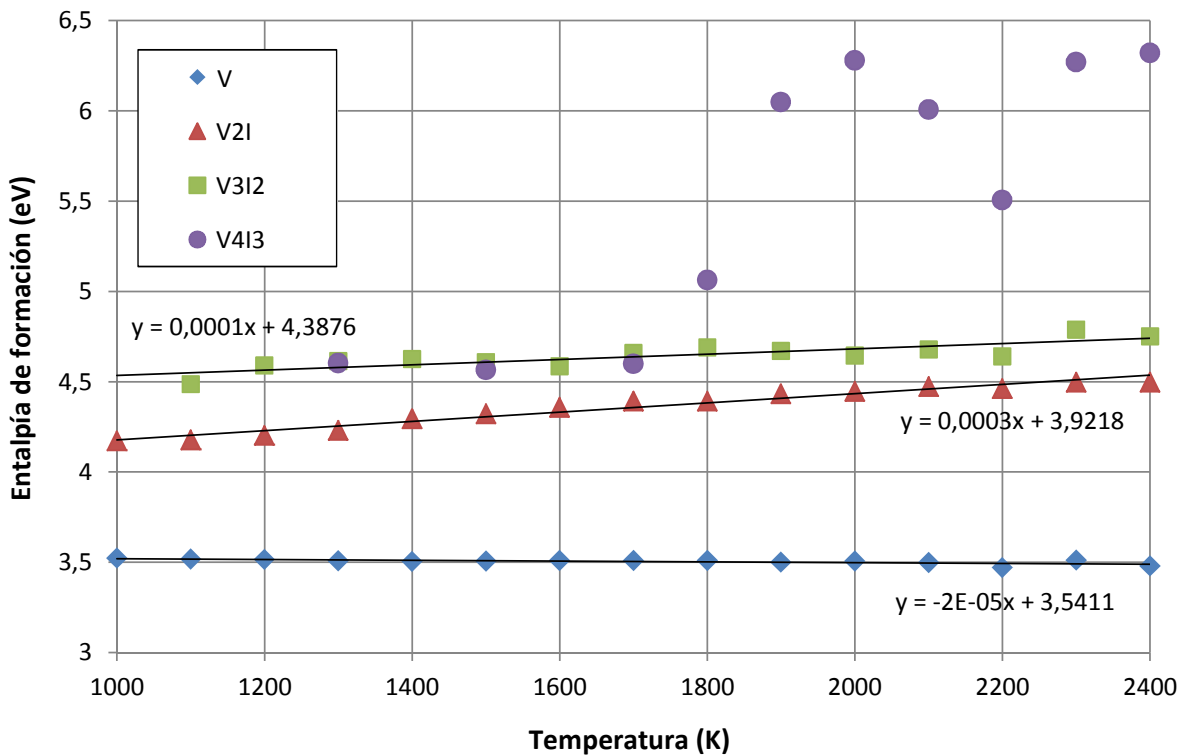


Figura 5.6: Evolución del promedio de la entalpía de formación de las diferentes configuraciones desde 1000 K hasta 2400 K en las celdas con una vacante.

Cabe reflexionar acerca del razonamiento físico de lo ocurrido. La concentración de defectos puntuales C en un semiconductor está controlada por la energía libre de Gibbs G a través de la expresión:

$$C = C_0 e^{-G/k_B T} \quad (5.2)$$

Donde C_0 es la densidad atómica del material, k_B es la constante de Boltzman y T la temperatura. La energía libre de Gibbs depende a su vez de la entalpía del sistema H ,

de su entropía S y de la temperatura de la forma:

$$G = H - TS \quad (5.3)$$

La entalpía es una representación de la energía del sistema mientras que la entropía puede interpretarse como una medida del desorden del mismo. La evolución de todo sistema viene determinada por la reducción de su energía libre de Gibbs, que puede implicar una reducción de la entalpía y/o un aumento de la entropía.

La evolución de la concentración relativa de cada configuración de la vacante en función de la temperatura indica una reducción de la energía libre de Gibbs asociada a la V aislada, y un aumento de las energías asociadas al resto de configuraciones. A partir de la dependencia de las entalpías de formación con la temperatura (figura 5.6) se podrían determinar las energías libres de Gibbs, pero sería necesario conocer valores de referencia de esta energía para cada configuración a una temperatura dada [53]. Conocida la entalpía y la energía libre de Gibbs se deduciría el valor de la entropía. Aunque no es el objetivo de este estudio, los datos recogidos en este apartado pueden servir para determinar las energías de las distintas configuraciones de la vacante, y por tanto su concentración absoluta a una temperatura dada.

Asimismo, la evolución de la entalpía de formación con la temperatura indica que la configuración V prácticamente se mantiene invariante mientras que el resto aumentan conforme lo hace la temperatura. No obstante, al realizar medias de todos los instantes de tiempo en los que aparece una determinada configuración, estamos perdiendo información pues puede darse el caso de que una misma configuración presente varias estructuras con energías también diferenciadas.

De hecho, si representamos la concentración relativa de las dos configuraciones mayoritarias para los 10000 casos estudiados a 1500 K, lo cual se muestra en la figura 5.7, comprobamos que efectivamente sucede la suposición descrita anteriormente. Si bien la vacante aislada sólo presenta un valor de entalpía de formación posible, la configuración de tres defectos presenta tres energías diferentes. Nótese que no representamos configuraciones con mayor número de defectos pues sus entalpías de formación son más dispersas y su peso es mucho menor. Otra forma de ver estos tres niveles energéticos que aparecen en la configuración $V2I$ es imprimiendo todas las entalpías de formación que salen en los 10 ns de una determinada simulación. De esta forma, la figura 5.8 muestra las 4 cotas del histograma anterior para una vacante arbitraria de las 10 estudiadas a 1500 K.

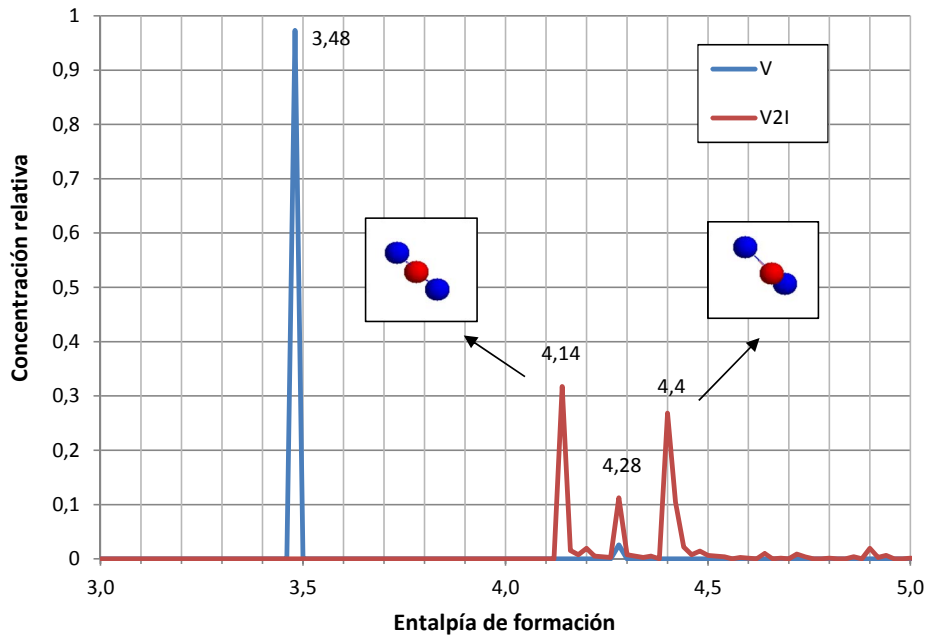


Figura 5.7: Concentración relativa de las configuraciones V y V2I para cada entalpía de formación posible a 1500 K en las celdas con una vacante y representación gráfica de dos configuraciones V2I (ES en azul y DA en rojo).

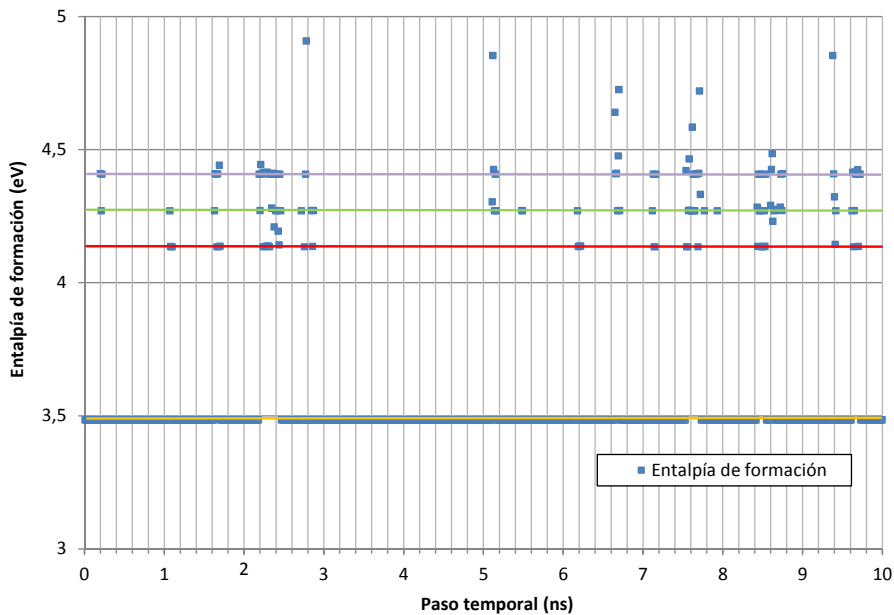


Figura 5.8: Entalpías de formación obtenidas en cada instante de tiempo para una de las celdas con una vacante a 1500 K.

Así, representamos los dos picos de mayor concentración relativa de la configuración

V2I a 1500 K: el de 4.14 eV y el de 4.4 eV. Tras hacer varias comprobaciones, se llega a la conclusión de que el primero se corresponde con una estructura espacial más simétrica que el segundo, lo que quizá explique su menor energía. Ello también se puede apreciar en la figura en la figura 5.7. No obstante, si dibujamos la configuración atómica de manera más precisa, es decir, en 3D atendiendo a los diferentes ejes, se llega a la figura 5.9.

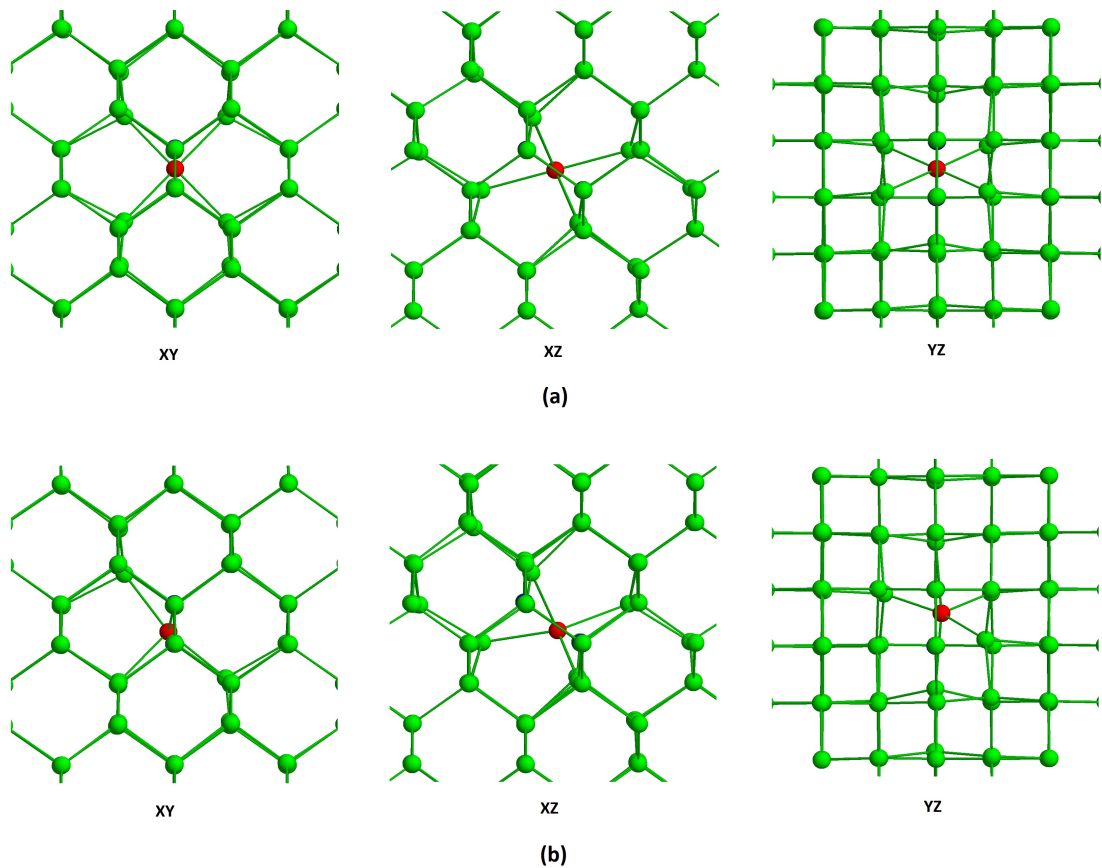


Figura 5.9: Proyecciones XY, XZ e YZ de los dos picos de mayor concentración para la configuración V2I (4.14 eV: (a) y 4.4 eV:(b)) con ES en azul, DA en rojo y resto de átomos en verde.

Teniendo estas consideraciones presentes, procedemos a representar la evolución de la entalpía de formación de los picos de concentración mayoritarios con la temperatura, lo cual se muestra en la figura 5.10, en lugar de realizar promedios como se hizo en la figura 5.6. Téngase en cuenta que los tres picos con configuración V2I se mantienen a las diferentes temperaturas y que la denominación de los mismos se hace según el orden de su entalpía de formación de menor a mayor (Ej: el primer pico de V2I se correspondería con el pico de la izquierda de la figura 5.7 a 1500 K). De esta forma, se observa una clara

dependencia de la entalpía de formación de cada configuración con la temperatura, tanto para la vacante aislada como para las estructuras de tres defectos.

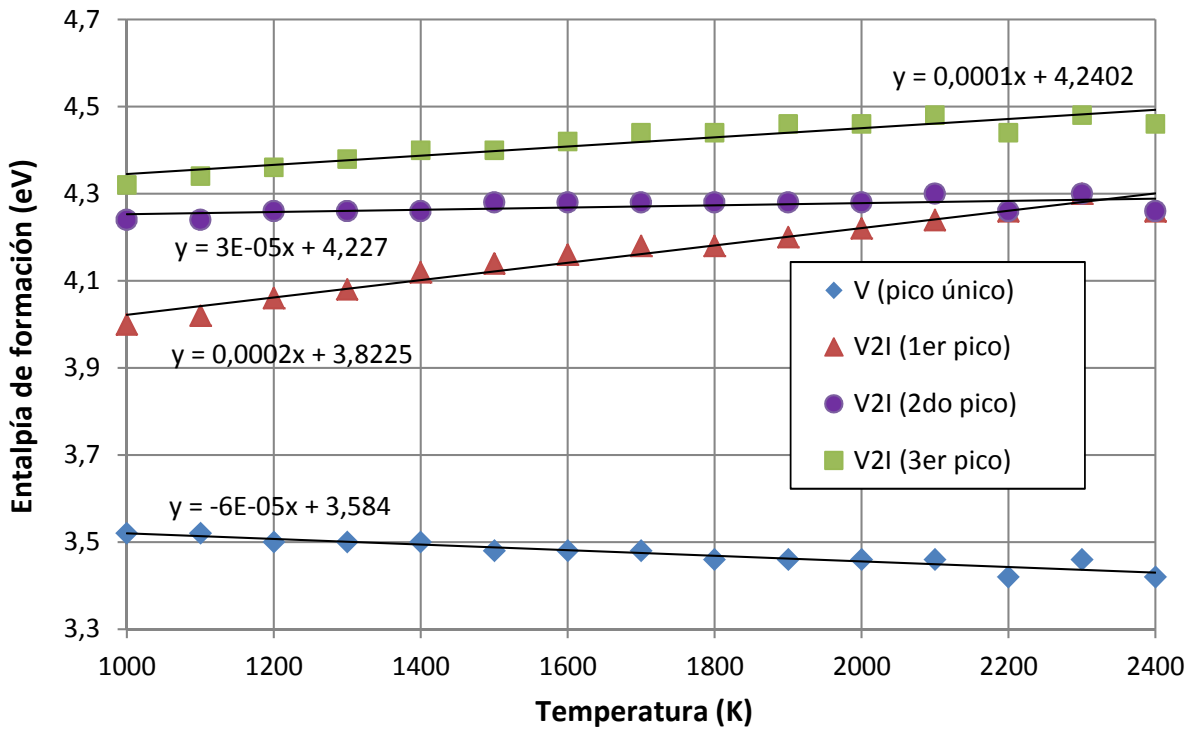


Figura 5.10: Evolución de la entalpía de formación de los picos de concentración de las configuraciones mayoritarias desde 1000 K hasta 2400 K en las celdas con una vacante.

Para calcular la entalpía de formación a 0 K, partiendo de las celdas a 1500 K, seleccionamos varios instantes de tiempo con las entalpías de interés: 10 pasos de V con 3.51 eV, 10 pasos de V2I con 4.14 eV y otros 10 de V2I pero con 4.4 eV (obviamos el estado energético intermedio de 3.38 eV al presentarse en menor concentración). Como para cada paso temporal tenemos el fichero de salida de la simulación, comprimimos todas las celdas a 0 K y minimizamos por gradientes conjugados en cada una de ellas.

Una vez realizado lo anterior, obtenemos la entalpía de formación de cada una restando el valor de energía potencial obtenido tras gradientes conjugados de la energía potencial de la red sin defectos a 0 K. De esta forma, realizando promedios de las mismas se obtiene la tabla 5.2. Cabe destacar que 2 de los 10 casos estudiados correspondientes al tercer pico de la configuración V2I evolucionaron hacia la configuración de V2I de menor energía. Así, de acuerdo con este hecho y con las imágenes de ambas configuraciones, cabe pensar que la configuración de tres defectos tiene una posición metaestable (de 4.14 eV a 1500

K, es decir, el primer pico) y otra inestable (de 4.4 eV, es decir, el tercer pico).

Todas las configuraciones de la vacante con tres defectos pueden ser pasos intermedios en la difusión de la vacante aislada. Esta se iniciaría cuando un átomo vecino se separara de su posición de red, dejando atrás un retículo vacío. Al estar próximo todavía a su posición inicial se formaría una configuración de más energía similar a la etiquetada con una energía de 4.4 eV. Según fuera avanzando hacia la vacante se situaría en una posición centrada más simétrica que puede corresponder con la configuración de 4.14 eV. La configuración de mayor energía por la que tuviera que pasar sería la que controlaría el proceso de difusión.

Configuración	Entalpía de formación (eV)
V	3.60 ± 0.00
V2I (1er pico)	3.64 ± 0.01
V2I (3er pico)	4.08 ± 0.02

Tabla 5.2: Valores promedios de las entalpías de formación de las configuraciones de la vacante estudiadas a 0 K.

El promedio obtenido para la vacante aislada concuerda con lo calculado por otros autores con MD usando el potencial de Tersoff [46]. En todo caso, este potencial sobrestima la entalpía de formación de los defectos si comparamos con lo que se obtiene experimentalmente, cuyo valor se estima en 2.35 eV [55].

Por otro lado, extrapolando a 0 K los tres ajustes lineales representados en el gráfico 5.10 se llega a resultados muy similares con respecto al obtenido de la simulación para la vacante aislada. Sin embargo, para el resto de configuraciones la extrapolación dista más de las simulaciones realizadas previamente.

5.1.2. Intersticiales

Al igual que se hizo en el punto anterior, para empezar tomamos como referencia las simulaciones a 1500 K. En primer lugar vemos si se mantiene el principio de que la difusión sólo ocurre cuando se cambia de configuración, como ocurría con las vacantes, representando para ello las diferentes configuraciones atravesadas y el msd de la red durante la simulación en una de las celdas con un intersticial. Como se puede apreciar en la figura 5.11, en este caso a 1500 K se aprecia difusión de forma más continuada, sin

estar asociada a cambios en las configuraciones.

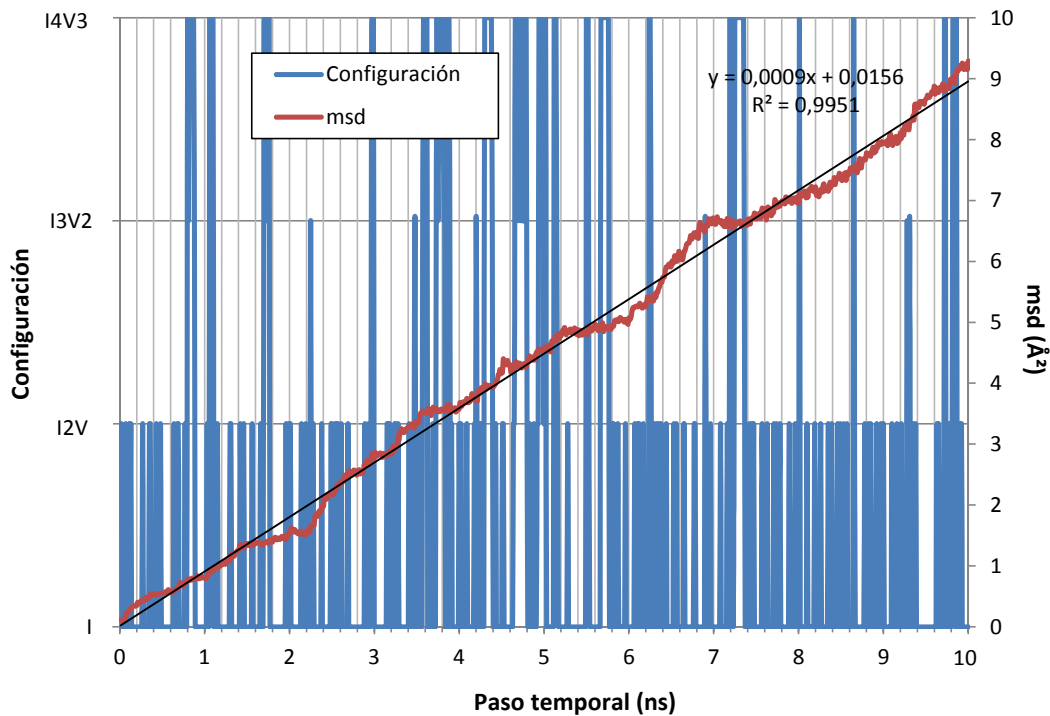


Figura 5.11: Evolución de las configuraciones presentadas por una de las celdas con un intersticial (eje izq.) a 1500 K y su msd asociado (eje dcho.).

Si analizamos lo que ocurre a temperaturas bajas y elevadas, sucede el mismo comportamiento que el descrito para la vacante. Una muestra de ello es que a 1000 K la difusión es mucho menor y los cambios de configuración se dan a menor frecuencia. No obstante, como se puede apreciar en la figura 5.12, en este caso aparece una configuración con 7 defectos (4I3V) que parece más estable que el resto de configuraciones, al margen del intersticial aislado (I).

Retornando a las celdas a 1500 K, realizamos un conteo de todas las configuraciones que aparecen en cada una de las 10 celdas con un intersticial, calculando así su entalpía de formación media a dicha temperatura, lo cual se expone en la tabla 5.3. Así pues, se pone de manifiesto la importancia de la configuración con I4V3, ya destacada en la figura 5.12, pues casi alcanza el 10% de peso y tiene menor energía que las configuraciones con I2V y I3V2, las cuales en teoría podrían parecer más estables al presentar menos defectos. En todo caso, la configuración con un sólo defecto se mantiene predominante a 1500 K.

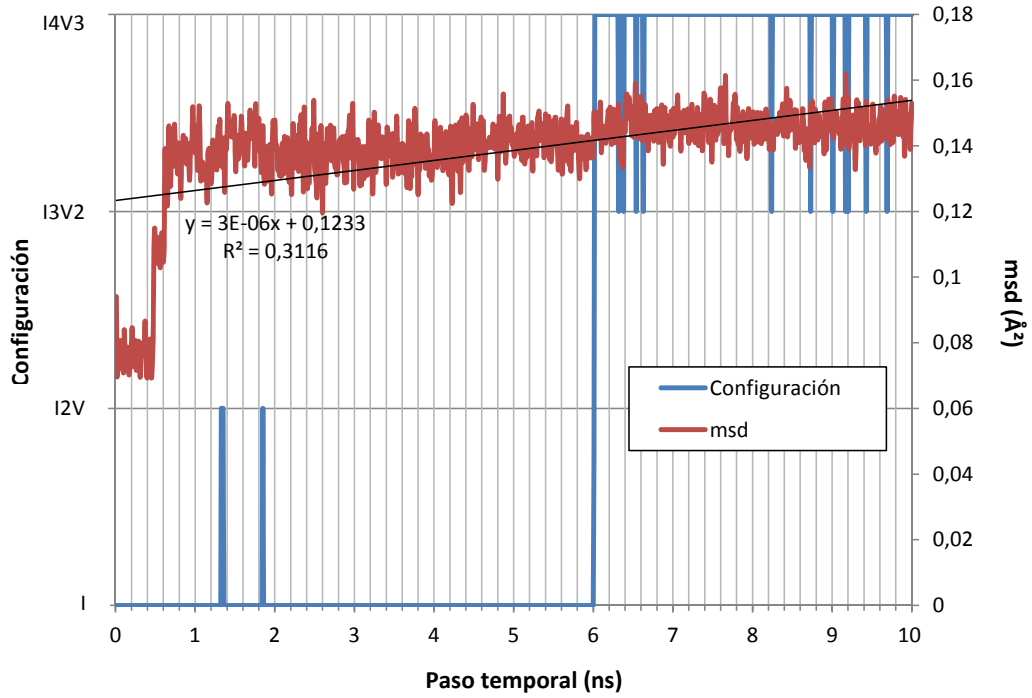


Figura 5.12: Evolución de las configuraciones presentadas por una de las celdas con un intersticial (eje izq.) a 1000 K y su msd asociado (eje dcho.).

	I	I2V	I3V2	I4V3
Porcentaje	75.09 %	13.00 %	2.02 %	9.89 %
Entalpía de formación (eV)	3.43 ± 0.31	4.28 ± 0.22	4.51 ± 0.27	4.03 ± 0.10

Tabla 5.3: Valores medios de las entalpías de formación de las diferentes configuraciones aparecidas a 1500 K en las 10 celdas con un intersticial.

Dibujamos ahora la evolución de las concentraciones de cada configuración con la temperatura, tal y como se representa en la figura 5.13. El intersticial aislado es predominante a temperaturas bajas, pero la configuración I2V representa el 40 % a temperaturas elevadas. Nótese que no se ha incluido los valores de concentraciones de las simulaciones a 1000 K debido a que apareció alguna configuración de I4V3 que se mantuvo estable durante gran parte de la simulación, obteniéndose resultados de concentración que rompían la tendencia. Si identificamos las configuraciones obtenidas con lo que se ha estudiado en Si [53], el I sería el conocido como intersticial *tetraédrico*, I2V denotaría al llamado *dumbbell*, I3V2 se correspondería con el *dumbbell extendido* y I4V3 referenciaría al *extendido*. Comprobaremos si realmente estamos ante ellas posteriormente con su representación gráfica en 3D.

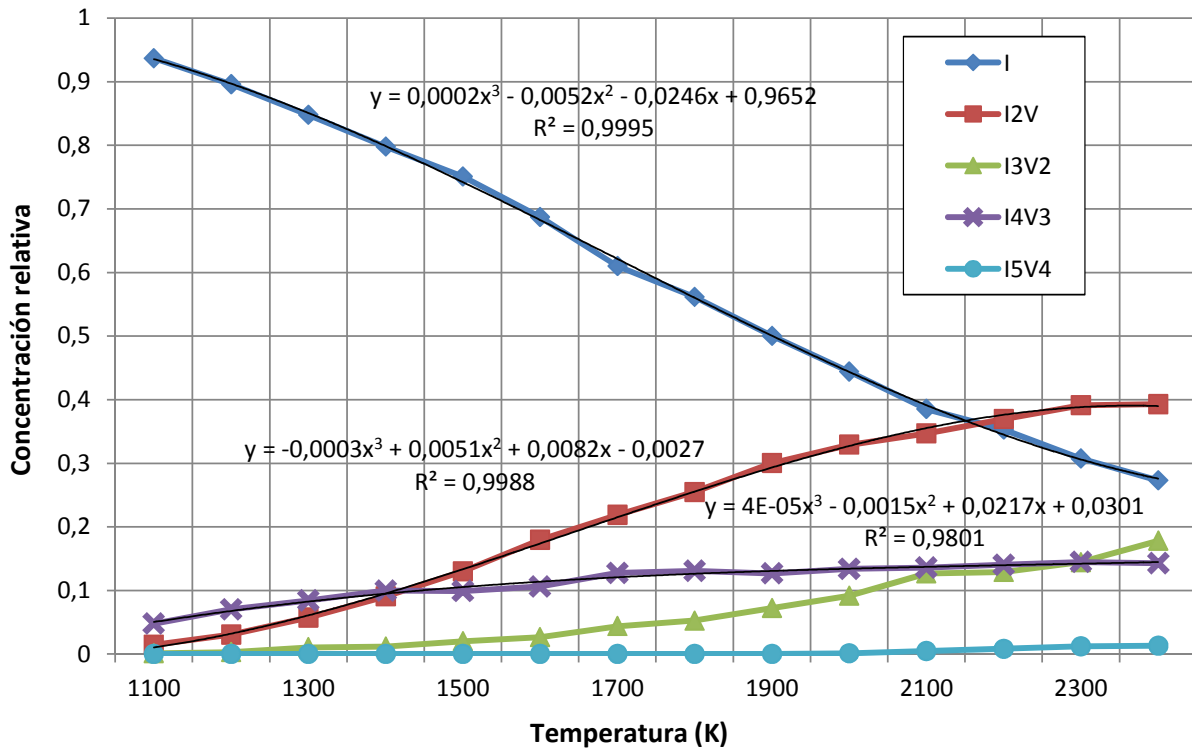


Figura 5.13: Evolución de la concentración de las diferentes configuraciones desde 1100 K hasta 2400 K en las celdas con un intersticial.

En la figura 5.14 representamos la concentración relativa de las entalpías de formación de cada configuración para ver si tienen varios estados energéticos posibles en las celdas a 1500 K. En ella comprobamos que los intersticiales con 1, 2 y 3 DA presentan varias configuraciones energéticas. Si bien para I2V e I3V2 los picos no se mantienen a otras temperaturas diferentes a 1500 K, para I sí que perduran. Lo único que varía en los tres picos mayoritarios de dicha configuración es que a partir de 2100 K predomina el pico de mayor energía en lugar del central. Igualmente cabe destacar que el intersticial con I4V3 parece tener una única configuración energética posible, lo cual se verifica en el resto de temperaturas estudiadas. Por otro lado, la figura 5.15 muestra otra forma de ver los diferentes niveles energéticos de cada configuración, exhibiendo mayor dispersión en las entalpías de formación que con la vacante (véase figura 5.8).

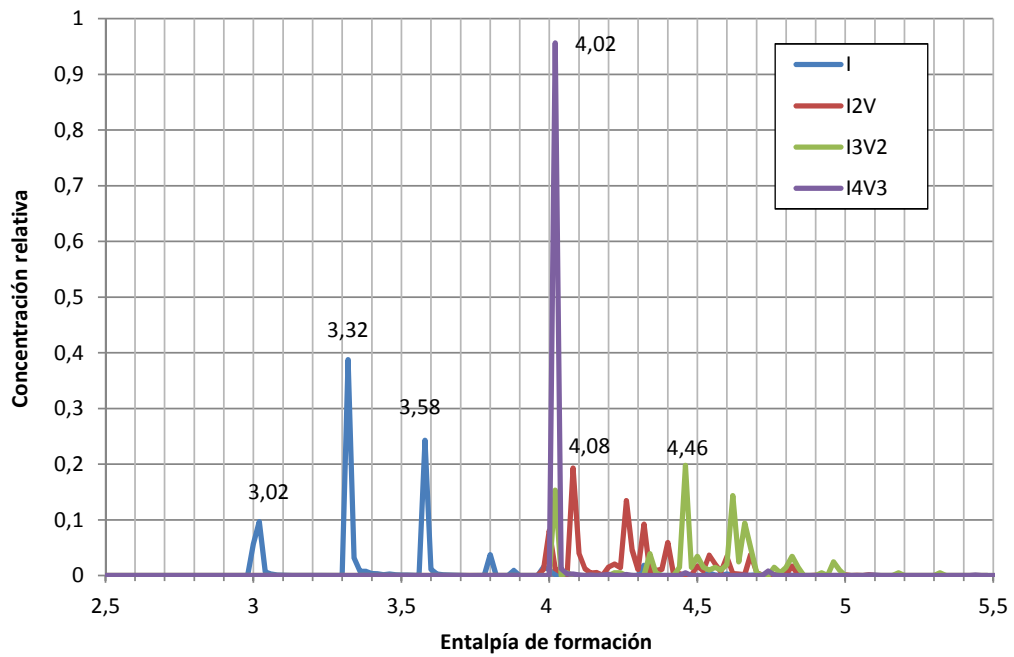


Figura 5.14: Concentración relativa de las configuraciones I, I2V, I3V2 y I4V3 para cada entalpía de formación posible a 1500 K en las celdas con un intersticial.

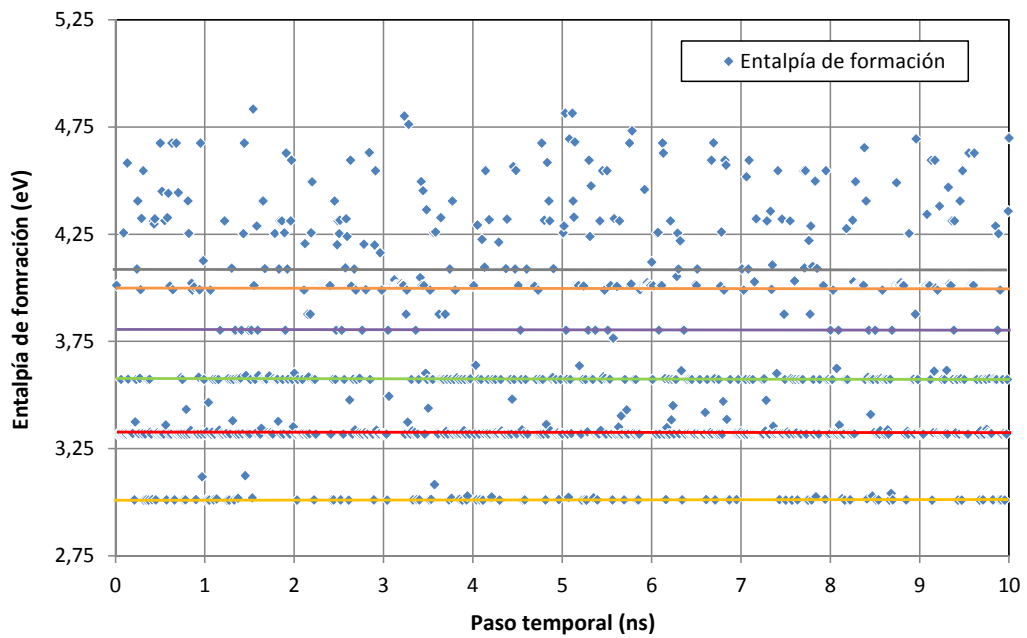


Figura 5.15: Entalpía de formación obtenidas en cada instante de tiempo para una de las celdas con un intersticial a 1500 K.

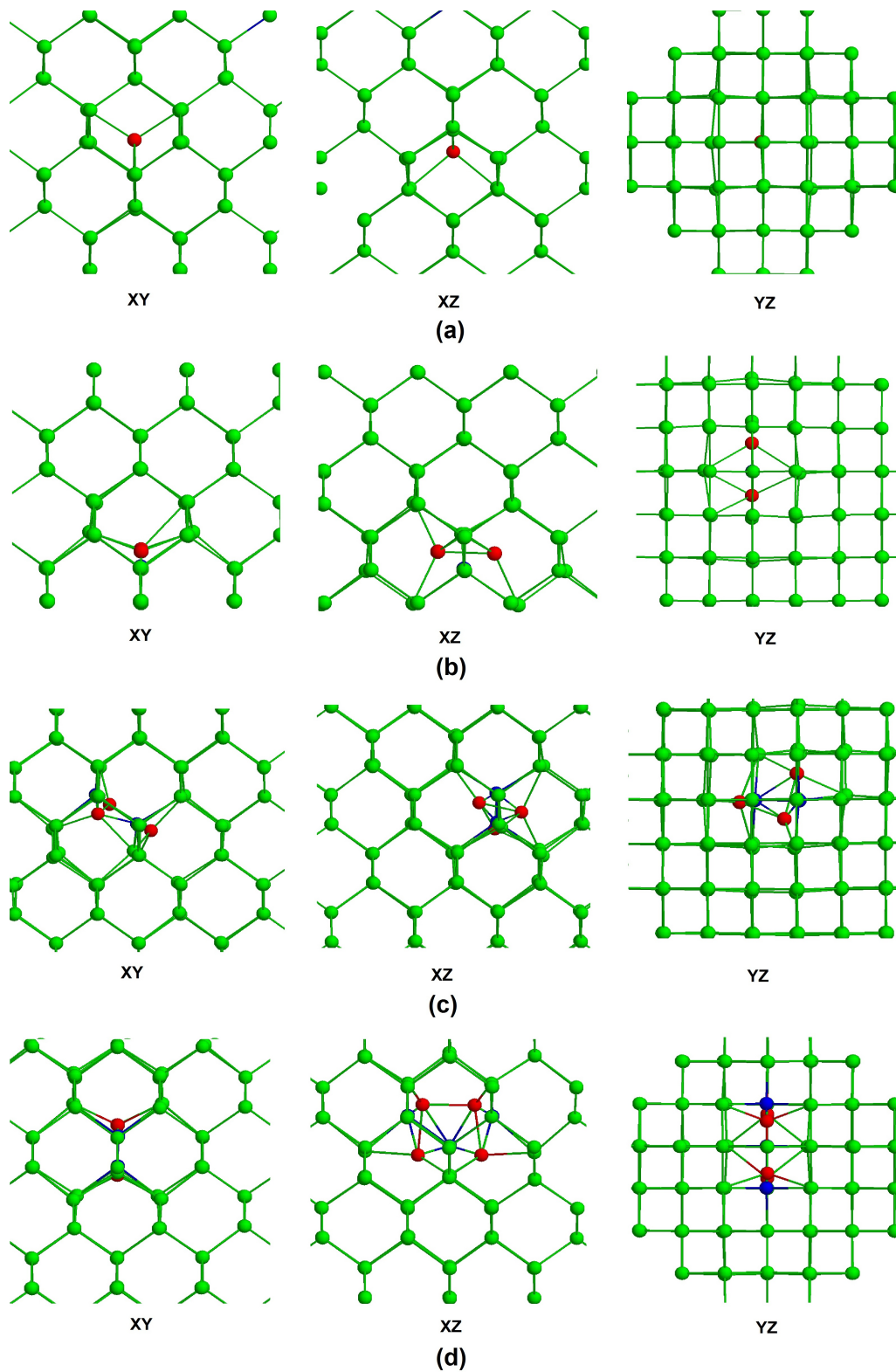


Figura 5.16: Proyecciones XY, XZ e YZ de los picos de concentración mayoritaria de I (*tetraédrico*) (a), I₂V (*dumbbell*) (b), I₃V₂ (*dumbbell extendido*) (c) e I₄V₃ (*extendido*) (d) con DA en rojo, ES en azul y resto de átomos en verde.

A continuación representamos en la figura 5.16 la red en determinados instantes de tiempo que tengan las entalpías de formación y las configuraciones asociadas a los picos de concentración a 1500 K. Lo hacemos para los picos mayoritarios dicha temperatura: el pico mayor de la configuración I de (3.32 eV), el valor superior de I2V (4.08 eV), el pico mayoritario de I3V2 (4.46 eV) y el valor único de I4V3 (4.02 eV). Se comprueba que las configuraciones del intersticial coinciden con las presentes en Si. No obstante, para su representación se han tenido que probar varios instantes de tiempo con iguales configuraciones y energías formación debido a que algunas representaciones resultaban menos simétricas que otras.

Una vez descritos los diferentes valores energéticos presentes en cada configuración, representamos la evolución de la entalpía de formación de los picos mayoritarios con la temperatura, lo cual se representa en la figura 5.17. Nótese que lo hacemos para los valores de concentración superiores del I y del I4V3 pues el resto no mantiene la misma distribución de concentración de 1500 K a otras temperaturas diferentes. Al igual que sucedía con las celdas con una vacante, se aprecia claramente la dependencia lineal de la entalpía de formación de cada configuración con la temperatura.

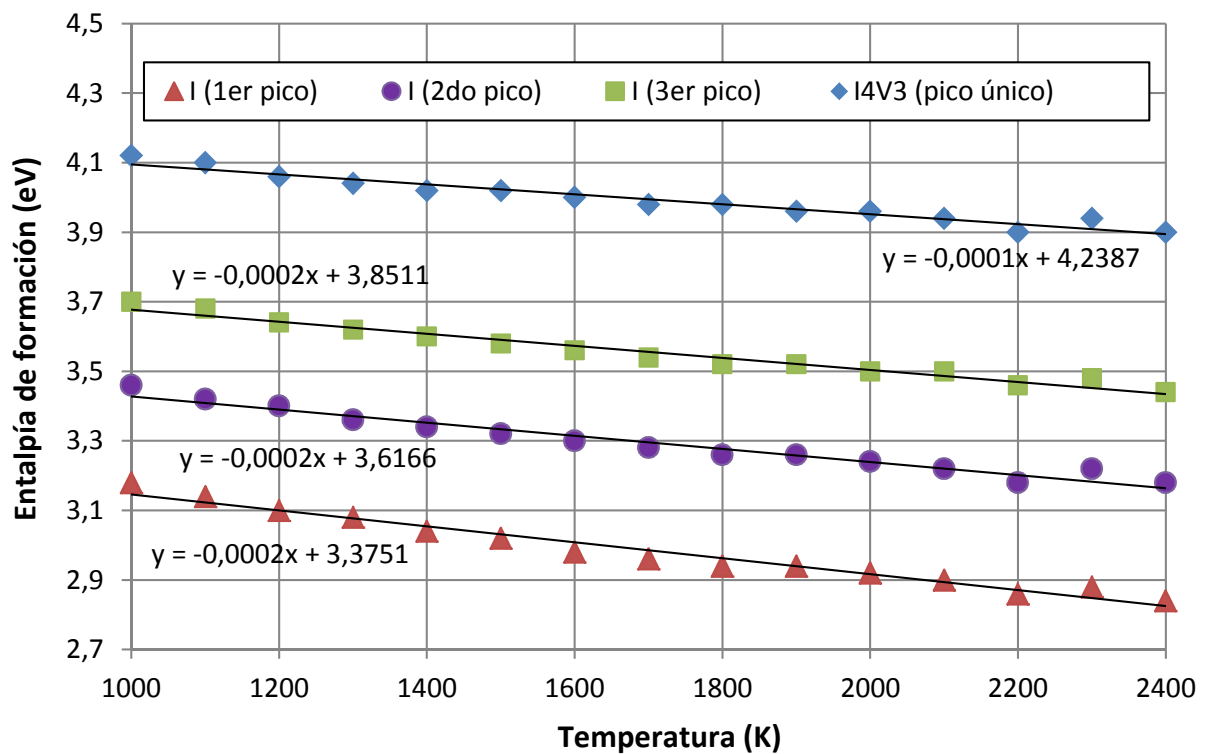


Figura 5.17: Evolución de la entalpía de formación de los picos de concentración de las configuraciones mayoritarias desde 1000 K hasta 2400 K en las celdas con un intersticial.

Para terminar este análisis realizamos el cálculo de la entalpía de formación de las configuraciones estudiadas a 0 K. Lo hacemos para los valores de concentración superiores a 1500 K del I (picos de 3.02 eV, 3.32 eV y 3.58 eV), del I2V (picos de 4.08 eV y 4.26 eV) y del I4V3 (pico único). Así, seleccionamos los instantes temporales con las energías y configuraciones de interés, comprimiendo a 0 K las celdas resultantes al realizar gradientes conjugados a dicha temperatura. Tras efectuar la compresión en todas ellas, lanzamos de nuevo gradientes conjugados, obteniéndose los valores que figuran en la tabla 5.4. Téngase en cuenta que, a diferencia del estudio de las configuraciones de la vacante a 0 K, en este caso no se han realizado varias muestras y por ello no se ofrecen mayores datos estadísticos. No obstante, es necesario señalar que sí se realizaron múltiples pruebas antes de definir el proceso definitivo expuesto para el cálculo de las energías a 0 K.

Configuración	Entalpía de formación (eV)
I (1er pico)	3.66
I (2do pico)	3.84
I (3er pico)	4.03
I2V (1er pico)	4.49
I2V (2do pico)	4.70
I4V3	4.37

Tabla 5.4: Valores de las entalpías de formación de las configuraciones del intersticial estudiadas a 0 K.

El valor obtenido para el primer pico del intersticial aislado (3.66 eV) concuerda con lo calculado por otros autores con MD usando el potencial de Tersoff [46]. Apenas existen referencias experimentales para el intersticial. Entre los datos disponibles en la bibliografía, varios trabajos con distintas técnicas de simulación proporcionan una entalpía de formación de 3.5 eV, y señalan a la configuración *dumbbell* como la más estable. Por otra parte, cabe mencionar que al extrapolar a 0 K las tendencias lineales expuestas en la figura 5.17 se obtienen resultados notoriamente diferentes.

En este apartado se han calculado las entalpías de formación de la vacante y el intersticial en Ge cristalino. Tanto la vacante como el intersticial pueden aparecer en varias configuraciones distintas, cada una con un número determinado de átomos desplazados y retículos vacíos, y con entalpías de formación diferentes. La vacante aislada es predominante a cualquier temperatura, pero a temperaturas elevadas la configuración con 3 defectos posee una presencia notable. A 0 K la entalpía de formación de la vacante aislada es de 3.6 eV. Con el intersticial existen aún más configuraciones posibles, todas ellas

ya identificadas en Si. El *tetraédrico* es el dominante hasta 2100 K y para temperaturas superiores predomina el *dumbbell*. También aparece la configuración extendida que parece ser muy estable y con una energía bien definida. A 0 K el *tetraédrico* tiene una entalpía de formación de 3.66 eV.

Comparando con las energías disponibles en la literatura el potencial de Tersoff para Ge parece sobreestimar la entalpía de formación de los defectos puntuales. De hecho las entalpías obtenidas son muy similares para la vacante y el intersticial, lo que contradice las observaciones experimentales que indican una entalpía claramente inferior para la vacante.

5.2. Identificación de vacantes aisladas

El propósito de este apartado es estudiar cómo afecta la presencia de una vacante a su entorno, analizando las propiedades de sus primeros y segundos vecinos. La evolución de estas propiedades con el tiempo permite determinar la estabilidad de la vacante, y si esta difunde o no.

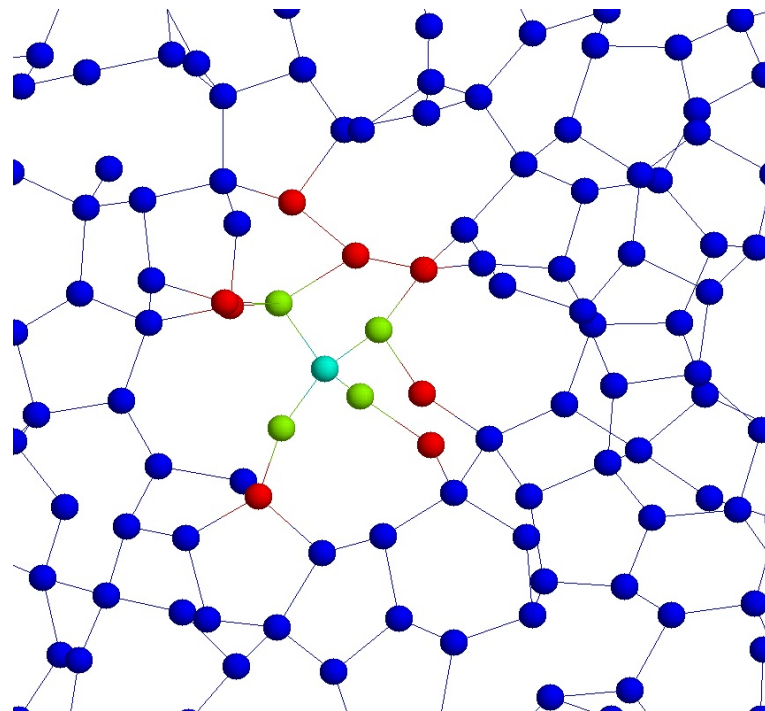


Figura 5.18: Vacante generada (en cian) en la celda a 1500 K y a 0 GPa junto con sus primeros (en verde) y segundos (en rojo) vecinos y el resto de átomos de la red (en azul oscuro).

Para su desarrollo se crearon 10 vacantes distribuidas de forma aleatoria separadas entre sí al menos 10 \AA en una celda amorfa a 1500 K y a 0 GPa , identificando primeramente los primeros y segundos vecinos de las mismas para su posterior simulación a 1500 K durante 1 ns . Más concretamente, la simulación realizada fue del tipo NVE con paso temporal de 1 fs y PBC en los tres ejes, fijando la temperatura a 1500 K cada 1000 pasos de simulación. Con ello se pudo observar la evolución de las propiedades de los vecinos de forma particular, cuya situación inicial para una de las 10 vacantes se muestra en la figura 5.18. Cabe mencionar que paralelamente a la red con defectos se hizo la misma simulación en la red sin ellos para comparar los resultados.

Una vez recopilados los datos de la simulación, nos fijamos en ciertos instantes temporales para ver la evolución de los primeros y segundos vecinos: 1 ps y 200 ps . Con 1 ps se recoge prácticamente la situación inicial y con 200 ps la vacante ha tenido tiempo de evolucionar. Si bien las 10 vacantes eliminadas pertenecían a la región 1 según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones (región que indica coordinación 4), e inicialmente los primeros y segundos vecinos de las mismas se hallaban en la región 1 o 2, transcurrido 1 ps la mayoría de sus primeros vecinos se encuentran en la región 0 (coordinación 4). Ello se muestra en la figura 5.19. Los segundos vecinos, por su parte, no se ven afectados y siguen encontrándose en las regiones 1 y 2. Sin embargo, a los 200 ps la situación se asemeja más a la red inicial sin vacantes debido a que la red se recoloca, saliendo con ello los primeros vecinos de la región 0.

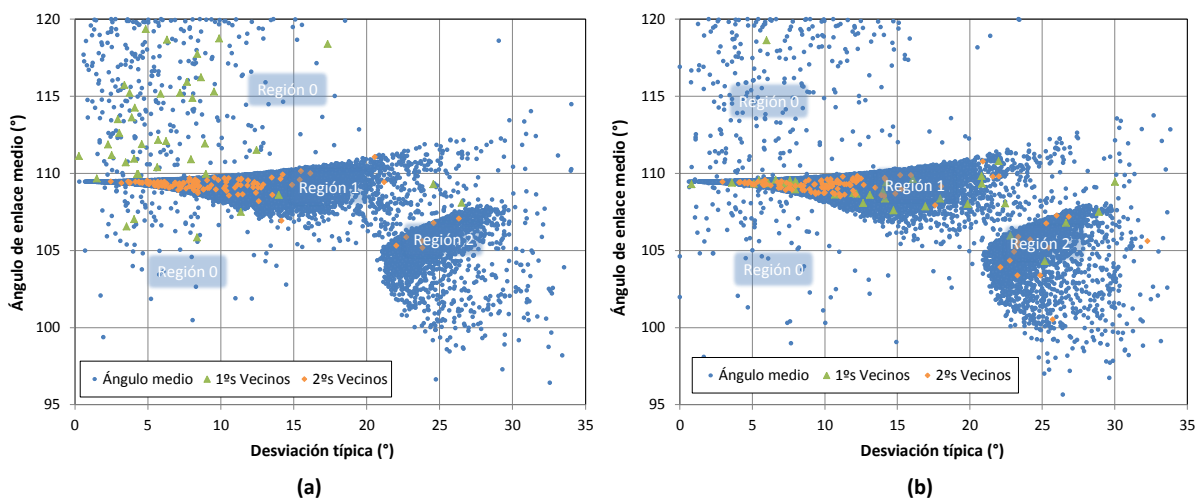


Figura 5.19: Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones típicas de la celda a 1500 K y 0 GPa con 10 vacantes en 1 ps (a) y en 200 ps (b).

Asimismo, representamos la variación del número de átomos de cada región con el tiempo para ver el efecto de las 10 vacantes, lo cual se plasma en la figura 5.20. Inicialmente las vacantes hacen aumentar los átomos de la región 0 (con número de coordinación 3) y sobre todo aumentan los de la región 1 (número de coordinación 4) a costa de reducir el número de átomos de la región 2 (número de coordinación 5). Sin embargo tras 100 ps la perturbación que introdujeron las vacantes ya ha desaparecido, y la situación es similar en la celda con vacantes y sin ellas. Transcurrido 1 ns se observa de nuevo una disminución de los átomos con coordinación 5 y un aumento de los de coordinación 4 (región 1) en las dos celdas. Esto podría deberse a la relajación del amorfo que evoluciona hacia un estado final sin defectos de coordinación.

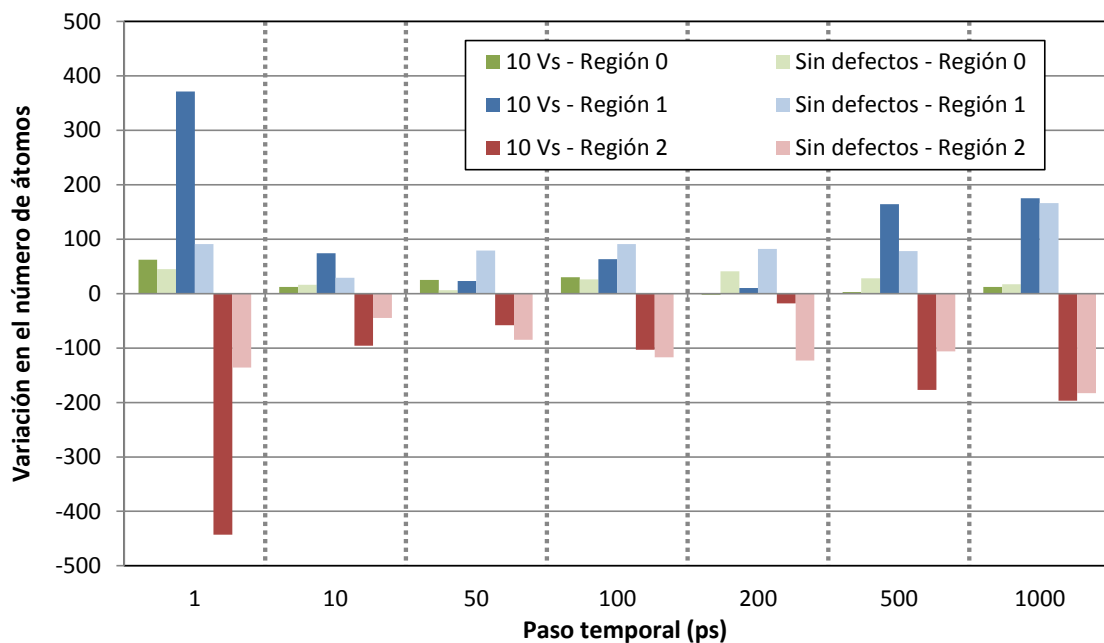


Figura 5.20: Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones con respecto a la celda inicial sin defectos en la celda amorfa con 10 de vacantes y para la celda sin defectos.

Por otro lado, realizamos el mismo análisis que hemos hecho a los primeros vecinos pero con las regiones según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias de enlace medias, tal y como se aprecia en la figura 5.21. En ella se advierte que justo tras haberse generado las vacantes los primeros vecinos adquieren un volumen elevado y aparecen fundamentalmente en la región 1, mientras que los segundos vecinos no se ven alterados. Esto confirma que esta región se puede utilizar para identificar aquellos átomos cercanos a las vacantes que están en zonas de menor densidad del amorfo. No

obstante, al transcurrir más tiempo la mayor parte de los vecinos recuperan un volumen normal y se hallan de nuevo en la región 2.

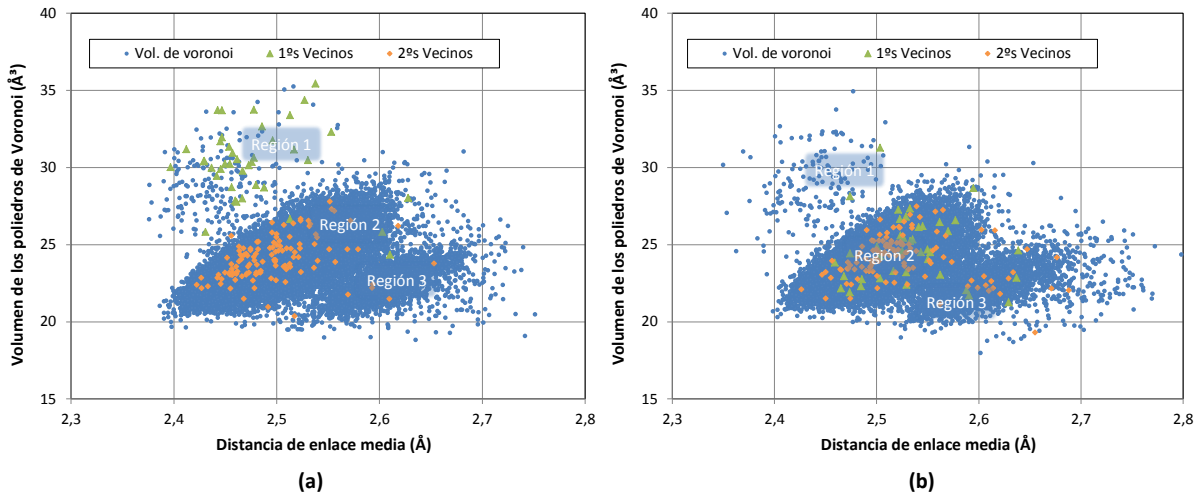


Figura 5.21: Volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a sus distancias de enlace medias asociadas de la celda a 1500 K y 0 GPa con 10 vacantes en 1 ps (a) y en 200 ps (b).

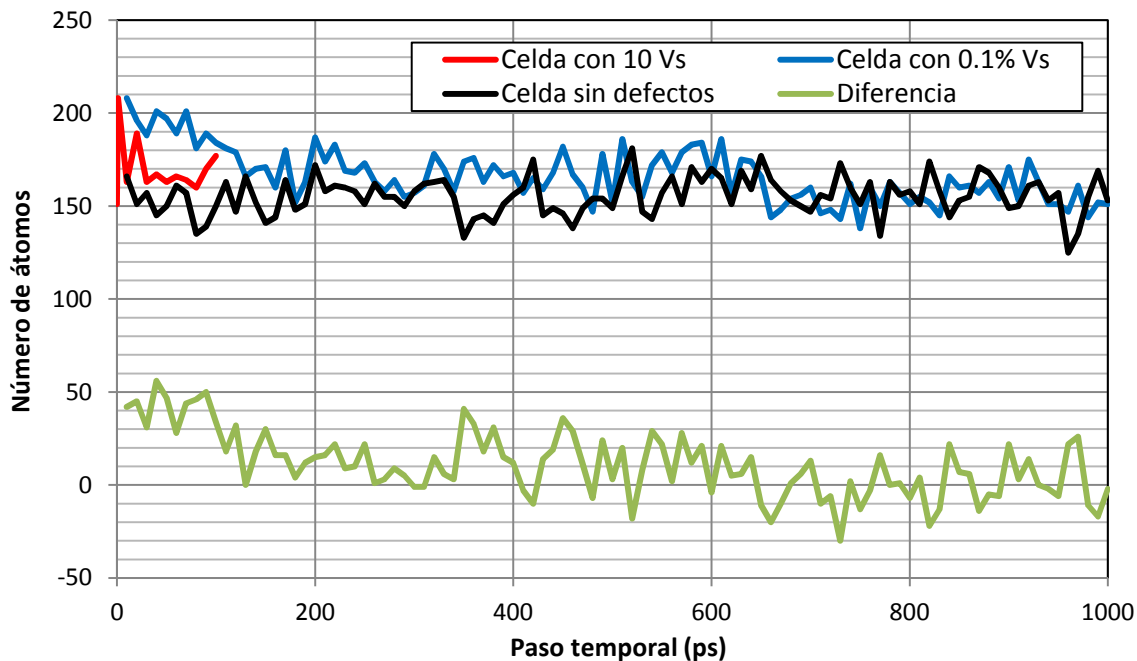


Figura 5.22: Evolución temporal del número de átomos perteneciente a la región 1 según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a sus distancias de enlace media asociadas en la celda amorfa con 10 de vacantes, para la celda sin defectos y para otra celda con 0.1 % de vacantes distribuidas aleatoriamente.

En la figura 5.22 representamos la variación temporal del número de átomos pertenecientes a la región 1 según el anterior criterio. Se incluyen también los resultados de una simulación similar donde se generaron 0.1 % de vacantes (47). Comprobamos cómo inicialmente las vacantes producen un aumento del número de átomos de dicha región, pero transcurridos 200 ps para la celda con 0.1 % de vacantes acaba siendo similar al de la red sin defectos. Téngase en cuenta que al insertar vacantes el volumen de los poliedros de Voronoi medio de la red aumenta con respecto a la red sin defectos. Transcurrido cierto tiempo este volumen extra se distribuye entre los átomos de la red en vez de estar asociado a unos pocos átomos vecinos.

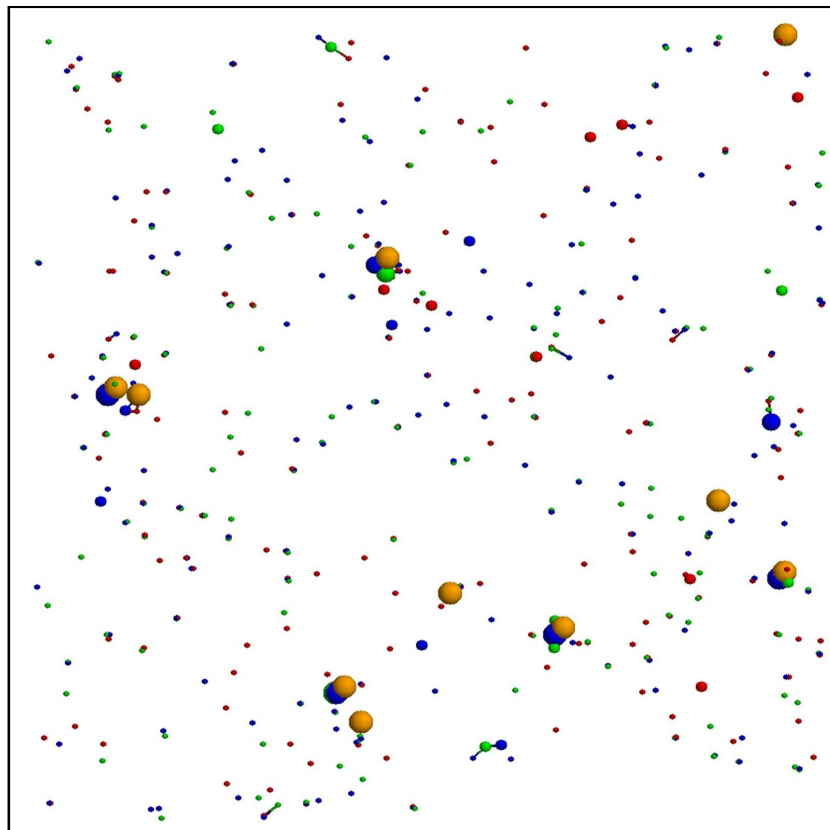


Figura 5.23: Agrupaciones a segundos vecinos de átomos de la región 1 según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias de enlace medias en 1 (en azul), 10 (en verde) y 100 ps (en rojo) y 10 vacantes iniciales (en naranja).

A continuación, en la celda de 10 vacantes agrupamos los átomos de la región 1 a segundos vecinos, esto es, asociamos el mismo grupo a aquellos átomos de la región 1 que estén separados menos de 4.1 \AA , indicando el tamaño del grupo en cuestión con un volumen mayor. Esto se plasma en la figura 5.23, en la que se dibujan los grupos

en la posición de su centro de masas. La posición de las 10 vacantes iniciales se indica mediante grupos de tamaño 4 en naranja. Se observa como en 1 ps todavía existen grupos de tamaños 3 o 4 rodeando a las vacantes, pero rápidamente recuperan un volumen menor y abandonan la región 1, quedando en muchos casos solo un primer vecino en la región 1 tras 100 ps. En todo caso en la red siempre existen átomos con un volumen elevado e incluidos en la región 1 además de los vecinos de las vacantes.

Por último, vemos cómo han evolucionado las medias del número de coordinación y de la energía potencial de primeros y segundos vecinos con el tiempo, tal y como se representa en las figuras 5.24 y 5.25, respectivamente. Si bien ambas propiedades se ven afectadas por la presencia de la vacante al inicio, las de los primeros vecinos se asemejan a las de la celda sin defectos transcurridos 100 ps para el número de coordinación y 1 ns para la energía potencial. Con respecto a los segundos vecinos, éstos sólo experimentan una disminución de su energía potencial que se recupera tras pasar únicamente 10 ps.

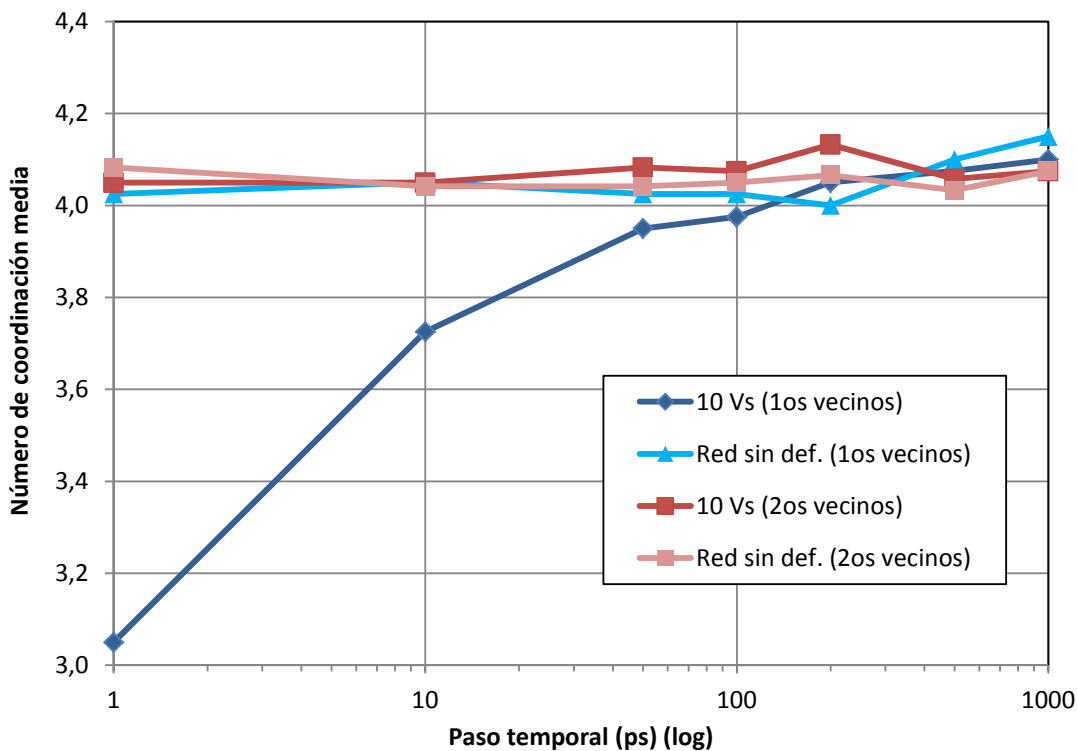


Figura 5.24: Evolución temporal del número de coordinación media de los primeros vecinos y de los segundos vecinos en la celda amorfa con 10 de vacantes y en la celda sin defectos.

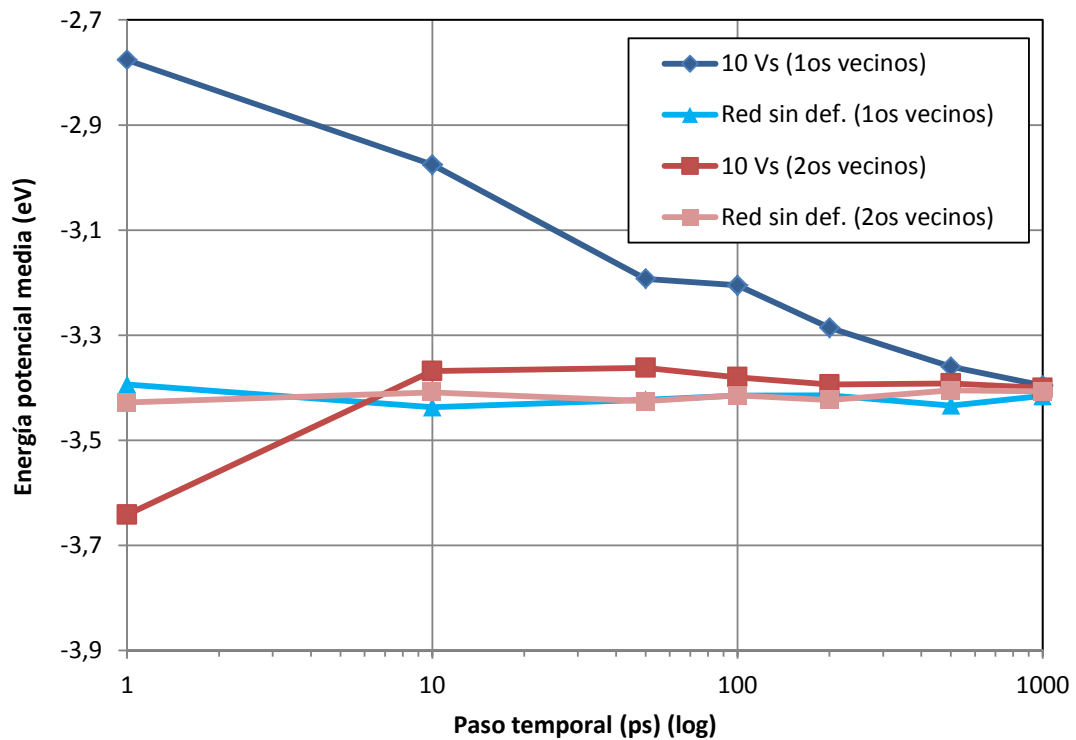


Figura 5.25: Evolución temporal de la energía potencial media de los primeros vecinos y de los segundos vecinos en la celda amorfa con 10 de vacantes y en la celda sin defectos.

En resumen, en este punto se ha demostrado que la presencia de vacantes tiene un efecto muy local, alterando las propiedades de los primeros vecinos pero sin apenas afectar a los segundos vecinos. Al introducir una vacante sus primeros vecinos adquieren coordinación 3, por lo que pasan a formar parte de la región 0 de la clasificación por ángulos de enlace, y también un volumen asociado elevado, situándose dentro de la región 1 según el criterio del volumen de los poliedros de Voronoi. Sin embargo, esta situación es transitoria y en las simulaciones a 1500 K transcurridos 100-200 ps los primeros vecinos pierden estas características particulares y vuelven a pertenecer a las regiones que engloban a la mayoría de los átomos.

Agrupando los átomos de la región 1 de Voronoi (con un volumen elevado) que estén separados menos que la distancia de segundos vecinos, se puede identificar la presencia de una vacante. En nuestro estudio hemos podido identificar la posición de las 10 vacantes que introdujimos, durante todo el tiempo en que existieron las vacantes y su presencia afectó a las propiedades de los primeros vecinos.

5.3. Efecto sobre las propiedades estructurales

Cuando un semiconductor se ve bombardeado con iones poco pesados o con radiación se generan defectos en la red que fundamentalmente son defectos puntuales. En esta apartado vamos a simular una situación similar, en la que en una red amorfa se generan un número elevado de defectos puntuales distribuidos de forma aleatoria. Como hemos visto anteriormente la existencia de una vacante modifica las propiedades de su entorno local. Nuestro objetivo ahora es estudiar cómo un número elevado de defectos (vacantes o intersticiales) modifica las propiedades estructurales de la red, como pueden ser las distribuciones de ángulos de enlace, la coordinación o el volumen de los poliedros de Voronoi, entre otros. Se han creado un 1% de defectos distribuidos aleatoriamente en una celda amorfa de 46656 átomos y se ha simulado a 1500 K durante 1 ns. Concretamente se han analizado tres situaciones distintas: generando 467 vacantes, generando 467 intersticiales, y generando 467 vacantes y 467 intersticiales de forma simultánea. Como referencia disponemos de los datos obtenidos para una celda amorfa sin defectos, presentados en el Capítulo 4.

Para ello, primeramente se ha partido de la celda a 1500 K y 0 GPa, descrita en el capítulo 3, y se ha enfriado hasta 0 K a lo largo de 100 ps mediante una simulación NVE con paso temporal 1 fs y PBC en los tres ejes. Con ello, al no dejar modificar el volumen, la celda a 0 K tenía presión negativa. Es en esta celda donde se han generado los defectos mencionados. Para el caso de las vacantes, simplemente se ha eliminado átomos de forma aleatoria. Para los intersticiales, por su parte, se ha partido de las coordenadas de un átomo aleatorio de la red, alejándolos de él una distancia que va desde 0 hasta la cuarta parte de la distancia de red del Ge a 0 K (1.4142 \AA) de forma arbitraria y comprobando que dicho distanciamiento es suficiente como para estar alejado la mitad de la distancia de primeros vecinos (1.22 \AA) con respecto al átomo de partida. No obstante, no se comprueba la separación del intersticial generado con respecto a los primeros vecinos ni al resto de intersticiales generados con anterioridad. Así, es un método más rudimentario que la generación de intersticiales en posiciones tetraédricas.

Una vez generadas las tres celdas con defectos, ya estaríamos en condiciones de simularlas durante 1 ns a 1500 K, fijando para ello NVE con PBC en los tres ejes y paso temporal de 1 fs y realizando promedios de las coordenadas y de las propiedades locales cada 1000 pasos, es decir, cada 1 ps. Para analizar los resultados obtenidos, nos fijamos en los instantes de simulación de 1 ps, 100 ps, y 1 ns, pues con ello se puede ver claramente

cómo evolucionan las propiedades de los átomos. Así, analizamos cómo varían los ángulos de enlace, los volúmenes de los poliedros de Voronoi de los átomos así como las regiones según los ángulos medios de enlace frente a sus desviaciones para cada una de las tres celdas.

1 % de vacantes

En primera instancia nos centramos en la celda con 1 % de vacantes, examinando la evolución de los ángulos de enlace medios de los átomos con el tiempo. En la figura 5.26 se representa un histograma de la frecuencia relativa de los átomos en función de su ángulo de enlace medio. Inicialmente, tras 1 ps (línea verde) se observa una fuerte caída del valor máximo de la distribución y un aumento del número de átomos con ángulos de enlace elevados (superiores a 111°) comparados con la celda inicial sin defectos (línea roja). Finalmente tras haber evolucionado la celda durante 1 ns (línea azul) el efecto de las vacantes se ha atenuado en gran medida, pero se sigue observando un mayor número de átomos con ángulos superiores a 117° y un menor número de átomos con ángulos inferiores a 107° .

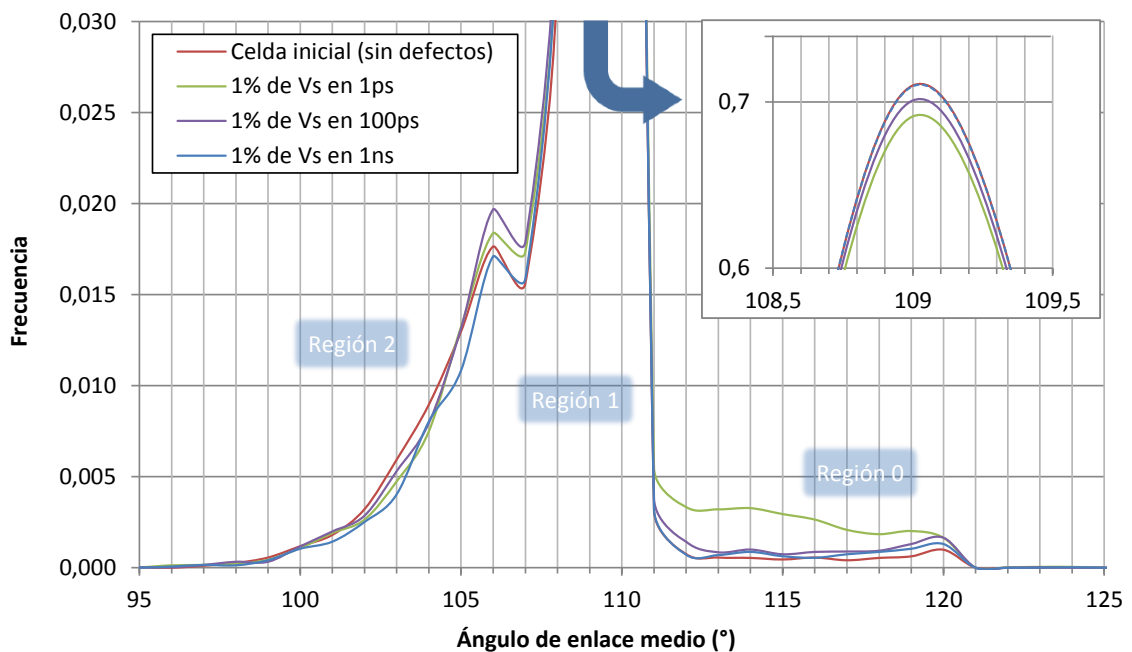


Figura 5.26: Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes.

Para entender mejor la relación entre los picos del histograma y las regiones definidas en base al criterio de ángulos de enlace, se representa en la figura 5.27 el ángulo de enlace

medio frente a la desviación standard. La figura a) es la red inicial sin defectos y las figuras b) y c) muestran los instantes inicial y final de la simulación, es decir, 1 ps y 1 ns. Si analizamos la situación tras 1 ps se aprecia un gran número de átomos en lo que hemos definido como región 0, caracterizada por un número de coordinación 3 y un volumen de los poliedros de Voronoi elevados. Esta región engloba a los átomos que previsiblemente están próximos a una vacante, y le corresponde un ángulo de enlace promedio elevado, representada por los valores entre 111° y 121° en el histograma de la figura 5.26. Debido a la superposición de un gran número de átomos es difícil apreciar variaciones en las regiones 1 y 2. La región 1 engloba a la mayor parte de los átomos y se corresponde con el valor máximo del histograma. En la región 2 se encuentran aquellos átomos con coordinación 5 y se caracterizan por un ángulo promedio menor, representado por el pico en torno a 107° del histograma. Al final de la simulación, tras 1 ns, se siguen apreciando más átomos en la región 0 de los que había inicialmente.

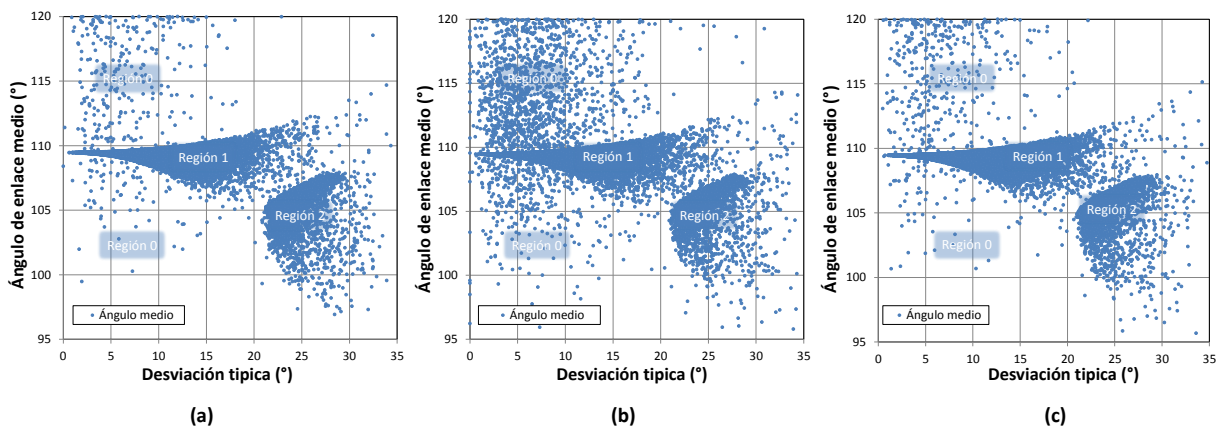


Figura 5.27: Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la celda inicial (a), en 1 ps (b) y en 1 ns (c) para la celda amorfa con 1 % de vacantes.

En la figura 5.28 se contabiliza la variación en el número de átomos en cada región. Hay que tener en cuenta que la celda presenta un déficit de átomos pues se han eliminado un 1 % de ellos. La introducción de las vacantes produce inicialmente un aumento notable del número de átomos de la región 0 (recordemos, número de coordinación 3) y una disminución similar en la población de la región 1 (número de coordinación 4). Cuando la celda se ha estabilizado, el efecto a largo plazo de las vacantes es un pequeño aumento de los átomos de la región 0 pero sobre todo una disminución de los átomos de la región 2, caracterizados con número de coordinación 5. Hay que recordar que al amorfo de partida tiene un número de coordinación medio superior a 4, por lo que son numerosos los átomos

con número de coordinación 5. La inserción de vacantes ayuda a relajar la muestra, en el sentido de que reduce la sobrecoordinación.

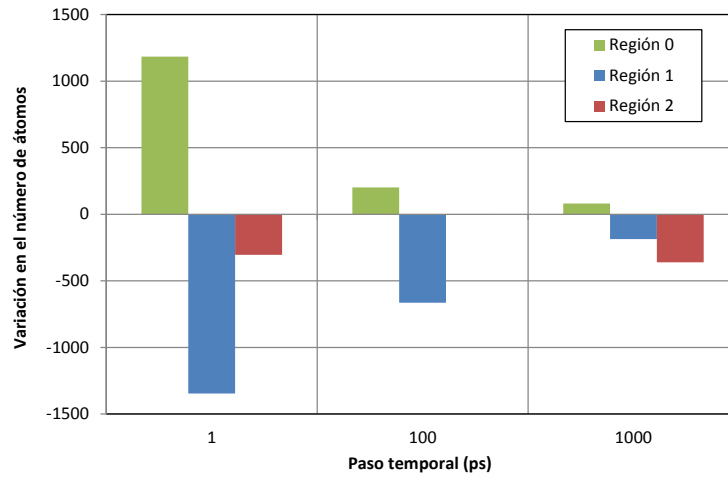


Figura 5.28: Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1% de vacantes con respecto a la celda inicial sin defectos.

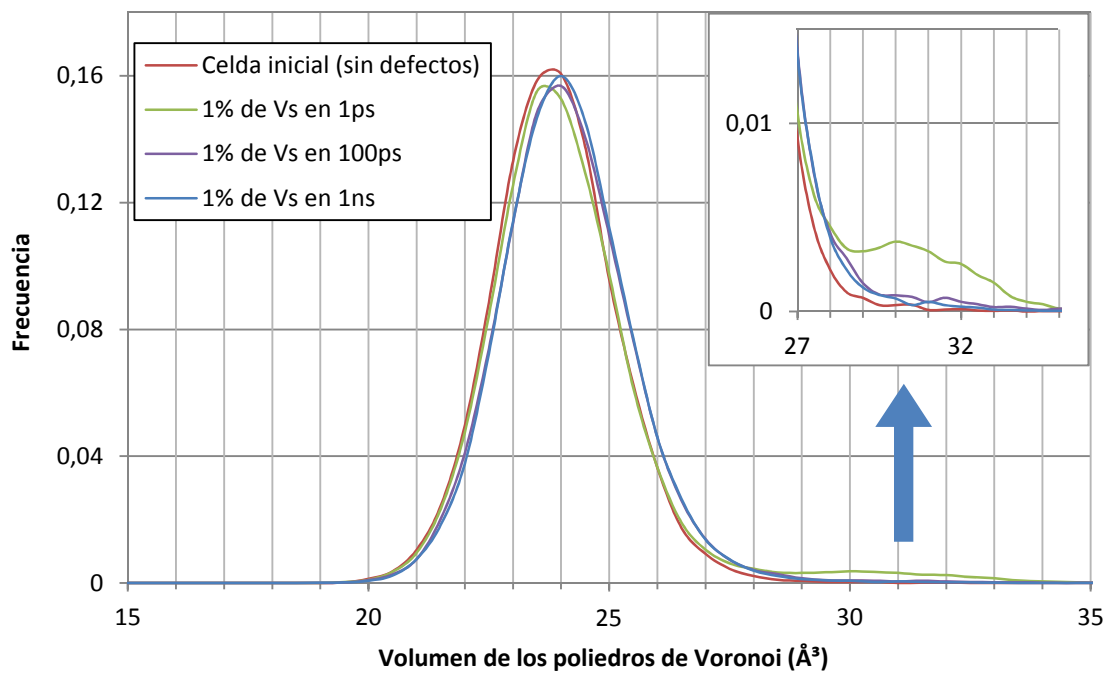


Figura 5.29: Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1% de vacantes.

Si analizamos la frecuencia de los volúmenes de los poliedros de Voronoi en la misma

celda, tal y como se plasma en la figura 5.29, tras 1 ps observamos el aumento inicial de los átomos con volúmenes mayores que 28 \AA^3 y un desplazamiento de la distribución a volúmenes más pequeños. Ello concuerda con lo visto con las regiones según ángulos de enlace, pues en 1 ps aumentan los puntos de la región 0, los cuales referían a volúmenes mayores. No obstante, ello es transitorio ya que tras 1 ns la distribución se centra en volúmenes mayores, pero sin apreciarse un pico en volúmenes altos. Este análisis también se puede comprobar si observamos la evolución del diagrama del volumen de los poliedros de Voronoi de cada átomo frente a su distancia de enlace media representado en la figura 5.30.

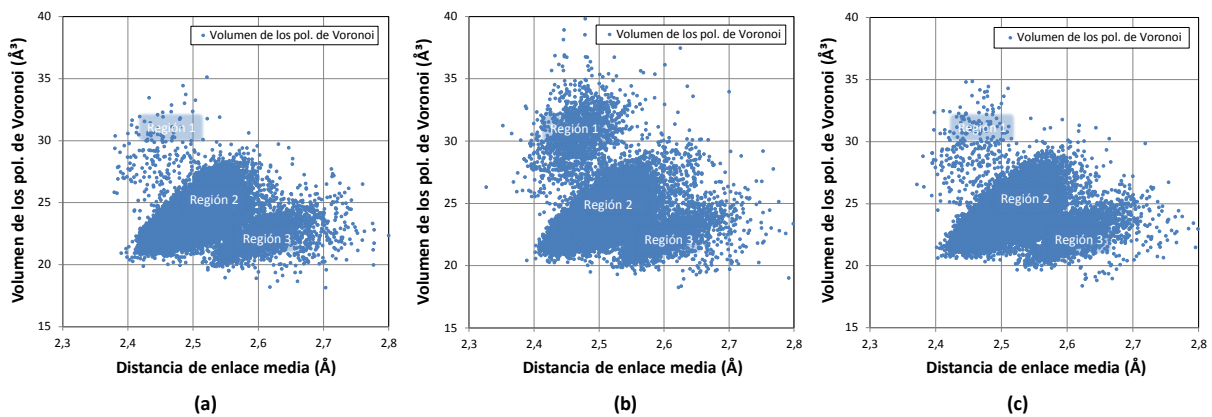


Figura 5.30: Volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a su distancias de enlace medias en la celda inicial (a), en 1 ps (b) y en 1 ns (c) para la celda amorfa con 1% de vacantes.

1% de intersticiales

En segundo lugar nos centramos en la celda con 1% de intersticiales, observando la evolución de los ángulos de enlace medios de los átomos con el tiempo representada en la figura 5.31. De igual forma que con las vacantes, en 1 ps podemos ver una fuerte caída del máximo de la gráfica, es decir, de los átomos con número de coordinación 4. No obstante, en este caso aumentan los ángulos bajos pues dichos ángulos se corresponden con átomos con número de coordinación 5, los cuales aumentan al insertar más átomos a la red. Tras 1 ns el pico en 106° aumenta si cabe un poco más, pero el número de átomos con ángulos menores a dicho valor disminuye. Igualmente el número de átomos con número de coordinación 4 también baja con respecto al inicio.

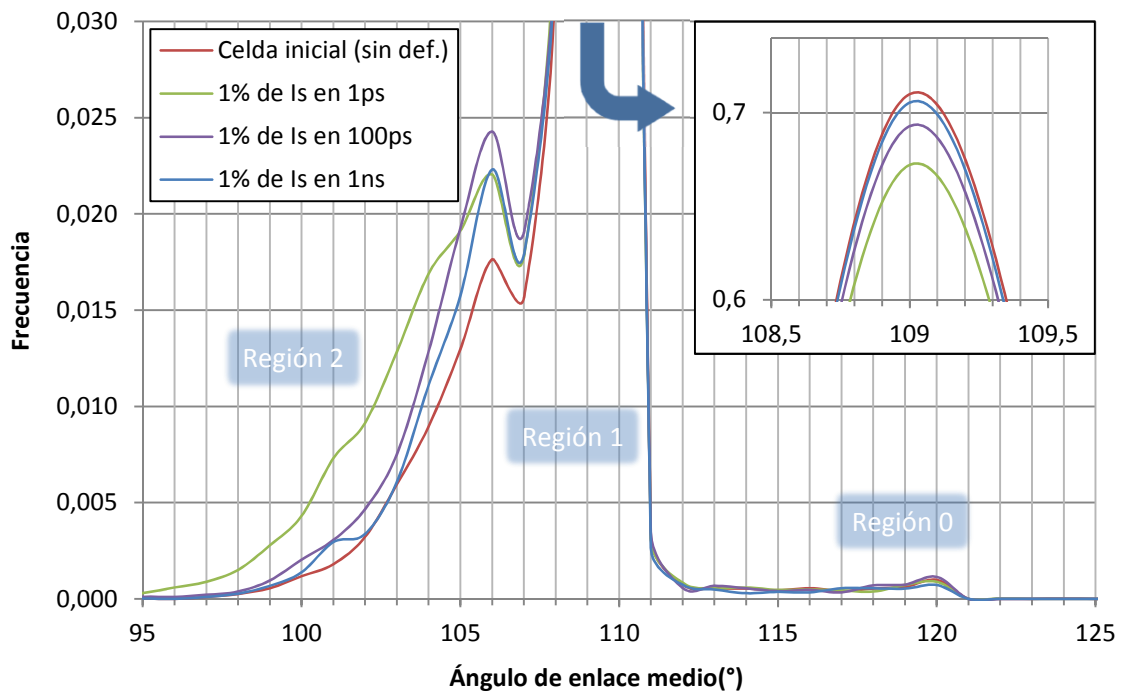


Figura 5.31: Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de intersticiales.

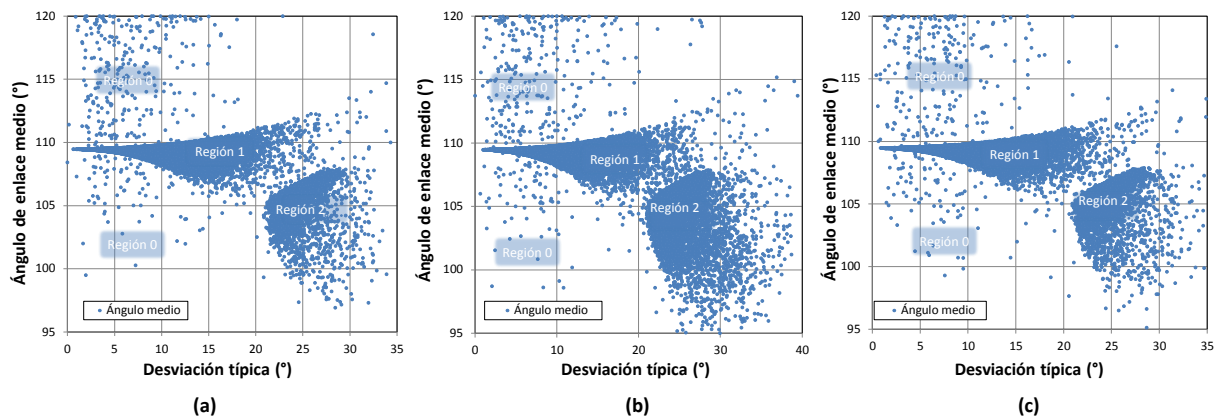


Figura 5.32: Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la celda inicial (a), en 1 ps (b) y en 1 ns (c) para la celda amorfa con 1 % de intersticiales.

Este hecho se verifica aún más claramente si nos fijamos en las figuras 5.32 y 5.33, al igual que hicimos con el 1 % de vacantes. A partir de ellas se aprecia el claro decremento del número de átomos de la región 1 y el aumento de los de la 2 en el primer instante de la simulación. Asimismo, al término de la misma obtenemos una celda con más átomos con número de coordinación 5 y también con menos átomos con número de coordinación

4 que al inicio. Sin embargo, el número de átomos con número de coordinación 3 apenas se ve modificado. Hay que recordar que la celda tiene un exceso de átomos de un 1 %.

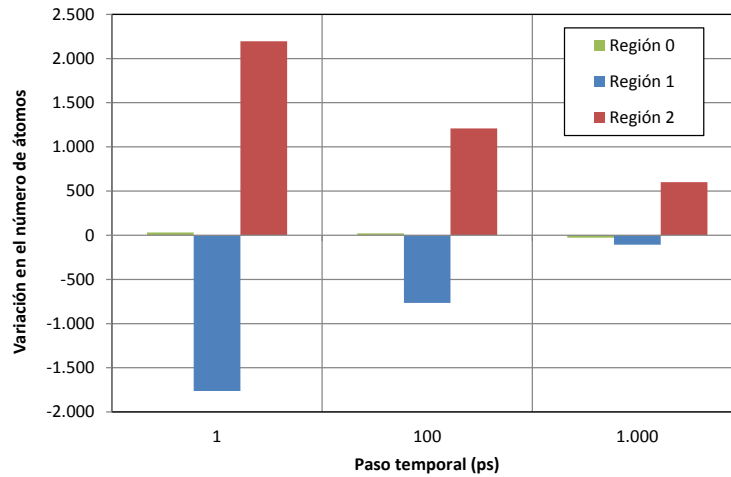


Figura 5.33: Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda con 1 % de intersticiales con respecto a la celda inicial sin defectos.

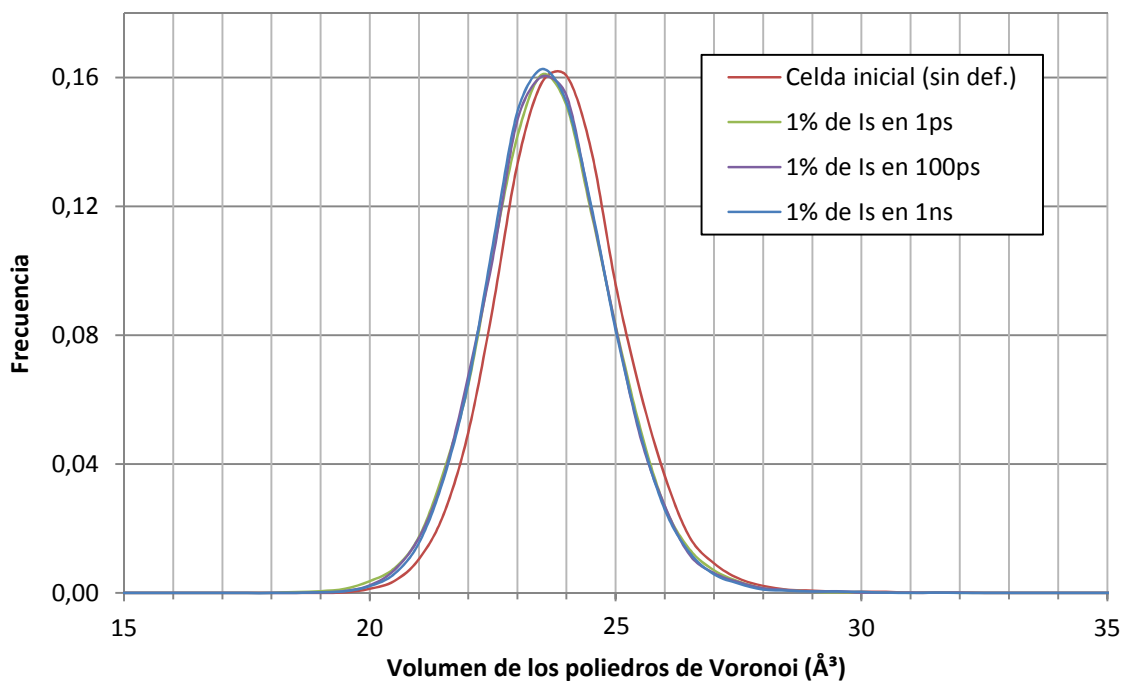


Figura 5.34: Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de intersticiales.

Por otro lado, si analizamos la evolución de los volúmenes de los poliedros de Voronoi en esta celda, vemos que una vez finalizada la simulación la distribución está centrada en volúmenes menores, como se muestra en la figura 5.34. Ello es razonable pues al tener más átomos aumenta el número de coordinación de la red y con ello disminuye su volumen. Con respecto a la evolución según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias, de acuerdo con la figura 5.35, se aprecia que la región 3 (caracterizada por tener un volumen medio bajo) es más numerosa, sobre todo tras 1 ps.

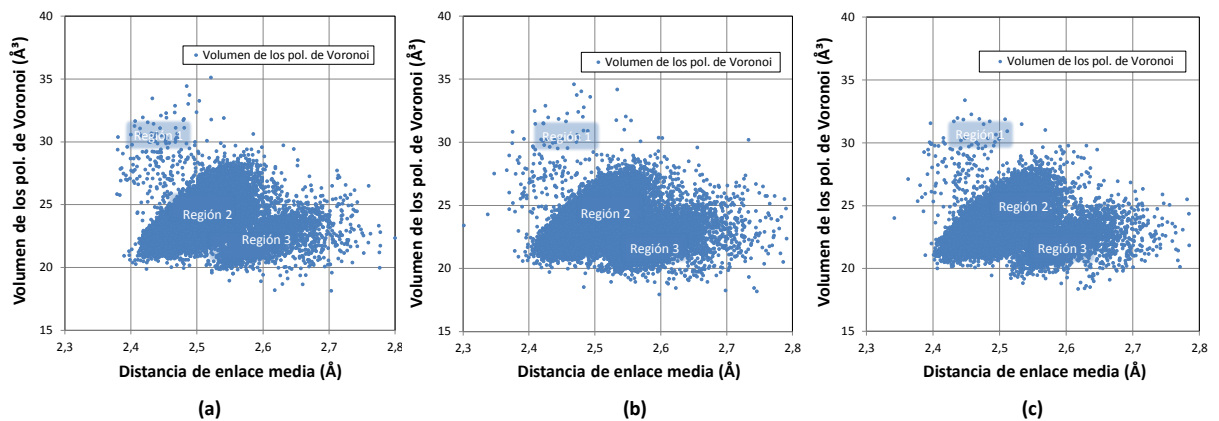


Figura 5.35: Volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a su distancias de enlace medias en la celda inicial (a), en 1 ps (b) y en 1 ns (c) para la celda amorfa con 1 % de intersticiales.

1 % de vacantes + 1 % de intersticiales

En tercer lugar examinamos el caso de la celda con 1 % de vacantes y 1 % de intersticiales. Este caso simula la generación de pares de Frenkel (un intersticial y una vacante) en el que ambos defectos se encuentran en la red. Si la energía de la implantación es baja, las vacantes e intersticiales generados no quedarán muy alejados espacialmente. En estas condiciones no hay cambios en el número de átomos de la red, sólo se añade más desorden.

Primero representamos cómo han variado los ángulos de enlace medios en la red, tal y como se observa en la figura 5.36. De este modo, inicialmente aumentan los átomos con ángulos bajos y altos a la vez, esto es, los átomos con número de coordinación 5 y 3, respectivamente. Sin embargo, tras 1 ns las diferencias se atenúan, habiendo más átomos con ángulo de enlace medio en torno a 106° y también alguno más con ángulos alrededor de 120° .

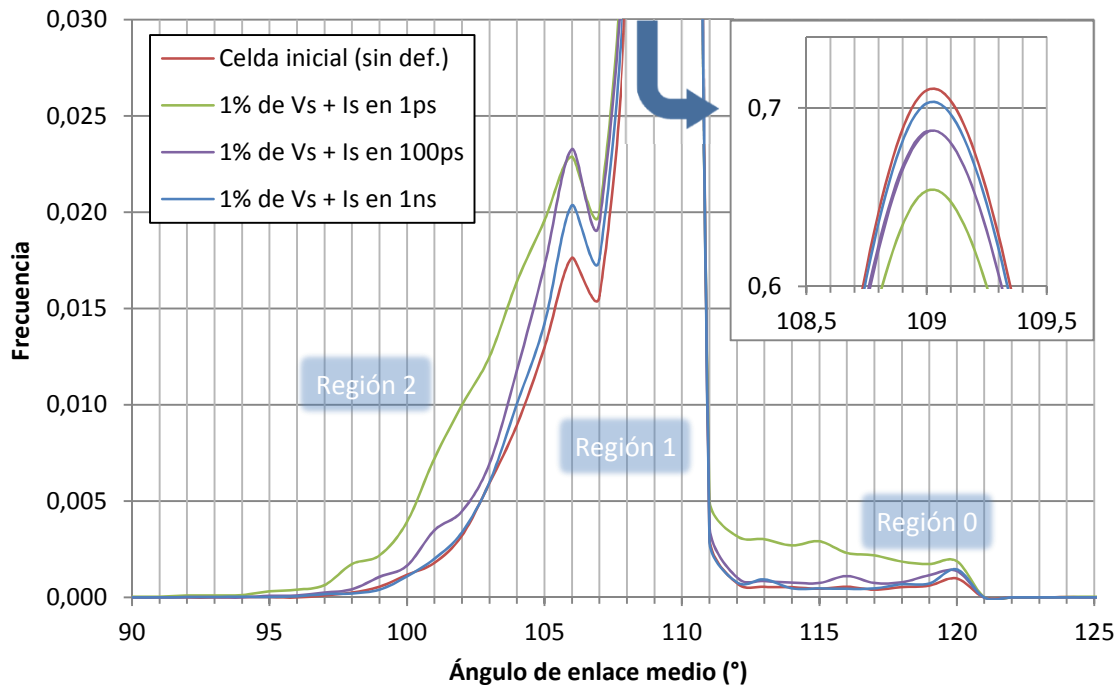


Figura 5.36: Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes y 1 % de intersticiales.

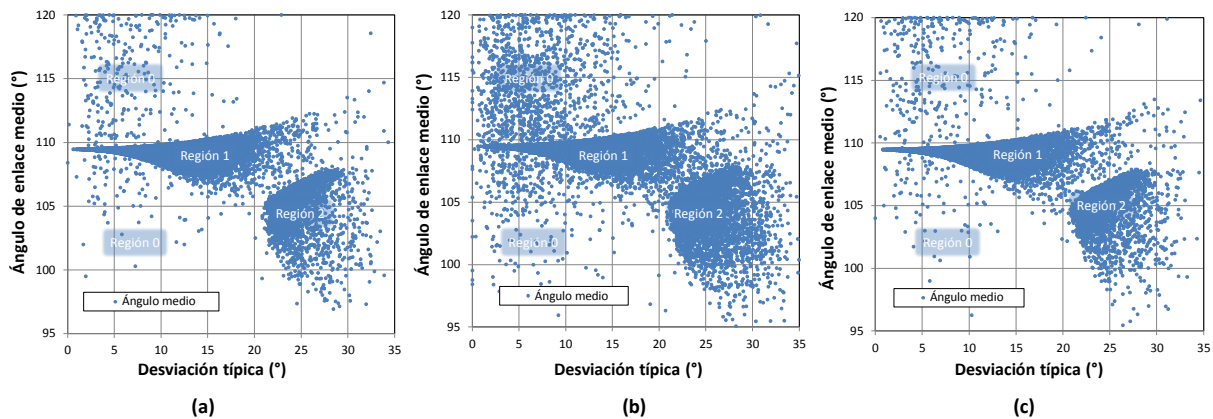


Figura 5.37: Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la celda inicial (a), en 1 ps (b) y en 1 ns (c) para la celda amorfa con 1 % de vacantes y 1 % de intersticiales.

Detallando más en profundidad esta situación, vemos la evolución de las regiones según el criterio que venimos considerando en este apartado. Así, de las figuras 5.37 y 5.38 se extrae el aumento inicial átomos de las regiones 0 y 2 a costa de los de la región 1. Como estamos introduciendo los dos tipos de defectos, inicialmente aumenta el tipo de átomos correspondientes a cada uno, es decir, el hecho de insertar intersticiales aumenta

los átomos con número de coordinación 5 e insertar vacantes aumenta los átomos con número de coordinación 3, como ya hemos visto. No obstante, al final la situación casi se compensa para los átomos de la región 0, habiendo un aumento de los átomos de la región 2 y un descenso de los de la región 1. 1 ns no es por tanto tiempo suficiente para que la red vuelva a su situación inicial.

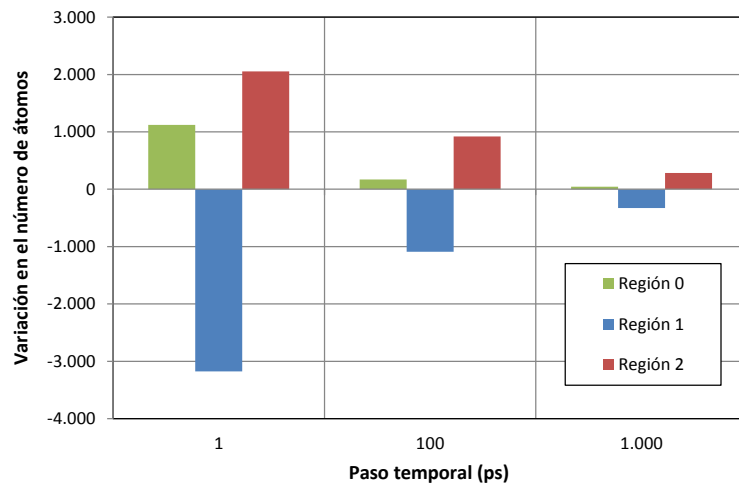


Figura 5.38: Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes y 1 % de intersticiales con respecto a la celda inicial sin defectos.

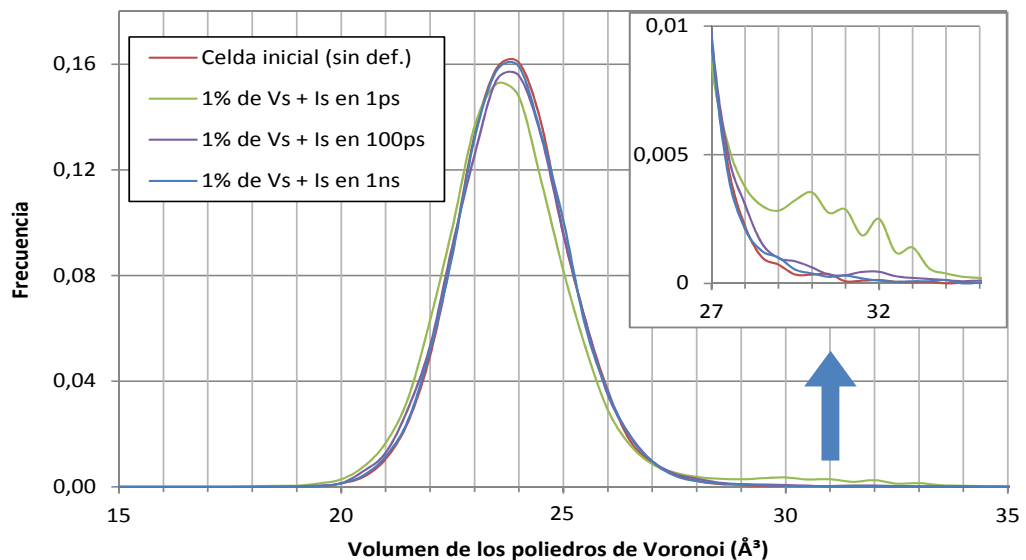


Figura 5.39: Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes y 1 % de intersticiales.

En cuanto a la repartición del volumen en la celda, la figura 5.39 indica cómo en los primeros instantes de tiempo la distribución se centra en volúmenes menores y hay un pico en torno a 30 \AA^3 , si bien tras 1 ns la distribución es muy similar a la inicial. Al albergar los dos tipos de defectos por igual se compensan los volúmenes. Ello se puede comprobar también de acuerdo con la figura 5.40.

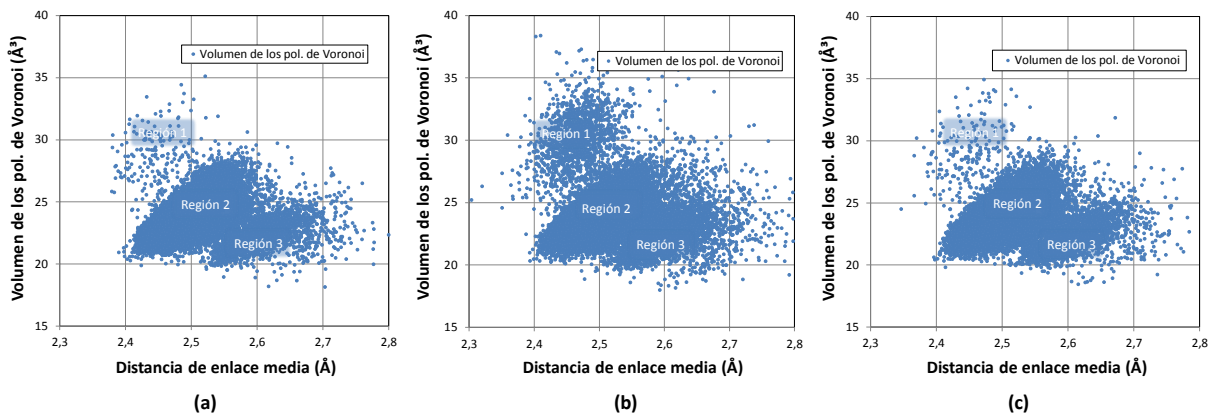


Figura 5.40: Volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a su distancias de enlace medias en la celda inicial (a), en 1 ps (b) y en 1 ns (c) para la celda amorfa con 1% de vacantes y 1% de intersticiales.

Comparativa

Finalmente realizamos una comparación de las tres situaciones de defectos al término de la simulación. De esta forma, representamos la distribución de ángulos de enlace medios entre nuestros átomos en 1 ns, tal y como se muestra en la figura 5.41. Fijémonos en que introducir intersticiales eleva el número de átomos con número de coordinación 5 (pico de 106°) pero no afecta a los de número de coordinación 3 (ángulos mayores a 111°), al contrario que al insertar vacantes, pues en ese caso aumentan ligeramente los átomos con número de coordinación 3 pero se reducen claramente los de número de coordinación 5. Igualmente observamos como el contexto de 1% de vacantes y 1% de intersticiales aumenta tanto unos como otros, pero más los de número de coordinación 5.

Asimismo, contrastamos la situación de las regiones al final de la simulación con respecto al inicio en los tres casos descritos, lo cual se muestra en la figura 5.42. Con ella podemos concluir que al introducir defectos siempre hay una reducción de los átomos de la región 1 (número de coordinación 4), más si cabe introduciendo vacantes e intersticiales de forma simultánea. La inserción de vacantes reduce en gran medida los átomos de la región 2 (número de coordinación 5), al contrario de las otras situaciones en donde aumenta,

sobre todo en el caso de introducir intersticiales. Sin embargo, el 1% de intersticiales apenas reduce los átomos con número de coordinación 3.

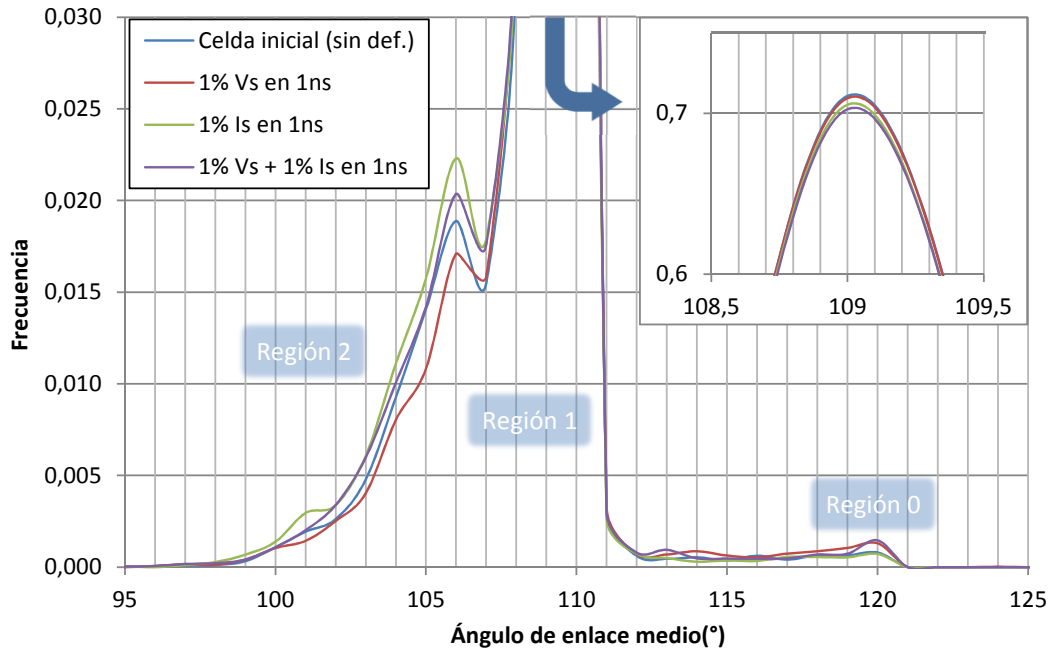


Figura 5.41: Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio en 1 ns para las tres celdas amorfas con 1% de defectos estudiadas.

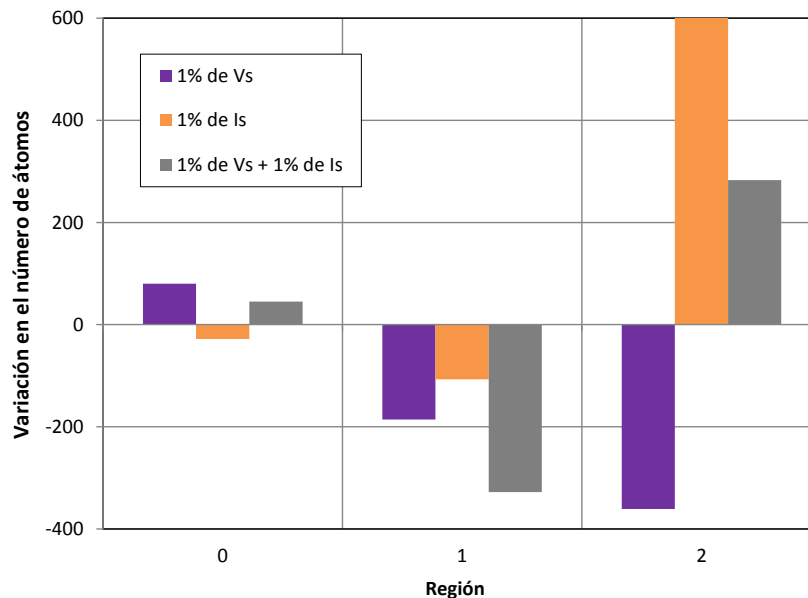


Figura 5.42: Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ns para las tres celdas amorfas con 1% de defectos estudiadas con respecto a la celda inicial sin defectos.

Nótese que, en todos los histogramas del tipo al de la figura 5.42, las variaciones estudiadas han sido calculadas en función al número de átomos, lo cual hace que no se tenga en cuenta el porcentaje relativo que ocupa cada uno de ellos en la celda inicial. No obstante, en caso de que obtuviéramos la variación porcentual con respecto al número de átomos de cada región en la celda inicial, perderíamos considerable información de las regiones mayoritarias. Además, representando la variación en número se ve directamente la redistribución de átomos en la red al tener los diferentes defectos.

Por otra parte, si vemos cómo han quedado las distribuciones de volúmenes de los poliedros de Voronoi en las tres celdas en 1 ns, como se muestra en la figura 5.43, apreciamos las conclusiones razonables que se podría prever: las vacantes desplazan la gaussiana hacia volúmenes mayores, los intersticiales hacen lo opuesto, y albergar ambos tipos de defectos por igual apenas varía la situación con respecto a la celda inicial sin defectos.

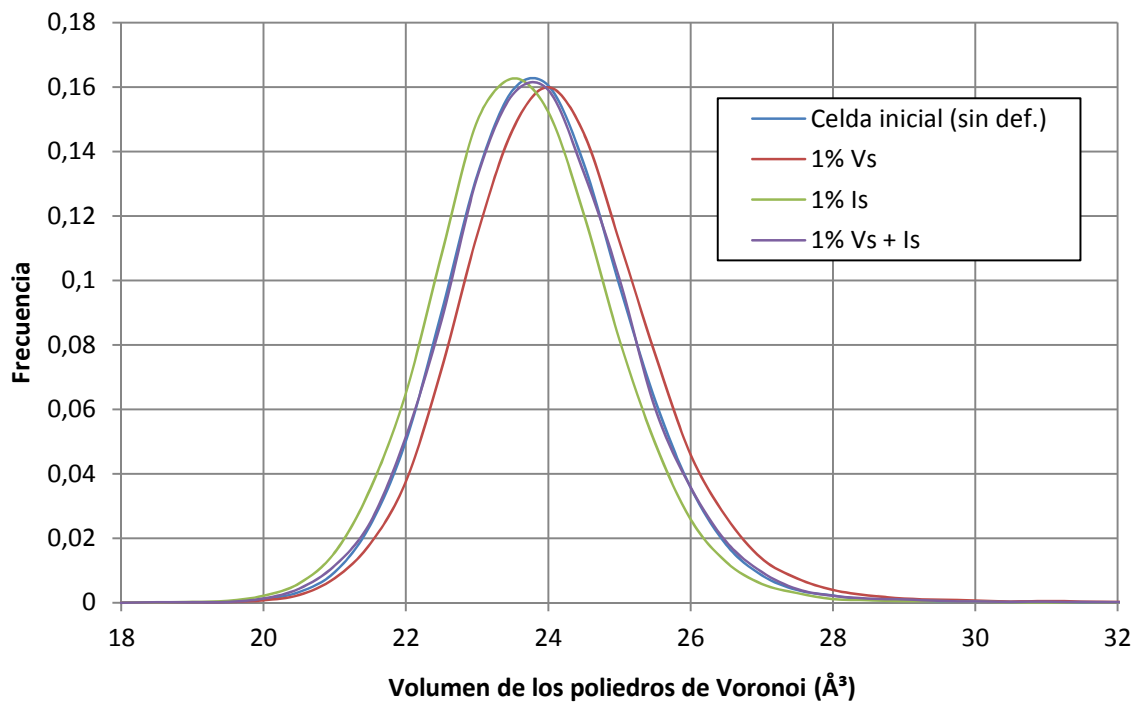


Figura 5.43: Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi en 1 ns para las tres celdas amorfas con 1% de defectos estudiadas.

5.3.1. Comparación con Ge cristalino

En este punto realizaremos el mismo análisis que se ha llevado a cabo para el amorfo en líneas anteriores, pero trabajando con cristal en su lugar. No obstante, las condiciones de las simulaciones y de la generación de defectos descrita al comienzo del punto 5.3 son idénticas a la que se ha seguido en este epígrafe.

En primer lugar representamos la situación final de la simulación en los tres casos que venimos estudiando y en la celda sin defectos, lo cual se muestra en la figura 5.44. Del mencionado histograma se puede deducir que insertar vacantes incrementa el número de átomos con ángulos de 112° mientras que al introducir intersticiales aumentan los átomos con ángulos entre 97° y 107° . Cuando insertamos ambos tipos de defectos, lógicamente aumenta la frecuencia de dichos ángulos, aunque en menor cantidad debido a la compensación. Recordemos que, en la situación de las celdas amorfas, no había ángulos tan concretos sino que tanto los átomos con número de coordinación 3 como los de número de coordinación 5 tenían más dispersión.

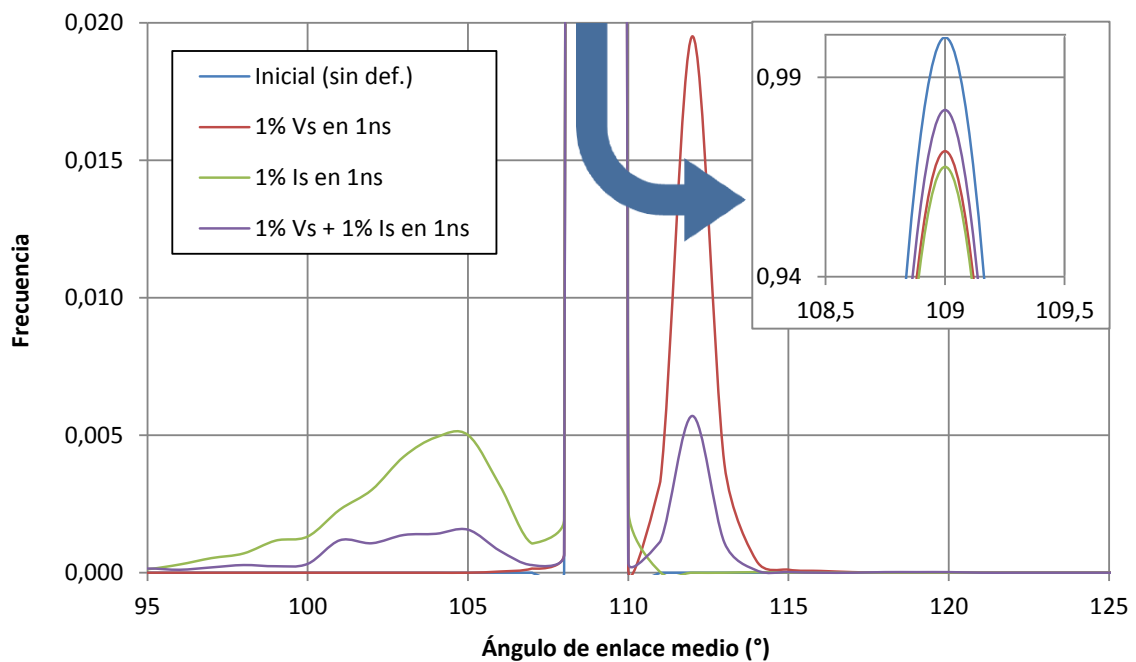


Figura 5.44: Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio en 1 ns para las tres celdas cristalinas con 1% de defectos estudiadas.

Este análisis concuerda si caracterizamos al cristal por las regiones definidas según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones. De acuerdo con la figura

5.45, las vacantes dan lugar a un pequeño grupo de átomos con ángulos elevados (figura b), es decir, de número de coordinación 3, mientras que los intersticiales hacen aparecer las regiones con números de coordinación 4 y 5 (figura c). Cabe mencionar que la situación del cristal con 1 % de intersticiales recuerda al amorfo ya que aparecen las regiones asociadas a átomos con número de coordinación mayor que 4, aunque en amorfo hay una elevada dispersión de átomos con número de coordinación 3.

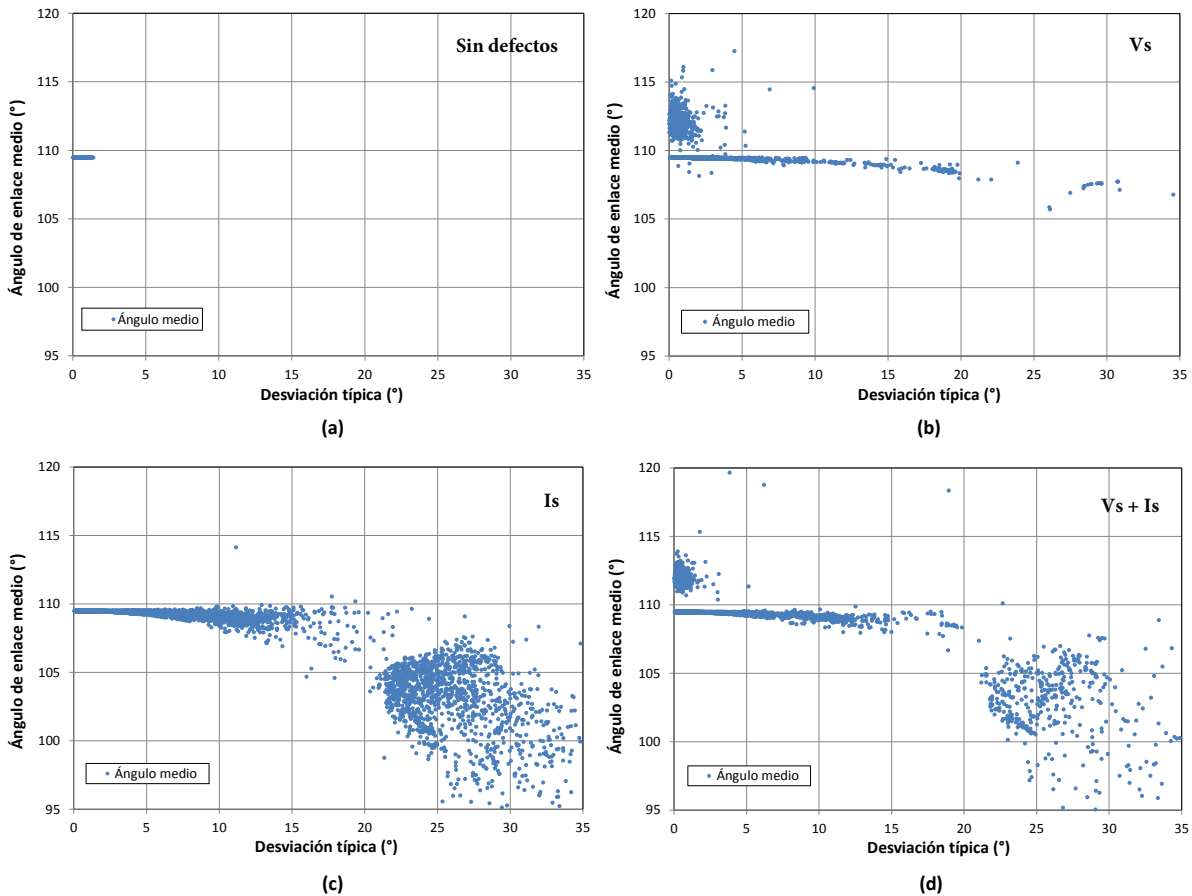


Figura 5.45: Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la celda inicial (a) y en 1 ns para las tres celdas cristalinas estudiadas (b: 1 % de vacantes, c: 1 % de intersticiales y d: 1 % de vacantes e intersticiales).

Por último, de la gráfica representada en la figura 5.46 podemos concluir que las vacantes aumentan notablemente el número átomos de la región 0 a costa de reducir en gran medida los de la región 1, como es lógico al quitarse átomos de una red cristalina en lugar de amorfa. Por contra, los intersticiales aumentan el peso de la región 2 pero no reducen tanto los de la región 1 como en amorfo, pues se añaden átomos a la red. Asimismo, la celda con ambos tipos de defectos aumenta en una cantidad similar los

átomos de las regiones 0 y 2, lo cual no coincide con el amorfo donde se aumentan más los de la región 2. Téngase en cuenta que en la celda inicial solo hay átomos con número de coordinación 4 (región 1) al tratarse de cristal, y por ello las variaciones son casi el doble que en el amorfo.

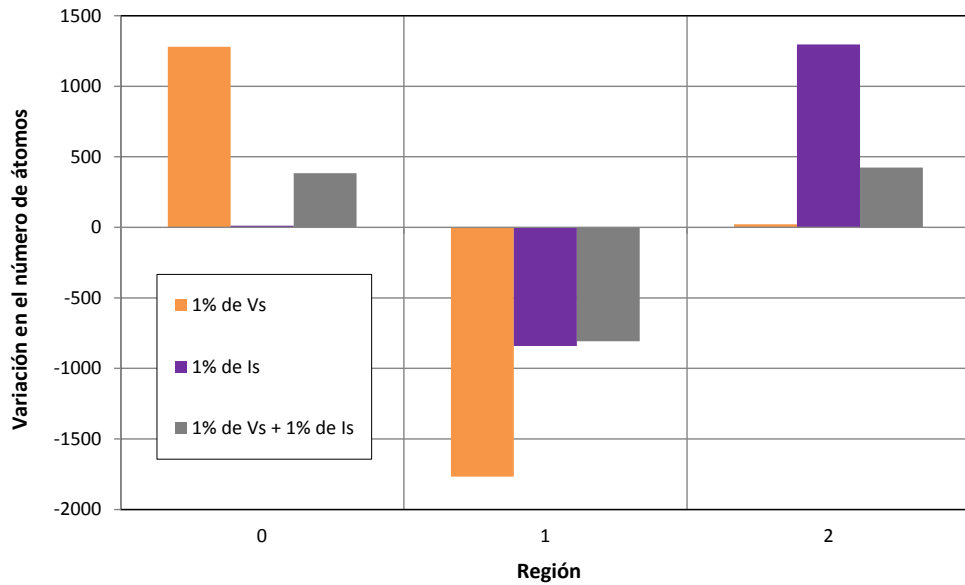


Figura 5.46: Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ns para las tres celdas cristalinas con 1 % de defectos estudiadas con respecto a la celda inicial sin defectos.

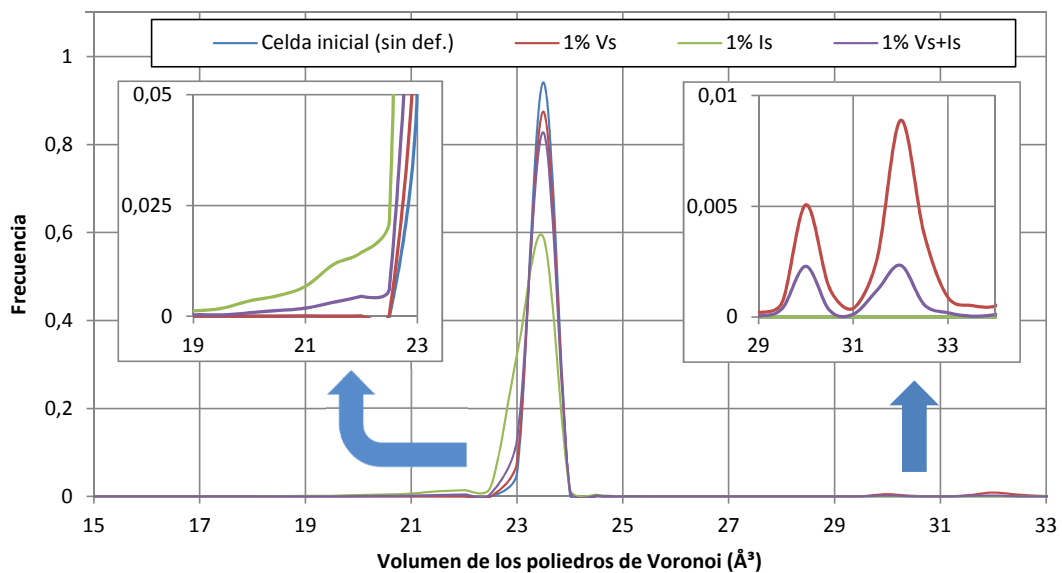


Figura 5.47: Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi en 1 ns para las tres celdas cristalinas con 1 % de defectos estudiadas.

En último lugar comprobamos las modificaciones en las distribuciones de volúmenes que ha dado cada situación. De esta forma, a partir de la figura 5.47 se verifica que las mayores variaciones con respecto al cristal a 1500 K de inicio son producidas por la celda con intersticiales, reduciendo mucho el máximo de la gaussiana y aumentando los átomos con volúmenes menores cercanos a 22.5 \AA^3 . Las vacantes, por su parte, generan dos picos de volúmenes elevados alrededor de 30 y 32 \AA^3 . Igualmente, introducir vacantes e intersticiales a la vez aumenta la frecuencia de los 3 valores mencionados, pero sin llegar a alcanzar a los defectos por separado debido a que se compensan.

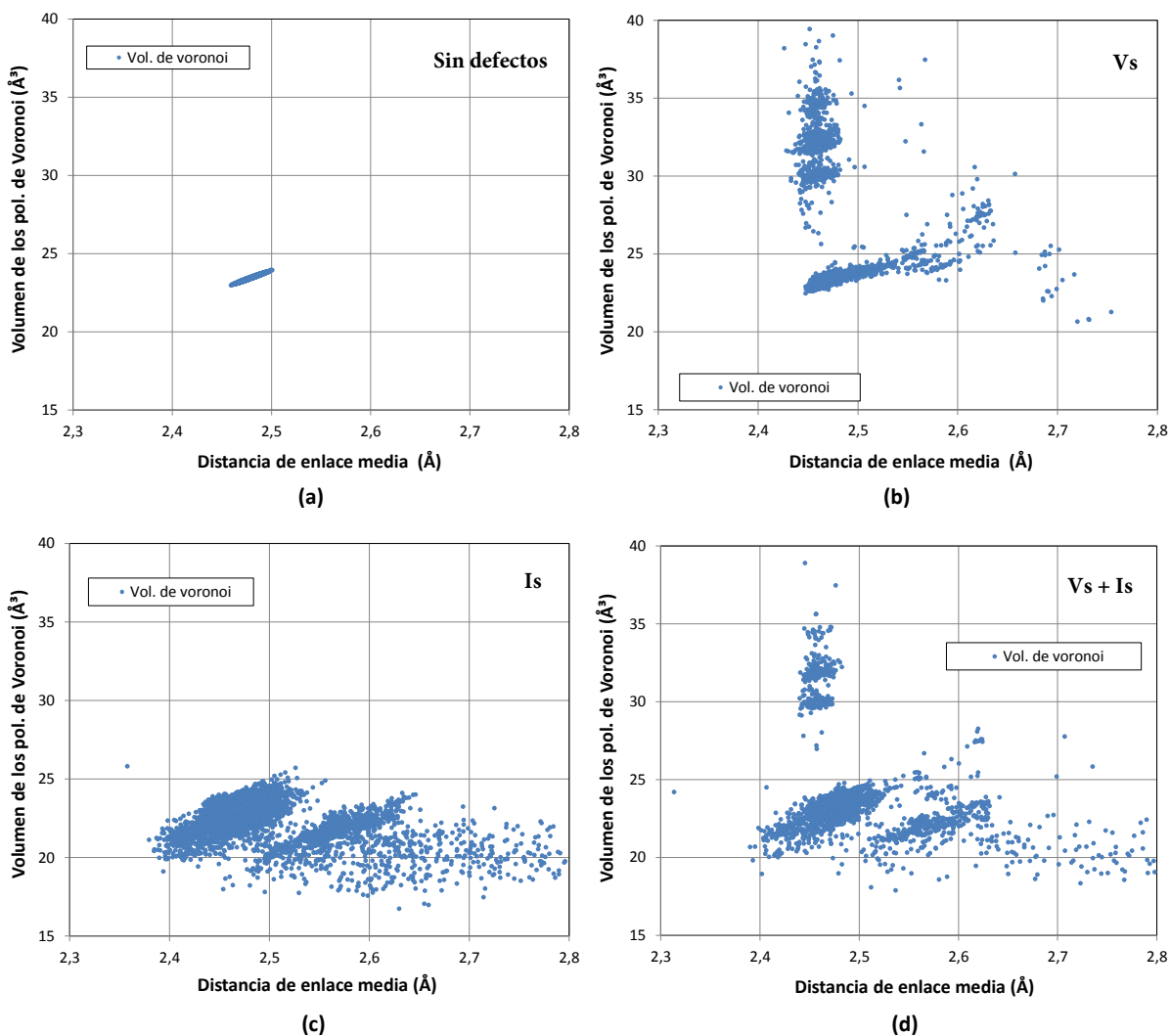


Figura 5.48: Volúmenes de los poliedros de Voronoi de cada átomo frente a su distancia de enlace media en la celda inicial (a) y en 1 ns para las tres celdas cristalinas estudiadas (b: 1 % de vacantes, c: 1 % de intersticiales y d: 1 % de vacantes e intersticiales).

Para completar esta comparación representamos la figura 5.48, que ilustra las diferencias en cuanto a las regiones según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi en 1 ns. Es de destacar que la presencia de vacantes genera varios grupos con volúmenes diferenciados. La existencia de estos grupos discretos no ocurría en amorfo, donde se observaba una distribución más continua. Ello se debe seguramente a la existencia de vacantes aisladas y en forma de pequeños clusters de vacantes (V2, V3, etc) que hace que los átomos vecinos tengan volúmenes de los poliedros de Voronoi con valores discretos. El caso con 1 % de intersticiales, por su parte, introduce átomos con volúmenes pequeños y distancias de enlace medias elevadas.

5.4. Efecto sobre las propiedades energéticas

El propósito de esta sección es obtener una estimación de las entalpías de formación de los defectos en las celdas estudiadas en el epígrafe 5.3 analizando el incremento de energía potencial en la red con defectos. Así, las simulaciones realizadas durante este apartado fueron idénticas a las del mencionado apartado, salvo por dos modificaciones: la duración, que fue extendida a 10 ns, y la generación de los intersticiales, que fue llevada a cabo según el método de inserción en posiciones tetraédricas descrito en el punto 5.1. Además, realizamos las simulaciones para dos cantidades de defectos: 1 %, como ya hemos mencionado, y 0.1 %.

Un 1 % de defectos es un porcentaje elevado con lo que cabe la posibilidad de que varias vacantes o intersticiales acaben estando espacialmente próximos y puedan llegar a interactuar. La formación de clusters de defectos dentro del amorfo afectaría a su estabilidad y a la energía total de la red. Al introducir una concentración de defectos 10 veces menor (0.1 %) es muy improbable que interactúen, con lo que en estas condiciones sí podemos considerar que solo tenemos defectos puntuales.

No obstante, en este caso estamos trabajando con amorfo en lugar de cristal luego el hecho de insertar un intersticial a 2.44 Å del resto de átomos de la red no indica que su posición sea tetraédrica, al estar la red desordenada. Teniendo esto en cuenta, reducimos la separación mínima a 2.35 Å pues tenemos que generar 467 intersticiales, lo cual se extiende alrededor de 1 h en términos de tiempo de ejecución del programa.

Después de detallar el método de simulación procedemos a comparar las energías de las celdas con cada tipo y número de defectos. El cálculo de dichas energías se realiza

minimizando las celdas por gradientes conjugados cada 20 ps, pues a dicha frecuencia es cuando se generan los ficheros de salida de LAMMPS. Una vez estabilizada la celda por los gradientes, nos quedamos con el valor de la energía potencial y lo restamos de la red sin defectos, de igual forma que se hizo en la sección 5.1. Lo único que se varía el factor de escala de la celda sin defectos y la energía de la red de referencia. La celda amorfa sin defectos simulada a 1500 K disminuye su energía con el tiempo según se va relajando. Por lo tanto, la diferencia de energías debe calcularse en cada instante de tiempo, comparando la energía potencial de las celdas con y sin defectos en el mismo instante. Calculamos la variación de energía por defecto añadido para cada paso temporal τ :

$$E_{def}|_{\tau} = \frac{E_{P,defects\ cell}|_{\tau} - \frac{N \pm N_{defects}}{N} E_{P,ref}|_{\tau}}{N_{defects}} \quad (5.4)$$

Donde $N_{defects}$ es el número de defectos, debiéndose restar si son vacantes o sumar si son intersticiales.

Según esto, si representamos la evolución de la energía por defecto en las celdas con 1 % y 0.1 % de defectos se obtiene la figura 5.49. En lo que respecta a las celdas con 1 % de defectos, se aprecia que las vacantes son las que más energía aportan a la red mientras que introducir vacantes e intersticiales simultáneamente hace que la energía tienda a la de la red sin defectos. Curiosamente la variación de energía obtenida para la celda con 1 % de intersticiales es negativa, luego parece estar más relajada que la red sin defectos. Este fenómeno, pese a que parece contradictorio, indicaría que los intersticiales se acomodan bien en un amorfo que ya de por sí es rico en átomos con número de coordinación 5. La variación de energía por defecto añadido en las celdas con un 0.1 % de defectos presenta en todos los casos fuertes oscilaciones. Cuando se introducen un 0.1 % de vacantes el incremento de energía por defecto es mayor que en la celda con un 1 % de vacantes. Con un 1 % de vacantes es posible que se hayan agrupado y formado clusters, reduciendo así la energía total que aportan a la muestra. De esto se deduce que la agrupación de vacantes da lugar a estructuras menos energéticas, lo que es consistente con la formación de voids observada experimentalmente. Por el contrario en la muestra con un 0.1 % de intersticiales, la energía de la celda se reduce en mayor medida que como lo hacía en el caso de un 1 % de intersticiales. Este hecho indicaría que los intersticiales aislados se absorben más fácilmente en la red y reducen la energía total, mientras que la agrupación de intersticiales, que podría estar ocurriendo en la celda de un 1 %, no es energéticamente favorable.

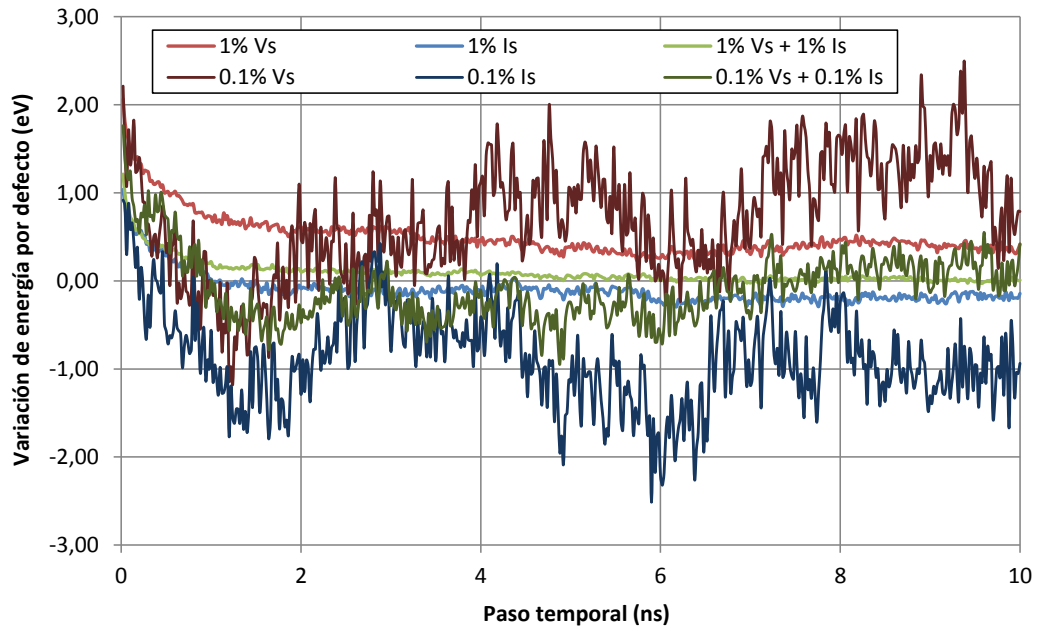


Figura 5.49: Evolución temporal de la energía por defecto en las celdas amorfas con un 1% y un 0.1% de defectos.

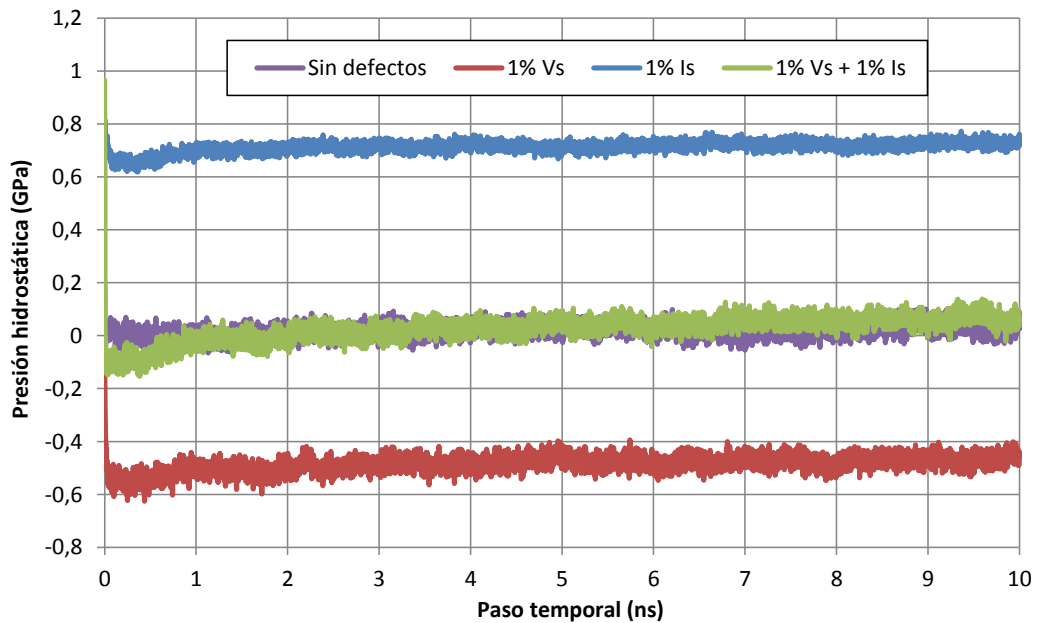


Figura 5.50: Evolución temporal de la presión hidrostática en las celdas amorfas con un 1% de defectos.

Por otro lado, otra cuestión interesante que puede afectar a la energía de las celdas es la presión. Así, plasmamos su evolución en la figura 5.50. En ella se puede comprobar

cómo la inserción de intersticiales genera presiones positivas pues se aumenta la densidad de la red, mientras incrustar vacantes significa lo opuesto, aunque en menor medida ya que la diferencia con la red sin defectos se reduce. De igual forma, al tener ambos tipos de defectos se compensan los efectos. Nótese que no representamos las celdas con un 0.1 % de defectos ya que al tener sólo 47 vacantes y/o 47 intersticiales su presión es casi nula.

5.4.1. Comparación con Ge cristalino

El objetivo de este apartado es comparar la variación de energía que supone la introducción de un porcentaje elevado de defectos (1 %) en muestras amorfas y cristalinas, y confrontarlos con las entalpías de formación de defectos puntuales calculadas en el apartado 5.1. Los datos que se muestran a continuación corresponden a simulaciones a 1500 K durante 1 ns, en las que los intersticiales (en los casos en que se introducen) no se generaron en posiciones tetraédricas, y las energías no se obtuvieron de una minimización por gradientes conjugados sino de la energía total de la celda (potencial más cinética). Aunque estas condiciones son menos exactas que las usadas en el apartado anterior dedicado al amorfo, se persigue la comparación entre amorfo y cristal y en los dos casos se usaron las mismas condiciones.

Calculamos las energías por defecto tanto en cristal como en amorfo usando los valores de energía total de la celda, esto es, considerando la energía potencial y la energía cinética cada ps:

$$E_{def}|_{\tau} = \frac{E_{Tot,defects\ cell}|_{\tau} - \frac{N \pm N_{defects}}{N} E_{Tot,ref}|_{\tau}}{N_{defects}} \quad (5.5)$$

De este modo, la figura 5.51 muestra la evolución de la energía por defecto para cada celda e incluye los valores de pico de las entalpías de formación obtenidas para las celdas con una vacante y con un intersticial a 1500 K en el epígrafe 5.1 (configuraciones con un solo defecto). En primer lugar se observa que la variación de energía por defecto en el cristal es mucho mayor que en el amorfo, pero en ambos casos son las vacantes la que añaden mayor energía a la red. En el amorfo los intersticiales no dan lugar a variaciones negativas de energía, pero hay que tener en cuenta que el tiempo simulado es 10 veces menor que el de la figura 5.49. El incremento de energía por defecto con un 1 % de defectos en cristal es claramente inferior a las entalpías de formación obtenidas para defectos aislados. Hay que tener en cuenta que al haber un número elevado de defectos

en el cristal, éstos interaccionan y forman clusters, por lo que no se puede hablar de que solo existan defectos puntuales.

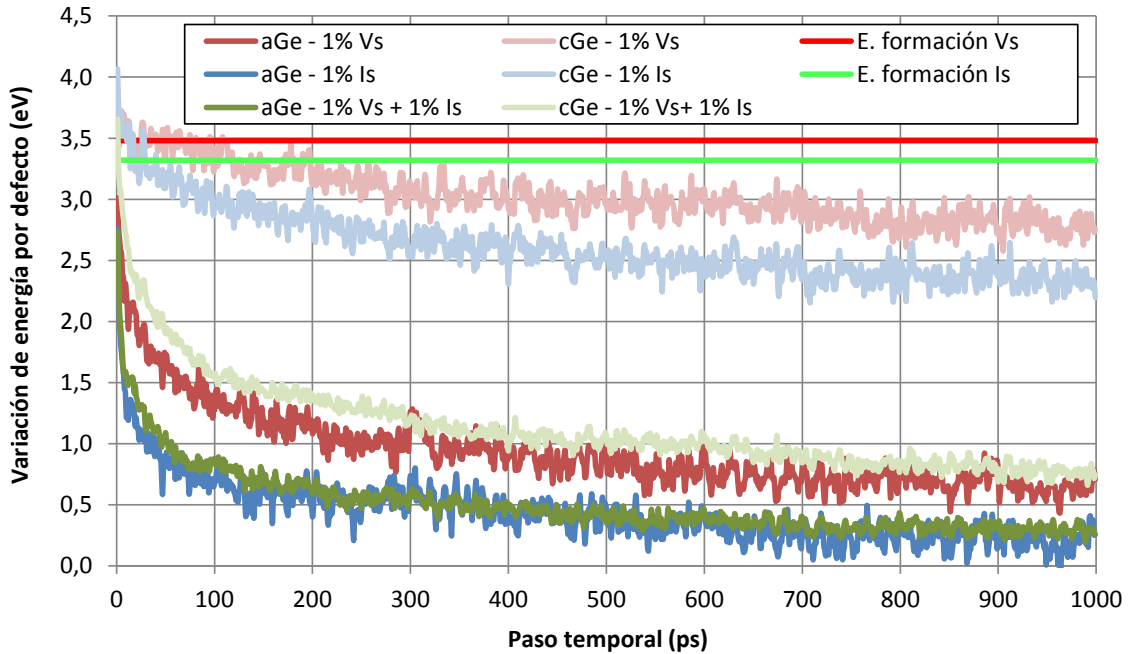
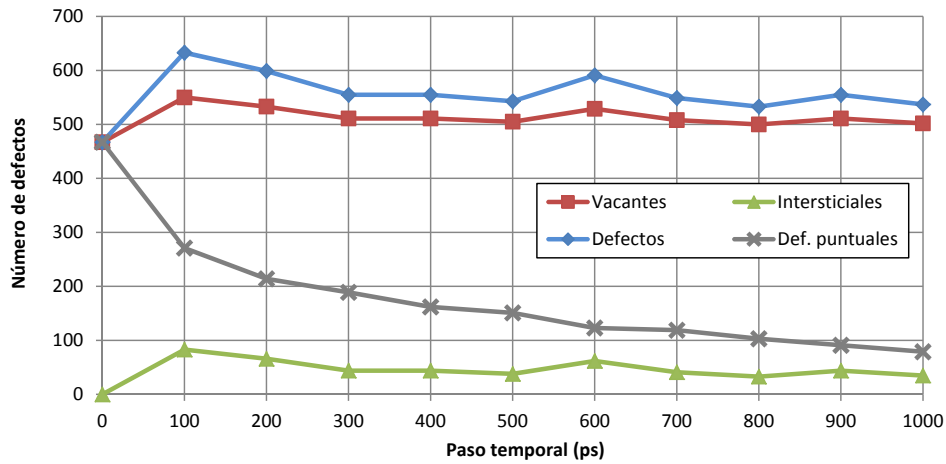
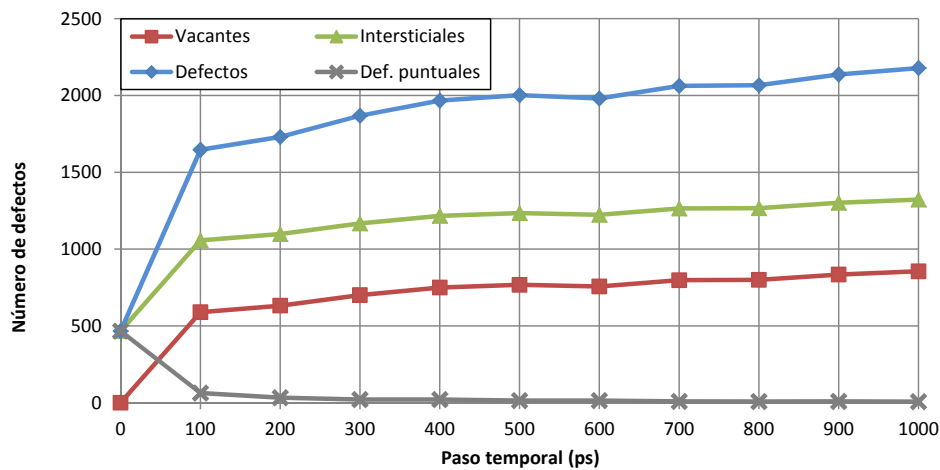


Figura 5.51: Evolución temporal de la variación de energía por defecto en las celdas cristalina y amorfa con un 1% de defectos y valores para el cristal obtenidos en 5.1 a 1500 K.

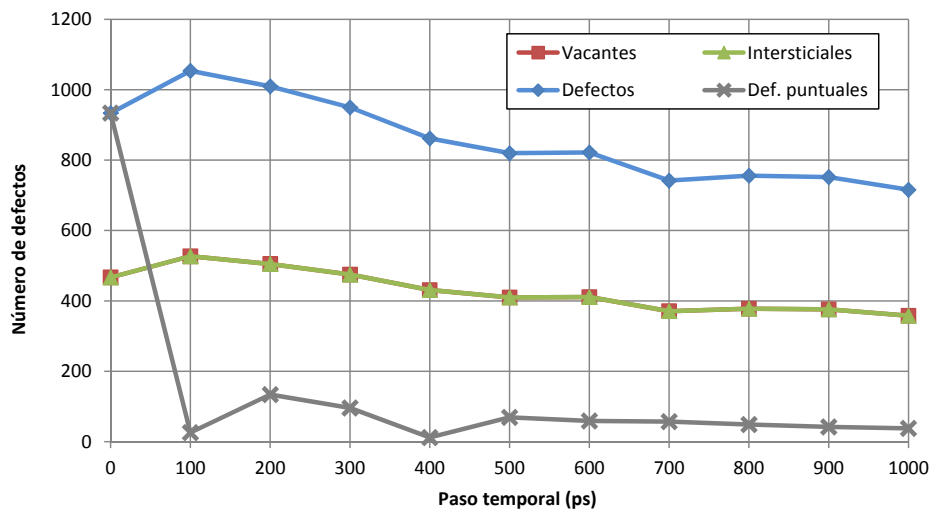
En la figura 5.52 analizamos la evolución del número de defectos de cada celda cristalina. En la celda con vacantes, aunque inicialmente solo existen 467 vacantes aisladas, al poco tiempo aumenta el número de vacantes y aparecen algunos intersticiales. En la situación con intersticiales, el número de defectos se cuadruplica. El motivo de ello puede ser que los intersticiales están generando cascadas y más dañado, lo cual concuerda con las regiones prácticamente amorfas que se observan en la figura 5.53. Cabe destacar que en las tres celdas el número de defectos puntuales es muy pequeño comparado con los defectos totales, habiendo clustering en todas ellas. Así pues este tipo de simulación no es adecuada para determinar la entalpía de formación de defectos en cristal.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.52: Evolución del número de defectos formados en las celdas cristalinas con 1 % de vacantes (a), con 1 % de intersticiales (b) y con 1 % de vacantes y de intersticiales (c).

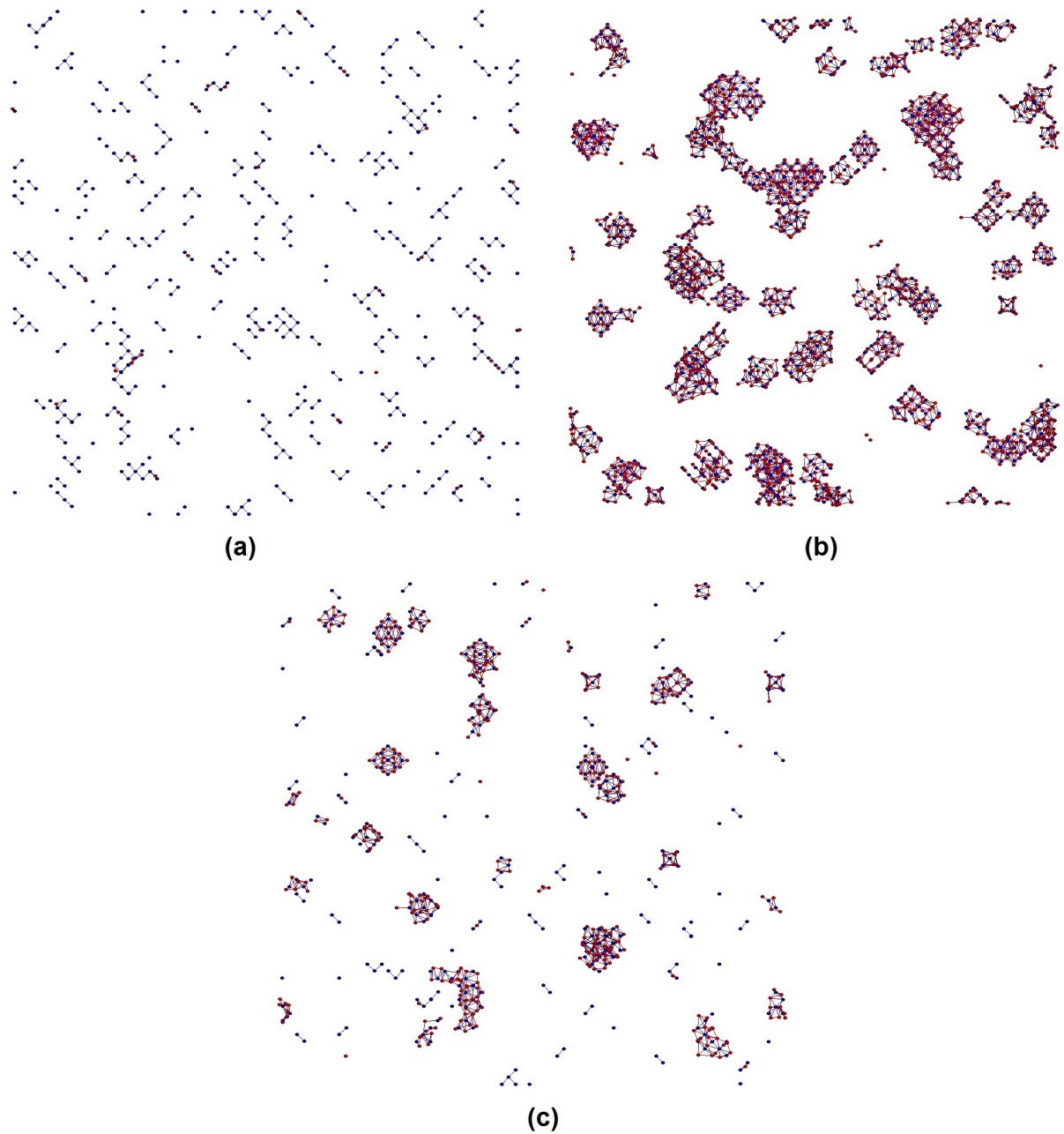


Figura 5.53: Clusters de defectos formados en las celdas cristalinas con 1 % de vacantes (a), con 1 % de intersticiales (b) y con 1 % de vacantes y de intersticiales (c) en 1 ns (Vacantes: azul, Intersticiales: rojo).

5.5. Efecto sobre la difusión

Se va a examinar la difusión de los defectos en la red amorfa mediante dos procedimientos. En primer lugar realizaremos el análisis de la evolución del msd total de las celdas con 1% y 0.1% de defectos ya estudiadas. Seguidamente se procederá a generar 15 veces una vacante aislada con ciertas condiciones de número de coordinación y presión en una celda de menor número de átomos que las habituales, fijándonos después en su entorno local, esto es, en el comportamiento de sus primeros y segundos vecinos.

5.5.1. Desplazamiento cuadrático medio

Este epígrafe va a detallar el desplazamiento cuadrático medio de las celdas con defectos estudiadas en el apartado 5.4 y de las celdas cristalinas vistas en las secciones 5.3.1 y 5.4.1, contrastando las situaciones de albergar vacantes y/o intersticiales. Cabe recordar que, pese a que las simulaciones sean iguales tanto en cristal como en amorfo, en el cristal los intersticiales no fueron generados de forma tetraédrica.

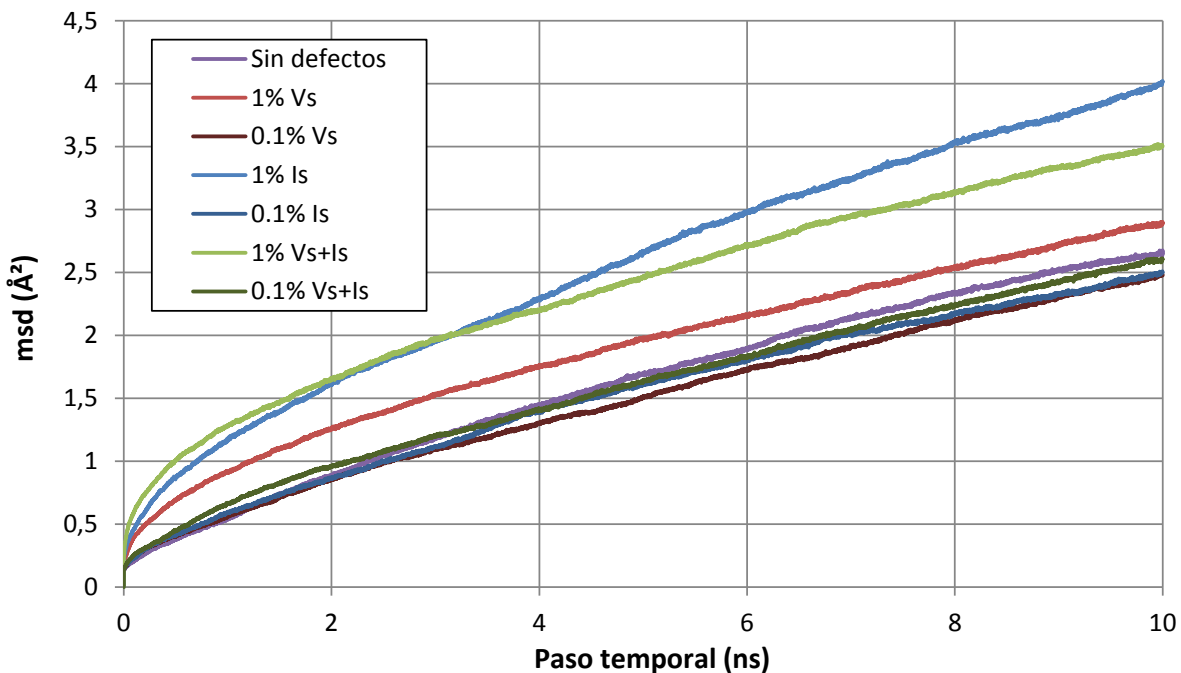


Figura 5.54: Evolución temporal del msd total en las celdas amorfas con 1% de defectos distribuidos aleatoriamente y en la celda sin defectos.

Así, plasmamos la evolución del msd tanto en las celdas con 0.1 % y 1 % de defectos que se vienen estudiando en la figura 5.54. Podemos apreciar cómo en las celdas con un 1 % de defectos el desplazamiento es siempre superior al de las celdas con 0.1 % de defectos, y al de la red sin defectos. Aunque inicialmente la celda con un 1 % de ambos tipos de defectos es la que más difunde, pronto su efecto se atenúa y es la muestra con un 1 % de intersticiales la que muestra una mayor difusión. Hay que tener en cuenta que la presión total de la celda (0.7 GPa con intersticiales y -0.5 GPa con vacantes) puede influir en la difusión. En las muestras con un 0.1 % de defectos el msd es cercano al de la red sin defectos. Inicialmente la muestra con vacantes e intersticiales presenta más difusión que la red de referencia, pero tras 3 ns las tres celdas con un 0.1 % de defectos difunden menos que la red sin defectos.

La difusión de los defectos se caracteriza por la difusividad. Einstein relacionó el coeficiente de autodifusión con el msd de una partícula en función del tiempo de observación [56]. Así, indicó que la difusividad D es proporcional a la pendiente del msd cuando el tiempo t tiende a infinito para un sistema de dimensiones d :

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [r(t_0 + t) - r(t_0)]^2 \rangle}{t} \quad (5.6)$$

Obviamente un tiempo infinito es irrealizable. En nuestro caso podemos estimar la difusividad calculando la pendiente de las simulaciones con 1 % y 0.1 % de defectos de 9 a 10 ns, tal y como se muestra en la figura 5.55. Comparando la pendiente del msd en las celdas con un 0.1 % de defectos los valores son muy similares, incluso en el caso de existir los dos tipos de defectos. Aunque inicialmente en tiempos más cortos la existencia de vacantes e intersticiales diera lugar a mayor difusión, transcurridos 9-10 ns este efecto se ha atenuado. Esto implica que las vacantes e intersticiales se “recombinan” en amorfo, o, dicho de otro modo, el efecto que generan ambos por separado se acaba compensando. Con concentraciones mayores de defectos (1 %) destaca la elevada pendiente de la celda solo con intersticiales. A falta de un análisis más detallado la compresión de la celda podría explicar esta alta difusión. La presencia de vacantes e intersticiales da lugar a un desplazamiento inferior al obtenido con cada defecto por separado. De nuevo, salvando los transitorios iniciales, las vacantes e intersticiales parecen recombinarse, no dando lugar a una mayor difusividad cuando están los dos tipos de defectos coexistentes.

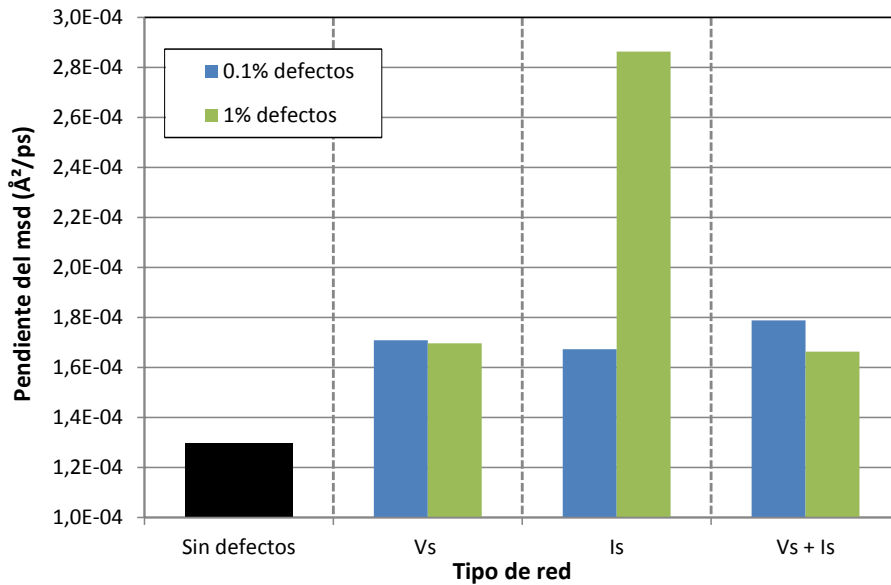


Figura 5.55: Pendiente del msd de 9 a 10 ns en las celdas con 0.1 % y 1 % de defectos distribuidos aleatoriamente.

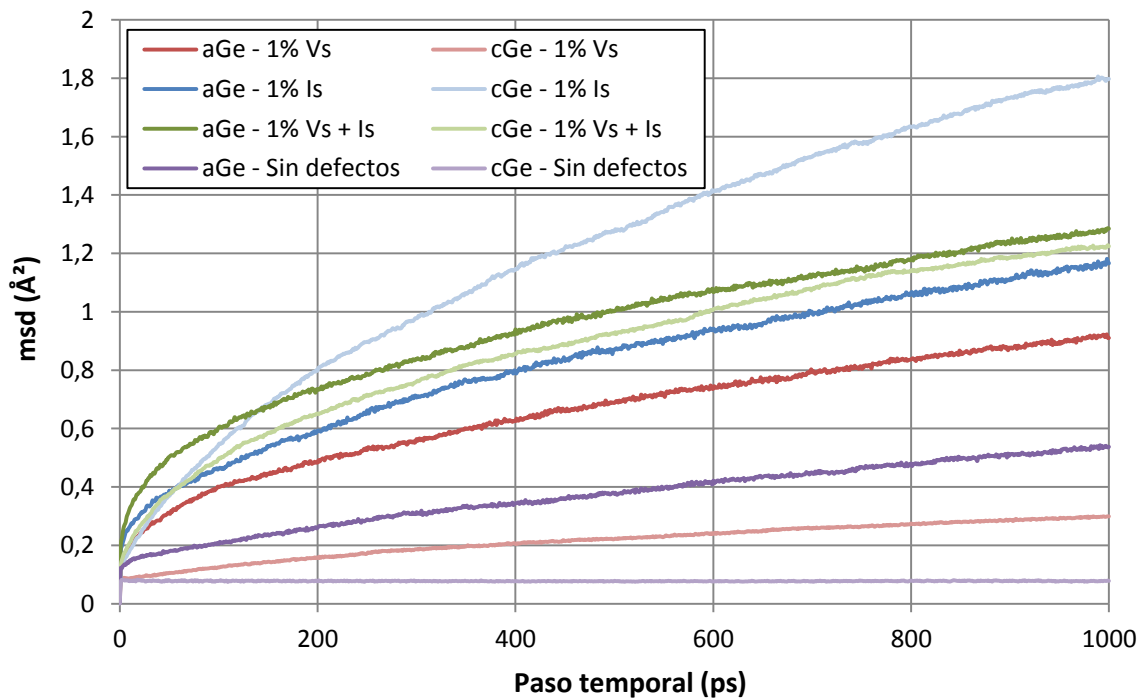


Figura 5.56: Evolución temporal del msd total en las celdas amorfas y cristalinas con 1 % de defectos distribuidos aleatoriamente.

Por otro lado, comparamos los casos anteriores de 1 % de defectos con lo que ocurre en cristal, teniendo presente las aclaraciones dadas al inicio. La figura 5.56 muestra que

en ausencia de defectos el amorfo presenta más difusión que el cristal, pues es un estado desordenado y más energético que el cristal. Igualmente la presencia de vacantes da lugar a mayor difusión en el amorfo que en el cristal. Aunque el método de generación de vacantes es el mismo, podría ocurrir que en la celda cristalina se formaran clusters de vacantes que redujeran su movilidad. En las celdas ricas en intersticiales el caso es el opuesto, habiendo más difusión en la muestra cristalina. En este caso conviene recordar que en el cristal los intersticiales no se introdujeron de forma tetraédrica, con lo que no se puede descartar que adquieran energía cinética por la cercanía a otros átomos y con ello se aumente artificialmente la difusión. En definitiva, no se puede establecer una comparativa directa entre amorfo y cristal, pues la situación del cristal es compleja pues pueden coexistir defectos puntuales con clusters de distintos tamaños.

5.5.2. Difusión de vacantes

Esta subsección tiene como meta analizar la difusión de una vacante aislada en el amorfo. Para posibilitar un mejor estudio, se ha partido de la versión de 1000 átomos de celda a 1500 K y a 0 GPa. En ella se han generado las vacantes de forma individual, es decir, una por celda, hasta un total de 15, fijando como condiciones que el átomo a eliminar debía tener número de coordinación 4 y sus primeros vecinos también. Igualmente, además de anterior condición, para generar las 15 vacantes se eliminaron 5 átomos con presión hidrostática nula (~ 0 GPa), 5 con presión positiva (~ 3 GPa) y otros 5 con presión negativa (~ -3 GPa). De este modo, las 15 celdas con una vacante recién insertada fueron simuladas a 1500 K durante 1 ns con condiciones NVE, PBC en todos los ejes y paso temporal de 1 fs. Para mantener los 1500 K de temperatura se efectuó un reescalado de la misma cada 1000 pasos de simulación, haciéndose promedios de las posiciones de los átomos a la misma frecuencia. Dichas posiciones fueron empleadas para obtener el msd de cada átomo de la red.

Comenzamos detallando la evolución de las propiedades locales medias de primeros y segundos vecinos, pues ello permite determinar la estabilidad de la vacante. Igualmente nos centramos en una vacante en concreto a 0 GPa, puesto que el resto de vacantes a la misma presión tiene un comportamiento semejante. Así, según la figura 5.57, vemos que la vacante tiene un efecto muy marcado en los primeros vecinos, pero apenas afecta a los segundos vecinos. Los primeros vecinos adquieren número de coordinación 3 y presión hidrostática positiva al inicio de la simulación pero transcurridos 25 ps regresan a número de coordinación 4 y presión casi nula, lo cual indica que la vacante ya no está presente.

Igualmente el volumen de los poliedros de Voronoi y la energía potencial de los primeros vecinos de la vacante toman valores elevados hasta el mencionado momento. La única variación de comportamiento de los segundos vecinos se aprecia en la energía potencial.

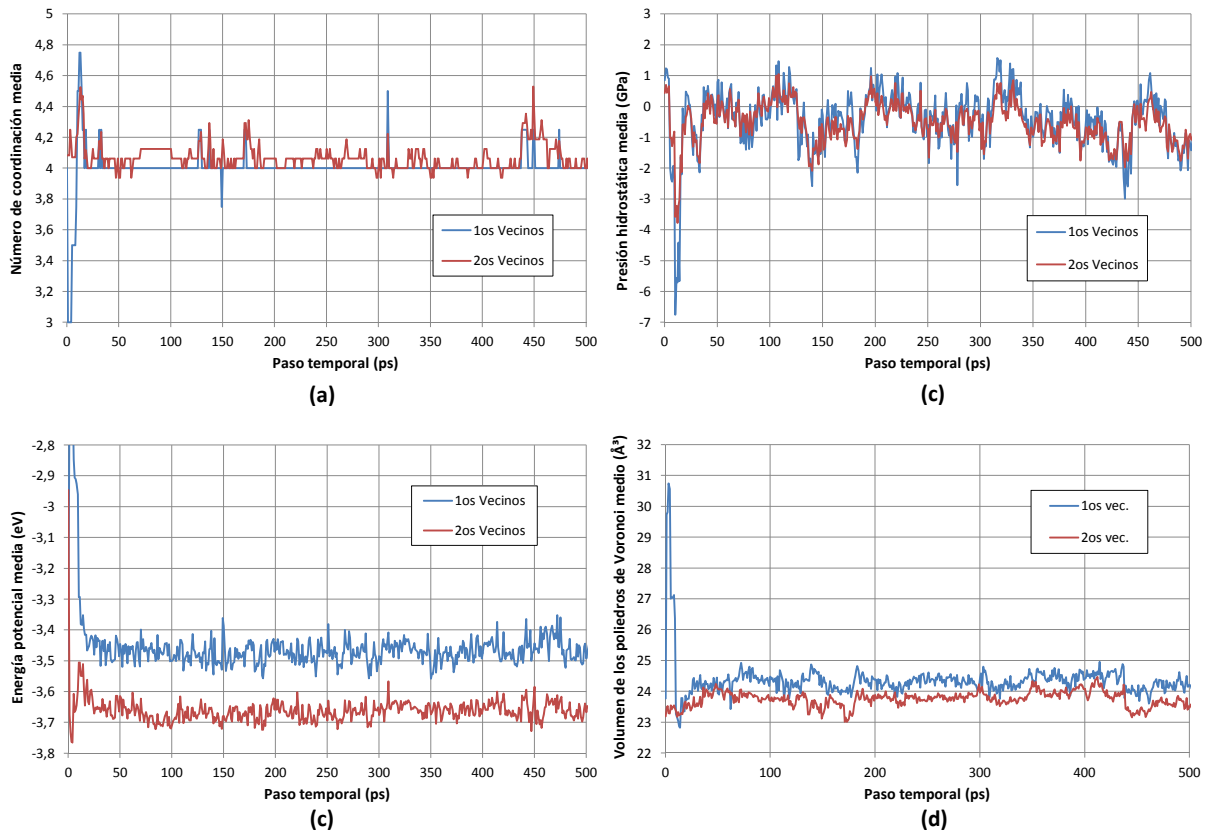


Figura 5.57: Evolución las propiedades locales medias de primeros y segundos vecinos de una de las vacantes generada a 1500 K con 0 GPa. Número de coordinación: (a), Presión hidrostática: (b), Energía potencial: (c) y Volumen de los poliedros de Voronoi: (d).

No obstante, si queremos averiguar si se ha producido realmente difusión o bien sólo se han reorganizado los átomos cercanos a la vacante, el método que se emplea es el análisis del msd. Si volvemos a efectuar el análisis para el caso en particular del párrafo anterior, se obtiene la figura 5.58. Observamos un salto claro de uno de sus primeros vecinos (ID 928) y poco después otro de un segundo vecino (ID 61), pues ambos se desplazan una cantidad similar a la separación de primeros vecinos del Ge. Consecuentemente se han producido dos procesos de difusión en los que un primer vecino ocupa la posición de la vacante, y un segundo vecino ocupa el retículo vacío dejado por el primer vecino.

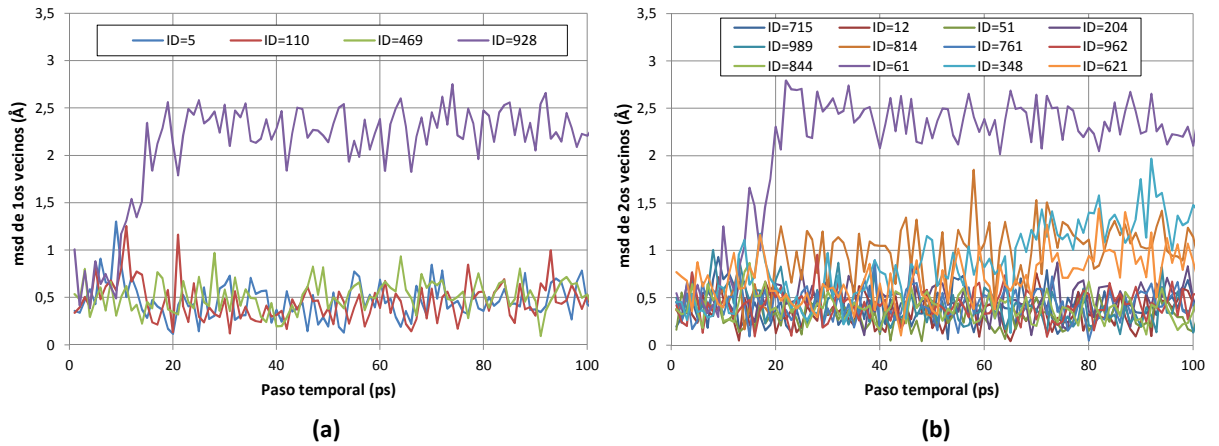


Figura 5.58: msd de primeros (a) y segundos (b) vecinos de una de las vacantes generada a 1500 K con 0 GPa.

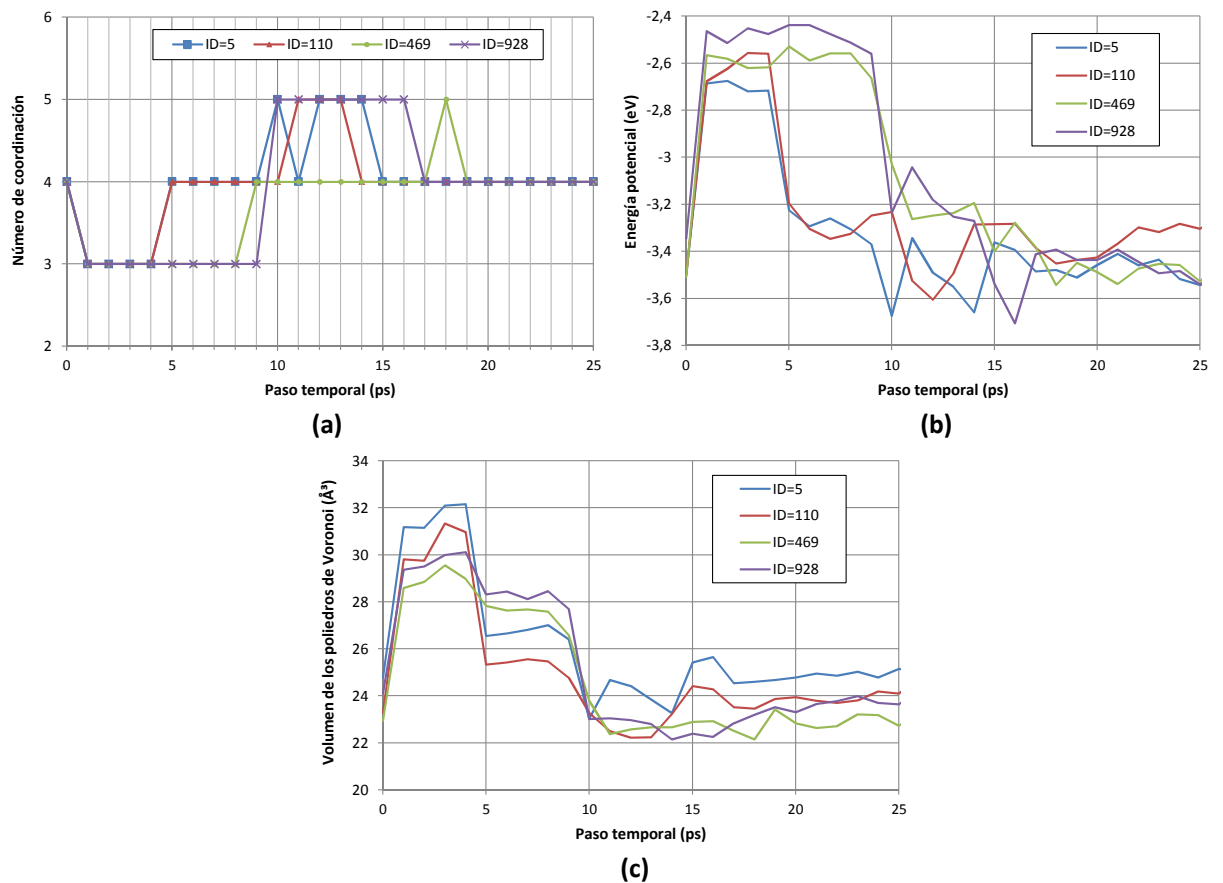


Figura 5.59: Evolución las propiedades locales de los primeros vecinos de una de las vacantes generada a 1500 K con 0 GPa (Coordinación: (a), Energía potencial: (b) y Volumen de los poliedros de Voronoi: (c)).

Examinando los primeros vecinos más en detalle para el caso de estudio se comprende mejor lo sucedido. De este modo, la figura 5.59 distingue las propiedades locales para los primeros vecinos y la figura 5.60 ilustra la representación espacial de la difusión con las posiciones promediadas de los átomos. A partir de ellas podemos deducir que a los 5 ps los primeros vecinos con ID 5 y 110 se aproximan y se enlazan para recuperar número de coordinación 4, lo que trae consigo una reducción de su energía potencial y de su volumen de los poliedros de Voronoi. Paralelamente, otro primer vecino, el que se indica con ID 928, se aproxima a la vacante arrastrando consigo dos de sus vecinos. El camino de este átomo continúa y tras 10 ps se enlaza con otros dos primeros vecinos (ID 5 y 469) produciendo que él mismo y el átomo con ID 5 adquieran número de coordinación 5. Una vez pasados 20 ps el átomo con ID 928 ocupa finalmente la posición de la vacante, y uno de sus primeros vecinos ocupa su posición previa. Igualmente los átomos con ID 5 y 110, primeros vecinos de la extinta vacante, rompen su quinto enlace y vuelven a la situación inicial, con número de coordinación 4.

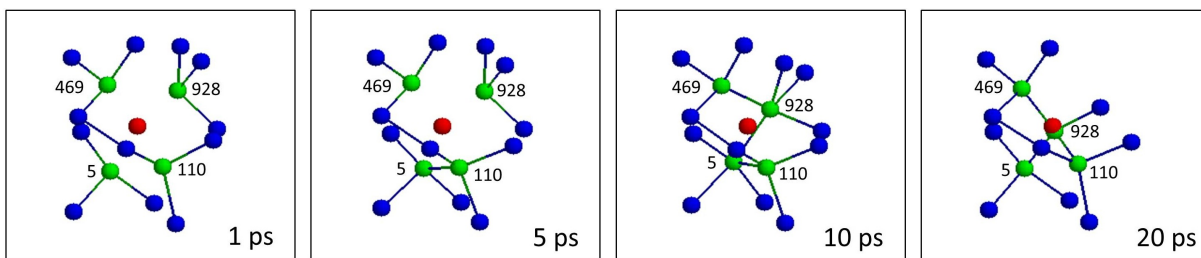


Figura 5.60: Evolución temporal de las posiciones espaciales promediadas de primeros (en verde) y segundos (en azul) vecinos de una de las vacantes (en rojo) generada a 1500 K con 0 GPa.

Con el objetivo de identificar la vacante, representamos sólo los átomos de la ceda que pertenecen a la región 1 según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias de enlace. De este modo, la figura 5.61 muestra que la generación de la vacante conduce a que sus 4 primeros vecinos entren en la mencionada región 1 tras 1 ps. No obstante, como ya se ha analizado, el movimiento de algunos primeros vecinos a los 5 ps hace que se reduzca el volumen de los poliedros de Voronoi de alguno de ellos, con lo que en ese instante solo uno de los 4 vecinos iniciales sigue perteneciendo a la región 1. Como transcurridos 10 ps los 4 átomos recuperan valores típicos de número de coordinación, energía y volumen, ninguno de ellos aparece ya en la región 1. Así pues, el seguimiento de los átomos de la región 1 de Voronoi permite identificar la presencia de vacantes, pues la vacante modifica las propiedades de sus primeros vecinos. La agrupación

de los átomos de la región 1 a distancias de segundos vecinos da lugar a un grupo de 4 átomos cuyo centro de masas es la posición de la vacante, y a otros grupos de 1 átomo en otras zonas de la celda.

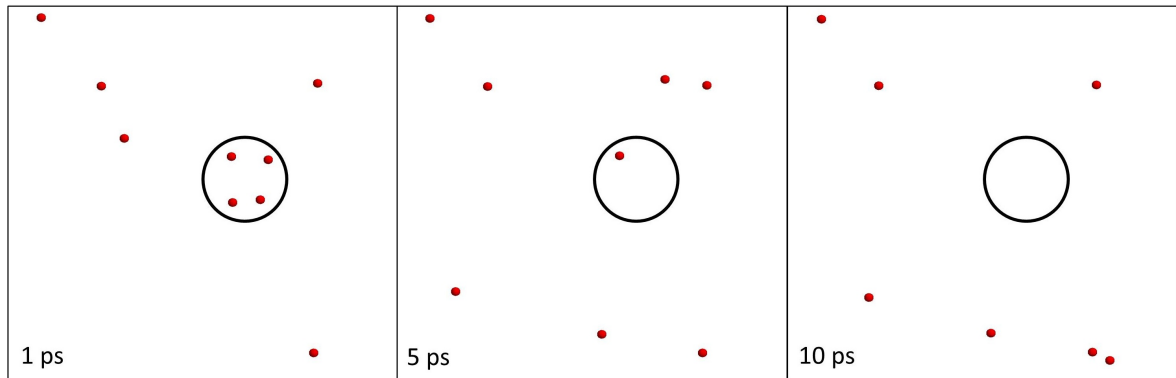


Figura 5.61: Evolución temporal de las posiciones espaciales promediadas de los átomos pertenecientes a la región 1 según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias de enlace en una de las celdas con una vacante generada a 1500 K con 0 GPa.

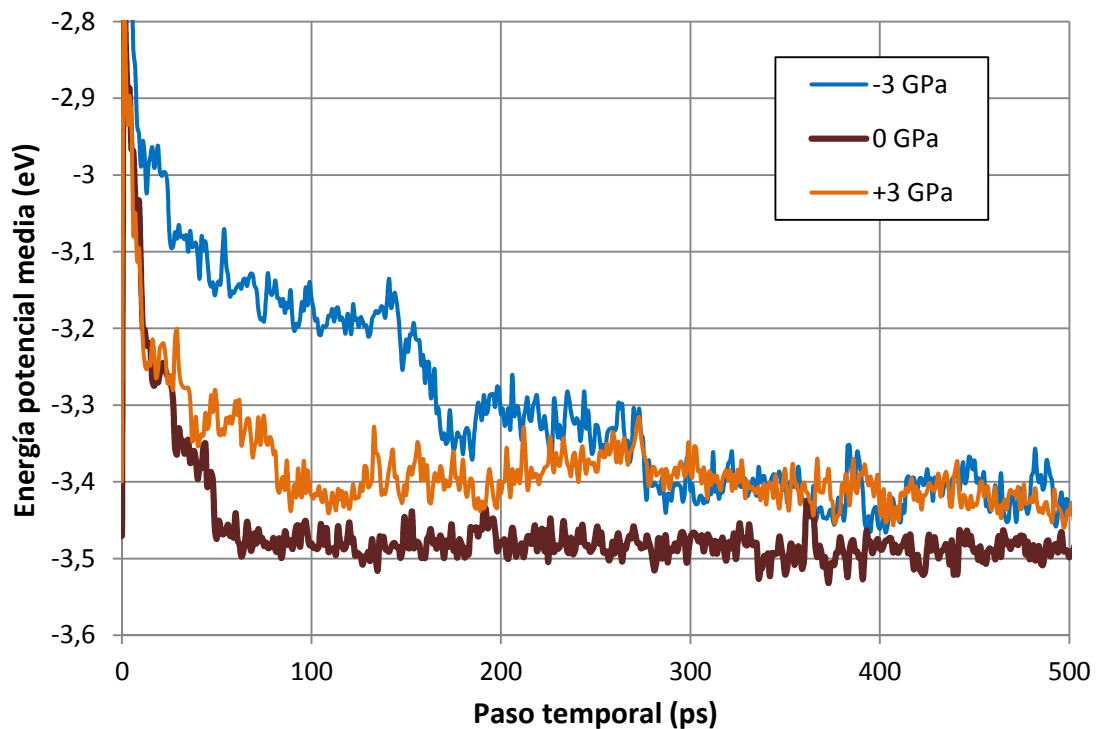


Figura 5.62: Evolución de la energía potencial media de los primeros vecinos de todos los casos estudiados a -3, 0 y 3 GPa.

En relación a las simulaciones con vacantes elegidas a presiones diferentes a 0 GPa, se observan diferencias con respecto a la situación anterior. Ello se debe a que las condiciones locales donde se genera una vacante pueden determinar en gran medida su estabilidad. De este modo, pese a que hay pocos datos estadísticos, se observa que en aquellas zonas donde la presión es negativa las vacantes son más estables y tardan más tiempo en desaparecer. Esto se aprecia en la figura 5.62, la cual muestra la energía potencial media de los primeros vecinos en las tres situaciones estudiadas. En algunos casos la vacante generada a -3 GPa permanece estable hasta 200 ps, lo cual no sucede a presiones mayores ya que la difusión ocurre mucho antes. Con presión positiva o nula la evolución es similar, si bien a 3 GPa hay más variabilidad. En todo caso, en los tres contextos habitualmente un primer vecino ocupa la posición de la vacante y un segundo vecino ocupa el retículo vacío dejado por el primero. Cabe destacar que cuando la presión es nula los vecinos alcanzan energías potenciales menores que en el resto de los casos.

5.6. Conclusiones

Este capítulo recoge varios estudios en los que se analizan el efecto de la existencia de defectos puntuales sobre las propiedades estructurales, energéticas y la difusión de una muestra amorfa. Los resultados destacan la importancia de estudiar los distintos entornos locales dentro de una red amorfa, pues el efecto de los defectos puntuales se ciñe fundamentalmente a su entorno más cercano.

Se han calculado las entalpías de formación de vacantes e intersticiales en Ge cristalino, que sirven como referencia para el estudio del amorfo. De los valores obtenidos se deduce que el potencial de Tersoff para Ge sobreestima la entalpía de formación, sobre todo para las vacantes, obteniéndose valores similares para la vacante (3.6 eV) y el intersticial (3.66 eV).

La existencia de vacantes en Ge amorfo juega un papel importante en muchos procesos, especialmente por su relación con la formación de *honeycombs*. Nuestros datos muestran que la generación de una vacante aislada afecta a las propiedades de su entorno más cercano (primeros vecinos) sin apenas influir sobre los segundos vecinos. La vacante reduce el número de coordinación de los primeros vecinos e incrementa la energía potencial, la presión hidrostática y el volumen de los poliedros de Voronoi. Precisamente la agrupación a distancias de segundos vecinos de los átomos pertenecientes a la región 1 de los volúmenes de los poliedros de Voronoi, permite identificar a la vacante y seguir su

evolución, pues agrupa a sus primeros vecinos.

La presencia de una concentración elevada de defectos (1 %) en el amorfo tiene influencia sobre las propiedades de la red. Las vacantes hacen aumentar el número de átomos en las regiones caracterizadas por número coordinación 3 y volúmenes elevados (región 0 y región 1 de la clasificación por ángulos de enlace y volúmenes de poliedros de Voronoi, respectivamente), y los intersticiales aumentan el peso de las regiones de número de coordinación 5 y volúmenes pequeños (región 2 y región 3 de cada criterio). Cuando la celda ha evolucionado y se ha superado el transitorio inicial (1 ns a 1500 K) los dos tipos de defectos afectan sobre todo al número de átomos con número de coordinación 5, pues las vacantes los reducen y los intersticiales los aumentan.

Al estudiar la energía de la red la conclusión más llamativa es que los intersticiales reducen la energía total de la celda amorfa, pues la variación de energía por defecto añadido es negativa. Esta disminución es todavía mayor si se introducen menos defectos (0.1 %) reduciendo así la posibilidad de que interactúen y se agrupen (1 %). Las vacantes siempre incrementan la energía de la red. El aumento de energía por vacante introducida es mayor en la celda con un 0.1 % de vacantes que en la celda con un 1 %. Este hecho implicaría que al haber una concentración mayor se podrían formar clusters de vacantes que reducirían la energía del sistema, lo cual es consistente con la formación experimental de voids. Todos estos datos apuntan a la hipótesis de que los intersticiales pueden ser absorbidos en el amorfo reduciendo la energía de la red, mientras que sería favorable la agrupación de las vacantes pues de este modo añaden menos energía al amorfo.

Analizando el desplazamiento cuadrático medio de la celda amorfa en su conjunto, se observa que la mayor difusión se debe a la presencia de intersticiales. Hay que tener en cuenta que al ser simulaciones a volumen constante la celda con intersticiales está sometida a compresión, lo que hace aumentar la difusión. De esto se puede deducir que las vacantes e intersticiales sí se recombinan en amorfo, o dicho de otro modo, que el efecto sobre la difusión de cada defecto por separado se compensa. Inicialmente es la muestra con intersticiales y vacantes la que más difunde, pero transcurrido un tiempo la difusión se sitúa por debajo de la de la celda con intersticiales. El estudio pormenorizado del MSD y las propiedades de los primeros vecinos de una vacante permite analizar el movimiento de los átomos que da lugar a la difusión o absorción de la vacante. Las condiciones locales donde se genera la vacante afectan a su estabilidad: las vacantes generadas en entornos con presión hidrostática negativa (cerca de -3 GPa) presentan más estabilidad.

Capítulo 6

Defectos extensos

*I don't care that they stole my idea...
I care that they don't have any of their own.
~ Nikola Tesla ~*

En este capítulo estudiaremos los defectos extensos de vacantes en amorfo, denominados cavidades o voids. La transferencia de momento que ocurre cuando un ion pesado impacta en el amorfo puede dar lugar a la formación de una pequeña cavidad. La acumulación y crecimiento de estas cavidades es lo que da lugar a la formación de los *honeycombs* y la aparición de porosidad. En las siguientes páginas se analizarán varios criterios para identificar la presencia de voids en una región amorfa y poder delimitarlos, se estudiarán sus efectos sobre las propiedades del amorfo y se compararán los resultados con los del capítulo 5 dedicado a defectos puntuales.

Se va a analizar una situación en la que sólo se insertan vacantes en forma de void que alcanzan hasta el 1% de átomos totales de la red amorfa y otra en la que, al margen de la cavidad, se generan intersticiales distribuidos de forma aleatoria por el resto de la celda. Una vez distribuidos los defectos y realizadas las simulaciones pertinentes, se procederá a identificarlos usando algunos de los criterios propuestos en el capítulo 4, fijándonos principalmente en las propiedades de los átomos de las zonas cercanas a la cavidad. Igualmente se van a estudiar las propiedades estructurales y energéticas de las celdas.

Las simulaciones realizadas son muy similares a las del capítulo previo salvo ciertas diferencias en relación a la distribución y generación de defectos. Es por ello importante que se tenga en cuenta la descripción de las mismas antes de centrarse en los resultados.

6.1. Identificación de defectos

Este epígrafe se va caracterizar por el análisis de las celdas con un 1% de defectos concentrados formando un void, dividiéndolas en secciones y representando espacialmente cada una de ellas según las propiedades locales estudiadas. Ello conducirá a deducir criterios para identificar los voids. Para ello, se van a mantener las mismas condiciones de simulación que con el estudio de las propiedades locales en las celdas con defectos puntuales de la sección 5.3. Con respecto a dicho apartado únicamente variaremos la distribución de las vacantes generadas, analizando dos casos en lugar de tres: introducción de un 1% de vacantes concentradas en un void e inserción de un 1% de vacantes concentradas en un void y de un 1% de intersticiales distribuidos aleatoriamente alrededor suyo.

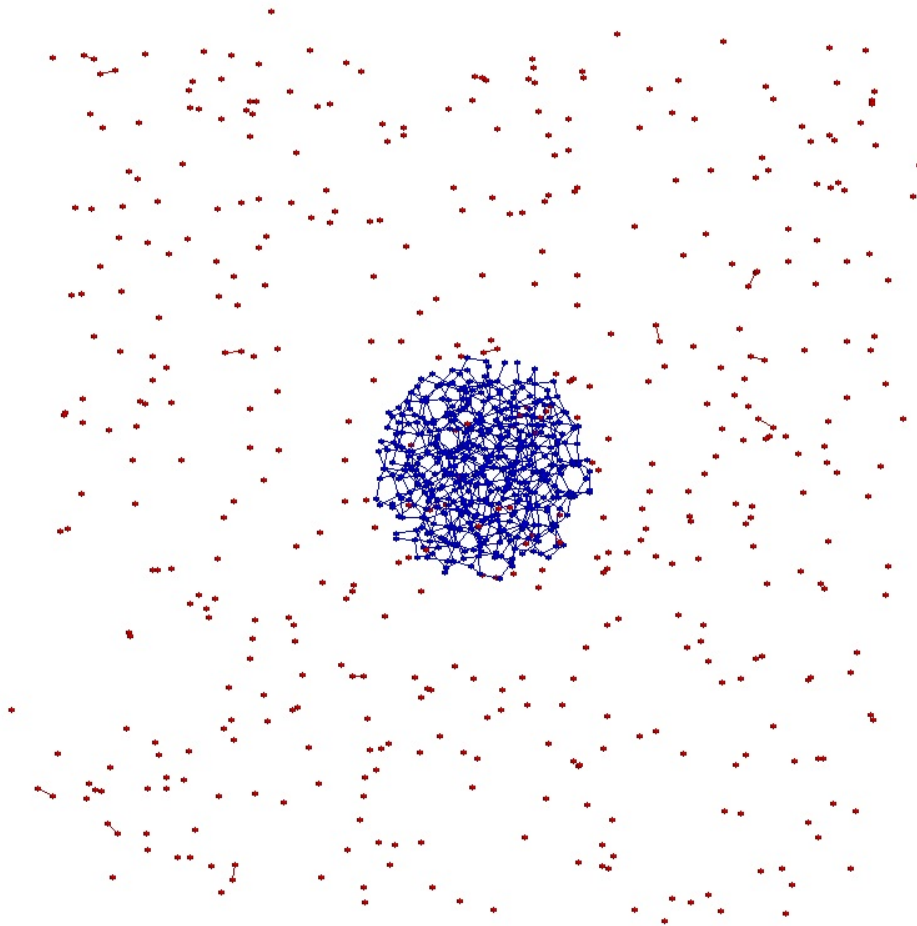


Figura 6.1: 1% de vacantes (en azul) y 1% de intersticiales (en rojo) generados en la celda de 1500 K y 0 GPa enfriada a 0 K.

Así, es debido detallar el nuevo proceso de generación de las vacantes. El concepto es muy simple: partiendo de un átomo inicial dado, vamos recorriendo esferas alrededor del mismo hasta que el número de átomos que haya dentro del volumen sea el número de vacantes que deseamos. Seguidamente eliminamos dichos átomos. Cabe destacar que, en la generación de nuestras vacantes, el átomo de partida escogido no fue arbitrario, se eligió uno con posiciones centradas en la red para la posterior visualización de los resultados. Concretamente sus coordenadas expresadas en Å fueron (54.419428, 50.027428, 51.612712) para una dimensión de celda cúbica de lados entre -0.930572 y 102.752000 Å. La figura 6.1 ilustra las vacantes generadas para la situación de 1% con los dos tipos de defectos.

Después de especificar cómo se ha llevado a cabo el proceso, nos centramos en las celdas obtenidas tras finalizar el calentamiento de 1 ns a 1500 K. En ellas realizamos una división en 20 secciones en el eje X de idéntica longitud (5.27361 Å), coloreando cada átomo según el valor que tome cierta propiedad local en el mismo. Con ello estudiamos la distribución espacial de los átomos atendiendo a su número de coordinación, su presión hidrostática, su volumen de los poliedros de Voronoi, su región de la gráfica de ángulo de enlace frente a la desviación standard (véase figura 4.16) o su región del histograma de volumen de los poliedros de Voronoi en función de la distancia de enlace (véase figura 4.11). Cabe destacar que los colores más intensos corresponden a los rangos o zonas de interés de dichas magnitudes.

1 % de vacantes en un void

Primero analizamos las celdas con un 1% de vacantes concentradas en un void, sin intersticiales añadidos. Realizando el método descrito en el párrafo anterior para el número de coordinación, fijándonos en las secciones centrales (entre la 7 y la 14) ya que el resto no aporta demasiado, se obtiene la figura 6.2. Debido a que la mayor sección del void se encuentra en las secciones 10 y 11, escogemos la primera para comparar los diferentes criterios.

De este modo, dibujamos dicha sección según los valores de número de coordinación, presión hidrostática y volumen de los poliedros de Voronoi, tal y como se muestra en la figura 6.3. Observamos que el número de coordinación y el volumen de los poliedros de Voronoi permiten identificar con más claridad los átomos en la frontera del void. Lógicamente los átomos frontera tienen número de coordinación 3 o menor pues les falta algún vecino, y su volumen de los poliedros de Voronoi es elevado ya que entre ellos se

reparten el volumen esférico del void.

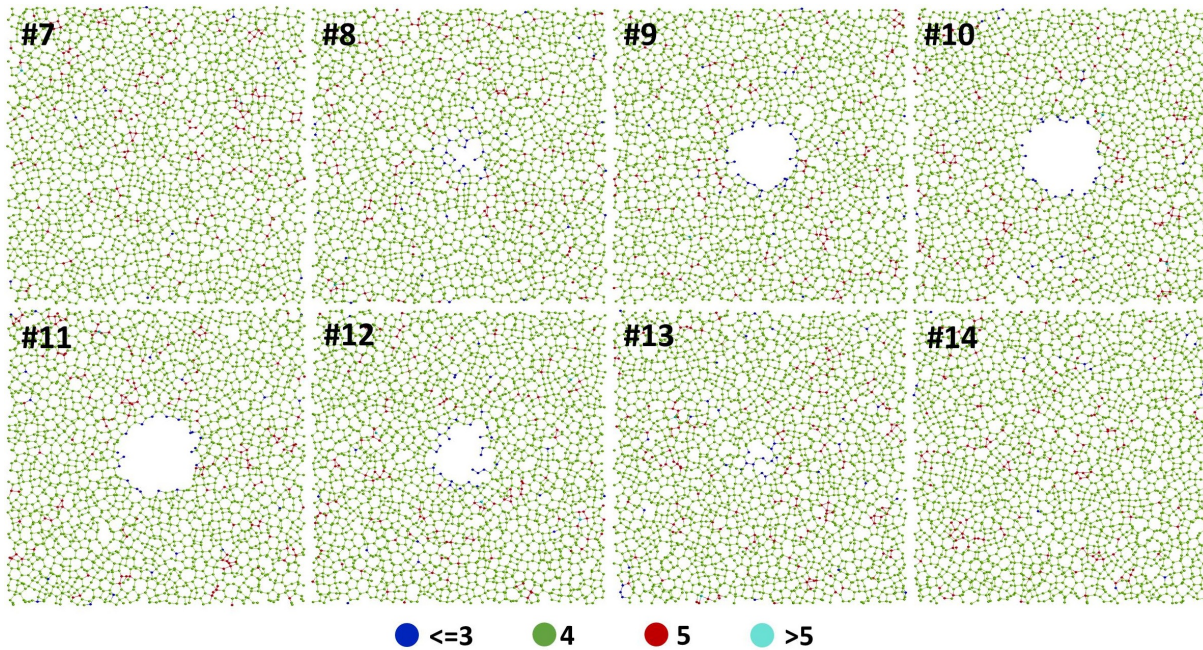


Figura 6.2: Secciones de la 7 a la 15 en la celda con 1% de vacantes concentradas en un void por colores atendiendo a su número de coordinación.

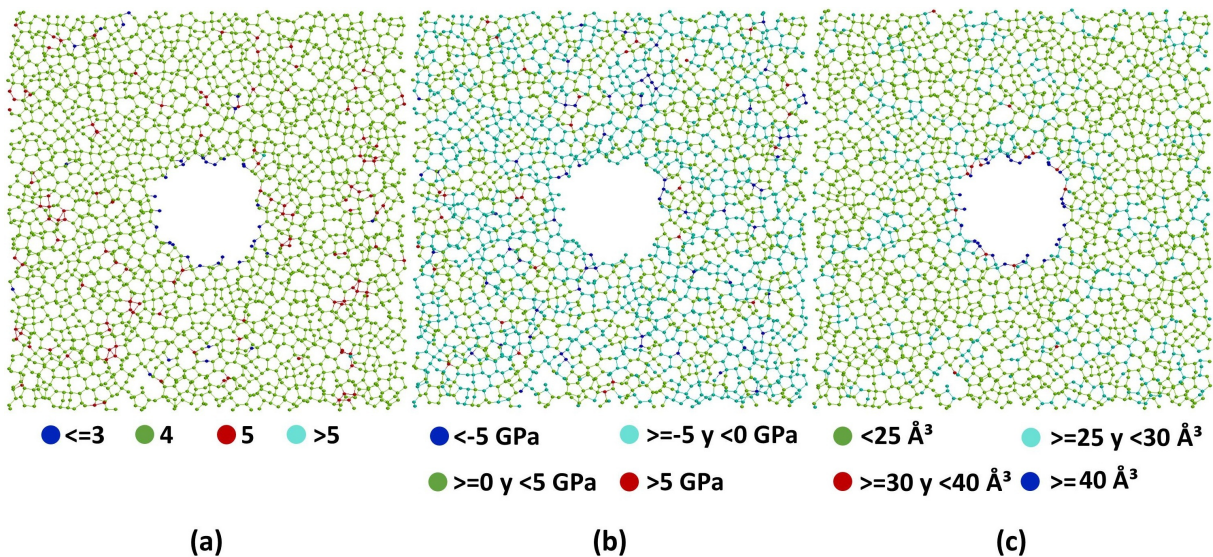


Figura 6.3: Átomos pertenecientes a la sección 10 de la celda con 1% de vacantes concentradas en un void por colores atendiendo a su número de coordinación (a), a su presión hidrostática (b) y a su volumen de los poliedros de Voronoi (c).

En la figura 6.4 mostramos la clasificación en regiones según los criterios de ángu-

los y de volúmenes de los poliedros de Voronoi, mencionados al inicio del apartado. Se comprueba que las regiones definidas en la distribución de ángulos de enlace medios frente a la desviación standard no identifican con precisión los átomos que rodean el void. Algunos se engloban en la región 0 pero otros no. Sin embargo, estos átomos frontera sí que se identifican como pertenecientes a la región 1 según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi.

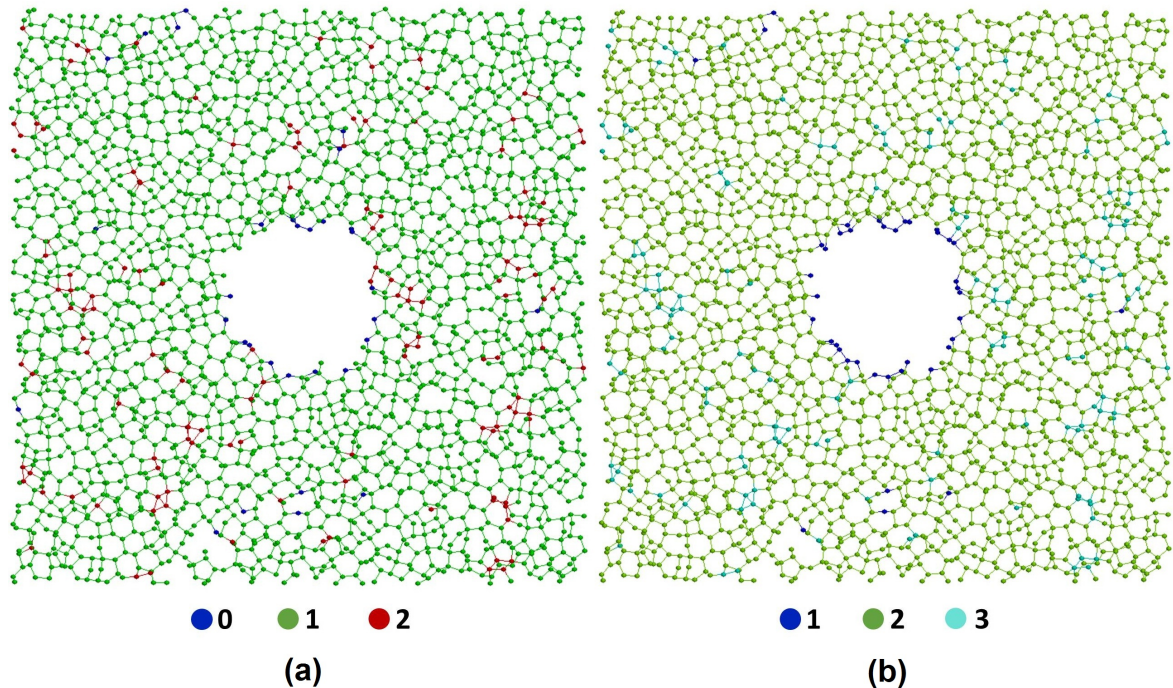


Figura 6.4: Átomos pertenecientes a la sección 10 de la celda con 1% de vacantes concentradas en un void por colores atendiendo a su región según el criterio de ángulos medios frente a desviaciones (a) y a su región según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias medias (b).

Con vistas a verificar la identificación mediante los dos criterios analizados en la anterior figura, procedemos a dibujar en la figura 6.5 todos los átomos de la celda que pertenezcan a las regiones de interés, es decir, la región 0 del criterio de ángulos y la región 1 del criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi. El motivo de representar sólo dichas regiones son las características de los átomos que engloban, las cuales indican que pueden estar próximos a las vacantes, más si cabe para el criterio según volúmenes de los poliedros de Voronoi, como se observa en la figura b).

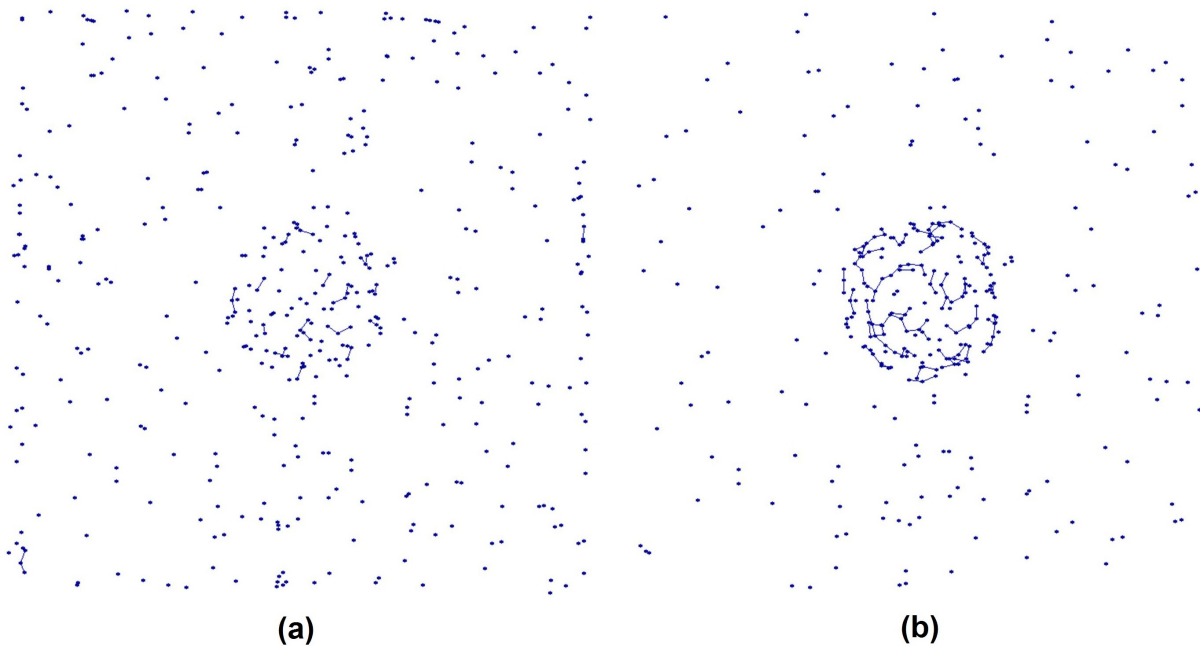


Figura 6.5: Átomos pertenecientes a la región 0 según el criterio de ángulos medios frente a desviaciones (a) y a la región 1 según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias medias (b) en la celda con 1 % de vacantes concentradas en un void.

Seguidamente agrupamos a distancia de segundos vecinos todos los átomos pertenecientes a las regiones de interés. Es necesario mencionar que la distancia de segundos vecinos límite considerada es de 4.5 \AA , el segundo mínimo de la función $g(r)$ para el amorfo. Teniendo este método presente, la figura 6.6 muestra los grupos más numerosos (que tienen al menos 5 átomos) formados con los dos criterios estudiados, coloreando cada grupo de un tono distinto. De esta manera, se observa que con el criterio de ángulos los grupos no son tan grandes como con el de volúmenes. Concretamente el grupo mayor según ángulos tiene 17 átomos (azul oscuro), seguido de otro grupo con 10 (azul claro), mientras que el resto no supera los 6 átomos. Situación muy diferente se da según los volúmenes de los poliedros de Voronoi, pues el grupo mayoritario engloba 138 átomos (azul oscuro) y también se forman dos grupos menores de 14 (verde) y 11 (rojo). Por tanto, queda constatado que los átomos pertenecientes a la región 1 según los volúmenes de los poliedros de Voronoi permiten una identificación clara del void ya que al agruparse engloban a la mayor parte de los átomos que rodean al mismo.

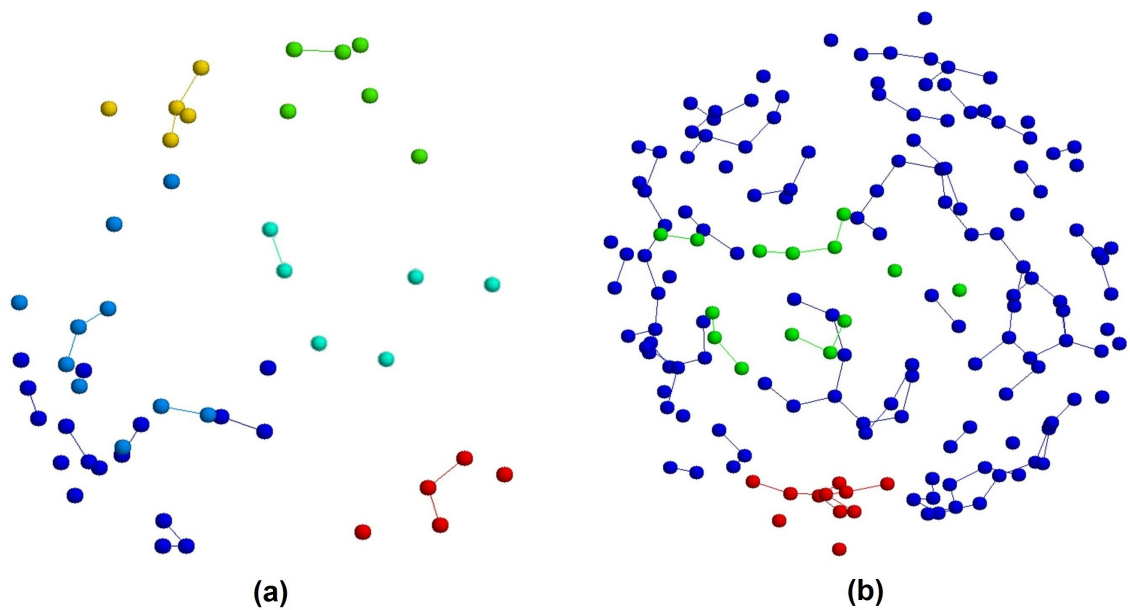


Figura 6.6: Grupos mayoritarios a segundos vecinos con la región 0 según el criterio de ángulos medios frente a desviaciones (a) y con la región 1 según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias medias (b) en la celda con 1 % de vacantes concentradas en un void.

1 % de vacantes en un void + 1 % de intersticiales

En segundo lugar, pasamos a aplicar el mismo análisis a la celda con un 1 % de vacantes concentradas en un void rodeadas de 1 % de intersticiales distribuidos de forma arbitraria por el espacio restante de la red, comparándolo con lo ya obtenido para la celda con sólo vacantes. Así, al representar el número de coordinación de los átomos de las secciones centrales en ambos casos se percibe que los intersticiales comprimen la celda, reduciendo con ello las dimensiones de la cavidad. Este fenómeno se puede comprobar en la figura 6.7.

Asimismo, si dibujamos la sección 10 de la celda con vacantes e intersticiales coloreada según las diferentes propiedades que venimos estudiando, lo cual se muestra en las figuras 6.8 y 6.9, se obtienen conclusiones muy semejantes. De hecho, la única variación se da en las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios, pues al haber intersticiales parecen aumentar los átomos de la región 2 de ángulos (en rojo), es decir, la asociada a número de coordinación 5. Por otro lado, agrupando los átomos según las regiones correspondientes de los criterios de ángulos y Voronoi, se vuelve a verificar el mejor comportamiento del segundo, de acuerdo con la figura 6.10. Si bien con ángulos el grupo más grande es de 17 átomos, con la región 1 de Voronoi se forma una agrupación de 159

átomos que contiene prácticamente todo el void.

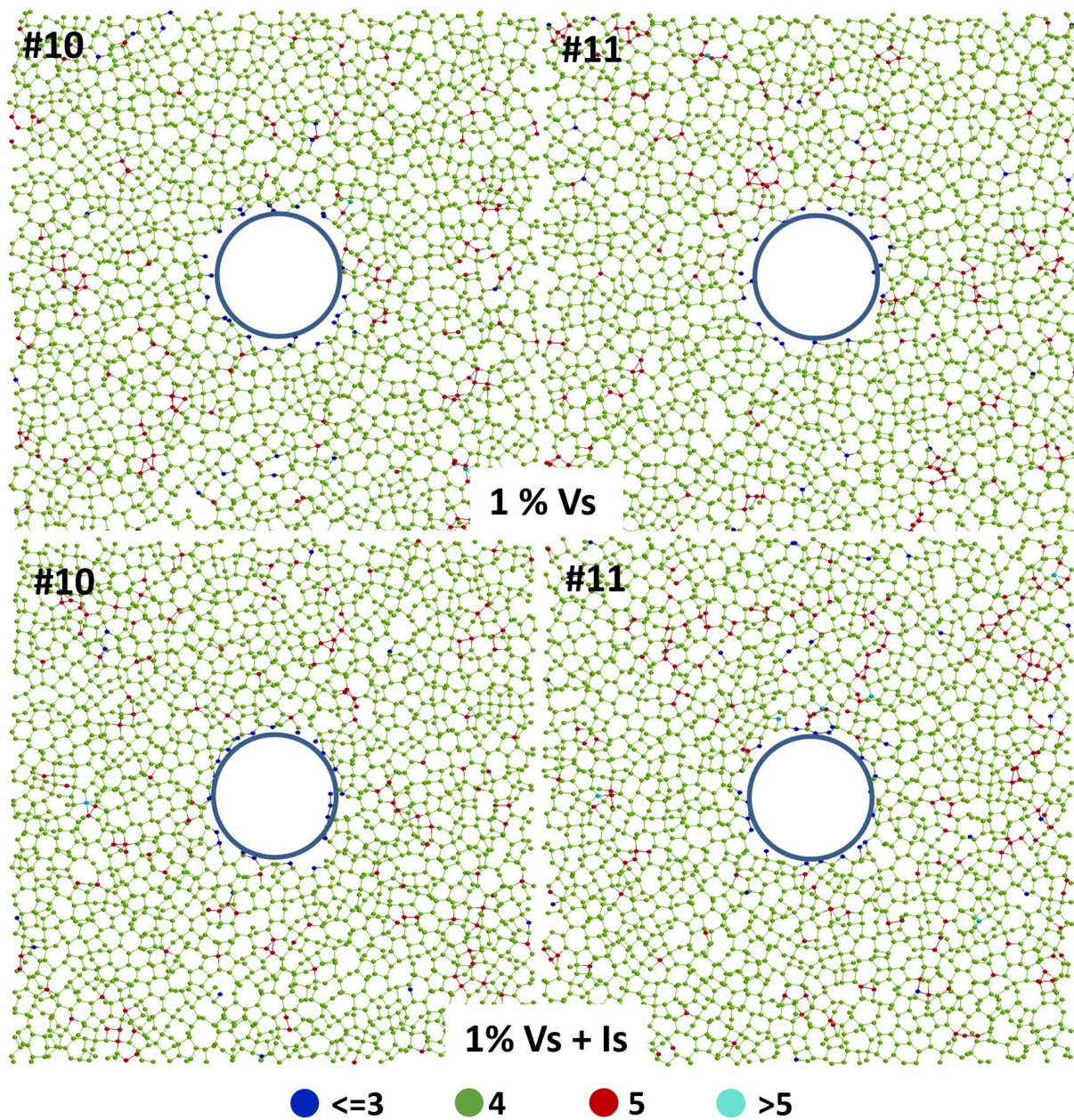


Figura 6.7: Secciones 10 y 11 de las celdas con 1 % de vacantes concentradas en un void (arriba) y con 1 % de vacantes concentradas en un void rodeadas de 1 % intersticiales (abajo) por colores atendiendo a su número de coordinación.

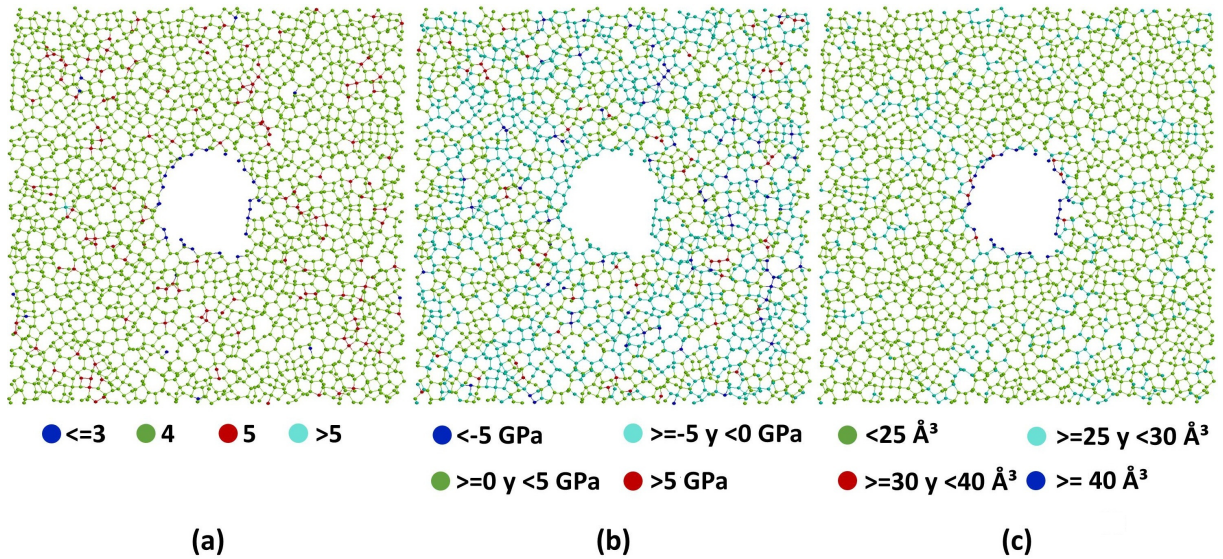


Figura 6.8: Átomos pertenecientes a la sección 10 de la celda con 1% de vacantes concentradas en un void rodeadas de 1% intersticiales por colores atendiendo a su número de coordinación (a), a su presión hidrostática (b) y a su volumen de los poliedros de Voronoi (c).

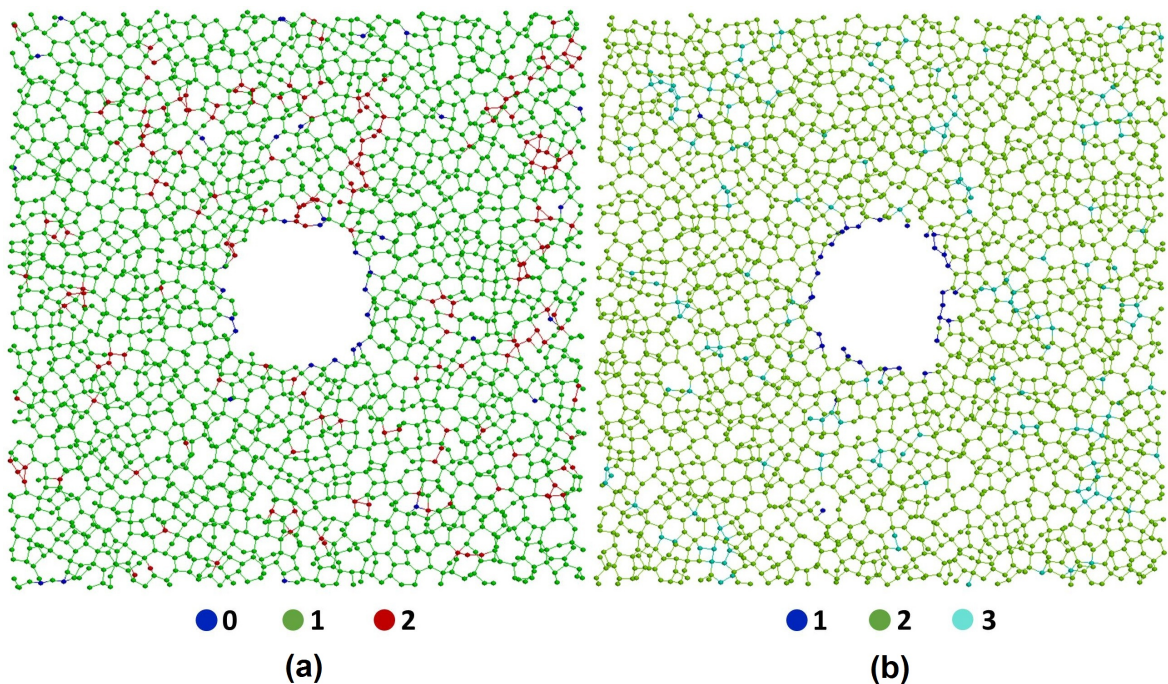


Figura 6.9: Átomos pertenecientes a la sección 10 de la celda con 1% de vacantes concentradas en un void rodeadas de 1% intersticiales por colores atendiendo a su región según el criterio de ángulos medios frente a desviaciones (a) y a su región según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias medias (b).

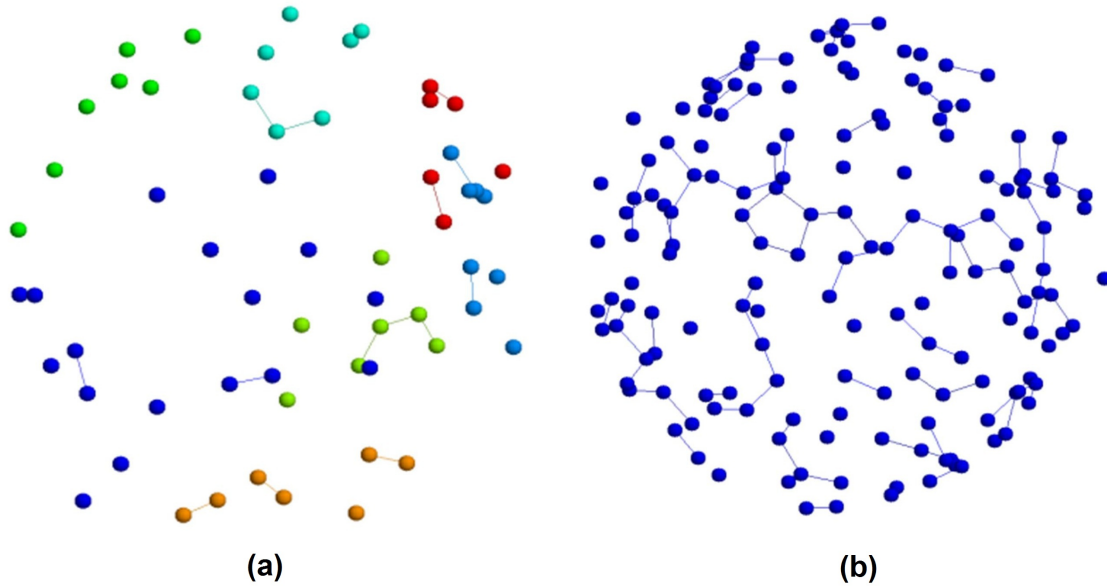


Figura 6.10: Grupos mayoritarios a segundos vecinos con la región 0 según el criterio de ángulos medios frente a desviaciones (a) y con la región 1 según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias medias (b) en la celda con 1 % de vacantes concentradas en un void rodeadas de 1 % de intersticiales.

Para dar por finalizada la identificación del void, realizamos una última prueba: partiendo de la celda inicial a 0 K y presión negativa con un 1 % de vacantes concentradas en un void e intersticiales a su alrededor, efectuamos el mismo proceso de calentamiento a 1500 K durante 1 ns con condiciones NVE, pero en este caso con superficies libres en el eje X. Para ello, dejamos una margen de $\pm 10 \text{ \AA}$ en los límites de dicho eje que permita su expansión, no llegándose a perder ningún átomo durante la simulación.

La identificación la realizamos no sólo al término de la simulación, también en 1 ps. De este modo podemos contrastar la evolución del void durante la simulación. Asimismo, seccionamos la celda tanto en el eje X como en el Y para obtener secciones paralelas a las superficies libres y perpendiculares a las mismas, respectivamente. Se realiza la división en 20 secciones en ambos ejes, fijándose un grosor por cada una de 12.54722 \AA en el eje X y de 10.54722 \AA en el eje Y.

Así, se comienza representando la comparativa entre simular superficies libres o fijas en el eje X. En la figura 6.11 se muestran las secciones con mayor diámetro del void, con condiciones de contorno periódicas (sección 10) y con superficies libres (sección 11). Se puede comprobar que la disminución del tamaño del void es menor con superficies libres, lo cual es propiciado en parte por la expansión de la celda. Nótese que comparar

esta celda con su análoga de superficies fijas no es del todo preciso debido a que las dimensiones no son coincidentes, siendo dicha causa la que hace que no se representen las mismas secciones. Paralelamente, si advertimos la evolución de 1 ps a 1 ns en la celda con superficies libres, vemos cómo inicialmente hay más átomos en la región 3, caracterizada por volúmenes pequeños de los poliedros de Voronoi, debido a que la red alrededor del void está comprimida. Tras 1 ns la red se ha expandido y relajado a costa de reducir en parte el volumen del void, habiendo menos átomos pertenecientes a la región 3.

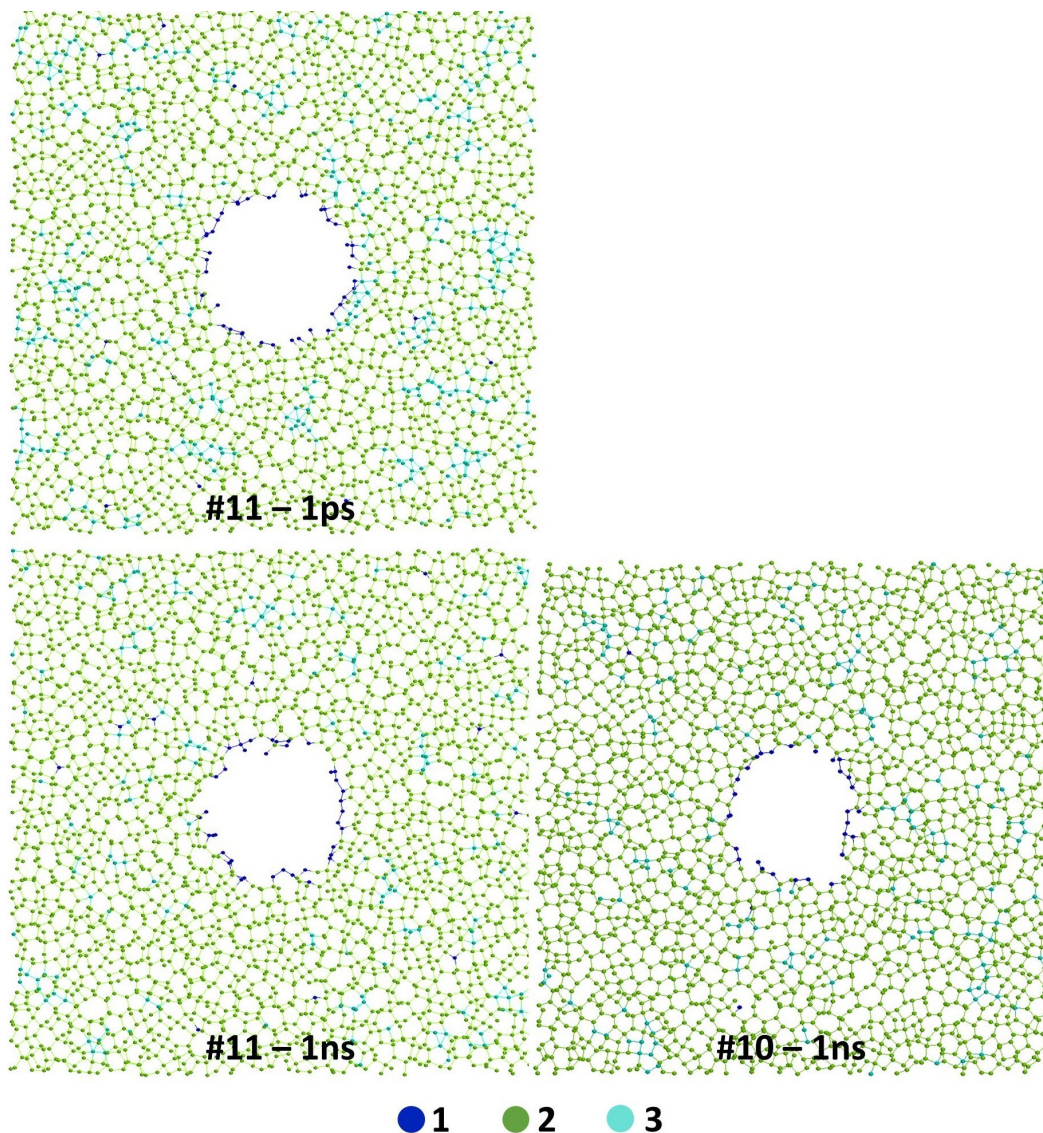


Figura 6.11: Átomos pertenecientes a la sección 11 del eje X de la celda con superficies X libres en 1 ps (arriba) y en 1 ns (abajo) y a la sección 10 de la celda con superficies X fijas en 1 ns (dcha) por colores atendiendo a su región según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias medias.

Por otra parte, si vemos la evolución de la sección central según el eje Y, transversal a las superficies libres, se aprecia una ligera compresión de la celda en la zona del void, más si cabe en la sección 11. Este hecho se muestra en la figura 6.12.

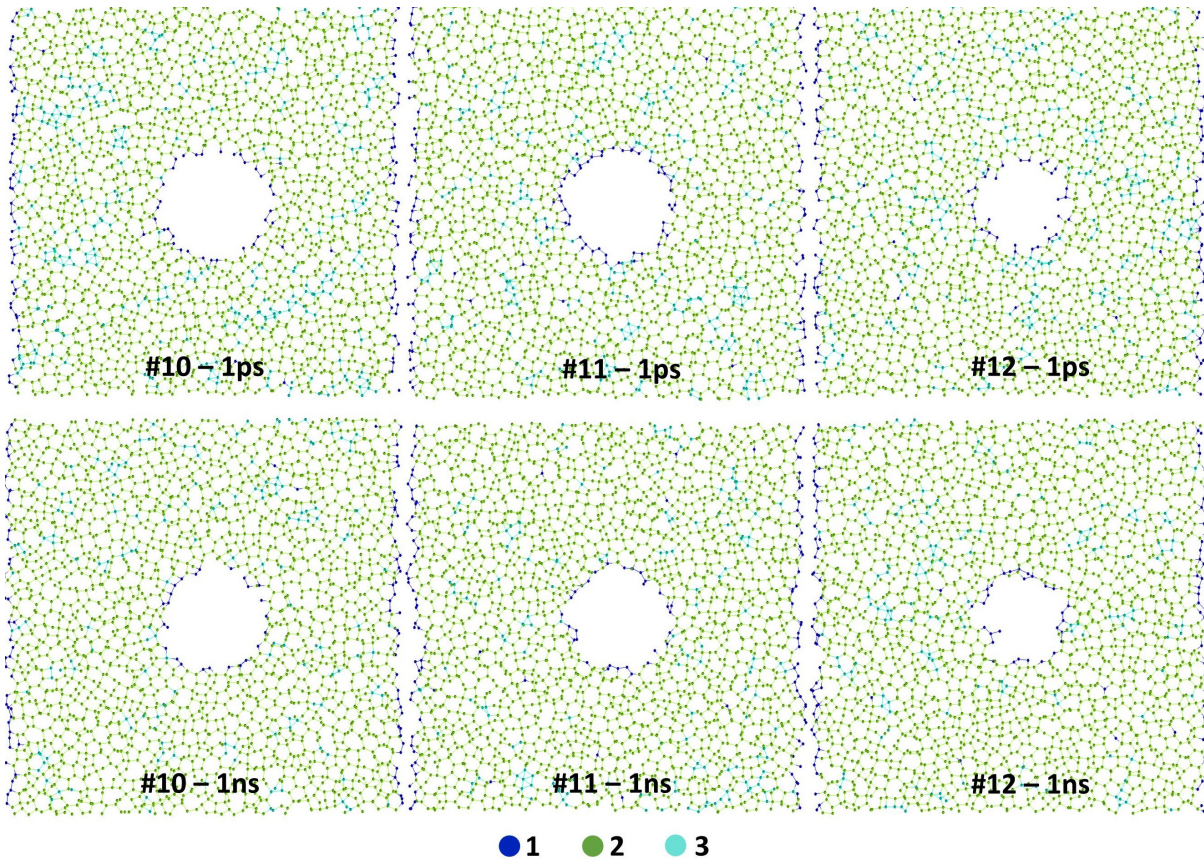


Figura 6.12: Átomos pertenecientes a las secciones 10, 11 y 12 del eje Y de la celda con superficies X libres en 1 ps (arriba) y en 1 ns (abajo) por colores atendiendo a su región según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias medias.

6.2. Efecto sobre las propiedades estructurales

En este apartado nos centraremos en caracterizar las propiedades estructurales de las celdas descritas en la sección 6.1, conservando sus condiciones de simulación y de generación de defectos.

1 % de vacantes en un void

Tras aclarar el proceso, procedemos al análisis de los resultados, recordando primero que durante la caracterización se tienen en cuenta las regiones definidas según la tabla 4.5. Siguiendo la misma estructura que con los defectos puntuales, primeramente nos centramos en las celdas con el 1% de vacantes concentradas en un void, examinando la evolución que sufren los ángulos de enlace medios con el tiempo. Según la figura 6.13, al final de la simulación hay un ligero incremento del número de átomos con ángulos en torno a 120° (los referidos a número de coordinación 3) y una pequeña disminución del pico de ángulos de 107° (los que corresponden a átomos con número de coordinación 5). El número de átomos con ángulos tetraédricos, por su parte, también oscila pero es claramente superior al inicial.

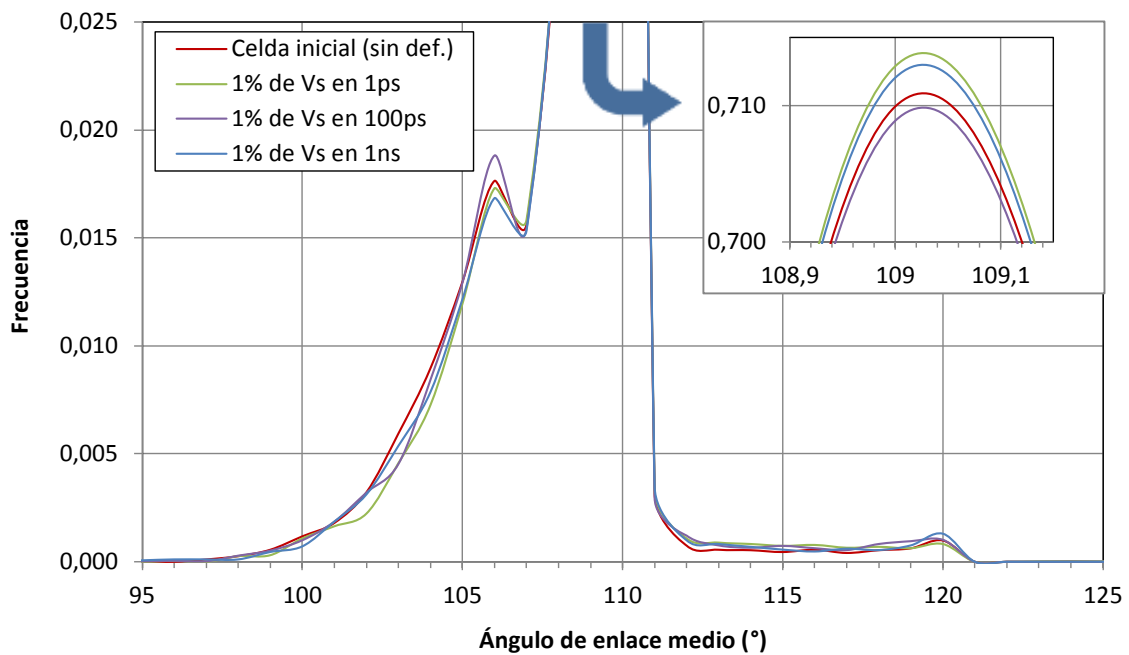


Figura 6.13: Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1% de vacantes concentradas en un void.

De este modo, procedemos a analizar la evolución de los átomos de acuerdo con el criterio de ángulos de enlace medio frente a sus desviaciones típicas asociadas, tal y como se representa en la figura 6.14. Sin embargo, dicho histograma no muestra variaciones claras en cuanto a la evolución de las regiones, contabilizándose con mayor precisión en la figura 6.15. En ella se observa cómo el número de átomos con números de coordinación 4 y 5 oscila para finalmente reducirse en ambos casos. Cabe destacar que las variaciones del

número de átomos de cada región son mucho menores en comparación con la situación análoga de 1% de vacantes distribuidas aleatoriamente (véase figura 5.28). Así pues parece que con el void hay una reducción menor en el número de átomos con número de coordinación 5 debido a que las vacantes están inmovilizadas en el void y su presencia solo afecta a los átomos que rodean a dicha cavidad.

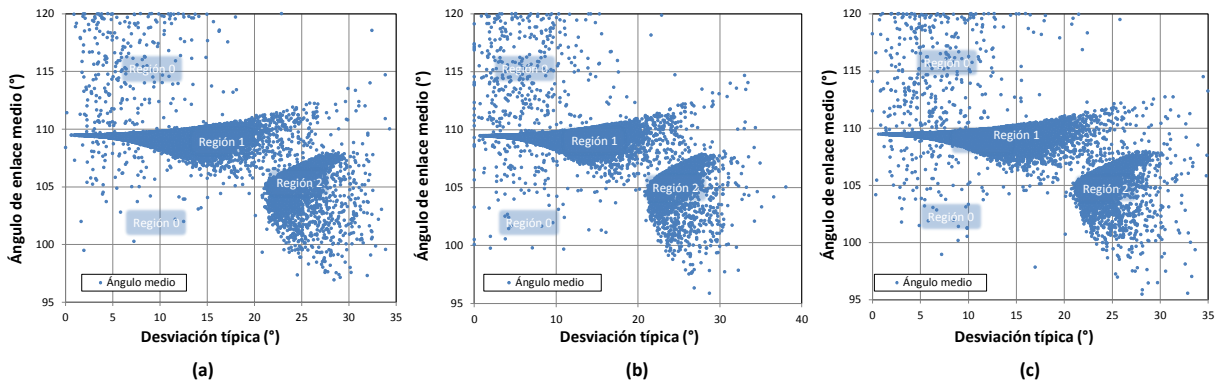


Figura 6.14: Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la celda inicial (a), en 1 ps (b) y en 1 ns (c) para la celda amorfa con 1% de vacantes concentradas en un void.

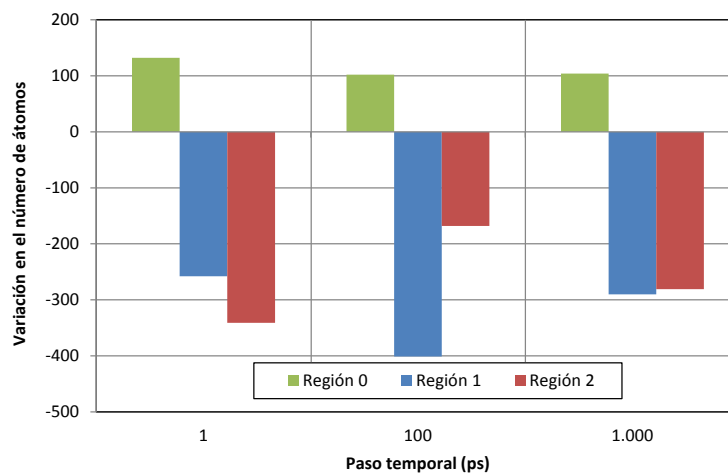


Figura 6.15: Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1% de vacantes concentradas en un void con respecto a la celda inicial sin defectos.

Proseguimos analizando la evolución de los volúmenes de los poliedros de Voronoi para esta celda. De acuerdo con la figura 6.16, se aprecia una disminución del máximo de la distribución tras 1 ns. No obstante, con esta gráfica no se aprecia a dónde han ido a parar

dichos átomos. Ello es debido a que algunos átomos alcanzan volúmenes muy elevados ya que están situados haciendo frontera con la cavidad. Este hecho sí se comprueba si representamos la evolución temporal según el criterio de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a distancias de enlace medias, lo cual se plasma en la figura 6.17. De hecho, al término de la simulación se llegan a alcanzar volúmenes alrededor de 200 Å³.

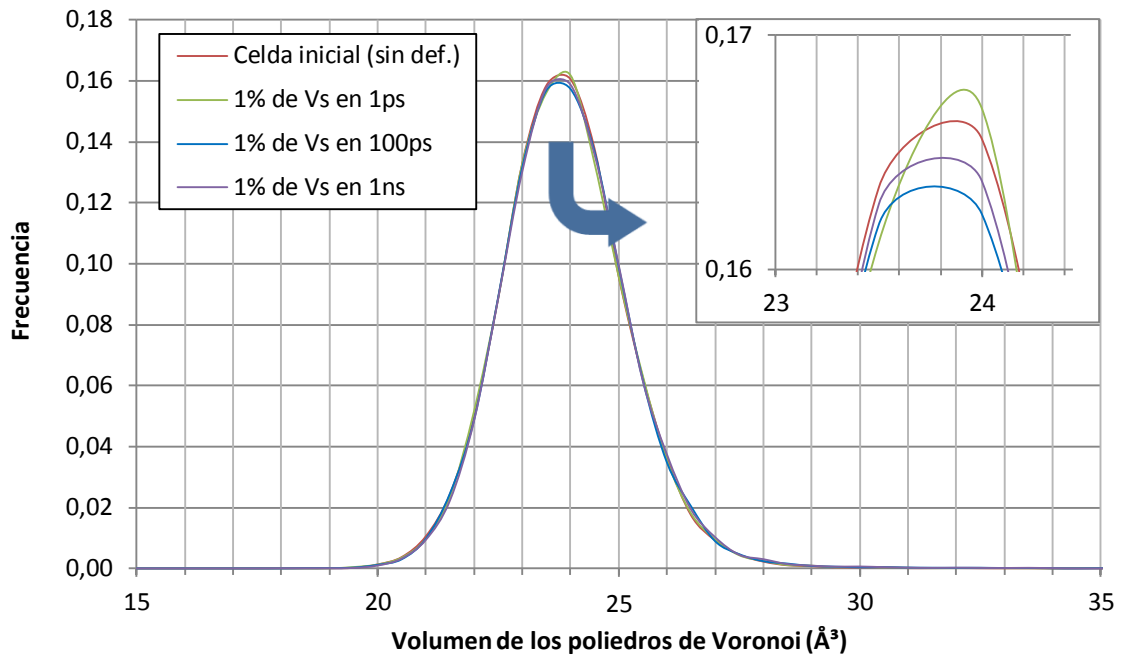


Figura 6.16: Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1% de vacantes concentradas en un void.

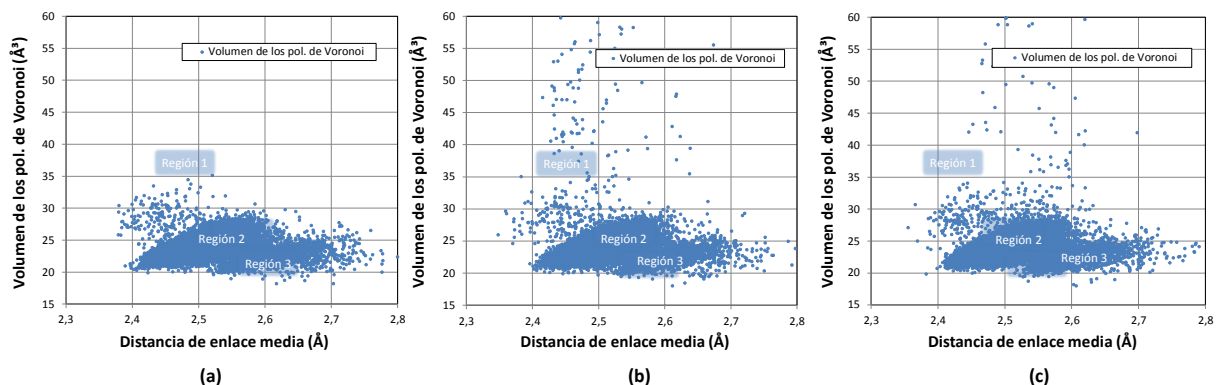


Figura 6.17: Volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a las distancias de enlace medias en la celda inicial (a), en 1 ps (b) y en 1 ns (c) para la celda amorfa con 1% de vacantes concentradas en un void.

1 % de vacantes en un void + 1 % de intersticiales

A continuación analizamos las propiedades de la celda con un 1 % de vacantes concentradas en un void rodeadas de intersticiales distribuidos aleatoriamente por el resto de la red. Conviene recordar que en este caso la celda tiene el mismo número de átomos que la celda inicial sin defectos, mientras que en el caso anterior faltaba el 1 % de los átomos. Comenzando por la evolución de los ángulos de enlace medios de los átomos, en la figura 6.18 se constata el aumento inicial del número de átomos con ángulos bajos que termina con un incremento en torno a 107° y se observa cómo apenas hay variaciones para ángulos elevados. Al existir intersticiales la red alrededor del void está comprimida, por lo que aumentan los átomos con coordinación 5 y ángulos de enlace pequeños.

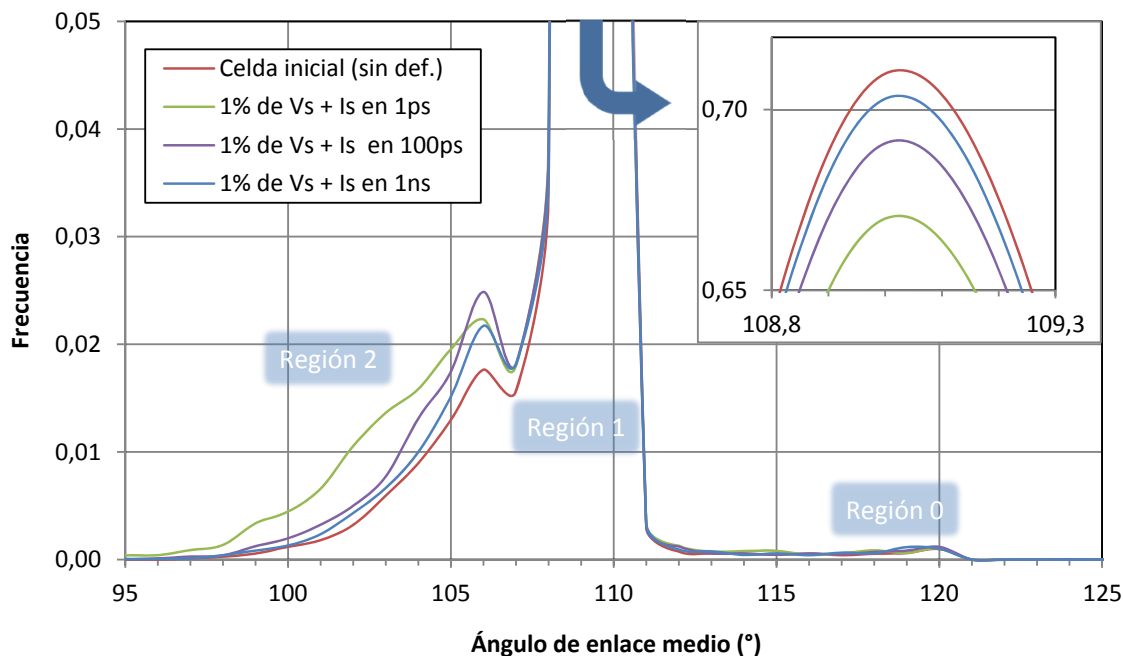


Figura 6.18: Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes en un void concentradas rodeadas de un 1 % de intersticiales.

Trasladando el anterior histograma a la representación de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones, en la figura 6.19 podemos ver con claridad el aumento de los átomos con número de coordinación mayor que 4 en los primeros instantes y también el ligero incremento de los de número de coordinación 3. Si contabilizamos las variaciones del número de átomos por región, tal y como se muestra en la figura 6.20, al inicio el aumento de los átomos con número de coordinación 3 es mucho menor que cuando se introducen

las vacantes distribuidas aleatoriamente (véase 5.38). Tras pasar 1 ns las variaciones se atenúan pero sigue manteniéndose la tendencia.

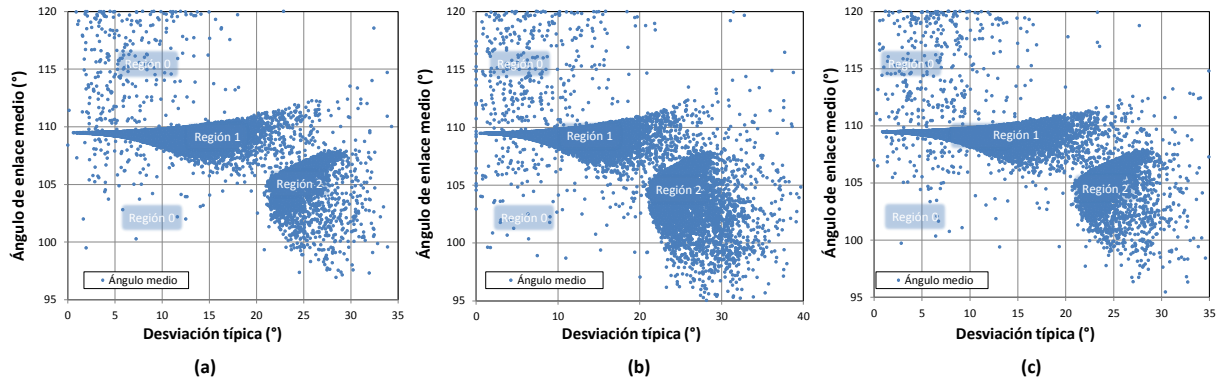


Figura 6.19: Ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en la celda inicial (a), en 1 ps (b) y en 1 ns (c) para la celda amorfa con 1 % de vacantes concentradas en un void rodeadas de un 1 % de intersticiales.

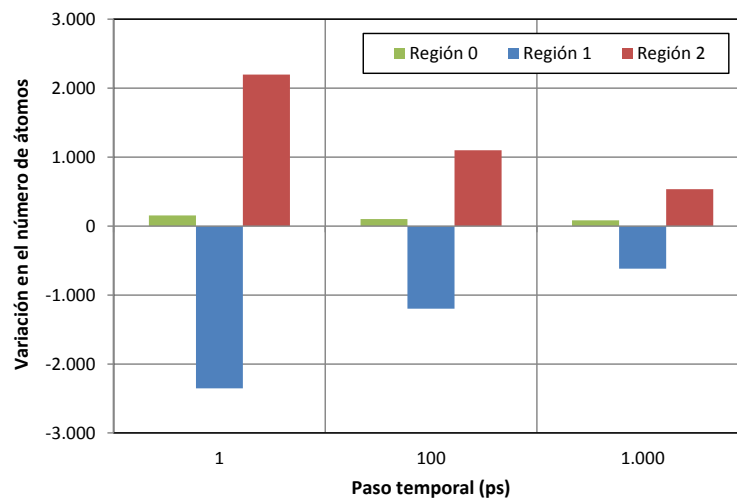


Figura 6.20: Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1 % de vacantes concentradas en un void rodeadas de un 1 % de intersticiales con respecto a la celda inicial sin defectos.

Con respecto al análisis de los volúmenes de los poliedros de Voronoi, volvemos a tener valores muy elevados que no se muestran en el histograma de la figura 6.21. Estos átomos, como ya se ha dicho, hacen frontera con el void. En todo caso, en dicha figura se comprueba que tras 1 ns la distribución está centrada en volúmenes menores por la compresión de la red alrededor del void. La representación del volumen de los poliedros de

Voronoi frente a las distancia de enlace, dibujado en la figura 6.22, ilustra las anteriores ideas.

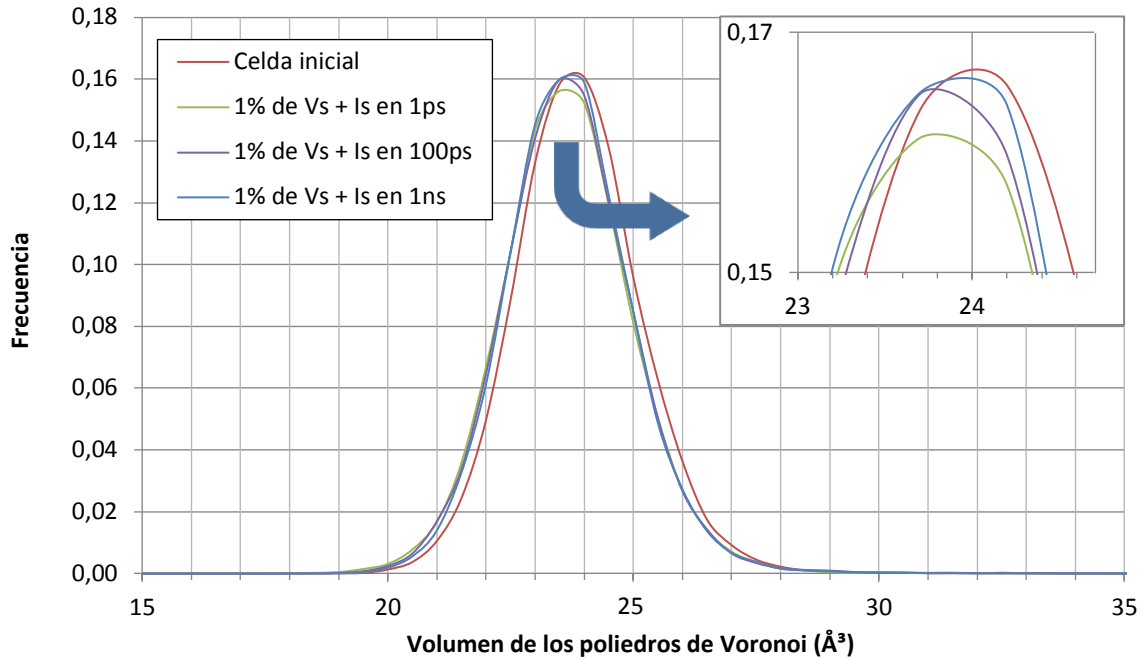


Figura 6.21: Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi al inicio y en 1 ps, 100 ps y 1 ns para la celda amorfa con 1% de vacantes concentradas en un void rodeadas de un 1% de intersticiales.

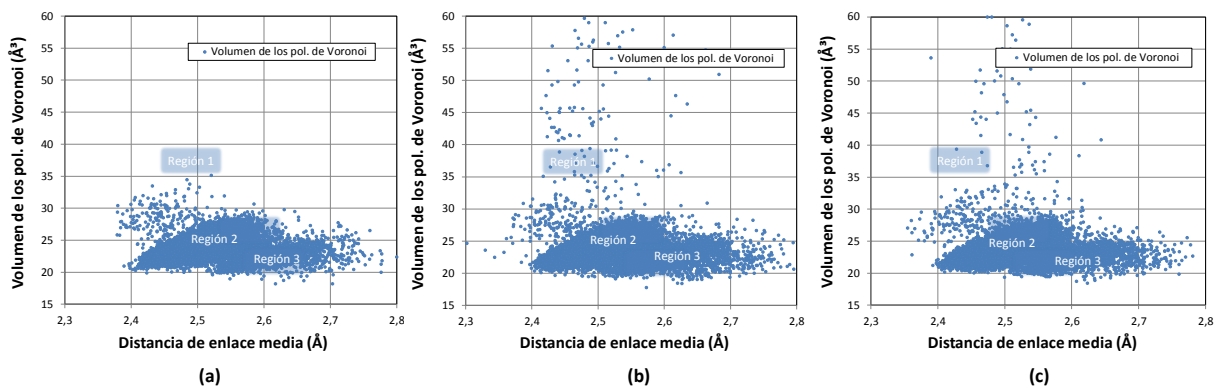


Figura 6.22: Volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a su distancias de enlace medias en la celda inicial (a), en 1 ps (b) y en 1 ns (c) para la celda amorfa con 1% de vacantes concentradas en un void rodeadas de un 1% de intersticiales.

Comparativa

Para terminar esta caracterización comparamos las situaciones finales en las dos celdas estudiadas. De este modo, en la figura 6.23 vemos que el hecho de introducir sólo vacantes en un void disminuye el número de átomos con ángulos en torno a 107° , pero cuando también hay intersticiales se comprime la red haciendo que aumenten dichos átomos con número de coordinación 5. Al tratarse de un histograma referido al número de átomos totales en cada celda no se aprecia el menor número de átomos de la celda que solo tiene el void. Sin embargo, esta diferencia sí es visible si comparamos las variaciones del número de átomos según las regiones de los ángulos, tal y como expone la figura 6.24. Existe un aumento similar de los átomos con número de coordinación 3 debido a la presencia del void en ambos casos. Igualmente observamos que al tener sólo el void se reduce la cantidad de átomos de la región 2, mientras que cuando también hay intersticiales dispersos hay un aumento elevado de los átomos de la región 2 a costa de los de la región 1.

Asimismo, la presencia del void hace que unos pocos átomos tengan un volumen muy elevado que no se aprecia en el histograma de la figura 6.25, como ya se ha demostrado, y que sólo cuando hay intersticiales la curva se desplaza a volúmenes menores.

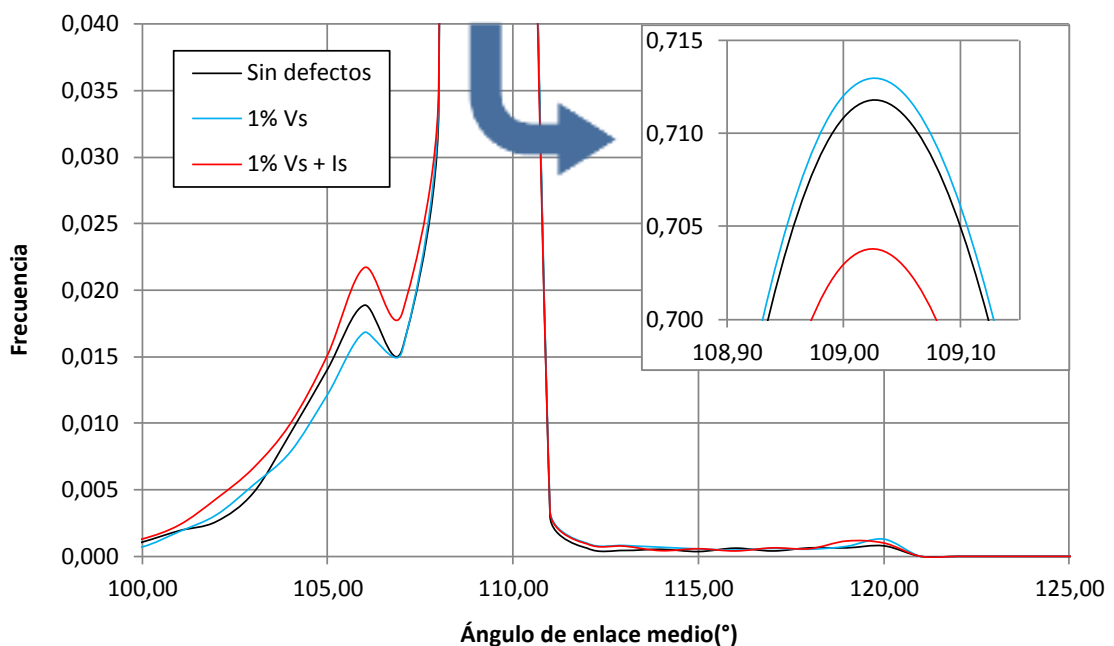


Figura 6.23: Frecuencia de átomos con diferentes ángulos de enlace medio en 1 ns para las dos celdas amorfas con 1 % de vacantes en un void.

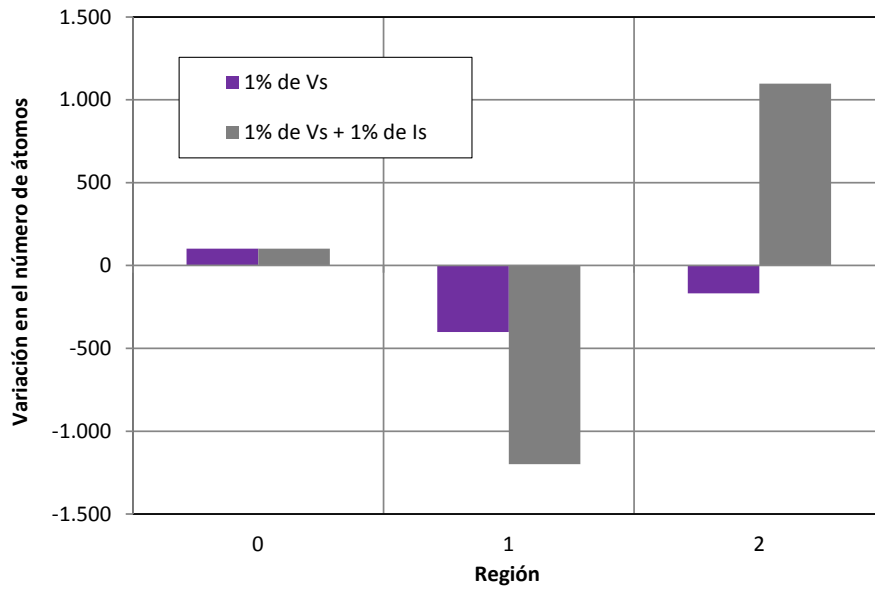


Figura 6.24: Variación del número de átomos pertenecientes a las regiones según el criterio de ángulos de enlace medios frente a sus desviaciones en 1 ns para las dos celdas amorfas con 1 % de vacantes en un void con respecto a la celda inicial sin defectos.

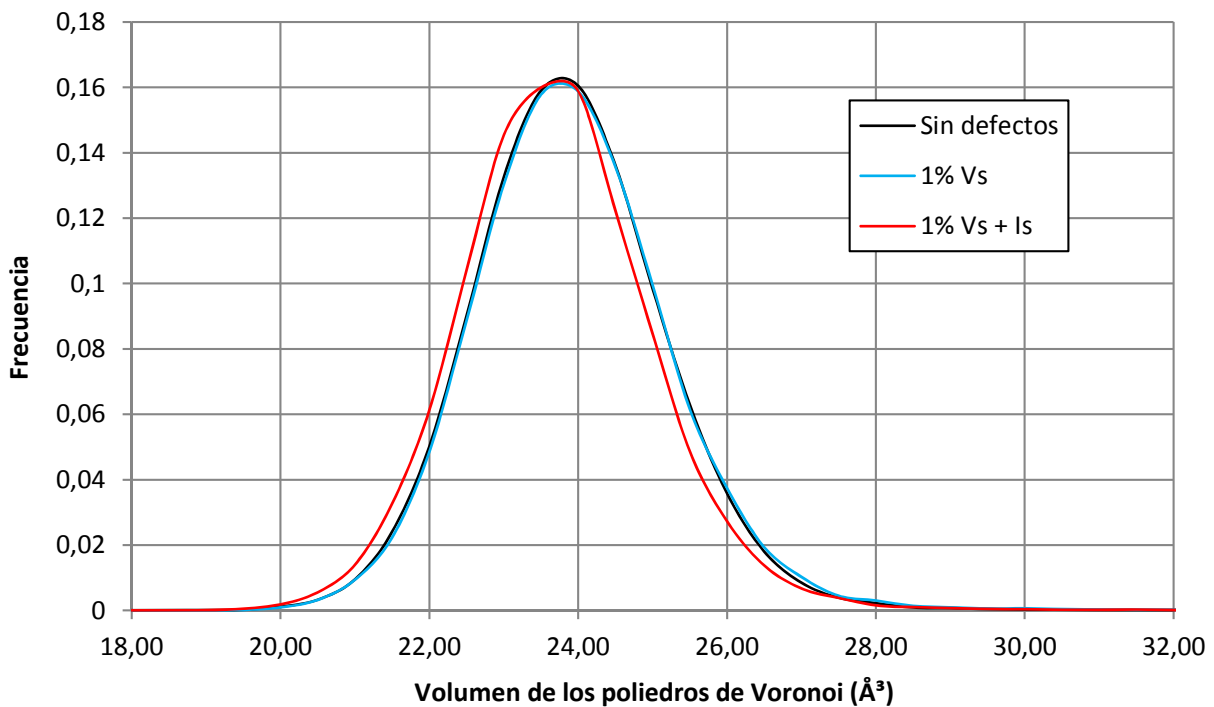


Figura 6.25: Frecuencia de átomos con diferentes volúmenes de los poliedros de Voronoi en 1 ns para las dos celdas amorfas con 1 % de vacantes en un void.

6.3. Efecto sobre las propiedades energéticas

El cometido de este apartado es calcular la variación de la energía de la red por la presencia de los defectos en las celdas estudiadas en las dos secciones previas (6.1 y 6.2), manteniéndose las condiciones de simulación de las mismas salvo por dos modificaciones. La primera variación fue la duración, que fue extendida a 10 ns, y la segunda fue la generación de los intersticiales, que fue llevada a cabo según el método de inserción en posiciones tetraédricas descrito en el punto 5.1.

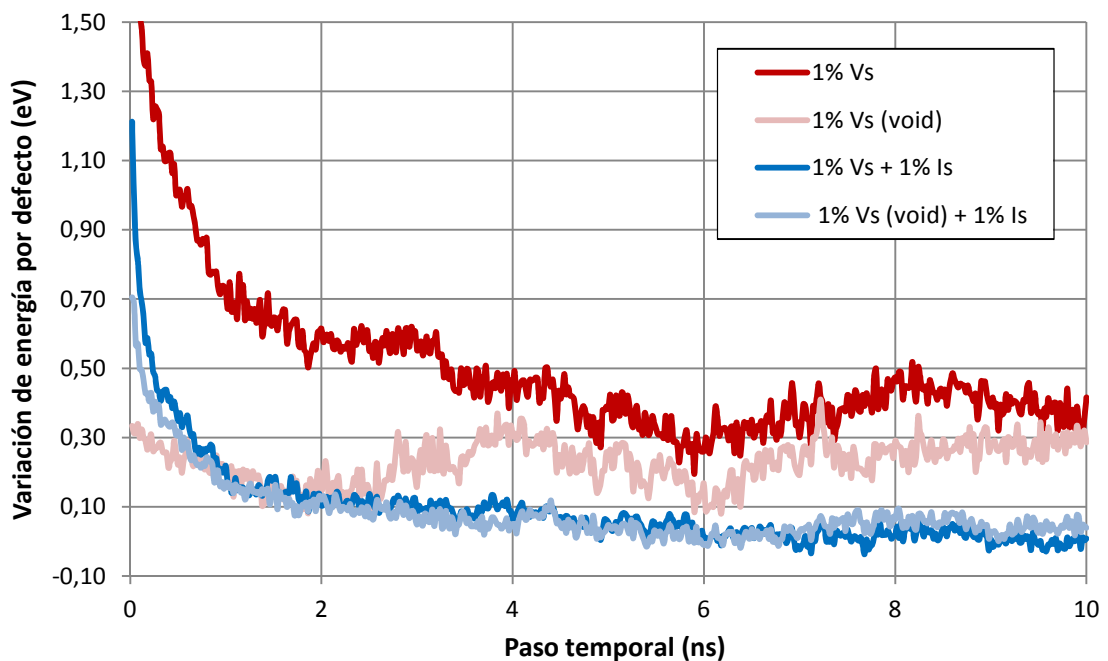


Figura 6.26: Evolución temporal de la variación de energía por defecto en las celdas amorfas con un 1 % de vacantes en un void y distribuidas aleatoriamente.

De este modo, el presente apartado es análogo a lo que ya se hizo con vacantes distribuidas aleatoriamente en el epígrafe 5.4, pero en este caso concentradas formando una cavidad esférica. Si, con el mismo método que se hizo entonces, determinamos la evolución temporal de la energía por defecto de cada celda, se obtiene la figura 6.26. En ella se representa también la situación ya estudiada con un 1 % de defectos distribuidos de forma aleatoria. Se puede advertir que las vacantes que forman un void añaden menos energía a la red que las dispersas, más si cabe al inicio, aunque en los instantes cercanos a 1 ns el efecto se empieza a asimilar. Inicialmente las vacantes distribuidas aleatoriamente aportan mayor energía a la red. Con el tiempo las vacantes se van acomodando en la

red y su efecto disminuye. Al existir un void el incremento de energía, aunque oscile, se mantiene en valores similares, pues las vacantes están atrapadas en el void y no pueden ser “absorbidas” por la red. Por contra, al haber el mismo número de vacantes y de intersticiales la energía por defecto no varía en función de la distribución de las vacantes.

Asimismo, si hacemos memoria del apartado 5.4, en él se dijo que el incremento de energía por vacante introducida es mayor cuando están aisladas, es decir, en la situación de 0.1% de vacantes distribuidas aleatoriamente, que cuando teóricamente formaban clusters en 1% de vacantes también distribuidas de forma aleatoria. Así, según lo que se ha demostrado previamente, la suposición se confirma. Por tanto, se demuestra que a mayor agrupamiento de las vacantes en la red su energía es menor, lo cual es un principio básico a la hora de formarse los *honeycombs*.

6.4. Efecto sobre la difusión

Este epígrafe va a detallar el desplazamiento cuadrático medio de las celdas con un 1% de defectos estudiadas en el apartado 6.1, contrastando las situaciones de albergar vacantes o vacantes e intersticiales y comparando los resultados con los análogos obtenidos con defectos puntuales. Téngase en cuenta que el desplazamiento total ha sido calculado en base a las posiciones instantáneas de los átomos.

De esta forma, comenzamos representando la evolución del msd tanto en las celdas con vacantes concentradas en un void como las que las tienen distribuidas aleatoriamente en la figura 6.27. Se comprueba que el hecho de que un 1% de vacantes estén concentradas en un void da lugar a menor difusión que si están dispersas, pues como hemos dicho las vacantes se encuentran inmovilizadas en la cavidad. No obstante, cuando la red cuenta con la presencia de intersticiales, a partir de 2 ns se obtiene mayor difusión en la celda con el void. Esto puede deberse a que al estar la cavidad hay menor interacción entre vacantes e intersticiales unido a que la red alrededor del void puede estar comprimida, lo que da lugar a mayor difusión.

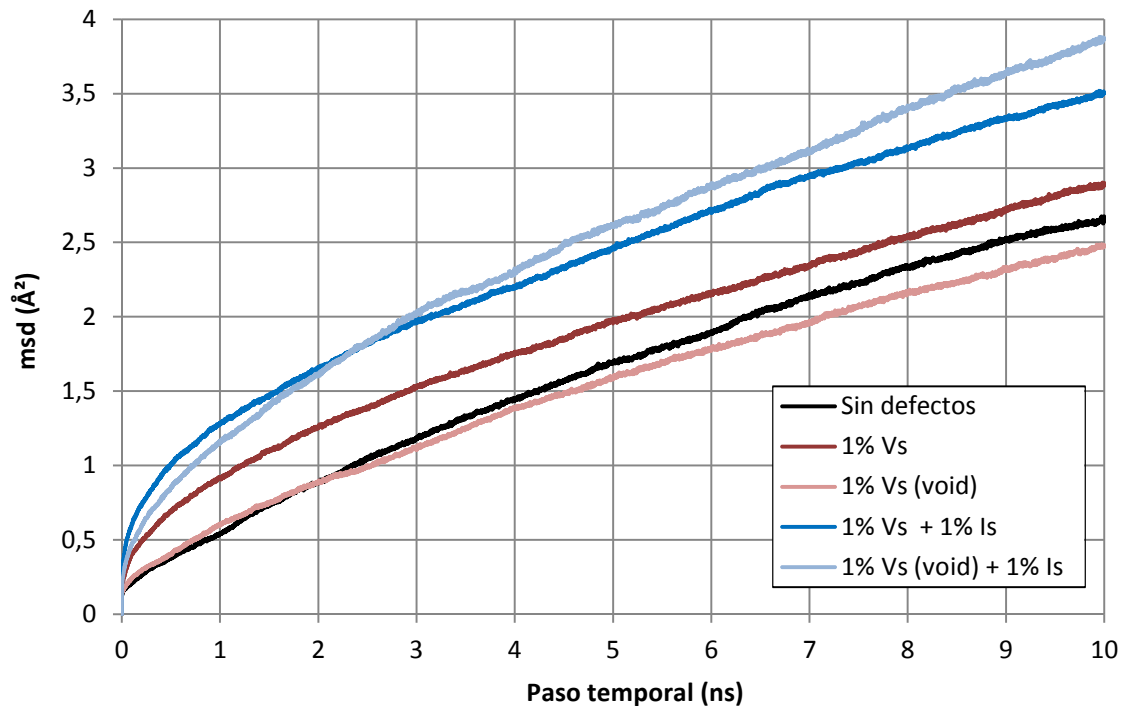


Figura 6.27: Evolución temporal del msd total en las celdas amorfas con 1% de vacantes en un void y distribuidas aleatoriamente y en la celda sin defectos.

Es interesante analizar también el msd de la celda con un 1% de vacantes en un void y un 1% de intersticiales pero simulada con superficies libres en el eje X. Como se observa la figura 6.28, hay mayor desplazamiento en la celda con superficies libres que en la celda con PBC. Si analizamos el msd en cada dirección del espacio, se observa que inicialmente (hasta 50 ps) el desplazamiento es superior en el eje X probablemente debido a la expansión inicial de la celda. Sin embargo a partir de ese momento el msd es similar en las tres direcciones para finalmente acabar siendo superior en los ejes YZ, es decir en los planos paralelos a las superficies libres. Esto podría deberse a que al haber condiciones periódicas en esos ejes la red puede estar comprimida.

En este punto también es necesario señalar que se realizaron dos simulaciones en la celda inicial sin defectos del mismo tipo a la anterior. En la primera simplemente se fijaron superficies libres en el eje X, mientras que en la segunda, además de dicha condición, se comprimió la celda con 1 GPa en los ejes Y y Z. Ambas fueron simuladas 1 ns a 1500 K, NVE con un paso temporal de 1 fs. De este modo, se determina que el mero hecho de tener condiciones libres en el eje X hace que los otros dos ejes le superen en el valor de su msd, al igual que sucede en la celda con el void. Además, cuando a ello se le añade

la presión Y y Z, el msd es claramente superior en el eje X debido a la expansión de la celda.

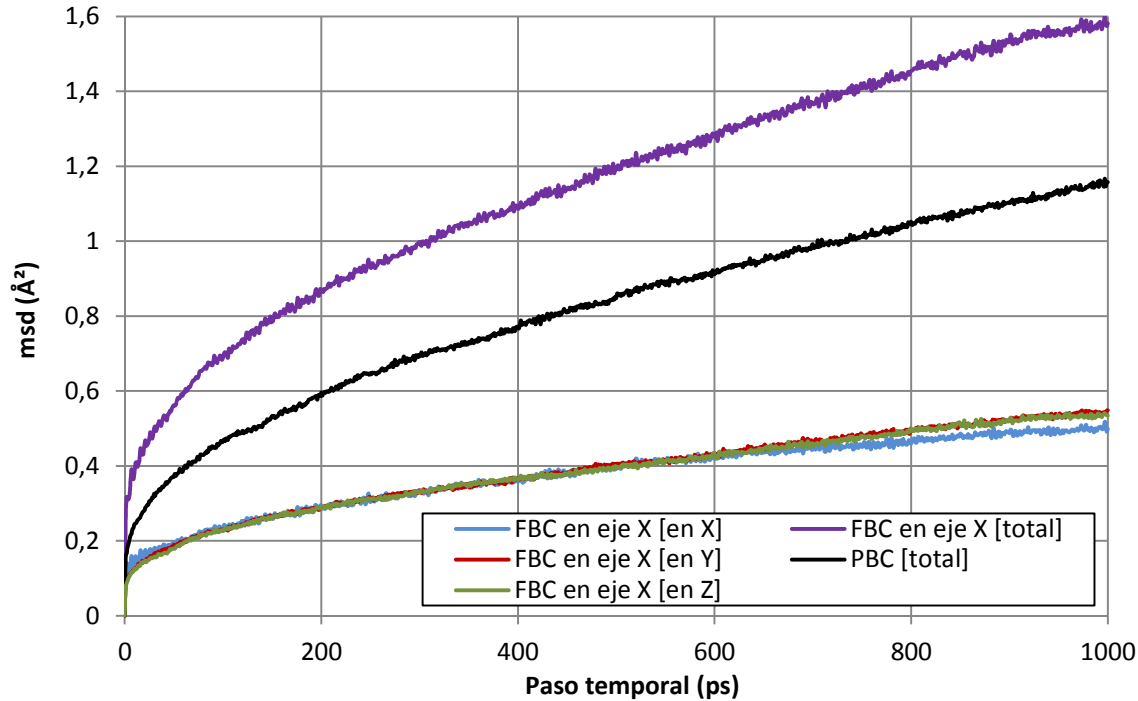


Figura 6.28: Evolución temporal del msd por ejes y msd total en las celdas amorphas con 1% de vacantes concentradas en un void y 1% intersticiales aleatorios con superficies libres en el eje X y con PBC.

De la misma forma que se hizo en el capítulo anterior, a continuación analizamos la pendiente de las simulaciones con un 1% de defectos concentrados de 9 a 10 ns, tal y como se muestra en la figura 6.29. En ella también se incluyen las las celdas con defectos puntuales estudiadas en el capítulo anterior. En la celda que solo contiene el void la pendiente del msd es menor que en aquellas celdas donde las vacantes están distribuidas aleatoriamente. Como ya hemos indicado las vacantes están congeladas dentro del void y no pueden difundir. Sin embargo si generamos intersticiales alrededor del void la pendiente del msd es muy superior al resto de celdas con ambos tipos de defectos. Esto se debe a que la red que rodea el void está sometida a compresión debido al exceso de átomos que suponen los intersticiales que se han introducido.

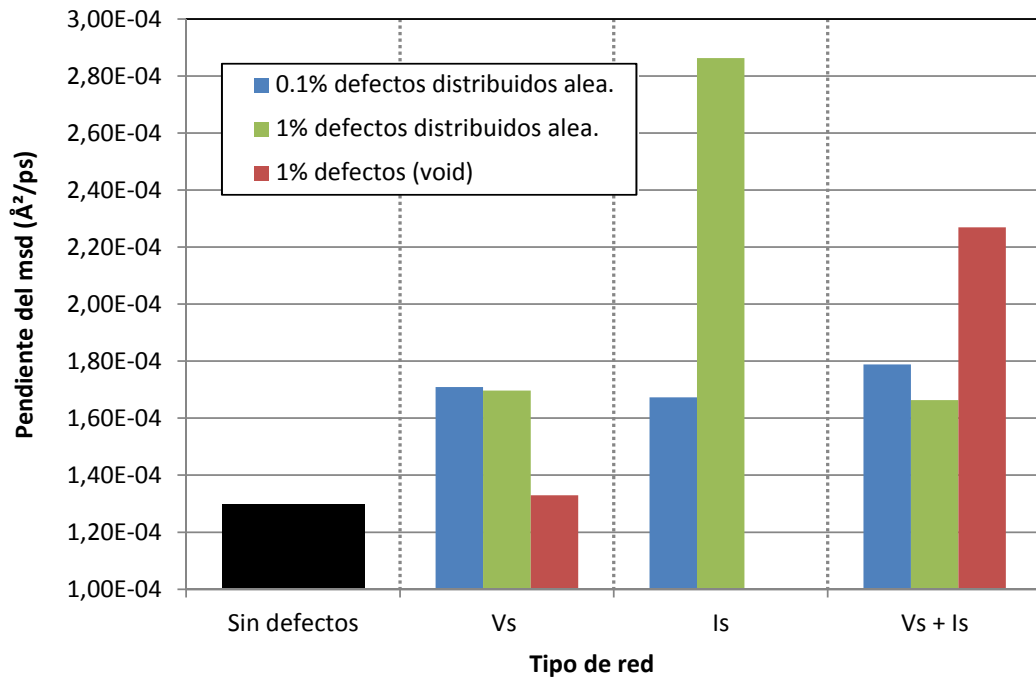


Figura 6.29: Pendiente del msd de 9 a 10 ns en las celdas con 0.1 % y 1 % de defectos puntales y en las celdas con 1 % de vacantes en un void.

6.5. Conclusiones

Es conocido que en Ge amorfo bajo ciertas condiciones de implantación iónica se llegan a formar agrupaciones de vacantes o voids que pueden alcanzar un gran tamaño. En este capítulo se han simulado celdas amorfas con el mismo porcentaje de vacantes que en el capítulo anterior pero esta vez concentradas todas formando un único void. En uno de los casos solo se introdujo el void, con lo que existía un déficit de átomos en la celda. En el otro, el 1 % de átomos que se eliminaron para generar el void se introdujeron en el resto de la celda, con lo que esta región quedó comprimida.

Se realizaron secciones transversales de las celdas para poder observar mejor el void y se representaron los átomos por colores atendiendo a varias propiedades. La propiedad que permite una mejor identificación de los átomos que hacen frontera con el void, y por tanto del void en sí, es el volumen de los poliedros de Voronoi, y en concreto la pertenencia a la que hemos denominado región 1 en la representación de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a la distancia de enlace media. La agrupación de los átomos de la región 1 a distancias de segundos vecinos permitió en algunos casos formar un único grupo que

englobaba a la gran mayoría de los átomos que rodean el void. De esta forma se puede identificar de forma gráfica la presencia de vacantes y grupos de vacantes en Ge amorfo.

Al estar concentradas todas las vacantes en un void el efecto de estas vacantes se limita fundamentalmente a los átomos que rodean el void, y por tanto es menor que cuando las vacantes están distribuidas aleatoriamente por la celda. Además, los átomos en la frontera del void se reparten un volumen libre muy elevado lo que da lugar a átomos con volúmenes de los poliedros de Voronoi muy altos. Cuando se introducen intersticiales en el resto de la celda, la región presenta un exceso de átomos y está por tanto comprimida. Esto se refleja en varias propiedades pues aumenta el número de átomos con número de coordinación 5, con ángulos de enlace medios pequeños, etc.

Introducir vacantes e intersticiales conjuntamente parece tener el mismo efecto sobre la energía de la celda tanto si las vacantes son defectos puntuales como si forman un void. Sin embargo, cuando solo se han introducido vacantes en la celda, al estar concentradas en un void incrementan en menor medida la energía de la celda que si fueran defectos aislados. Simulando tiempos más largos (10 ns) la diferencia entre ambas situaciones se reduce, pues el incremento de energía por defecto con las vacantes aisladas se atenúa, mientras que con el void oscila pero mantiene un valor medio similar.

Analizando la difusión, y en particular la pendiente del desplazamiento cuadrático medio, llama la atención el valor elevado que presenta la celda con el void más los intersticiales. De todos los casos estudiados solo es superado por la celda con un 1% de intersticiales distribuidos aleatoriamente. La explicación más plausible es la mayor densidad de la región que rodea al void, y la presión positiva a la que se ve sometida. Hay que indicar que esta situación podría ocurrir experimentalmente, si una red amorfa que ya cuenta con voids es bombardeada y se generan intersticiales en las paredes de material existente entre los voids.

Capítulo 7

Conclusiones y líneas futuras

*If I have seen further it is by
standing on the shoulders of giants.
~ Isaac Newton ~*

La motivación de este TFG ha sido aumentar el conocimiento de que se dispone sobre las propiedades locales en Ge amorfo y cómo se ven afectadas por la presencia de defectos. Para ello ha sido necesario clasificar los distintos tipos de entornos locales del amorfo y definir criterios que permitan identificar defectos. Del análisis de la evolución de las propiedades estructurales y energéticas del amorfo en presencia de defectos se puede obtener información sobre la difusión de los defectos y su recombinación dentro del amorfo. Aunque no ha sido el objetivo central de este TFG los resultados que se muestran contribuyen a entender mejor la formación y crecimiento de *honeycombs*, uno de los fenómenos que más ha llamado la atención de la comunidad científica en los últimos años.

Algunos de los resultados de este TFG serán presentados en el congreso *Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology 2015* (GADEST 2015), que se celebrará en septiembre de 2015 en Bad Staffelstein, Alemania.

7.1. Conclusiones del trabajo

La primera conclusión que podemos extraer es que la simulación mediante la técnica de Dinámica Molecular Clásica con el potencial multi-componente de Tersoff del proceso de fusión y enfriamiento es un método adecuado para generar Ge amorfo. Las características del amorfo resultante se asemejan a los valores experimentales y concuerdan plenamente con los valores obtenidos en otros trabajos de simulación. Además este método tiene la ventaja de poder obtener celdas amorfas con distintas propiedades, modificando la velocidad de enfriamiento y/o aplicando presión durante el proceso. El Ge amorfo obtenido con este método presenta un número de coordinación medio superior a 4, lo que implica que de partida existe un número considerable de átomos sobre-coordinados.

Para caracterizar el amorfo se han analizado varias propiedades locales calculadas para cada átomo de la celda, en las que solo se ha tenido en cuenta el átomo y sus primeros vecinos. Estas propiedades son el número de coordinación, la energía potencial, la presión atómica hidrostática y la presión von Mises, el volumen del poliedro de Voronoi asociado, la distancia de enlace media, el ángulo de enlace medio y el ángulo diédrico medio. La representación del ángulo de enlace medio de un átomo a sus primeros vecinos frente a la desviación standard de este promedio permite definir tres entornos locales diferentes o regiones, con propiedades claramente diferenciadas. La región mayoritaria posee número de coordinación 4 y propiedades similares a las del amorfo perfecto. Una segunda región por número de átomos tiene número de coordinación superior a 4 y caracteriza a aquellos entornos locales de mayor densidad. Por último un pequeño número de átomos con número de coordinación 3 definen un tercer tipo de entorno local con poca densidad y mayor volumen disponible alrededor de los átomos. Por lo tanto, el ángulo de enlace medio y su desviación standard permiten clasificar los átomos de una red amorfa, definiendo tres entornos locales diferenciados.

La representación del volumen de los poliedros de Voronoi frente a la distancia media de enlace de cada átomo permite igualmente definir varios tipos de entornos locales o regiones. Una de estas regiones (región 1) se caracteriza porque sus átomos tienen un volumen mayor para una distancia de enlace dada del que poseen la mayoría de los átomos con la misma distancia de enlace. Es decir, posee una tendencia distinta en la dependencia del volumen de los poliedros de Voronoi con la distancia de enlace. Esta región o entorno local permite identificar aquellas zonas del amorfo de menor densidad o donde existen vacantes. Cuando se introducen vacantes aisladas en la red, la agrupación a distancias

de segundos vecinos de los átomos pertenecientes a esta región permite localizar a la vacante y seguir su evolución, pues agrupa a sus primeros vecinos. Si las vacantes están concentradas formando un void, la agrupación a segundos vecinos permitió en algunas ocasiones formar un único grupo que englobaba a la gran mayoría de los átomos que rodean el void. En resumen, la agrupación a distancias de segundos vecinos de los átomos pertenecientes a la región 1 en la clasificación de volúmenes de los poliedros de Voronoi frente a la distancia de enlace media, es el mejor criterio para identificar defectos de vacantes en amorfo.

Las vacantes en Ge amorfo juegan un papel importante en muchos procesos y están directamente relacionadas con la formación de *honeycombs*. Una vacante aislada afecta a las propiedades de su entorno más cercano (primeros vecinos) sin apenas influir sobre los segundos vecinos. La vacante reduce en número de coordinación de los primeros vecinos e incrementa la energía potencial, la presión hidrostática y el volumen de los poliedros de Voronoi. Una concentración elevada de defectos (1 %) en amorfo modifica las propiedades de la red. Las vacantes hacen aumentar el número de átomos caracterizados por un número de coordinación 3 y ángulos de enlace y volúmenes de los poliedros de Voronoi elevados, mientras que los intersticiales aumentan el número de átomos con características contrarias. En cualquier caso la mayor variación la experimentan los átomos con número de coordinación 5 (ángulos y volúmenes pequeños), pues las vacantes reducen su número y los intersticiales lo aumentan.

Si las vacantes están concentradas formando un void, su efecto se limita fundamentalmente a los átomos que rodean el void, y es por tanto menor que cuando las vacantes están distribuidas aleatoriamente por la celda. Además, los átomos en la frontera del void se reparten un volumen libre muy elevado, lo que da lugar a átomos con volúmenes de los poliedros de Voronoi muy altos. Cuando se introducen intersticiales en el resto de la celda, la región presenta un exceso de átomos y está comprimida. Esto se refleja en varias propiedades pues aumenta el número de átomos con número de coordinación 5, con ángulos de enlace medios pequeños, etc.

La energía potencial de la red es un claro indicativo de la presencia y evolución de defectos en Ge amorfo. Llama la atención en nuestros resultados que la introducción de intersticiales como defectos puntuales disminuye la energía total de la celda. Esta reducción es todavía mayor si se introducen pocos defectos (0.1 %) reduciendo así la posibilidad de que se agrupen (1 %). Sin embargo, las vacantes siempre incrementan la energía de la red. El aumento de energía por vacante introducida es mayor en la celda

con un 0,1 % de vacantes que en la celda con un 1 %. Esto implicaría que al haber una concentración mayor se podrían formar clusters de vacantes que reducirían la energía del sistema. De hecho, en las celdas con un 1 % de vacantes agrupadas formando un void se incrementa en menor medida la energía de la celda que si fueran defectos aislados. Nuestros resultados apuntan a la hipótesis de que los intersticiales pueden ser absorbidos en el amorfo reduciendo la energía de la red. Sin embargo las vacantes siempre aumentan la energía del amorfo, pero en menor medida si están agrupadas, lo que es consistente con la formación experimental de voids. Como referencia se han calculado las entalpías de formación de vacantes e intersticiales en Ge cristalino. El potencial de Tersoff para Ge sobreestima la entalpía de formación, sobre todo para las vacantes, obteniéndose valores similares para la vacante (3.6 eV) y el intersticial (3.66 eV).

Analizando la difusión de la celda amorfa en su conjunto, y en particular la pendiente del desplazamiento cuadrático medio transcurridos 10 ns, se observa que la mayor difusión ocurre en las celdas con intersticiales. A falta de un análisis más detallado la compresión de la celda podría explicar esta alta difusión. La presencia de vacantes e intersticiales conjuntamente da lugar a un desplazamiento inferior al obtenido con cada defecto por separado. Esto implica que las vacantes e intersticiales se “recombinan” en amorfo, o dicho de otro modo, que el efecto que generan ambos por separado se acaba compensando. Llama la atención que cuando se genera un void y se introducen intersticiales alrededor la difusión es elevada, solo superada por la celda con intersticiales aislados. La explicación más plausible es la mayor densidad de la región que rodea al void, y la presión positiva a la que se ve sometida. Hay que indicar que esta situación podría ocurrir experimentalmente, si una red amorfa que ya cuenta con voids es bombardeada y se generan intersticiales en las paredes de material existente entre los voids.

En resumen, se ha realizado un amplio estudio de las propiedades locales de los átomos en Ge amorfo y del efecto de la presencia de defectos en la red. Hemos proporcionado criterios para la clasificación de los diferentes entornos locales del amorfo y la identificación de defectos de vacantes en el amorfo. Nuestros datos parecen indicar que la presencia de intersticiales en el amorfo reduce la energía de la red. Las vacantes sin embargo la incrementan, pero en mucho menor medida si están agrupadas, lo que favorece el crecimiento de defectos extensos en la red. El análisis de la difusión en las celdas con defectos indicaría que las vacantes y los intersticiales sí se recombinan en amorfo, o dicho de otro modo, que el efecto sobre las propiedades de la red de uno y otro defecto se compensa.

7.2. Líneas futuras de investigación

A continuación indicamos algunas de las líneas futuras que se podrían seguir para completar o ampliar este estudio:

- **Simulación de cascadas en Ge amorfo.** Con la información y los criterios de clasificación de los que disponemos se puede analizar la evolución de una cascada o un recoil en Ge amorfo. Se puede determinar cómo se ven modificadas las propiedades locales de los átomos de la red cuando se les transfiere energía y si como consecuencia de la cascada se generan clusters de vacantes.
- **Potencial de Stillinger-Weber.** En dinámica molecular clásica los resultados obtenidos están directamente ligados al potencial utilizado. En Ge existen varias formulaciones del potencial de Stillinger-Weber y ha sido utilizado en algunos estudios de otros autores. Sería interesante para validar los resultados poder comparar lo que se ha obtenido con Tersoff con los datos que proporcione el potencial de Stillinger-Weber.
- **Comparación con Si amorfo.** Es conocido que el Ge y el Si presentan notables diferencias en su fase amorfa (por ejemplo los *honeycombs* solo aparecen en Ge). Sería interesante repetir para Si amorfo algunos de los estudios que se han realizado, como la clasificación en regiones según los ángulos de enlace o el volumen de los poliedros de Voronoi, y poder comparar ambos materiales con nuestros criterios.
- **Entalpías de formación de defectos en Ge cristalino.** En este TFG se han calculado las entalpías de formación de vacantes e intersticiales aislados en Ge cristalino. Con los datos de que disponemos se puede ampliar este estudio y determinar por ejemplo las energías libres de Gibbs o las entropías de formación. Además, como los resultados indican que Tersoff sobreestima las entalpías de formación, sería muy adecuado calcular las entalpías también con el potencial de Stillinger-Weber.

Apéndice A

Archivo de entrada en LAMMPS

Listing A.1: Ejemplo de archivo de simulación de LAMMPS

```
1 # Caja cúbica de 2,828 nm de lado.
2 # Orientación en X: 1 0 0 Y: 0 1 0 Z: 0 0 1.
3 # Condiciones periódicas en X, Y y Z.
4 # Red inicial a 0 K y 0 GPa.
5
6 # Dividimos las coordenadas X, Y y Z en dos, simulando
7 # cada procesador un cubo 8 veces más pequeño.
8 processors 2 2 2
9
10 # -----units-----
11 # Define las unidades que utilizamos. Para el caso de la opción
12 # "metal":
13 #
14 # - Masa = gramos/mol
15 # - Distancia = Angstroms
16 # - Tiempo = picosegundos
17 # - Energía = eV
18 # - Velocidad = Angstroms/picosegundos
19 # - Fuerza = eV/Angstrom
20 # - Torsión = eV
21 # - Temperatura = Kelvin
22 # - Presión = bares
23 # - Viscosidad Dinámica = Poise
24 # - Carga = múltiplo de la carga del electrón (+1.0 es un protón)
25 # - Dipolo = carga*Angstroms
26 # - Campo Eléctrico = voltios/Angstrom
27 # - Densidad = gramos/cm^dim
28 units metal
29
30 # -----boundary-----
31 # Asigna el tipo de borde correspondiente a cada dimensión (X, Y y Z).
32 # Se permiten varias opciones:
33 #
34 # - p: condiciones periódicas.
```

```
35 # - f: condiciones no periódicas pero fijas, perdiendo átomos que se
36 #     salgan fuera.
37 # - s: condiciones no periódicas sin perder los átomos que se salgan
38 #     fuera (se va modificando las dimensiones de la celda MD).
39 # - m: condiciones no periódicas sin perder los átomos que se salgan
40 #     fuera hasta un determinado límite (el cual se indica en data
41 #     o restart file o mediante el comando create_box).
42 boundary      p p p
43
44 # -----atom_style-----
45 # Indica el estilo de átomo.
46 # style = atomic: estilo de átomo por defecto.
47 atom_style    atomic
48
49 # -----atom_modify-----
50 # Modifica ciertos atributos de los átomos definidos y almacenados
51 # dentro LAMMPS, además de lo especificado por el comando atom_style.
52 # Nótese que ID y map deben especificarse antes de definir el cuadro
53 # de simulación. El significado de algunos de sus atributos es el
54 # siguiente:
55 #
56 # - ID: no lo utilizamos debido a que nuestra simulación es grande.
57 # - map: indica cómo se hace la búsqueda de los ID de los átomos.
58 #   -> array: cada procesador almacena una tabla de búsqueda de
59 #             longitud N, donde N es el átomo de ID más grande en el
60 #             sistema. Este es un método rápido y simple para muchas
61 #             simulaciones, pero requiere demasiada memoria para
62 #             sistemas grandes.
63 #   -> hash: utiliza una tabla hash para realizar las búsquedas.
64 #             Esto puede ser ligeramente más lento que el método de,
65 #             array pero su coste de memoria es proporcional al número
66 #             de átomos en propiedad de un procesador, es decir, N/P
67 #             cuando N es el número total de átomos en el sistema y
68 #             P es el número de procesadores.
69 atom_modify   map array
70
71 # -----newton-----
72 # Activa o desactiva la tercera ley de Newton para las interacciones
73 # por parejas u otras relaciones. Esto, para la mayoría de los casos,
74 # se traduce en un ligero ahorro en cálculo computacional.
75 #
76 # Poniéndolo en off significa que si dos átomos que interactúan están
77 # en diferentes procesadores, ambos procesadores calcularán su
78 # interacción y no se comunicarán la información acerca de la fuerza
79 # resultante (en realidad el comando tiene 2 flags, un para activar
80 # la comunicación entre pares y otro para demás relaciones entre
81 # átomos).
82 newton       on
83
84 # -----lattice-----
85 # Referencia simplemente un conjunto de puntos en el espacio,
86 # determinados por una celda de unidad que se replica infinitamente
87 # en todas las dimensiones. El significado de algunos de los
```

```
88 # atributos utilizados es el siguiente:
89 #
90 # - Style = Diamond: tanto Si como Ge tienen estructura diamante.
91 # - Scale = 5.65675: distancia de red para el Ge. Representa el factor
92 #           de escala entre el lattice definido y la caja de
93 #           simulación (simubox).
94 # - Keyword = origin 0.125 0.125 0.125: desplazamos el origen de forma
95 #           ligera para evitar que caigan átomos justo en la
96 #           frontera. Éstos provocarían un procesamiento de datos
97 #           innecesario al vibrar. Asimismo, 0.125 indica que
98 #           lo desplazamos 1/8 de la distancia de red
99 #           definida en los tres ejes.
100 lattice      diamond 5.65675 origin 0.125 0.125 0.125
101
102 # -----region-----
103 # Define una región geométrica del espacio. Así, otros comandos
104 # utilizarán dicha región (create_box o create_atoms).
105 # El significado de algunos de los atributos utilizados es el
106 # siguiente:
107 #
108 # - ID = simubox: nombre que le damos a la región.
109 # - Style = block: el espaciado de lattice en la dimensión x es
110 #           aplicado a xlo y a xhi, e igual con y y con z (son
111 #           aplicados a ylo/yhi y zlo/zhi.
112 #     -> xlo,xhi,ylo,yhi,zlo,zhi = 0 5 0 5 0 5: límites del block en
113 #           todas las direcciones, en términos de las unidades
114 #           definidas en lattice.
115 # - Keyword = units: la geometría estará definida según el siguiente
116 #           argumento.
117 #     -> Value = lattice: deberá replicar la celda unidad indicada
118 #           mediante lattice (otra opción sería box).
119 region      simubox block 0 5 0 5 0 5 units lattice
120
121 # -----create_box-----
122 # Define un cuadro delimitador alrededor de la región "simubox",
123 # definida previamente. El significado de algunos de los atributos
124 # utilizados es el siguiente:
125 #
126 # - N = 1: refiere a que sólo hay un tipo de átomos (Ge en esta
127 #           situación).
128 # - Region-ID = simubox: el nombre que hemos dado a nuestra región de
129 #           trabajo.
130 create_box  1 simubox
131
132 # -----create_atoms-----
133 # Rellena con átomos la región creada. Es una alternativa a la
134 # lectura de coordenadas explícita a través los comandos read_data,
135 # read_restart o read_dump. El significado de algunos de los
136 # atributos utilizados es el siguiente:
137 #
138 # - N = 1: refiere a que sólo hay un tipo de átomos (Ge en esta
139 #           situación).
140 # - Style = Region: hemos definido una región (no single o random).
```

```
141 # - Region-ID = simubox: el nombre que hemos dado a nuestra región de
142 #     trabajo.
143 create_atoms    1 region simubox
144
145 # -----mass-----
146 # Todos los átomos a simular van a ser iguales con masa de 72.59.
147 #
148 # - I = 1: refiere a que vamos a modificar la masa de un sólo tipo de
149 #     átomos (tan sólo disponemos de Ge en esta situación).
150 # - Mass = 72.59: indica la masa para el tipo de átomos especificado
151 #     en I.
152 mass            1 72.59
153
154 # -----timestep-----
155 # Paso temporal referido a las unidades definidas anteriormente
156 # (metal significa lps, luego estaremos simulando 1 fs).
157 timestep        0.001
158
159 # -----velocity-----
160 # Energía cinética, es decir, la temperatura. Debemos indicar
161 # el doble del valor que deseemos, pues la mitad irá a parar en
162 # forma de energía potencial. El significado de algunos de los
163 # atributos utilizados es el siguiente:
164 #
165 # - Group-ID = all: cambiaremos la velocidad de todos los átomos
166 # - Style = create: produce un conjunto de velocidades mediante un
167 #     generador de números aleatorios a la temperatura
168 #     especificada con la semilla específica.
169 #     -> Temp = 0.0: temperatura según las unidades definidas de units
170 #         (0.0K en este caso).
171 #     -> Seed = 87287: semilla aleatoria.
172 # - Keyword = dist: el conjunto de las velocidades generadas puede ser
173 #     una distribución uniforme de algún mínimo hasta algún
174 #     valor máximo, escalado para producir la temperatura
175 #     requerida, o puede ser una distribución gaussiana
176 #     con una media de 0 y una sigma escalada para producir
177 #     la temperatura deseada.
178 #     -> Value = gaussian: distribución gaussiana en este caso.
179 velocity        all create 0.0 87287 dist gaussian
180
181 # -----run_style-----
182 # Selecciona el estilo de integrador de tiempo utilizado.
183 #
184 # - Style = verlet: estilo de verlet standard (no especificamos
185 #     argumentos).
186 run_style       verlet
187
188 # Potencial Tersoff
189 # -----pair_style-----
190 # Establece la fórmula que LAMMPS utiliza para calcular las
191 # interacciones por parejas. En LAMMPS, los potenciales entre pares
192 # se definen entre pares de átomos que están dentro de una
193 # determinada distancia y el conjunto de interacciones activas
```

```

194 # normalmente cambia con el tiempo.
195 #
196 # - Style = tersoff: seleccionamos el potencial Tersoff 3-body, el cual
197 #           incluye body effects.
198 pair_style  tersoff
199
200 # -----pair_coeff-----
201 # Especifica los coeficientes de campo de fuerzas por parejas para
202 # uno o más pares de átomos. El número y el significado de los
203 # coeficientes dependerá del pair_style definido previamente. El
204 # significado de algunos de los atributos utilizados es el
205 # siguiente:
206 #
207 # - I,J = **: indicamos los coeficientes para múltiples tipos de
208 #           átomos.
209 # - Arg = SiGe.tersoff: archivo donde LAMMPS buscará los coeficientes.
210 pair_coeff  * * SiGe.tersoff Ge
211
212 # -----neighbor-----
213 # Establece los parámetros que afectan a la construcción de listas de
214 # vecinos por pares. Todos los pares de átomos que estén dentro de
215 # una cierta distancia igual a su límite de fuerzas más distancia de
216 # su skin se almacenan en la lista. Por lo general, cuanto mayor sea
217 # la skin, la lista necesita actualizarse menos a menudo pero más
218 # pares deberán ser comprobados cada timestep (por si ocurren
219 # interacciones).
220 #
221 # - Skin = 0.0: distancia extra sobre el límite de fuerzas.
222 # - Style = bin: selecciona qué algoritmo se utiliza para crear la
223 #           lista. El estilo bin crea la lista por binning, que es
224 #           una operación que se escala linealmente con N/P (el
225 #           número de átomos por procesador). De esta forma: N =
226 #           número total de átomos y P = número de procesadores.
227 neighbor    0.0 bin
228
229 # -----neigh_modify-----
230 # Define los parámetros que afectan a la construcción y uso de listas
231 # de vecinos por pares. Las opciones every, delay, check, y once
232 # afectan a la frecuencia en la que se construyen las listas en
233 # tiempo de simulación. El significado de algunos de los atributos
234 # utilizados es el siguiente:
235 #
236 # - Keyword = every, Value = 1: la lista de vecinos es construida cada
237 #           paso.
238 # - Keyword = delay, Value = 0: retrasa la elaboración de la lista hasta
239 #           0 pasos después de la última construcción
240 #           de la lista.
241 # - Keyword = check, Value = no: indica si se construye la lista sólo si
242 #           un átomo se ha movido media skin o más
243 #           (Value = yes), o bien si la lista se
244 #           construye siempre que se satisfagan every
245 #           y delay (Value = no).
246 neigh_modify  every 1 delay 0 check no

```

```
247
248 # -----fix-----
249 # Establece una solución que se aplica a un grupo de átomos. El
250 # significado de algunos de los atributos utilizados es el siguiente:
251 #
252 # - ID = avpox: nombre que le damos a la solución.
253 # - Group-ID = all: grupo de átomos al que se la vamos a aplicar.
254 # - Style = ave/atom: calcula las cantidades promediadas en el tiempo
255 #           por átomo.
256 #     -> Nevery = 1: utiliza los valores de entrada cada 1 timesteps
257 #     -> Nrepeat = 1000: los valores de entrada son utilizados 1000
258 #           veces para el cálculo de los promedios.
259 #     -> Nfreq = 1000: calcula los promedios cada 1000 timesteps.
260 #     -> Value = x : indica la posición x.
261 fix      avposx all ave/atom 1 1000 1000 x
262 fix      avposy all ave/atom 1 1000 1000 y
263 fix      avposz all ave/atom 1 1000 1000 z
264
265 # -----dump-----
266 # Vuelca la información a un archivo. El significado de algunos de
267 # los atributos utilizados es el siguiente:
268 #
269 # - ID = avg: nombre que le damos al dump.
270 # - Group-ID = all: grupo de átomos al que se la vamos a aplicar.
271 # - Style = custom: estilo personalizado. Luego tenemos como posibles
272 #           argumentos: id, mol, type, element, mass, x, y, z,
273 #           xs, ys, zs, xu, yu, zu, xsu, ysu, zsu, ix, iy, iz,
274 #           vx, vy, vz, fx, fy, fz, q, mux, muy, muz, mu,
275 #           radius, diameter, omegax, omegay, omegaz, angmomx,
276 #           angmomy, angmomz, tqx, tqy, tqz, spin, eradius,
277 #           ervel, erforce, c_ID, c_ID[N], f_ID, f_ID[N],
278 #           v_name.
279 # - N = 1000: el dump se hará cada 1000 timesteps.
280 # - File = avg.*: nombre del archivo en el que se escribirá.
281 # - Args = id f_avposx f_avposy f_avposz: argumentos que e van a
282 #           escribir. Dependerá del estilo seleccionado,
283 #           para nuestro caso (custom) se indican arriba.
284 dump      avg all custom 1000 avg.* id f_avposx f_avposy f_avposz
285
286 # -----fix-----
287 # Establece una solución que se aplica a un grupo de átomos. En
288 # realidad, en este punto comienza realmente la simulación. El
289 # significado de algunos de los atributos utilizados es el siguiente:
290 #
291 # - ID = avpox: nombre que le damos a la solución.
292 # - Group-ID = all: grupo de átomos al que se la vamos a aplicar.
293 # - Style = ave: indicamos los parámetros que se mantienen constantes
294 #           (en este caso, Volumen y Energía, luego Presión y
295 #           Temperatura sí que variarán).
296 fix      1 all nve
297
298 # -----thermo_style-----
299 # Define el estilo y el contenido para dibujar los datos
```



```

300 # termodinámicos en la pantalla y en archivo. El significado de
301 # algunos de los atributos utilizados es el siguiente:
302 #
303 # - Style = custom: estilo personalizado. Los posibles parámetros son:
304 #     step, elapsed, elaplong, dt, time, cpu, tpcpu,
305 #     spcpu, cpuremain, part, atoms, temp, press, pe,
306 #     ke, etotal, enthalpy, evdwl, ecoul, epair, ebond,
307 #     eangle, edihed, eimp, emol, elong, etail, vol, lx,
308 #     ly, lz, xlo, xhi, ylo, yhi, zlo, zhi, xy, xz, yz,
309 #     xlat, ylat, zlat, pxx, pyy, pzz, pxy, pxz, pyz,
310 #     fmax, fnorm, cella, cellb, cellc, cellalpha,
311 #     cellbeta, cellgamma, c_ID, c_ID[I], c_ID[I][J],
312 #     f_ID, f_ID[I], f_ID[I][J], v_name.
313 #     -> step: timestep.
314 #     -> temp: temperatura.
315 #     -> epair: energía del par.
316 #     -> ke: energía cinética.
317 #     -> etotal: energía total.
318 #     -> press: presión.
319 #     -> vol: volumen.
320 thermo_style    custom step temp epair ke etotal press vol
321
322 # -----thermo_modify-----
323 # Fija las opciones en relación a cómo calcula y dibuja LAMMPS la
324 # información termodinámica. El significado de algunos de los
325 # atributos utilizados es el siguiente:
326 #
327 # - Keyword = flush: recurre a una operación de nivelación tras
328 #     escribir la información termodinámica en el archivo.
329 #     De esta forma, se asegura que la salida del archivo
330 #     es actual (el sistema operativo no lo guarda en su
331 #     buffer), incluso si LAMMPS se interrumpe antes de
332 #     terminar la simulación.
333 # - Value = yes: confirma lo anterior.
334 thermo_modify    flush yes
335
336 # -----thermo-----
337 # Calcula e imprime información termodinámica en timesteps que son
338 # un múltiplo de N y al principio y al final de la simulación.
339 #
340 # - N = 1000: lo realiza cada 1000 pasos de simulación.
341 thermo          1000
342
343 # -----restart-----
344 # Escribe un archivo de reinicio binario cada ciertos timesteps.
345 #
346 # - N = 5000: lo realiza cada 5000 pasos de simulación.
347 # - file1,file2 = restart.1 restart.2: nombres de los archivos a
348 #     escribir. Como especificamos dos nombres, se crearán sólo
349 #     2 archivos de reinicio con esos nombres. LAMMPS cambiará
350 #     entre los dos nombres pues escribe los archivos de reinicio
351 #     de forma sucesiva (no habrá problema pues simularemos 10000
352 #     pasos).

```

```
353 restart      5000 restart.1 restart.2
354
355 # -----run-----
356 # Inicia la simulación.
357 #
358 # - N = 10000: número de pasos a realizar (teniendo en cuenta el paso
359 #           temporal utilizado, simularemos 10ps).
360 run          10000
```

Apéndice B

Programas en C

B.1. Distancias de enlace

Listing B.1: Función de cálculo de distancias medias y desviación típica

```
1 /**-----
2 | Función      : bdistance(double **bdist, int *numberVec) |
3 |-----
4 | Reseña      : Calcula la distancia media de un átomo a sus vecinos |
5 |              y la desviación típica de dicho valor para cada uno |
6 |              de los átomos simulados. |
7 | Parámetros : bdist (matriz compuesta por las distancias de cada |
8 |              átomo a sus vecinos) y numVec (vector con el número |
9 |              de vecinos de cada átomo de la red). |
10 | Devuelve   : nada (genera un archivo .txt con los cálculos). |
11 | Creado     : 18-11-2014 |
12 | Última rev.: 9-12-2014 |
13 |-----**/
14
15 void bdistance(double **bdist, int *numVec)
16 {
17     double dtotal=0, dtotal2=0; // Variables auxiliares que almacenarán
18                                // la distancia total y la distancia
19                                // total al cuadrado de los enlaces para
20                                // cada átomo.
21     double *daverage = new double[natoms]; // Vector de tamaño variable
22                                             // que almacenará la
23                                             // distancia de enlace media
24                                             // para cada átomo.
25     double *desv = new double[natoms]; // Vector de tamaño variable que
26                                         // almacenará la desviación
27                                         // típica para cada átomo.
28     FILE *DistFile; // Puntero para abrir el archivo de escritura de
29                    // los datos calculados.
30
```

```
31 // Recorremos todos los átomos de la red.
32 for(i=0;i<natoms;i++)
33 {
34     // Inicializamos variables auxiliares para cada átomo.
35     dtotal=0;
36     dtotal2=0;
37
38     // Recorremos todos los vecinos para cada átomo.
39     for(j=0;j<numVec[i];j++)
40     {
41         // Almacenamos la distancia total de un átomo con todos
42         // sus vecinos.
43         dtotal+=bdist[i][j];
44         // Almacenamos la suma de los cuadrados de la distancia
45         // total de un átomo con todos sus vecinos.
46         dtotal2+=pow(bdist[i][j],2);
47     }
48
49     // Obtenemos la distancia media y la desviación típica para
50     // cada átomo.
51     daverage[i]=dtotal/(numVec[i]);
52     desv[i]=sqrt((dtotal2/numVec[i])-pow(daverage[i],2));
53 }
54
55 // Guardamos los datos en un fichero de salida. Para ello, primero
56 // abrimos el archivo en el formato adecuado de escritura.
57 DistFile = fopen("Distances.txt", "w");
58
59 // Comprobamos que se ha abierto satisfactoriamente.
60 if (DistFile==NULL)
61 {
62     LogFile = fopen("logfile.txt", "a");
63     fprintf(LogFile,"Error abriendo Distances.txt\n\n");
64     fclose(LogFile);
65 }
66
67 else
68 {
69     // Imprimimos una línea de encabezados.
70     fprintf(DistFile,"Atom_ID\tNeighNumber\tAverage_Distance\t
71             tDeviation\n");
72
73     // Imprimimos los datos calculados para cada átomo (sumamos
74     // 1 al ID del átomo para que la simulación con LAMMPS no de
75     // problemas).
76     for(i=0;i<natoms;i++)
77     {
78         fprintf(DistFile," %d\t %d\t %f\t %f\n",i+1,numVec[i],daverage[i]
79             ], desv[i]);
80     }
81
82     // Cerramos el archivo creado.
83     fclose(DistFile);
```

```
82     }  
83  
84 }
```

B.2. Ángulos de enlace y clasificación por regiones

Listing B.2: Función de cálculo de ángulos tetraédricos medios y desviación típica y clasificación por regiones

```

1 /**-----
2 | Función      : bangles(double ***posVec,double **bdist,int *numVec, |
3 |              :          double *xat, double *yat, double *zat) |
4 |-----
5 | Reseña      : Calcula el ángulo medio de un átomo a sus vecinos |
6 |              y la desviación típica de dicho valor para cada uno |
7 |              de los átomos simulados y, a partir de estos valores |
8 |              clasifica los átomos en sólidos (región 1) y |
9 |              líquidos (regiones 2 y 3) atendiendo a los ángulos |
10 |             tetraédricos. Igualmente identifica los átomos |
11 |             singulares (región 0). |
12 | Parámetros : posVec (matriz 3D que alberga los vectores que forma |
13 |             cada átomo con sus todos sus vecinos) bdist (matriz |
14 |             compuesta por las distancias de cada átomo a sus |
15 |             vecinos), numVec (vector con el número de vecinos |
16 |             de cada átomo de la red) y xat, yat y zat |
17 |             (coordenadas de cada átomo). |
18 | Devuelve   : nada (genera un archivo .txt con los cálculos). |
19 | Creado     : 5-12-2014 |
20 | Última rev.: 18-12-2014 |
21 -----**/
22
23 void bangles(double ***posVec, double **bdist, int *numVec, double *xat,
24             double *yat, double *zat)
25 {
26     double atotal=0, atotal2=0; // Variables auxiliares que almacenarán
27                                 // el ángulo total y el ángulo total al
28                                 // cuadrado de los enlaces para cada
29                                 // átomo.
30     double *aaverage = new double[natoms]; // Vector de tamaño variable
31                                             // que almacenará el ángulo
32                                             // de enlace medio para cada
33                                             // átomo.
34     double *adesv = new double[natoms]; // Vector de tamaño variable
35                                             // que almacenará la desviación
36                                             // típica para cada átomo.
37     int *aregion = new int[natoms]; // Vector de tamaño variable
38                                     // que almacenará la región
39                                     // de cada átomo.
40     int *numAngles= new int[natoms]; // Variable que almacenará el
41                                     // número de ángulos posibles
42                                     // para cada átomo con sus
43                                     // vecinos
44     FILE *AngFile1, *AngFile2; // Puntero para abrir el archivo de
45                                 // escritura de los datos calculados.
46
47     // Inicializamos numAngles a 0.

```

```
47     for(i=0;i<natoms;i++)
48         numAngles[i]=0;
49
50     // Recorremos todos los átomos de la red.
51     for(i=0;i<natoms;i++)
52     {
53         // Inicializamos variables auxiliares para cada átomo.
54         atotal=0;
55         atotal2=0;
56
57         // Recorremos todos los vecinos para cada átomo.
58         for(k=0;k<numVec[i];k++)
59         {
60             // Calculamos los ángulos que forman los enlaces con cada
61             // vecino. Para ello, tenemos en cuenta que debemos empezar
62             // con el vector que se forma con el primer vecino y
63             // recorrer todos los posibles ángulos con el resto de
64             // vectores sin repetirlos posteriormente. Por ejemplo, en
65             // el caso de tener 5 vecinos, deberemos calcular:
66             //
67             // a(1,2), a(1,3), a(1,4), a(1,5),
68             // a(2,3), a(2,4), a(2,5),
69             // a(3,4), a(3,5),
70             // a(4,5).
71
72             for(j=k+1;j<numVec[i];j++)
73             {
74                 // Almacenamos el ángulo total de un átomo con todos
75                 // sus vecinos.
76                 atotal+=(180/PI)*acos((posVec[i][k][0]*posVec[i][j][0]+
77                     posVec[i][k][1]*posVec[i][j][1]+posVec[i][k][2]*
78                     posVec[i][j][2])/(bdist[i][k]*bdist[i][j]));
79                 // Almacenamos la suma de los cuadrados del ángulo total
80                 // de un átomo con todos sus vecinos.
81                 atotal2+=pow((180/PI)*acos((posVec[i][k][0]*posVec[i][j][0]+
82                     posVec[i][k][1]*posVec[i][j][1]+posVec[i][k][2]*
83                     posVec[i][j][2])/(bdist[i][k]*bdist[i][j])),2);
84                 // Incrementamos el número de ángulos que tendrá cada
85                 // átomo.
86                 numAngles[i]++;
87             }
88         }
89
90         // Obtenemos el ángulo medio y la desviación típica para cada
91         // átomo.
92         aaverage[i]=atotal/(numAngles[i]);
93         adesv[i]=sqrt((atotal2/numAngles[i])-pow(aaverage[i],2));
94
95         // Si sólo tiene 1 vecino no se podrán calcular ángulos, luego
96         // ponemos a 0 las variables.
97         if(numVec[i]<=1)
98         {
99             aaverage[i]=0;
```

```

96         adesv[i]=0;
97     }
98
99     // Clasificamos los átomos en sólidos o líquidos según el
100    // histograma de ángulos tetraédricos (ángulo medio vs desv.
101    // standard). Así, la recta de separación de ambas regiones
102    // será  $y = 0,35*x + 99,25$  (véase la gráfica de aGe a 0K y
103    // 0P ó la gráfica de aGe a 0K y 4GP) y las curvas para
104    // identificar los átomos singulares son  $y = 110 + 0,0045*x^2$ 
105    // e  $y = 109,1 - 0,02*x^2$ .
106
107    // Comprobamos si no es punto singular.
108    if(((109.1-0.02*pow(adesv[i],2)-aaverage[i])<=0)&&((110 +
109        0.0045*pow(adesv[i],2)-aaverage[i])>=0))
110    {
111        // En caso de no serlo lo clasificamos en región 1 o 2.
112        if((aaverage[i]-0.35*adesv[i]-99.25)>0)
113            aregion[i]=1;
114        else
115            aregion[i]=2;
116    }
117
118    // Si lo es, le asignamos región 0.
119    else
120        aregion[i]=0;
121
122    // Con ello clasificamos los átomos en sólidos (región 1),
123    // los cuales tendrán un 1 en aregion y líquidos (regiones
124    // 2 y 3), los cuales tendrán un 2 en aregion.
125
126    // Guardamos los datos de ángulos medios y desviaciones típicas
127    // en un fichero de salida. Para ello, primero abrimos el
128    // archivo en el formato adecuado de escritura.
129    AngFile1 = fopen("Angles.txt", "w");
130
131    // Comprobamos que se ha abierto satisfactoriamente.
132    if (AngFile1==NULL)
133    {
134        LogFile = fopen("logfile.txt", "a");
135        fprintf(LogFile,"Error abriendo Angles.txt\n\n");
136        fclose(LogFile);
137    }
138
139    else
140    {
141        // Imprimimos una línea de encabezados.
142        fprintf(AngFile1,"Atom_ID\tNeighNumber\tAverage_Angle\tDeviation
143            \tRegion\n");
144
145        // Imprimimos los datos calculados para cada átomo (sumamos 1
146        // al ID del átomo para que la simulación con LAMMPS no de
147        // problemas).

```



```
147     for(i=0;i<natoms;i++)
148     {
149         fprintf(AngFile1, "%d\t%d\t%f\t%f\t%d\n", i+1, numVec[i],
                aaverage[i], adesv[i], aregion[i]);
150     }
151
152     // Cerramos el archivo creado
153     fclose(AngFile1);
154 }
155
156 // Guardamos la clasificación de los átomos de tal forma que el
157 // archivo de salida sea compatible con el programa rasmol.
158 // Para ello, primero abrimos el archivo en el formato adecuado
159 // de escritura.
160 AngFile2 = fopen("rasmolAngles.txt", "w");
161
162 // Comprobamos que se ha abierto satisfactoriamente.
163 if (AngFile2==NULL)
164 {
165     LogFile = fopen("logfile.txt", "a");
166     fprintf(LogFile, "Error abriendo rasmolAngles.txt\n\n");
167     fclose(LogFile);
168 }
169
170 else
171 {
172     // Imprimimos una línea de encabezado requerida por rasmol.
173     fprintf(AngFile2, "%d\n\n", natoms);
174
175     // Imprimimos las coordenadas de cada átomo y la región a
176     // la que pertenece (1 si es sólido o 2 si es líquido).
177     // Lo realizamos según el formato aceptado por rasmol.
178     for(i=0;i<natoms;i++)
179     {
180         fprintf(AngFile2, "si0 %f %f %f %d\n", xat[i], yat[i], zat[i],
                aregion[i]);
181     }
182
183     // Cerramos el archivo creado.
184     fclose(AngFile2);
185 }
186
187 }
```

B.3. Ángulos diédricos

Listing B.3: Función de cálculo de ángulos diédricos medios y desviación típica

```

1 /**-----
2 | Función : bdiangles(double ***posVec, double **atomID, int *numVec) |
3 -----
4 | Reseña : Calcula dos ángulo diédricos medios de un átomo a |
5 | sus vecinos y la desviación típica de dichos valores |
6 | para cada uno de los átomos simulados. Esto es, |
7 | divide todos los ángulos diédricos de cada átomo en |
8 | dos rangos y luego catacteriza cada rango por |
9 | separado. |
10 | Parám. : posVec (matriz 3D que alberga los vectores que forma |
11 | cada átomo con sus todos sus vecinos), numVec |
12 | (vector con el número de vecinos de cada átomo de la |
13 | red) y atomID (matriz que identifica cada átomo |
14 | de la red con un identificador). |
15 | Devuelve : nada (genera un archivo .txt con los cálculos). |
16 | Creado : 13-12-2014 |
17 | Últ. rev.: 20-12-2014 |
18 -----**/
19
20 void bdiangles(double ***posVec, double **atomID, int *numVec)
21 {
22     double atotal1=0, atotal12=0; // Variables auxiliares que
23                                     // almacenarán el ángulo total y el
24                                     // ángulo total al cuadrado de los
25                                     // enlaces para el primer rango
26                                     // de ángulos de cada átomo.
27     double atotal2=0, atotal22=0; // Variables auxiliares que
28                                     // almacenarán el ángulo total y
29                                     // el ángulo total al cuadrado de
30                                     // los enlaces para el primer
31                                     // rango de ángulos de cada átomo.
32     double *aaverage1 = new double[natoms]; // Vector de tamaño variable
33                                             // que almacenará el ángulo
34                                             // diédrico medio para el
35                                             // primer rango de ángulos
36                                             // de cada átomo.
37     double *adesv1 = new double[natoms]; // Vector de tamaño variable
38                                             // que almacenará la desviación
39                                             // típica para el primer rango
40                                             // de ángulos de cada átomo.
41     int *numAngles1= new int[natoms]; // Variable que almacenará el
42                                       // número de ángulos posibles
43                                       // para el primer rango de
44                                       // ángulos de cada átomo.
45     double *aaverage2 = new double[natoms]; // Vector de tamaño variable
46                                             // que almacenará el ángulo
47                                             // diédrico medio para el
48                                             // segundo rango de ángulos

```

```

49                                     // de cada átomo.
50 double *adesv2 = new double[natoms]; // Vector de tamaño variable
51                                     // que almacenará la desviación
52                                     // típica para el segundo rango
53                                     // de ángulos de cada átomo.
54 int *numAngles2= new int[natoms];    // Variable que almacenará el
55                                     // número de ángulos posibles
56                                     // para el segundo rango de
57                                     // ángulos de cada átomo.
58 int limitAngle=120;                 // Variable que define el ángulo límite
59                                     // entre las dos regiones.
60 // Variables auxiliares para el cálculo. Represetan las componentes
61 // de cada vector.
62 double b1x, b1y, b1z, b2x, b2y, b2z, b3x, b3y, b3z, n1x, n1y, n1z,
    modn1, n2x, n2y, n2z, modn2;
63 int k, m;
64 FILE *DiAngFile; // Puntero para abrir el archivo de escritura de
65                 // los datos calculados.
66
67 // Inicializamos numAngles1 a 0
68 for(i=0;i<natoms;i++)
69     numAngles1[i]=0;
70
71 // Inicializamos numAngles2 a 0
72 for(i=0;i<natoms;i++)
73     numAngles2[i]=0;
74
75 // Recorremos todos los átomos de la red.
76 for(i=0;i<natoms;i++)
77 {
78     // Inicializamos variables auxiliares para cada átomo.
79     atotall1=0;
80     atotall2=0;
81     atotal2=0;
82     atotal22=0;
83
84     // Recorremos todos los vecinos para cada átomo.
85     for(j=0;j<numVec[i];j++)
86     {
87         // Almacenamos las coordenadas del primer vector, esto
88         // es, el que forma un átomo con su vecino.
89         b1x=posVec[i][j][0];
90         b1y=posVec[i][j][1];
91         b1z=posVec[i][j][2];
92
93         // Nos quedamos con el identificador del primer vecino.
94         k=atomID[i][j];
95
96         // Recorremos los vecinos del vecino anterior, es decir,
97         // los segundos vecinos del átomo inicial.
98         for(l=0;l<numVec[k];l++)
99         {
100             // Descartamos el átomo inicial, pues dicho átomo

```

```

101 // también sera considerado vecino por su vecino.
102 if(atomID[k][1]!=i)
103 {
104     // Repetimos el mismo proceso, pero para los
105     // vecinos de los vecinos del átomo inicial. De
106     // esta forma, almacenamos las coordenadas del
107     // segundo vector, esto es, el que forma un
108     // segundo vecino con un tercero.
109     b2x=posVec[k][1][0];
110     b2y=posVec[k][1][1];
111     b2z=posVec[k][1][2];
112
113     // Nos quedamos con el identificador del segundo
114     // vecino.
115     m=atomID[k][1];
116
117     // Recorremos los vecinos del vecino anterior, es
118     // decir, los terceros vecinos del átomo inicial.
119     for(n=0;n<numVec[m];n++)
120     {
121         // Descartamos el primer vecino, pues dicho
122         // átomo también sera considerado vecino por
123         // el segundo vecino.
124         if(atomID[m][n]!=k)
125         {
126             // Igualmente almacenamos las coordenadas
127             // del tercer vector, esto es, el que forma
128             // un tercer vecino con un cuarto. Con ello
129             // queda definido los dos planos necesarios
130             // para calcular el ángulo diédrico.
131             b3x=posVec[m][n][0];
132             b3y=posVec[m][n][1];
133             b3z=posVec[m][n][2];
134
135             // Realizamos el producto vectorial de b1
136             // y b2 para determinar el vector normal
137             // del primer plano y obtenemos su módulo.
138             n1x=(b1y*b2z)-(b1z*b2y);
139             n1y=(b1x*b2z)-(b1z*b2x);
140             n1z=(b1x*b2y)-(b1y*b2x);
141             modn1=sqrt(pow(n1x,2)+pow(n1y,2)+pow(n1z,2))
142                 ;
143
144             // Realizamos el producto vectorial de b2
145             // y b3 para determinar el vector normal
146             // del segundo plano y obtenemos su módulo.
147             n2x=(b2y*b3z)-(b2z*b3y);
148             n2y=(b2x*b3z)-(b2z*b3x);
149             n2z=(b2x*b3y)-(b2y*b3x);
150             modn2=sqrt(pow(n2x,2)+pow(n2y,2)+pow(n2z,2))
151                 ;
152
153             // Con esto ya estamos en condiciones de

```

```

152 // calcular el ángulodiédrico para cada
153 // caso.
154
155 // Para evitar problemas al calcular acos
156 // pues debido al redondeo puede que quede
157 // acos(-1.000000001) o acos(1.000000001),
158 // lo que daría error.
159 if((((n1x*n2x + n1y*n2y + n1z*n2z)/(modn1*
    modn2))<=(-1))||(((n1x*n2x + n1y*n2y +
    n1z*n2z)/(modn1*modn2))>=(1)))
160 {
161     if((((n1x*n2x + n1y*n2y + n1z*n2z)/(modn1
    *modn2))<=(-1))
162     {
163         // Almacenamos el ángulo diédrico
164         // total de un átomo con todos sus
165         // vecinos.
166         atotal2+=180;
167         // Almacenamos la suma de los
168         // cuadrados del ángulo diédrico
169         // total de un átomo con todos sus
170         // vecinos.
171         atotal22+=pow(180.0,2);
172         numAngles2[i]++;
173     }
174     }
175     if (((n1x*n2x + n1y*n2y + n1z*n2z)/(
    modn1*modn2))>=(1))
176     {
177         numAngles1[i]++;
178     }
179 }
180
181 else
182 {
183     // Si nos encontramos en la dentro del
184     // rango 1.
185     if((((180/PI)*acos((n1x*n2x + n1y*n2y +
    n1z*n2z)/(modn1*modn2)))<limitAngle))
186     {
187         // Almacenamos el ángulo diédrico
188         // total de un átomo con todos sus
189         // vecinos.
190         atotal1+=(180/PI)*acos((n1x*n2x +
    n1y*n2y + n1z*n2z)/(modn1*modn2))
191         ;
192         // Almacenamos la suma de los
193         // cuadrados del ángulo diédrico
194         // total de un átomo con todos
195         // sus vecinos.
196         atotal12+=pow((180/PI)*acos((n1x*n2x
    + n1y*n2y + n1z*n2z)/(modn1*
    modn2)),2);

```

```

195         // Incrementamos el número de
196         // ángulos diédricos que tendrá
197         // cada átomo en el primer rango.
198         numAngles1[i]++;
199     }
200     // Si nos encontramos dentro del rango 2
201     else
202     {
203         // Almacenamos el ángulo diédrico
204         // total de un átomo con todos sus
205         // vecinos.
206         atotal2+=(180/PI)*acos((n1x*n2x +
                n1y*n2y + n1z*n2z)/(modn1*modn2))
                ;
207         // Almacenamos la suma de los
208         // cuadrados del ángulo diédrico
209         // total de un átomo con todos
210         // sus vecinos.
211         atotal22+=pow((180/PI)*acos((n1x*n2x
                + n1y*n2y + n1z*n2z)/(modn1*
                modn2)),2);
212         // Incrementamos el número de
213         // ángulos diédricos que tendrá
214         // cada átomo en la segundo
215         // rango.
216         numAngles2[i]++;
217     }
218 }
219 }
220 }
221 }
222 }
223 }
224
225 // Obtenemos el ángulo diédrico medio y la desviación típica
226 // para el primer rango de cada átomo.
227 aaveragel[i]=atotal1/(numAngles1[i]);
228 adesv1[i]=sqrt((atotal12/numAngles1[i])-pow(aaveragel[i],2));
229 // Obtenemos el ángulo diédrico medio y la desviación típica
230 // para el segundo rango de cada átomo.
231 aaverage2[i]=atotal2/(numAngles2[i]);
232 adesv2[i]=sqrt((atotal22/numAngles2[i])-pow(aaverage2[i],2));
233
234 }
235
236 // Guardamos los datos en un fichero de salida. Para ello,
237 // primero abrimos el archivo en el formato adecuado de
238 // escritura.
239 DiAngFile = fopen("DihedralAngles.txt", "w");
240
241 // Comprobamos que se ha abierto satisfactoriamente.
242 if (DiAngFile==NULL)
243 {

```

```
244     LogFile = fopen("logfile.txt", "a");
245     fprintf(LogFile, "Error abriendo DihedralAngles.txt\n\n");
246     fclose(LogFile);
247 }
248
249 else
250 {
251     // Imprimimos una línea de encabezados.
252     fprintf(DiAngFile, "Atom_ID\tNeighNumber\
        tAverage_DihedralAngle_for_<%d°\tDeviation_for_<%d°\
        tAverage_DihedralAngle_for_>%d°\tDeviation_for_>%d°\n",
        limitAngle, limitAngle, limitAngle, limitAngle);
253
254     // Imprimimos los datos calculados para cada átomo (sumamos
255     // 1 al ID del átomo para que la simulación con LAMMPS no
256     // de problemas).
257     for (i=0; i<natoms; i++)
258     {
259         fprintf(DiAngFile, "%d\t%d\t%f\t%f\t%f\t%f\n", i+1, numVec[i],
        aaverage1[i], adesv1[i], aaverage2[i], adesv2[i]);
260     }
261
262     // Cerramos el archivo creado.
263     fclose(DiAngFile);
264 }
265
266 }
```

B.4. Intersticiales en posiciones tetraédricas

Listing B.4: Función de generación de intersticiales en posiciones tetraédricas

```

1  /**-----
2  | Función   : generateInts( double **coordAtomos, double   |
3  |           **coordDefectos, int nInt)                   |
4  |-----
5  | Reseña   : Genera un determinado número de intersticiales en   |
6  |           posiciones tetraédricas.                       |
7  | Parám.   : coordAtomos (matriz 2D con las coordenadas de todos los |
8  |           átomos de la red), coordDefectos (matriz 2D con las   |
9  |           coordenadas de todos los defectos) y nInt (número de   |
10 |           intersticiales a generar).                      |
11 | Devuelve  : nada.                                          |
12 | Creado   : 9-4-2015                                       |
13 | Últ. rev.: 1-5-2015                                       |
14 |-----**/
15
16 void generateInts (double **coordAtomos, double **coordDefectos, int
    nInt)
17
18     double x, y, z, xdif, ydif, zdif; // Variables auxiliares.
19     double distMin=pow(2.44,2); // Distancia mínima a la que se van a
20     // generarlos intersticiales.
21     int numAtomsLejanos=0; // Variables auxiliares para el conteo de
22     int numAtomsLejanos=0; // átomos a una distancia mayor de la
23     // distMin.
24     int nIntGenerados=0; // Cuenta los intersticiales que se van
25     // generando.
26
27     //Creamos tantos intersticiales como haya indicado el usuario.
28     while (nIntGenerados < nInt)
29     {
30         // Generamos 3 coordenadas aleatorias pertenecientes a nuestra
31         // red: la función Ranf() devuelve un arbitrario entre 0 y 1
32         // y sideX, sideY, sideZ son las dimensiones de la celda.
33         x = Ranf()*sideX;
34         y = Ranf()*sideY;
35         z = Ranf()*sideZ;
36
37         // Recorremos todos lo átomos de la celda.
38         for(i=0;i<nAtoms;i++)
39         {
40             // Aplicamos coordenadas periódicas.
41             xdif=coordAtomos[i][0]-x;
42             ydif=coordAtomos[i][1]-y;
43             zdif=coordAtomos[i][2]-z;
44
45             if (xdif <= msideX2) // Minima imagen en direccion X.
46                 xdif += sideX;
47             else if (xdif > sideX2)

```



```

48         xdif -= sideX;
49
50         if (ydif <= msideY2) // Minima imagen en direccion Y.
51             ydif += sideY;
52         else if (ydif > sideY2)
53             ydif -= sideY;
54
55         if (zdif <= msideZ2) // Minima imagen en direccion Z.
56             zdif += sideZ;
57         else if (zdif > sideZ2)
58             zdif -= sideZ;
59
60         // Si la separación entre el átomo de la red y el
61         // intersticial es mayor distancia que la indicada por
62         // distMin, numAtomsLejanos incrementa su cuenta.
63         if((pow(xdif,2) + pow(ydif,2) + pow(zdif,2))>distMin)
64             numAtomsLejanos++;
65     }
66
67     // Hacemos lo mismo para que el intersticial no quede cerca
68     // de otros intersticiales ya generados.
69     for(i=0;i<nIntGenerados;i++)
70     {
71         // Aplicamos coordenadas periódicas.
72         xdif=coordDefectos[i][0]-x;
73         ydif=coordDefectos[i][1]-y;
74         zdif=coordDefectos[i][2]-z;
75
76         if (xdif <= msideX2) // Minima imagen en direccion X.
77             xdif += sideX;
78         else if (xdif > sideX2)
79             xdif -= sideX;
80
81         if (ydif <= msideY2) // Minima imagen en direccion Y.
82             ydif += sideY;
83         else if (ydif > sideY2)
84             ydif -= sideY;
85
86         if (zdif <= msideZ2) // Minima imagen en direccion Z.
87             zdif += sideZ;
88         else if (zdif > sideZ2)
89             zdif -= sideZ;
90
91         // Si la separación entre intersticial ya generado y el
92         // intersticial actual es mayor distancia que la indicada
93         // por distMin, numIntersLejanos incrementa su cuenta.
94         if((pow(xdif,2) + pow(ydif,2) + pow(zdif,2))>distMin)
95             numIntersLejanos++;
96     }
97     // Si todos los átomos la red y todos los intersticiales ya
98     // generados se encuentran a mayor distancia que distMin del
99     // intersticial nuevo, se genera este último. En caso contrario,
100    // se vuelve a iterar generándose así otras coordenadas

```

```
101     // aleatorias. Todo ello se repite hasta llegar al número de
102     // intersticiales deseado (nInt).
103     if ((numAtomsLejanos==nAtoms) && (numIntersLejanos==nIntGenerados))
104     {
105         coordDefectos[nIntGenerados][0] = x;
106         coordDefectos[nIntGenerados][1] = y;
107         coordDefectos[nIntGenerados][2] = z;
108         nIntGenerados ++;
109     }
110
111     // Reiniciamos variables.
112     numAtomsLejanos=0;
113     numIntersLejanos=0;
114 }
115 }
```

Bibliografía

- [1] Martin C. Petersen. *Defect and diffusion studies in germanium*. Department of Physics and Astronomy Aarhus University, Denmark, January 2010. PhD thesis.
- [2] K. J. Kuhn, A. Murthy, R. Kotlyar, and M. Kuhn. *Past, Present and Future: SiGe and CMOS Transistor Scaling*. Intel Corporation, Logic Technology Development, Hillsboro, October 2010.
- [3] Ravi Pillarisetty. *Academic and industry research progress in germanium nanodevices*. *Nature*, 479(7373):324–328, November 2011, doi:10.1038/nature10678.
- [4] Cor Claeys and Eddy Simoen. *Germanium-Based Technologies: From Materials to Devices*. 1st Edition 2007. Ed. Elsevier, ISBN:978-0-08-044953-1.
- [5] N. G. Rudawski and K. Scott Jones. *Nanostructured germanium prepared via ion beam modification*. *Journal of Materials Research*, 28(13):1633–1645, July 2013, doi:10.1557/jmr.2013.24.
- [6] José Miguel Sánchez Hurtado. *Simulación y caracterización de defectos en materiales cristalinos (germanio)*. Departamento de Electricidad y Electrónica, Universidad de Valladolid, Julio 2014. Trabajo de Fin de Grado.
- [7] Luis A. Marqués, Lourdes Pelaz, María Aboy, Lourdes Enríquez, and Juan Barbolla. *Microscopic description of the irradiation-induced amorphization in silicon*. *Phys. Rev. Lett.*, 91(13):5504, Sep 2003, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevLett.91.135504.
- [8] F. Wooten, K. Winer, and D. Weaire. *Computer Generation of Structural Models of Amorphous Si and Ge*. *Phys. Rev. Lett.*, 54(13):1392–1395, Apr 1985, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevLett.54.1392.

- [9] J. Nord, K. Nordlund, and J. Keinonen. *Molecular dynamics simulation of ion-beam-amorphization of Si, Ge and GaAs*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 193(1-4):294–298, June 2002, Elsevier, doi:10.1016/S0168-583X(02)00794-2.
- [10] J. Nord, K. Nordlund, and J. Keinonen. *Amorphization mechanism and defect structures in ion-beam-amorphized Si, Ge, and GaAs*. Phys. Rev. B, 65(16):5329, April 2002, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevB.65.165329.
- [11] J. K. Bording. *Molecular-dynamics simulation of Ge rapidly cooled from the molten state into the amorphous state*. Phys. Rev. B, 62(11):7103–7109, September 2000, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevB.62.7103.
- [12] S. G. Mayr and R. S. Averback. *Ion-irradiation-induced stresses and swelling in amorphous Ge thin films*. Phys. Rev. B, 71(13):102–134, April 2005, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevB.71.134102.
- [13] Tobias Edler and S G Mayr. *Mechanisms of stress generation during bombardment of Ge with keV ions: experiments and molecular dynamics simulations*. New Journal of Physics, 9(325), 2007, doi:10.1088/1367-2630/9/9/325.
- [14] Michael J. Demkowicz and Ali S. Argon. *Liquidlike atomic environments act as plasticity carriers in amorphous silicon*. Phys. Rev. B, 72(24):5205, 1–16, December 2005, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevB.72.245205.
- [15] Michael J. Demkowicz and Ali S. Argon. *High-Density Liquidlike Component Facilitates Plastic Flow in a Model Amorphous Silicon System*. Phys. Rev. Lett., 93(2):5505, Jul 2004, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevLett.93.025505.
- [16] Página oficial del grupo de investigación de Modelado Multi-Escala de Materiales. <http://www.ele.uva.es/~mmm/>.
- [17] Página web del *cluster* de ordenadores Beta. <http://beta.ele.uva.es/ganglia/>.
- [18] Dieter W. Heermann. *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*. 2nd Edition 1990. Ed. Springer, ISBN:978-3-540-52210-2.

- [19] Godehard Sutmann. *Classical Molecular Dynamics*. NIC Series, John von Neumann Institute for Computing, Central Institute for Applied Mathematics, Germany, 10:211–254, 2002. ISBN:3-00-009057-6.
- [20] Michael P. Allen. *Introduction to Classical Molecular Dynamics Simulations*. NIC Series, John von Neumann Institute for Computing, Central Institute for Applied Mathematics, Germany, 23:1–28, 2004. ISBN:3-00-012641-4.
- [21] Lulla Rosso and Anne F. de Baas. *What makes a material function? Let me compute the ways... - Modelling in FP7 NMP Programme Materials projects*. Directorate-General for Research and Innovation, European Commission, 3rd Version 2012. Ed. Springer, ISBN:978-92-79-26597-6.
http://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/pdf/modelling-brochure_en.pdf.
- [22] Luís A. Marqués Cuesta. *Simulación de procesos en Silicio mediante Dinámica Molecular*. Departamento de Electricidad y Electrónica, Universidad de Valladolid, Octubre 1993. Trabajo de Licenciatura.
- [23] Iván Santos Tejido. *Multiscale modeling of dopant implantation and diffusion in crystalline and amorphous silicon*. Departamento de Electricidad y Electrónica, Universidad de Valladolid, Marzo 2010. Tesis Doctoral.
- [24] Jarosaw Meller and Roman Petrenko. *Molecular Dynamics*. Encyclopedia of Life Science, Nature, March 2010, doi:10.1002/9780470015902.a0003048.pub2.
- [25] Division of Engeneering Californian Institute of Technology and Applied Science. *From atoms to the macroscale: the quasicontinuum method*.
http://www.kochmann.caltech.edu/research_QC.html.
- [26] Luís A. Marqués Cuesta. *Simulación del sputtering y de la cristalización producidos por bombardeo iónico en Silicio*. Departamento de Electricidad y Electrónica, Universidad de Valladolid, 1996. Tesis Doctoral.
- [27] Fredrik Hedman. *Algorithms for Molecular Dynamics Simulations*. Chemistry Physics Department, Universidad of Valladolid, 2006. PhD Thesis.
- [28] Jeremy Schofield. *Molecular dynamics - Basic integration schemes*. Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto.
<http://www.chem.utoronto.ca/~jmschofi/simulation/partmd.pdf>.

- [29] Michael P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. 1st Edition 1989. Oxford University Press, USA, ISBN:0-19-855375-7.
- [30] Loup Verlet. *Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*. *Phys. Rev.*, 159(1):98–103, July 1967, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRev.159.98.
- [31] Peter Young. *The leapfrog method and other “symplectic” algorithms for integrating Newton’s laws of motion*. Computational Physics, Physics Department, University of California, April 2014, American Physical Society.
<http://young.physics.ucsc.edu/115/leapfrog.pdf>.
- [32] F. H. Stillinger and T. A. Weber. *Computer simulation of local order in condensed phases of silicon*. *Phys. Rev. B*, 31:5262–5271, April 1985, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevB.34.6987.
- [33] Kejian Ding and Hans C. Andersen. *Molecular-dynamics simulation of amorphous germanium*. *Phys. Rev. B*, 34(10):6987–6991, November 1986, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevB.34.6987.
- [34] J. Tersoff. *New empirical model for the structural properties of silicon*. *Phys. Rev. Lett.*, 56(6):632–635, Erratum *Phys. Rev. B* 41, 3248 (1990), February 1986, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevLett.56.632.
- [35] J. Tersoff. *Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems*. *Phys. Rev. B*, 39(8):5566–5568, March 1989, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevB.39.5566.
- [36] Web oficial de LAMMPS.
<http://lammps.sandia.gov>.
- [37] *LAMMPS Documentation*.
<http://lammps.sandia.gov/doc/Manual.html>.
- [38] Web oficial de gnuplot.
<http://www.gnuplot.info>.
- [39] Web oficial de Rasmol.
<http://www.rasmol.org>.

- [40] Pedro López, Lourdes Pelaz, Iván Santos, Luis A. Marqués, and María Aboy. *Molecular dynamics simulations of damage production by thermal spikes in Ge*. Journal of Applied Physics, 111(3), 2012, doi:10.1063/1.3682108.
- [41] A. Filipponi and A. Di Cicco. *Short-range order in crystalline, amorphous, liquid, and supercooled germanium probed by x-ray-absorption spectroscopy*. Phys. Rev. B, 51(18):12322–12336, May 1995, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevB.51.12322.
- [42] Y. Waseda and K. Suzuki. *Structure of molten silicon and germanium by X-ray diffraction*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 20(4):339–343, 1975, Springer-Verlag, doi:10.1007/BF01313204.
- [43] J. P. Gabathuler and S. Steeb. *Über die Struktur von Si-, Ge-, Sn- und Pb-Schmelzen / Structure of Si-, Ge-, Sn-, and Pb-melts*. Zeitschrift für Naturforschung, 34a(11):1314–1319, 1979, doi:10.1515/zna-1979-1110.
- [44] P. S. Salmon. *A neutron diffraction study on the structure of liquid germanium*. Journal of Physics F: Metal Physics, 18(11):2345–2352, 1988, doi:10.1088/0305-4608/18/11/007.
- [45] Eun Ha Kim, Young-Han Shin, and Byeong-Joo Lee. *A modified embedded-atom method interatomic potential for Germanium*. Calphad, 32(1):34–42, 2008, doi:10.1016/j.calphad.2007.12.003.
- [46] M. Posselt and A. Gabriel. *Atomistic simulation of amorphous germanium and its solid phase epitaxial recrystallization*. Phys. Rev. B, 80(4):045202, July 2009, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevB.80.045202.
- [47] Fernando Alvarez, C. C. Díaz, Ariel A. Valladares, and R. M. Valladares. *Radial distribution functions of ab initio generated amorphous covalent networks*. Phys. Rev. B, 65(11):108–113, Mar 2002, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevB.65.113108.
- [48] Bob McGinty. *Introductory Mechanics*.
<http://www.continuummechanics.org/cm/introductorymechanics.html>.

- [49] Georges Voronoi. *Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Deuxième mémoire. Recherches sur les paralléloèdres primitifs*. Journal für die reine und angewandte Mathematik, 134:198–287, 1908.
- [50] Noel W. Thomas. *An Extension of the Voronoi Analysis of Crystal Structures*. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, 52(6):939–953, July 1996, International Union of Crystallography, doi:10.1107/S0108768196009202.
- [51] The Voronoi tessellation.
<http://math.lbl.gov/>.
- [52] Miroslav Hejna. *Nearly-Hyperuniform Network Models of Amorphous Silicon*. Department of Physics, Princeton University, September 2013. PhD Thesis.
- [53] Luis A. Marqués, Lourdes Pelaz, Pedro Castrillo, and Juan Barbolla. *Molecular dynamics study of the configurational and energetic properties of the silicon self-interstitial*. Phys. Rev. B, 71(8):5204, Feb 2005, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevB.71.085204.
- [54] I. Štich, R. Car, M. Parrinello, and S. Baroni. *Conjugate gradient minimization of the energy functional: A new method for electronic structure calculation*. Phys. Rev. B, 39(8):4997–5004, Mar 1989, American Physical Society, doi:10.1103/PhysRevB.39.4997.
- [55] Jan Vanhellefont, Piotr Spiewak, and Koji Sueoka. *On the solubility and diffusivity of the intrinsic point defects in germanium*. Journal of Applied Physics, 101(036103), Feb 2007, American Institute of Physics, doi:10.1063/1.2429718.
- [56] Leonid V. Zhigilei. *Mobility of atoms and diffusion. Einstein relation*. University of Virginia, Department of Materials Science and Engineering, Slides of the subject Introduction to Atomistic Simulations,
<http://people.virginia.edu/~lz2n/mse627/notes/Diffusion.pdf>.

Índice alfabético

A

ángulo de enlace, 5, 39, 53, 60, 66, 68,
69, 70, 74, 76, 110, 111, 117,
119, 120, 121, 122, 123, 124, 125,
126, 127, 129, 131, 149, 153, 155,
157, 163, 164, 166, 167, 169, 170,
176, 178, 179, 181
ángulo diédrico, 5, 39, 53, 60, 73, 74, 75,
178
aplicaciones, 4, 35

C

cluster, 8, 9, 10, 38, 133, 134, 137, 143,
149, 172, 180
cristal, 5, 7, 33, 41, 42, 43, 46, 47, 49,
51, 52, 53, 61, 63, 70, 74, 87, 88,
89, 108, 129, 130, 132, 133, 136,
137, 140, 142, 143, 148, 180, 181

D

densidad, 5, 6, 7, 24, 44, 46, 48, 52, 85,
86, 87, 96, 111, 136, 176, 178,
180
depósito, 1, 4, 43
difusión, 7, 17, 21, 53, 85, 88, 93, 101,
102, 140, 141, 143, 144, 146, 148,
149, 172, 176, 180
dinámica molecular, 5, 7, 16, 18, 19, 21,

22, 24, 27, 31, 32, 34, 42, 46, 47,
48, 101, 108, 178, 181

distancia de enlace, 39, 43, 53, 59, 60,
61, 62, 66, 68, 76, 77, 78, 85, 86,
111, 112, 113, 120, 123, 126, 132,
133, 146, 147, 153, 165, 168, 178

E

ecuaciones del movimiento de Newton,
18, 23, 27, 29
energía potencial, 5, 18, 21, 22, 28, 30,
41, 47, 53, 54, 58, 62, 66, 71, 72,
91, 100, 114, 115, 133, 134, 136,
144, 146, 147, 148, 178, 179
entalpía de formación, 17, 88, 91, 92, 95,
96, 97, 98, 99, 100, 101, 102,
103, 104, 105, 107, 108, 109, 133,
136, 137, 148, 180, 181

F

función de distribución radial, 5, 44, 45,
46, 49, 54, 156

G

gradientes conjugados, 91, 100, 108, 134,
136

H

honeycombs, 4, 5, 6, 83, 148, 151, 172,

177, 179, 181

I

implantación iónica, 1, 3, 4, 5, 6, 19, 42,
43, 87, 123, 175

Intel, 2, 3, 8

L

LAMMPS, 31, 32, 35, 36, 39, 53, 55, 57,
58, 59, 64, 68, 84, 90, 134

M

msd, 84, 85, 92, 93, 94, 101, 102, 103,
140, 141, 142, 143, 144, 145, 149,
172, 173, 174, 175, 180

N

número de coordinación, 5, 34, 42, 44,
45, 46, 52, 53, 54, 55, 63, 65, 66,
67, 71, 72, 76, 77, 78, 87, 114,
118, 120, 121, 123, 125, 126, 127,
129, 130, 134, 140, 143, 146, 148,
149, 153, 154, 157, 158, 159, 163,
164, 166, 169, 176, 178, 179

NPT, 45, 46, 51, 79, 82

NVE, 43, 80, 84, 90, 110, 116, 143, 160,
173

P

potencial de Stillinger-Weber, 5, 33, 51,
181

potencial de Tersoff, 5, 7, 22, 33, 34, 45,
47, 49, 54, 88, 101, 108, 109,

148, 178, 180, 181

presión hidrostática, 53, 56, 57, 58, 68,
72, 80, 135, 143, 148, 149, 153,
154, 159, 178, 179

presión von Mises, 56, 57, 58, 68, 178

primeros vecinos, 7, 44, 53, 54, 85, 110,
111, 114, 115, 116, 140, 143, 144,
145, 146, 147, 148, 149, 178, 179

S

segundos vecinos, 54, 110, 111, 113, 114,
115, 140, 143, 144, 147, 148, 156,
157, 160, 179

semiconductor, 2, 5, 8, 33, 35, 42, 44,
51, 96, 116, 177

silicio, 1, 2, 3, 5, 7, 33, 34, 42, 74, 88,
103, 107, 109, 181

superficies libres, 26, 80, 81, 82, 83, 85,
160, 161, 162, 173, 174

T

tensor de estrés, 55, 56, 57, 68

V

volumen de los poliedros de Voronoi, 53,
62, 63, 64, 65, 66, 68, 71, 72, 76,
78, 86, 111, 112, 113, 115, 117,
118, 119, 122, 123, 125, 128, 131,
133, 144, 146, 147, 148, 153, 154,
155, 156, 157, 159, 160, 161, 162,
164, 165, 167, 168, 170, 175, 176,
178, 179, 181

