

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD
CATOLICA DEL PERÚ**

Escuela de Posgrado



Caracterización estructural de bulks de silicio cristalino y amorfo
generados mediante simulación computacional

Tesis para obtener el grado académico de Maestro en Física que
presenta:

Alex Ernesto Dávila Dávila

Asesor:

Dr. Jorge Andrés Guerra Torres

Lima, 2024


Informe de Similitud

Yo, Jorge Andrés Guerra Torres, docente de la Escuela de Posgrado de la Pontificia Universidad Católica del Perú, asesor de la tesis titulada Caracterización estructural de bulks de silicio cristalino y amorfo generados mediante simulación computacional, de el autor Alex Ernesto Dávila Dávila, dejo constancia de lo siguiente:

- El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de 8%. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software *Turnitin* el 26 de Noviembre del 2024.
- He revisado con detalle dicho reporte y la Tesis o Trabajo de investigación, y no se advierte indicios de plagio.
- Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lugar y fecha:

Lima, 26 de Noviembre de 2024.

Guerra Torres, Jorge Andrés	
DNI: 46163725	Firma 
ORCID: 0000-0002-1734-6660	

Reconocimientos

Esta disertación no hubiese sido posible sin haber sido motivado para dar mis primeros pasos en el amplio tema de sistemas amorfos por el doctor Andrés Guerra, mi promotor y supervisor. Desde el primer momento y de manera franca me compartió generosamente su visión, su conocimiento, bibliografía especializada e incluso me ayudó a resolver problemas prácticos con las primeras instalaciones de Linux Ubuntu que hicimos en el Laboratorio de Materiales con el propósito de amorfizar nuestras primeras estructuras de juguete y hacer nuestras primeras simulaciones de propiedades electrónicas del silicio cristalino con tutoriales del programa Siesta.

De igual manera para las primeras etapas de este trabajo fueron decisivos los diálogos científicos y técnicos con el doctor Rolf Grieseler: Estos diálogos me permitieron afinar mi entendimiento del campo de materiales amorfos y de las diversas maneras que con las que la física del estado sólido y la física de la materia condensada se relacionan o se pueden relacionar con la ingeniería de materiales.

Una vez que hubimos identificado que la simulación de materiales amorfos tiene como un paradigma la simulación de bulks de silicio que forman redes aleatorias continuas, el siguiente paso natural era tratar de amorfizar bulks de silicio cristalino: Para esta etapa fue una feliz coincidencia la llegada al laboratorio del magister Kevin Lizárraga y su admisión en el programa de doctorado en física.

Los meses previos al confinamiento por la pandemia del covid-19 y los meses más duros del confinamiento, los compartimos Kevin y yo trabajando de manera sostenida: Le debo a Kevin haberme familiarizado con el programa Quantum Espresso y con la programación de computación paralela con Slurm, así como haber participado de los primeros esfuerzos de amorfización de bulks cristalino de silicio y caracterización de estructuras que hemos hecho como grupo MatER y que esperamos seguir realizando en un futuro próximo: ¡Gracias Kevin!

Mi agradecimiento al doctor David Drabold, profesor distinguido de la Ohio University quien valoró que hayamos iniciado el tema de simulación de amorfos como grupo y nos compartió bibliografía de su autoría para profundizar en el tema.

Mi agradecimiento al doctor Normand Mousseau de L'Institut de l'Energie Trottier, en el Polytechnique Montréal: El doctor Mousseau tuvo la gentileza de compartirnos los archivos correspondientes a su publicación del año 2000 con G. T. Barkema, uno de los cuales ha sido utilizado en esta investigación como insumo para el cálculo de propiedades estructurales.

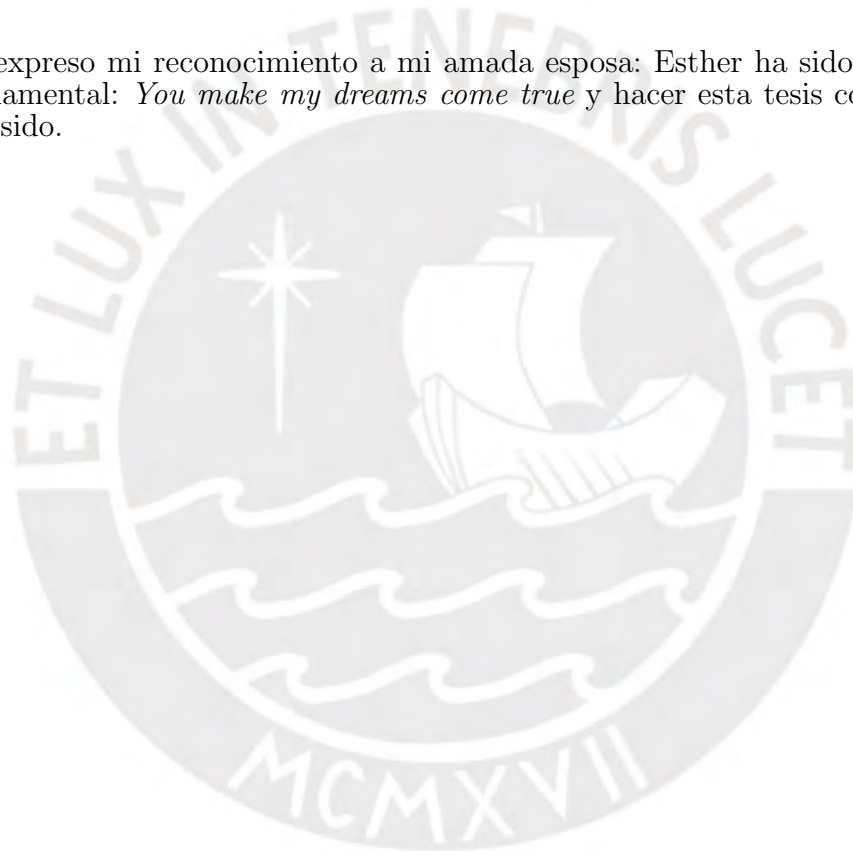
Mi agradecimiento al doctor Sébastien Le Roux del Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg: El doctor le Roux atendió gentilmente las consultas que le alcancé para aprender a usar los programas R.I.N.G.S. e I.S.A.A.C.S., habiendo utilizado este último para hacer las estadísticas de anillos.

También expreso mi agradecimiento a todos los órganos de gobierno y de gestión de la Pontificia Universidad Católica del Perú que hicieron posible otorgarme las solicitudes de

las licencias que he requerido para desarrollar esta investigación y poder seguir contando con las facilidades bibliográficas e informáticas de los que disponemos actualmente en la PUCP. Aquí debo mencionar con nombres propios a las doctoras Cecilia Chau y Sheyla Blumen, ex-jefa y jefa actual respectivamente del Departamento de Psicología, a la señora Karla Lozano asistente de gestión docente de dicho departamento y al magíster Pedro Da Fieno de la Dirección Académica de Profesores: ¡Muchas gracias!

Este trabajo también se debe a los compañeros del grupo MatER: Mary, Betty, Paul, Jorge Dulanto, Roger, Miguel, Luis Conde, José, Enrique, Miguel Sevillano, Luis Francisco y Miguel Piñero han sido excelentes compañeros. La pandemia covid-19 nos separó abruptamente y cortó la dinámica presencial que tuvimos como grupo hasta antes de marzo del 2020. Espero que la vida nos brinde nuevas oportunidades para construir juntos más ciencia e ingeniería de materiales y compartir nuevas alegrías.

Finalmente expreso mi reconocimiento a mi amada esposa: Esther ha sido una fuente de soporte fundamental: *You make my dreams come true* y hacer esta tesis con sus *ups and downs* lo ha sido.



Resumen

Esta disertación está dedicada a la caracterización estructural de bulks de silicio cristalino y amorfo generados mediante simulaciones computacionales. El Capítulo 1 consiste en una revisión general del estado del arte relativo a la simulación y descripción de características estructurales de materiales cristalinos y amorfos y la presentación de los objetivos de la investigación. El Capítulo 2 presenta en detalle la fundamentación del uso de las siguientes medidas de caracterización estructural de bulks: 1) longitudes de enlace entre átomos, 2) ángulos que forman entre sí dos parejas de átomos, 3) funciones de distribución radial y de correlación, 4) estadísticas de anillos que los átomos forman entre sí, y 5) factores de estructura. El Capítulo 3 presenta los resultados de: 1) visualización de: a) un bulk de silicio cristalino de 216 átomos generado para la presente investigación y b) un bulk de silicio amorfo de 216 átomos generado por Barkema y Mousseau (2000) y 2) las medidas de caracterización estructural de los dos bulks. El Capítulo 4 resume: 1) cada uno los resultados alcanzados y los compara con los obtenidos con simulaciones reportadas en la literatura así como experimentos y observaciones igualmente reportados en la literatura, 2) discute los alcances y las limitaciones de la presente investigación y 3) señala brevemente las líneas de trabajo que podrían desarrollarse a futuro, en Apéndice se describen en detalle los procedimientos para visualizaciones y cálculos y se muestran los códigos programación utilizados para generar el bulk cristalino empleado en la presente investigación y el cálculo de las funciones de correlación.

Palabras clave

silicio amorfo, silicio cristalino, simulación, caracterización estructural

Índice general

Índice de figuras	VI
Índice de cuadros	VIII
1. Introducción	1
2. Caracterización estructural de bulks	7
2.1. Caracterización con longitudes de enlaces y ángulos	7
2.2. Caracterización con funciones de distribución radial y de correlación	7
2.3. Caracterización con estadísticas de anillos que los átomos forman entre sí	10
2.4. Caracterización con factores de estructura	13
3. Resultados de las simulaciones	15
3.1. Caracterización de silicio cristalino	15
3.1.1. Supercelda cristalina de silicio	15
3.1.2. Supercelda de silicio amorfo	17
3.2. Longitudes de enlaces y ángulos entre átomos	17
3.2.1. Longitudes de enlaces	17
3.2.2. Ángulos entre átomos	18
3.3. Funciones de distribución radial y funciones de correlación	19
3.4. Estadística de anillos	21
3.5. Factor de estructura	24
4. Discusión	26
4.1. Discusión de resultados	26
4.1.1. Caracterización con longitudes de enlaces y ángulos	26
4.1.2. Caracterización con funciones de distribución radial y de correlación	27
4.1.3. Caracterización con estadísticas de anillos que los átomos forman entre sí	27

4.1.4. Caracterización con factores de estructura	28
4.2. Logros de la investigación	30
4.3. Limitaciones de la investigación	31
4.4. Prospectiva para futuras investigaciones	32
A. Apéndices	34
A.1. Supercelda cristalina de silicio	34
A.2. Supercelda de silicio amorfo	36
A.3. Longitudes de enlaces y ángulos entre átomos	36
A.4. Funciones de correlación	38
A.5. Estadística de anillos	40
A.6. Factor de estructura	41
Bibliografía	44



Índice de figuras

2.1. Distribución espacial de un conjunto de átomos entre las distancias r y $r+dr$ desde el centro del átomo de referencia centrado en el origen del sistema	9
2.2. Sistema idealizado de átomos. A Cada punto representa un átomo y cada círculo concéntrico representa un casquete esférico a distancias normalizadas desde 1 hasta 8. B RDF correspondiente a la distribución mostrada en la Parte A del gráfico.	9
2.3. Ejemplo de anillos y su estadística	10
2.4. Ejemplo de aplicación de los criterios de King y del camino más corto para identificación de anillos en la cual dichos criterios no coinciden.	12
3.1. Visualización de supercelda de silicio cristalino generada en VESTA.	15
3.2. Visualización de supercelda amorfa de silicio con 216 átomos generada en VESTA.	17
3.3. Distribución de las longitudes de los enlaces entre átomos en un bulk de α -Si con 216 átomos. Valor esperado 2.3494 y desviación estándar: 0.1004	18
3.4. Distribución de los ángulos entre átomos en un bulk de α -Si con 216 átomos. Valor esperado 109.045° y desviación estándar 8.974°	19
3.5. Función de correlación para el bulk de silicio cristalino preparado para la presente investigación	20
3.6. Función de correlación para el bulk de silicio amorfo preparado por Barkema y Mousseau (2000)	21
3.7. Distribución de probabilidades de anillos primitivos de tamaño n en un bulk amorfo de 216 átomos	22
3.8. Distribución de probabilidades de anillos primitivos de tamaño n en un bulk amorfo de 216 átomos	23

3.9. Distribución de los valores esperados para los factores de estructura elevados al cuadrado de un bulk cristalino de 216 átomos preparado para la presente investigación: Los valores esperados corresponden al promedio de los valores de los factores de estructura para cada una las 27 sub-celdas que conforman el bulk, cada una con 8 átomos: Se muestran dichos valores para cada distancia q en la dirección [111] especificada en el eje horizontal. Las magnitudes del eje vertical se presentan normalizadas con un valor de factor de forma atómica f igual a 1. Como los valores del factor de estructura de las 27 sub-celdas para cada distancia q son idénticos, no se muestran las barras de error en cada histograma ya que las distancia entre el valor esperado menos una desviación estándar y el valor esperado más una desviación estándar correspondientes, es igual a cero.	24
3.10. Distribución de los valores esperados y desviaciones estándares para los factores de estructura elevados al cuadrado de un bulk amorfo de 216 átomos preparado por Barkema y Mousseau [28]. Los valores esperados y sus desviaciones estándares corresponden al promediado de los valores de los factores de estructura de las 27 sub-celdas que conforman el bulk, cada una con 8 átomos: Las barras de error en cada histograma, muestran la distancia entre el valor esperado menos una desviación estándar y el valor esperado más una desviación estándar para cada distancia q en la dirección [111] especificada en el eje horizontal. Las magnitudes del eje vertical se presentan normalizadas con un valor de factor de forma atómica f igual a 1.	25
A.1. Supercelda de silicio cristalino	34
A.2. Cálculo de longitudes de enlace y ángulos para el bulk de silicio cristalino .	37
A.3. Cálculo de longitudes de enlace y ángulos para el bulk de silicio amorfo . .	37
A.4. Cálculo de la estadística de anillos primitivos de un bulk de c-Si de 216 átomos	41
A.5. Cálculo de la estadística de anillos primitivos de un bulk de a-Si de 216 átomos	41

Índice de cuadros

2.1. Estadística de nodos y anillos según el criterio de King o del camino más corto. 11



Capítulo 1

Introducción

La simulación de propiedades físicas de materiales amorfos es un tópico de gran interés tanto para la física computacional como para la física experimental y la física teórica que se ocupan de este tipo de materiales: En el caso de la física computacional, la viabilidad, rapidez, y similitud de los resultados de la simulación con resultados experimentales existentes, son características que una simulación óptima debería alcanzar. Como simular las estructuras y propiedades de materiales amorfos supone plantear problemas de computación numérica en los que se hace necesario considerar una gran cantidad de átomos, el problema del escalamiento de la cantidad de cálculos que se deben hacer, adquiere especial relevancia y además potencial impacto en otras ciencias computacionales que se ocupan de estudiar sistemas complejos que pueden ser entendidos como problemas de muchos cuerpos: Es el caso de la bioinformática o el de la neurociencia computacional.

Para la física experimental, la simulación de propiedades físicas de materiales amorfos es potencialmente útil desde un punto de vista económico. Realizar un experimento de laboratorio supone en general, inversión de tiempo y dinero. En caso se trate de una investigación con la cual se busque someter a prueba una predicción nueva, sería ineficiente y con resultado incierto realizar esfuerzos continuos con estudios de laboratorio hasta eventualmente obtener datos que permitan confirmar o rechazar dicha predicción. Como alternativa al escenario que se acaba de describir, simular puede servir para hacer todos los ensayos previos que se necesiten *in silico*.

¿Por qué es de interés la simulación para la física teórica de amorfos? Por una parte, el pronóstico de resultados de experimentos con materiales amorfos es un problema teóricamente intratable por la gran cantidad de variables que habría que considerar o por carecer

dicho problema de una solución exacta debido a la falta de simetría traslacional. Gracias al desarrollo que ha experimentado la industria informática, es posible tratar en la actualidad estos problemas de manera numérica y generar resultados que pueden servir para que un equipo de investigación defina el camino que un proyecto experimental podría tomar para hacer más probable encontrar nuevos resultados o, alternativamente, confirmar o refutar hallazgos previos.

Por otra parte, en lo que concierne al desarrollo de física teórica que permita un entendimiento cada vez mayor de la física de materiales amorfos, el progreso ha sido más lento que el experimentado para la física de materiales cristalinos: En el caso de los materiales cristalinos, la estrategia de simulación desde una perspectiva semiclásica ha consistido en simplificar la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para muchos cuerpos utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer y luego aprovechar la propiedad de simetría de traslación -invarianza o conservación- del potencial ejercido sobre cada electrón de interés en la celda primitiva así como la propiedad de simetría de traslación de la posición de los átomos de esta celda primitiva a otras sub-celdas en el caso de bulks. De este modo, finalmente, se puede especificar la dinámica que se ejerce sobre todos los electrones de interés estudiados; pudiendo deducirse los valores esperados y las desviaciones de sus posiciones y velocidades.

En contraste con el entendimiento de los materiales cristalinos, la limitación esencial para aplicar el esquema teórico previamente descrito al caso de materiales amorfos, se debe al desorden que caracteriza a estos materiales. Como ilustración, se va a considerar el caso de bulks de materiales amorfos con el mismo número de coordinación que caracteriza a sus contrapartes cristalinas. Por un lado, los átomos que conforman un bulk amorfo de este tipo, forman cadenas cerradas con números de átomos distintos del número de átomos que caracteriza a cualquier cadena cerrada del bulk cristalino correspondiente: A este tipo de desorden se le denomina estructural [1]. Por otro lado, con temperaturas lo suficientemente elevadas, las posiciones de los átomos de este tipo de material amorfo van a ser distintas de aquellas que caracterizan a la correspondiente versión cristalina: A este tipo de desorden se le denomina térmico [1]. Ambos tipos de desorden hacen inaplicable de manera directa la física actualmente existente para entender materiales cristalinos. Como ya se mencionó líneas arriba, la falta de simetría traslacional no permite obtener soluciones exactas. Además del problema de tener que trabajar con muchos cuerpos cuando no se puede aprovechar dicha simetría, la física de los sistemas estudiados se complejiza de diversas maneras: Por un lado, en lo que concierne al desorden estructural, la existencia de

cadenas cerradas de distinto tamaño en un bulk amorfo se corresponde con la existencia de configuraciones heterogéneas desde el punto de vista de próximos primeros y segundos vecinos para cada átomo del bulk. Por otro lado, en lo que concierne al desorden térmico, la variación de las posiciones de los átomos debida a factores termodinámicos va a introducir complejidad en el proceso de caracterización estructural ya que las soluciones que se encuentren no serán necesariamente estables y/o únicas.

Un progreso notable en el campo de la simulación estructural de materiales amorfos, ha tenido lugar con el uso de potenciales empíricos. Como el nombre de estos potenciales sugiere, éstos no son obtenidos de primeros principios o de cualquier otro esquema teórico construido a partir de supuestos primitivos y deducciones posteriores. Estos potenciales han sido diseñados como ecuaciones funcionales de energía que dependen de uno o varios parámetros de interés que caracterizan a un bulk y al cual (a los cuales) se le da o se les da valores iniciales basados en datos tentativos con el propósito de reproducir con la solución características conocidas del sistema amorfo: longitud de enlace, ángulo de enlace, punto de fusión o módulo bulk [2].

Dos de los potenciales empíricos que se han utilizado recurrentemente en el campo como ecuaciones funcionales, son el potencial de Keating [3] y el potencial de Stillinger-Weber [4]. A continuación, se prestará atención al primero con propósitos ilustrativos.

El potencial de Keating, tal como puede verse en la siguiente ecuación, comprende dos contribuciones:

$$E = \frac{3}{16} \frac{\alpha}{d^2} \sum_{ij} (r_{ij}^{\vec{}} \cdot r_{ij}^{\vec{}} - d^2)^2 + \frac{3}{8} \frac{\beta}{d^2} \sum_{jik} (r_{ij}^{\vec{}} \cdot r_{ik}^{\vec{}} + \frac{1}{3} d^2)^2 \quad (1.1)$$

1) El término izquierdo: Este término es la suma de las diferencias al cuadrado entre los productos internos de cada vector que apunta del átomo i al átomo j consigo mismo - por definición el módulo al cuadrado- y el cuadrado del promedio del ángulo de enlace d .

2) El término derecho: Este término es la suma de los cuadrados de las diferencias entre el producto interno de dos vectores que apuntan del átomo i a los átomos j y k respectivamente y el tercio del cuadrado del promedio del ángulo de enlace d . Los vectores descritos en este término, corresponden respectivamente al enlace entre un átomo i y un átomo j y al enlace entre un átomo i y un átomo k .

Notar por una parte, que el término izquierdo es penalizado con un el factor $\frac{3}{16} \frac{\alpha}{d^2}$ en el

cual α es una constante de fuerza de estiramiento. Por otra parte, el término derecho es penalizado con un el factor $\frac{3}{8} \frac{\beta}{d^2}$ en el cual β es una constante de fuerza de pandeo experimental.

El término que gobierna la variación de la magnitud del potencial es la constante d : Si las desviaciones de cada átomo con respecto a d son grandes, el potencial de Keating también será grande.

Como se ha establecido líneas arriba, el propósito directo del uso del potencial de Keating para propósitos de amorfización, es la minimización del potencial con respecto a un parámetro específico de interés como los vectores que representan la longitud del enlace entre dos átomos. La solución del problema de minimización implicará cambios tanto en las longitudes de los enlaces como en las magnitudes de los ángulos entre pares de átomos. Estos cambios, a su vez, modificarán las posiciones de los átomos y generarán de este modo la estructura amorfa.

La aurora de estudios con simulaciones estructurales de materiales amorfos puede rastrearse hasta la idea de red aleatoria continua (RAC) establecida por Zachariasen [5], aunque la denominación fue introducida por primera vez por Warren [6]. Una RAC es una red desordenada de átomos en la cual los átomos son representados por nodos y los enlaces entre los átomos son generados de manera probabilística de manera tal que al menos cada átomo de la red está enlazado con otro átomo. El primer modelo de este tipo para materiales amorfos con cada átomo con cuatro enlaces, fue construido por Polk [7]: Consiste en un conglomerado de bolas plásticas que representan a los átomos de silicio o germanio y varillas plásticas flexibles que representan a los enlaces entre cada clase de átomos. El modelo diseñado fabricado por el autor es un modelo de "stick and balls" que brinda información sobre las posiciones de los átomos y los enlaces entre ellos. Dado que los átomos modelados son de silicio o germanio, los enlaces entre ellos corresponderían a enlaces híbridos de tipo sp^3 .

Un hito en el modelamiento de RAC tetrahédricas se dio con las contribuciones de Wooten, Winer, y Weaire a lo largo de los 80's [8], [9], [10], y [11]. Cabe señalar que los esfuerzos cooperativos de estos autores con otros científicos y las contribuciones de otros científicos, han sido críticas para alcanzar este hito: Weaire y Alben [12], Guttman [13] y [14], Alben et al. [15] y [16], Steinhardt et al. [17], Ching et al. [18], Guttman et al. [19], Hickey et al. [20] y Wooten et al. [21].

Wooten, Weaire and Winer introdujeron con sus contribuciones de los 80's una técnica que

está estrechamente relacionada con lo que se conoce en la actualidad como Monte Carlo Inverso [22]. Los autores usaron a lo largo de sus trabajos una idea simple para simular a-Si y a-Ge: Empezar con una red de átomos perfectamente enlazados de manera tetrahédrica -configuración del diamante- y luego amorfizar esta red 1) variando la longitud de los enlaces y 2) haciendo switch de enlaces paralelos correspondientes a dos parejas de átomos cercanos entre sí con el propósito de desparalelizarlos. Cabe destacar también que la dinámica que permite amorfizar un bulk cristalino de Si o Ge, se genera usando el potencial de Keating previamente descrito. La descripción detallada del procedimiento se puede consultar en la comunicación de Wooten y Weaire de 1987 [11].

Un hito posterior ha provenido de las contribuciones de Mousseau y Barkema [23], [24] y [25] y Barkema y Mousseau [26], [27] y [28]. En particular, en la contribución de Barkema y Mousseau del 2000 [28], se introduce el concepto de redes aleatorias continuas de alta calidad. Los autores introdujeron las siguientes modificaciones para el modelo de Wooten, Weaire y Winer: 1) utilizaron una configuración inicial de átomos aleatoria en vez de la simulación de un cristal con la configuración de un diamante fusionado, 2) evaluaron la aceptación de cada ensayo con un algoritmo de aceptación/rechazo de Metrópolis pero sin hacer relajación completa, 3) usaron un procedimiento de relajación local/no local para limitar el número de evaluaciones haciéndolas independientes del tamaño de la configuración, y 4) a tiempos regulares, simularon el enfriamiento rápido de la estructura a 0 K.

Las superficies y bulks de materiales amorfos no se caracterizan por mostrar patrones geométricos ordenados como los que caracterizan a las superficies y bulks cristalinos. Lo típico de estas estructuras es el orden local que puede ser cuantificado a través de todas o algunas de las siguientes medidas: número de coordinación, longitud de enlace entre un átomo y su primer vecino más próximo, ángulo que forman pares de enlaces correspondientes respectivamente a dos átomos distintos y sus primeros y segundos vecinos más próximos, funciones de distribución radial y de correlación, las cadenas cerradas o anillos que forman una secuencia de átomos enlazados y el factor de estructura [2].

Entre los materiales amorfos que han sido más estudiados, pueden mencionarse las superficies y bulks de silicio amorfo, silicio amorfo hidrogenado y carburo de silicio por el impacto creciente que este tipo de materiales ha tenido y se espera que sigan teniendo en el desarrollo de tecnologías modernas. A continuación se mencionan algunas aplicaciones de los tres materiales: En el caso de silicio amorfo, ya se usan películas delgadas del material para fabricar capas activas en celdas fotovoltaicas, detectores de posición óptica 2D, scanners

ópticos y transistores de películas delgadas [29]. En el caso del silicio amorfo hidrogenado, se han desarrollado tecnologías de transistores de películas delgadas quimiosensibles [30] y para conformar celdas solares con juntas heterogéneas [31]. En cuanto al carburo de silicio, se ha comunicado recientemente que es un material con potencial para desarrollar aplicaciones avanzadas para el cuidado o de la salud humana tales como biosensores o neuroimplantes [32]. Por otro lado, cabe destacar que los estudios que han servido como ejemplos paradigmáticos para la simulación de las características estructurales de amorfos han sido realizados con carbono, silicio y germanio ya sea como bulks o como superficies [15], [16] y [33]

Tomando en cuenta todo lo señalado previamente así como la importancia y potencial que la simulación estructural de materiales amorfos tiene para el desarrollo de la física de materiales amorfos en el contexto de la investigación básica que se realiza en la actualidad sobre este tema de manera experimental en el grupo MatER [34] y [35], se plantean como objetivos de la presente investigación:

- 1) Caracterizar dos bulks: a) un bulk de silicio cristalino de 216 átomos generado para la presente investigación y b) un bulk de silicio amorfo de 216 átomos generado por Barkema y Mousseau (2000) [28].
- 2) Utilizar las siguientes medidas de caracterización estructural de bulks obtenidas de la literatura: a) longitudes de enlace entre átomos, b) ángulos que forman entre sí dos parejas de átomos, c) funciones de distribución radial y de correlación, d) estadísticas de anillos que los átomos forman entre sí, y e) factores de estructura.
- 3) Comparar los resultados que se obtengan en esta investigación computacional con los resultados obtenidos con simulaciones reportadas en la literatura, y
- 4) Comparar los resultados que se obtengan en esta investigación, con los resultados obtenidos en experimentos y observaciones reportados en la literatura.

Capítulo 2

Caracterización estructural de bulks

2.1. Caracterización con longitudes de enlaces y ángulos

Para el análisis del carácter cristalino o amorfo en bulks, es posible describir al sistema de interés midiendo la longitud de los enlaces que forman parejas de átomos del bulk o el ángulo que forman entre sí dos parejas de átomos del bulk [11].

En el caso de sistemas cristalinos, tanto la longitud del enlace entre dos átomos cualesquiera como el ángulo que forman entre sí dos parejas cualesquiera de átomos vecinos, son constantes. Por el contrario, en sistemas amorfos, estas características varían: Por ello su caracterización requerirá de estadística.

2.2. Caracterización con funciones de distribución radial y de correlación

Dos funciones que son utilizadas para caracterizar bulks, ya sean cristalinos o amorfos, son las funciones de distribución radial y de correlación [11] y [36].

La función de distribución radial (RDF) se define como:

$$g(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (2.1)$$

Donde $\rho(r)$ es el número local de densidad de átomos a una distancia r desde un átomo.

Esta función permite describir la densidad de átomos en función de la distancia que separa a estos átomos de un átomo de referencia.

Desde un punto de vista geométrico, La RDF puede ser entendida como la proyección unidimensional de la distribución espacial tridimensional y/o bidimensional de los átomos de interés.

Intuitivamente, se puede reescribir (2.1) como:

$$g(r)/4\pi r^2 = \rho(r) \quad (2.2)$$

con el propósito de destacar que la densidad de átomos en función de la distancia que separa sus centros del origen del sistema, es la RDF dividida entre el área de un casquete esférico con una diferencia de radios r : Es decir, la RDF es esencialmente una función de conteo de la cantidad de átomos.

En la Figura 2.1 se muestra la proyección orto-normal sobre un plano de la distribución 3D de 16 átomos dibujados como círculos rellenos y coloreados. El átomo rosado es el átomo de referencia y su centro geométrico coincide con el origen del sistema mostrado. Para el cálculo de la RDF es necesario contar la cantidad de átomos localizados en el casquete circular de ancho dr localizado a una distancia r del origen. En particular, si la única distancia r considerada para el cálculo de la RDF fuese la mostrada en la figura, los 3 átomos -pintados de color azul- dentro del casquete, generarían el valor puntual de 3 para la RDF y este valor sería también el valor total.

Para efectos de generalización, se debe tomar en cuenta que r no es una distancia fija y por ello RDF se comporta como una variable que depende de r : Los valores puntuales que toma son en efecto los conteos de átomos localizados a distintas distancias del origen.

En la Figura 2.2 se muestra un caso ilustrativo más general: Como puede apreciarse en la parte A del gráfico, la cantidad de átomos localizados a la misma distancia radial de un átomo central de referencia, variará para cada distancia. En la parte B del gráfico se muestra la distribución de la cantidad de átomos en función de las unidades radiales normalizadas R : La curva que ajusta dicha distribución es la RDF.

Para propósitos de comparación con resultados experimentales, en vez de la RDF se utiliza la función de correlación definida como:

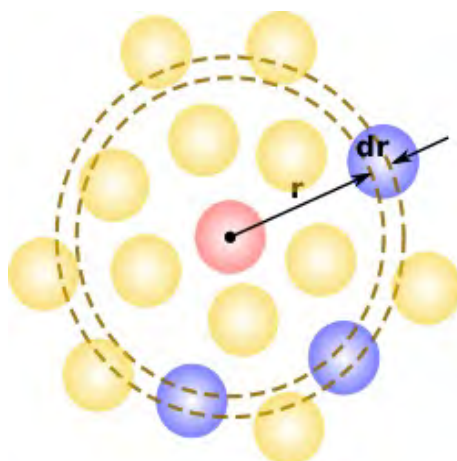


Figura 2.1: Distribución espacial de un conjunto de átomos entre las distancias r y $r+dr$ desde el centro del átomo de referencia centrado en el origen del sistema

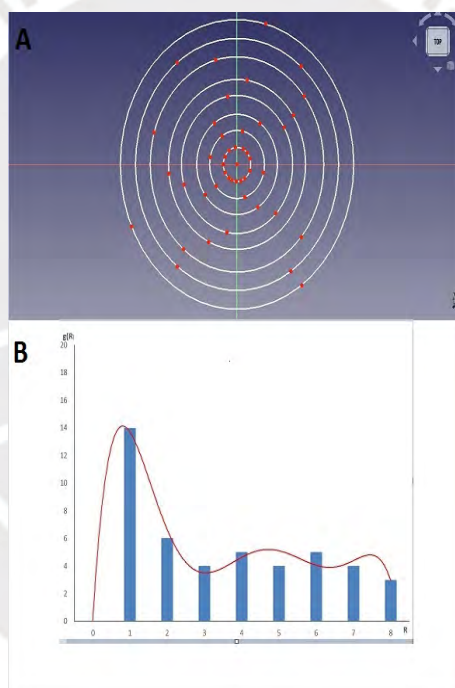


Figura 2.2: Sistema idealizado de átomos. **A** Cada punto representa un átomo y cada círculo concéntrico representa un casquete esférico a distancias normalizadas desde 1 hasta 8. **B** RDF correspondiente a la distribución mostrada en la Parte A del gráfico.

$$t(r) = \frac{4\pi r^2 \rho(r)}{r} \quad (2.3)$$

Se señala en la literatura [11] que la función de correlación es útil para realizar representaciones gráficas con rangos de valores más grandes que los que permite la RDF. También se señala que la comparación más directa entre modelos y experimentos es con la función de correlación.

2.3. Caracterización con estadísticas de anillos que los átomos forman entre sí

La caracterización de redes aleatorias continuas mediante el estudio de sus anillos se inició con la contribución de King en 1967 [37], posteriormente Gutmann realizó contribuciones al tema [38].

Las definiciones existentes de anillos para redes aleatorias continuas usan a la fecha alguno de los siguientes criterios: a) King, b) Camino más corto, c) Primitivo y d) Fuerte [39].

Con propósitos de ilustración, se muestra en la Figura 2.2 la representación gráfica de anillos en un plano con puntos y líneas: Los puntos representan átomos y las líneas enlaces entre los átomos.

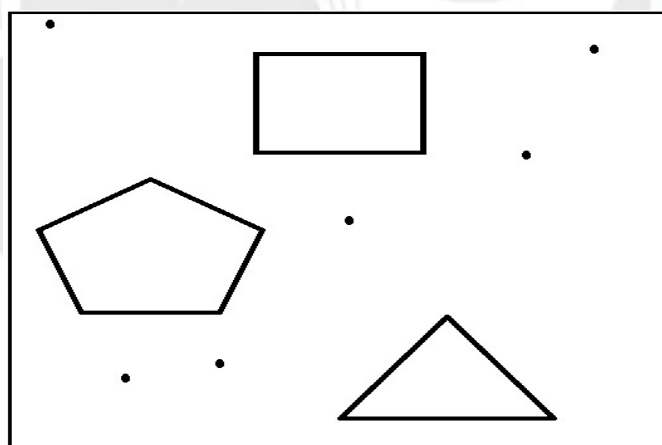


Figura 2.3: Ejemplo de anillos y su estadística

En la figura mostrada hay en total 18 puntos que reciben el nombre de nodos y 12 líneas que representan a los enlaces. A continuación se enunciará cada uno de los criterios nombrados anteriormente y se utilizarán para ilustrar su aplicación en el análisis de los nodos y enlaces mostrados.

N° de nodos en anillos	N° de nodos total	N° de nodos en anillos/N° de nodos total
3	18	3/18
4	18	4/18
5	18	5/18
12	18	12/18

Cuadro 2.1: Estadística de nodos y anillos según el criterio de King o del camino más corto.

En la Figura 2.2. se puede apreciar que hay 3 anillos: uno formado por 3 nodos y 3 enlaces, uno por 4 nodos y por 4 enlaces y finalmente, uno por 5 nodos y por 5 enlaces. También se pueden observar en dicha figura, 6 nodos libres. En concordancia con esta descripción, en la Tabla 2.1 se anota que el número de nodos que pertenecen a anillos son 12 y que el número total de nodos es 18. También se indica en la tabla la proporción del número de nodos que pertenecen a anillos con respecto al número total de nodos existentes en la Figura 2.1. así como las proporciones correspondientes a anillos de 3, 4 y 5 nodos. A continuación se enunciarán los criterios de King y del camino más cercano para luego utilizarlos en un análisis complementario para los nodos y anillos mostrados.

1) Criterio de King: Según este criterio, se define como un anillo al camino más corto con el que se regresa al nodo desde el cual se partió desde un primer vecino cercano al nodo de partida. Por ejemplo, si se considerasen los tres nodos del anillo triangular de la Figura 2.2. y se partiera del nodo superior en particular, uno de los caminos más cortos para regresar a dicho nodo desde el primer nodo vecino derecho supondría atravesar dos enlaces y un nodo [39].

2) Criterio del camino más corto: Según este criterio, se define como un anillo al camino más corto con el que se va desde un nodo que sea un primer vecino más cercano a otro nodo que también sea un primer vecino más cercano del nodo desde el cual se partió. Por ejemplo, si se considerasen los cinco nodos del anillo pentagonal de la Figura 2.2. y se partiera del nodo superior, habría dos primeros vecinos más cercanos: El camino más corto para comunicarlos supondría atravesar tres enlaces y los dos nodos inferiores. Como para partir de uno y llegar a otro de los primeros vecinos más cercanos hay que atravesar dos enlaces, en total se atravesarían cinco enlaces y cuatro nodos que serían los dos de los primeros vecinos más cercanos y los tres nodos que los separan [39].

3) Criterio primitivo: Según este criterio, se define como un anillo primitivo aquel que no

puede ser descompuesto en dos anillos más pequeños. Por ejemplo, todos los anillos de la Figura 2.2. son primitivos ya que ninguno de ellos se puede descomponer en dos anillos más pequeños.

4) Criterio fuerte: Según este criterio, se define como un anillo fuerte aquel que no puede ser descompuesto en dos o más de dos anillos más pequeños. Por ejemplo, todos los anillos de la Figura 2.2. también son anillos fuertes [39].

En los casos discutidos correspondientes a la Figura 2.2, los criterios de King, del camino más corto, primitivo y fuerte coinciden.

Como ilustración, se reseña un caso descrito por Le Roux y Jund (2010) [39] en el cual los criterios de King y del camino más corto no coinciden para detectar anillos en una estructura formada por nodos y enlaces. A continuación se detalla el ejemplo de los autores utilizando la Figura 2.3. dibujada para la presente disertación.

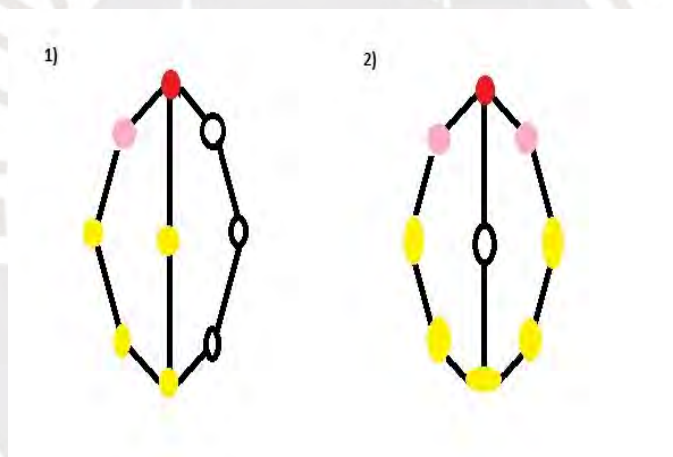


Figura 2.4: Ejemplo de aplicación de los criterios de King y del camino más corto para identificación de anillos en la cual dichos criterios no coinciden.

En la parte 1) de la figura se aplica el criterio de King partiendo del nodo superior de color rojo. Como el criterio de King requiere que se regrese al nodo rojo desde un primer vecino próximo más cercano pasando por el menor número de nodos posible, se muestra en esta parte de la figura los nodos elegidos en amarillo. Se puede apreciar que el anillo resultante queda conformado por seis nodos y seis enlaces: El nodo de partida rojo, el nodo primer vecino próximo, cuatro nodos amarillos y los enlaces que los unen.

En caso se elijan los tres nodos en blanco de la parte 1) de la figura en vez del nodo rosado

y los dos nodos amarillos izquierdos, la conclusión sería la misma: Detección de un anillo conformado por seis nodos y seis enlaces.

En la parte 2) de la figura se aplica el criterio del camino más corto partiendo del nodo superior de color rojo. Como el mencionado criterio requiere que se busquen los caminos más cortos que comunican los dos primeros nodos vecinos próximos del nodo rojo, el problema se traduce en elegir como camino aquel que incluye a todos los nodos amarillos de manera que el anillo resultante queda conformado por ocho nodos y ocho enlaces: El nodo de partida rojo, los dos primeros nodos vecinos próximos en rosado, los cinco nodos amarillos y los enlaces que los unen.

Notar adicionalmente que el criterio del camino más corto coincidiría con el criterio de King si se escoge como uno de los nodos primer vecino próximo, al nodo central: La utilidad del criterio del camino más corto es identificar todos los anillos que se puedan conformar considerando *todas las parejas de primeros vecinos* que se puedan escoger para realizar los análisis.

La utilidad del uso de estadística de anillos para la caracterización de de redes aleatorias continuas y en general de estructuras amorfas que pueden tener o no todos sus átomos conectados, está dada precisamente porque una de las características de los materiales amorfos es tener anillos con números distintos de átomos en contraste con los materiales cristalinos que se caracterizan por tener anillos con el mismo número de átomos.

2.4. Caracterización con factores de estructura

La caracterización con factores de estructura se puede realizar tanto para bulks cristalinos como amorfos. En general, Este factor sirve para describir los patrones de dispersión de la luz incidente sobre un material en experimentos de difracción de rayos x, electrones o neutrones.

Para sistemas cristalinos perfectos, el factor de estructura se define como:

$$S(q) = \frac{1}{N} \left| \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \right|^2 \quad (2.4)$$

Donde:

$\vec{q}_{ij} \cdot \vec{R}_j$ es el producto interno de las posición de un átomo i con respecto a un átomo j en el espacio recíproco y la posición de dos átomos i y j con respecto al origen del sistema de coordenadas cartesianas utilizadas en el espacio directo.

En particular, para un bulk cristalino con el ordenamiento del diamante se puede demostrar a partir de la fórmula previamente mostrada, que el módulo del factor de estructura al cuadrado es calculable con:

$$|S(q)|^2 = |F_{hkl}|^2 = \begin{cases} 64f^2 & h+k+l = 4n \\ 32f^2 & h+k+l = 2n + 1 \\ 0 & h+k+l = 4n + 2 \end{cases} \quad (2.5)$$

Donde:

$$F_{hkl} \quad (2.6)$$

es la forma acostumbrada de denominar al factor de estructura para sistemas cristalinos.

h , k y l son los índices de Miller.

f es el factor de formación atómica que es igual a uno cuando el sistema de interés está conformado por un solo tipo de átomos y n es un entero positivo.

Para la caracterización de bulks amorfos tetrahédricos que sean redes aleatorias continuas: Es decir, sin defectos y derivadas de bulk cristalinos con ordenamiento de diamante, se puede extender el uso de la fórmula previamente mostrada. Esta extensión será de utilidad para la presente investigación, ya que el bulk amorfo preparado por Barkema y Mousseau [28] que será estudiado, es una red aleatoria tetrahédrica continua.

El procedimiento de cálculo de los factores de estructura y de sus módulos al cuadrado tanto para el bulk cristalino perfecto de silicio como para el bulk amorfo derivado del primero, puede ser revisado en en el Anexo A.1

Capítulo 3

Resultados de las simulaciones

3.1. Caracterización de silicio cristalino

3.1.1. Supercelda cristalina de silicio

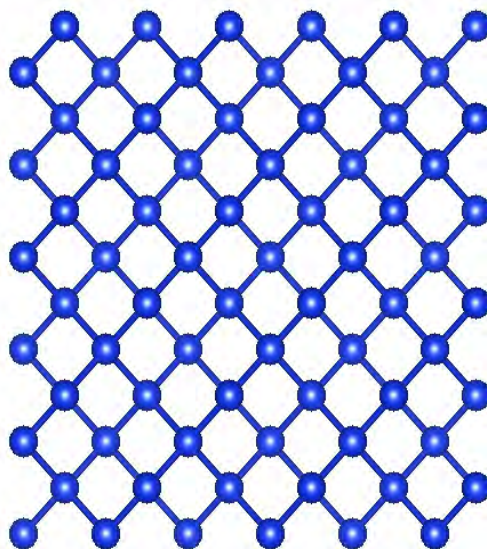


Figura 3.1: Visualización de supercelda de silicio cristalino generada en VESTA.

La Figura 3.1. muestra una supercelda cristalina de silicio con 216 átomos. Como se esperaba, este bulk satisface las propiedades de simetría de traslación que caracterizan a una

distribución ordenada de muchos átomos.



3.1.2. Supercelda de silicio amorfo

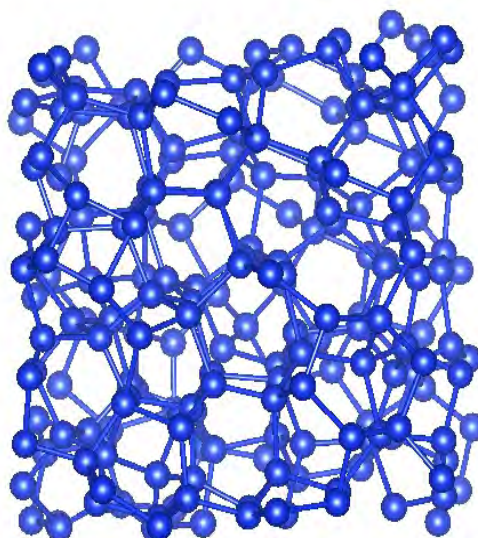


Figura 3.2: Visualización de supercelda amorfa de silicio con 216 átomos generada en VESTA.

La Figura 3.2. muestra la supercelda amorfa de silicio con 216 átomos preparada por Barkema y Mousseau [28]: Este bulk no satisface las propiedades de simetría de traslación que caracterizan a una distribución ordenada de muchos átomos pero sí conserva el número de coordinación que caracteriza a las redes tetrahédricas: 4 enlaces por átomo. Los autores detallan en su contribución los procedimientos empleados para construir el bulk como una red con átomos tetravalentes.

3.2. Longitudes de enlaces y ángulos entre átomos

3.2.1. Longitudes de enlaces

La Figura 3.3 muestra un histograma de longitudes de enlaces: el máximo es de 2.42 angstroms de longitud y el rango va de 1.89 a 2.94 angstroms. Como es esperable, las longitudes de enlace entre átomos en un bulk amorfo, no son iguales.

Esta figura muestra también que la distribución de las longitudes de enlaces entre los átomos, se asemeja a una distribución Gaussiana. El valor esperado o promedio de la distribución es 2.3495 angstroms y la desviación estándar 0.1004 angstroms. El valor p de la prueba de Kolmogorov-Smirnov para analizar la gaussianidad de la distribución es menor que 0.001.

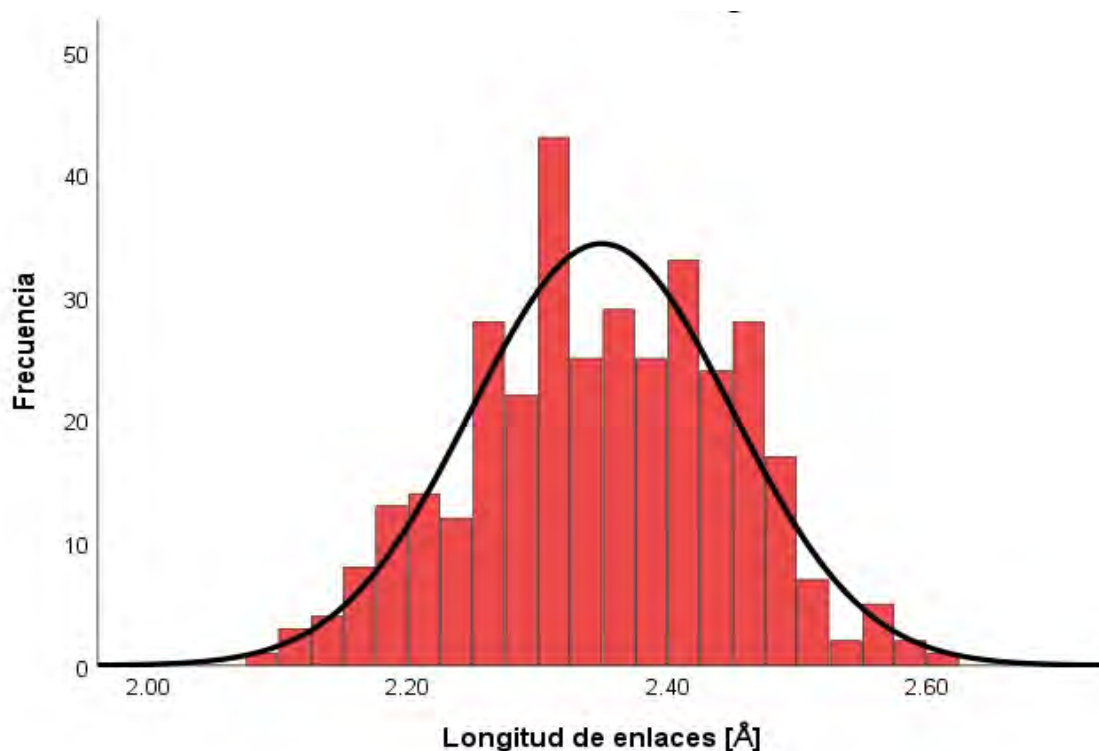


Figura 3.3: Distribución de las longitudes de los enlaces entre átomos en un bulk de a-Si con 216 átomos. Valor esperado 2.3494 y desviación estándar: 0.1004 .

3.2.2. Ángulos entre átomos

La Figura 3.4 muestra un histograma de la distribución de ángulos que se forman típicamente entre dos pares de enlaces no paralelos, siendo cada par el enlace entre dos átomos: El máximo de la distribución está aproximadamente a 116.20°, yendo el rango de 54.17° a 178.22°.

La Figura 3.4. muestra también la forma de la distribución de los ángulos formados por

los enlaces de las parejas de átomos: El valor esperado o media es 109.045° y su desviación estándar 8.974° . El valor p de la prueba de Kolmogorov-Smirnov para analizar la gaussianidad de la distribución es menor que 0.200.

Cabe resaltar que la longitud de enlace para la supercelda cristalina de silicio de 216 átomos preparada en esta investigación es de 2.34 angstroms y el ángulo característico formado por pares de enlaces no paralelos 109.47° .

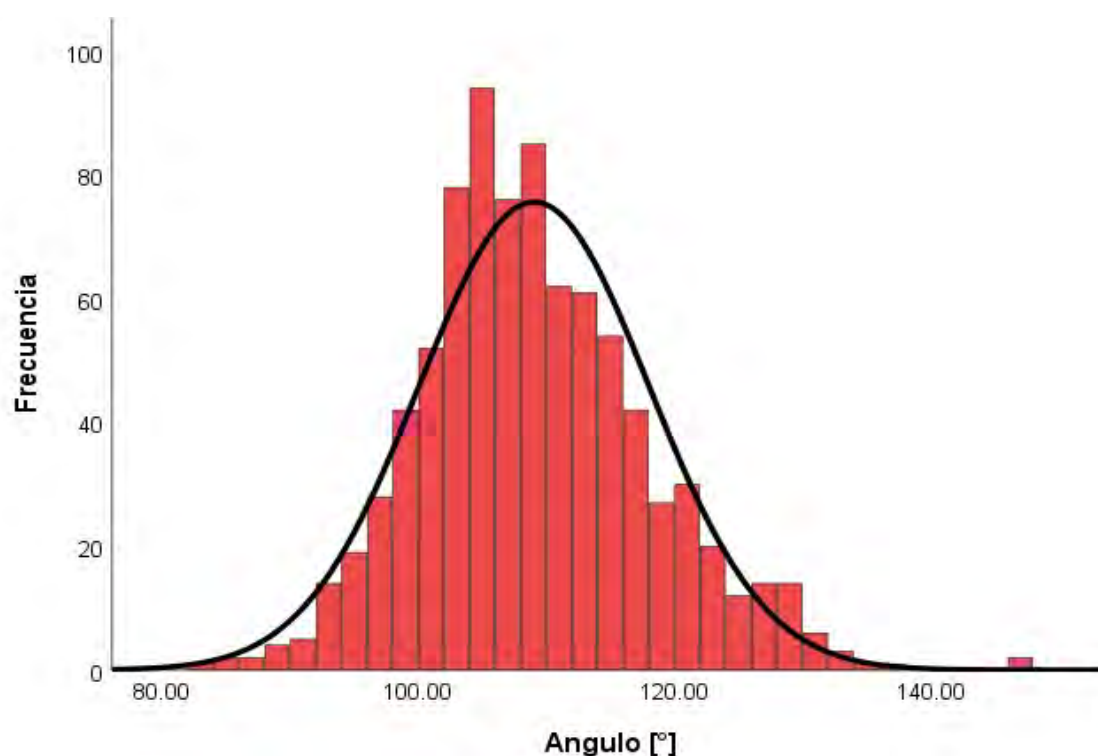


Figura 3.4: Distribución de los ángulos entre átomos en un bulk de a-Si con 216 átomos. Valor esperado 109.045° y desviación estándar 8.974° .

3.3. Funciones de distribución radial y funciones de correlación

La Figura 3.5 muestra la función de correlación para la supercelda de silicio cristalino con 216 átomos generada para la presente investigación: Los dos primeros picos que se muestran para distancias al átomos de referencia serán analizados a continuación

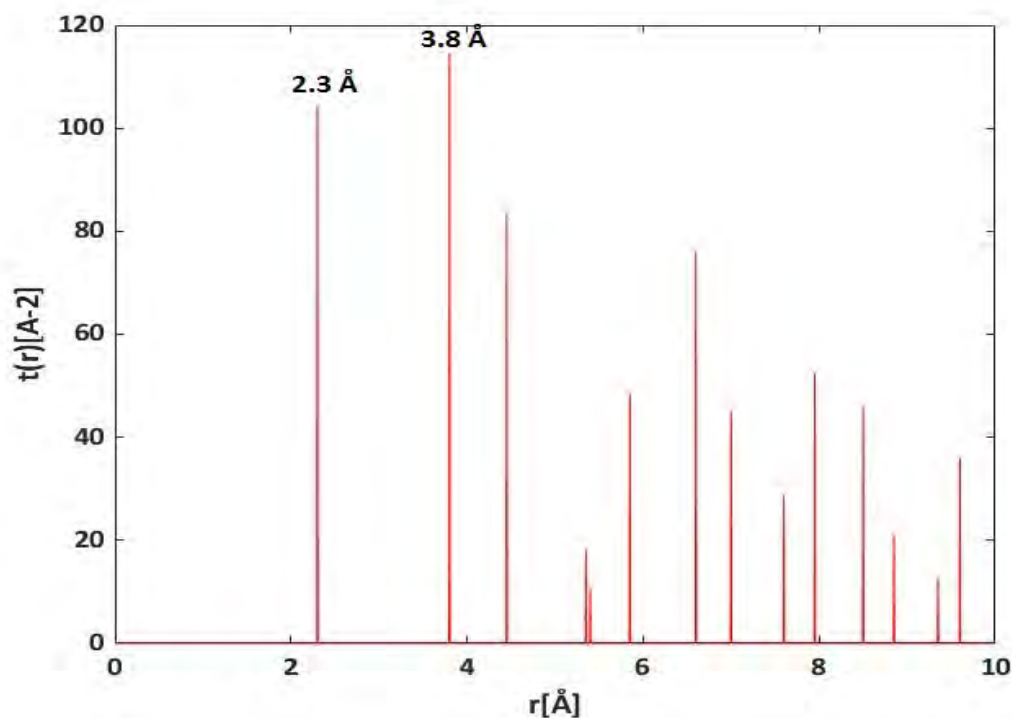


Figura 3.5: Función de correlación para el bulk de silicio cristalino preparado para la presente investigación

El primer pico corresponde a una función de correlación de 104.35, estando localizado a 2.3 angstroms y el segundo pico corresponde a una función de correlación de 114.68, estando localizado a 3.8 angstroms. En el caso del bulk cristalino estudiado, 2.3 angstroms es la distancia promedio de los átomos vecinos más cercanos al átomo de referencia y 3.8 angstroms la distancia promedio de los segundos átomos vecinos más cercanos a dicho átomo.

La Figura 3.6 muestra la función de correlación para la supercelda de silicio amorfo con 216 átomos generada por Barkema y Mousseau (2000) [28]. A continuación, se procederá a analizar los dos picos que aparecen cercanos a 2 y 4 angstroms respectivamente.

El primer pico, correspondiente a una función de correlación de 20.29, está localizado a 2.3 angstroms mientras que el segundo pico correspondiente a una función de correlación de 11.95 está localizado a 3.7 angstroms. Luego, para este bulk 2.3 angstroms es la distancia promedio de los primeros vecinos más cercanos al átomo de referencia y 3.7 angstroms la distancia promedio de los segundos vecinos más cercanos al átomo de referencia.

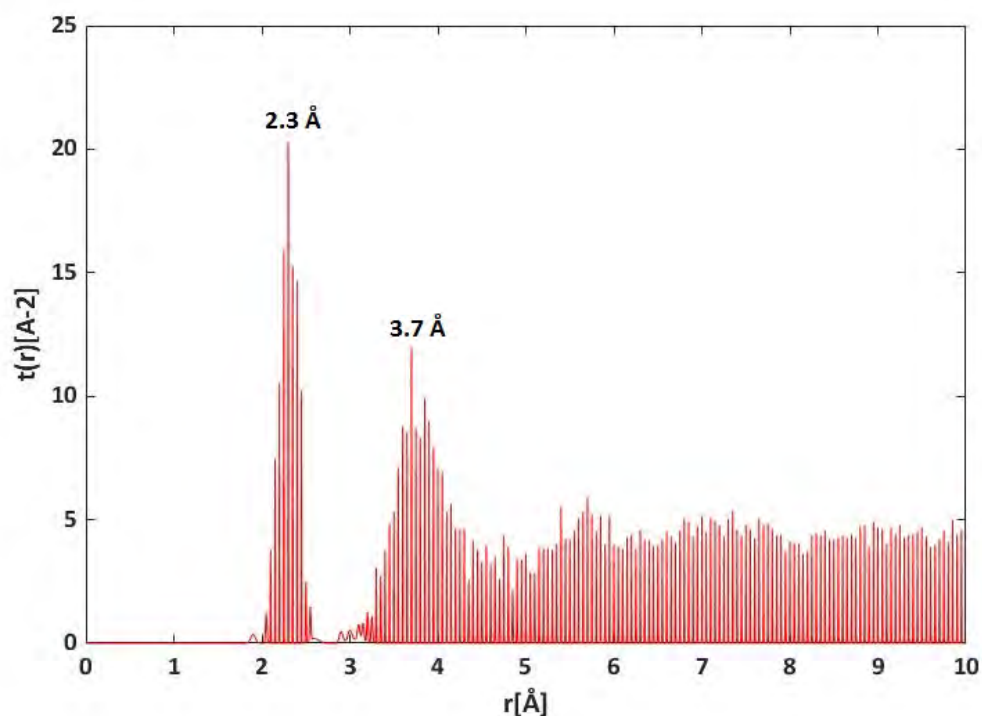


Figura 3.6: Función de correlación para el bulk de silicio amorfo preparado por Barkema y Mousseau (2000)

En contraste con la distribución para el caso del bulk cristalino, en el caso del amorfo la distribución de distancias es continua: Al comparar las Figuras 3.5 y 3.6, se puede apreciar también que las distribuciones de las cantidades de átomos vecinos localizados a distintas distancias del átomo de referencia están concentradas en distancias discretas para el caso cristalino y distribuidas de manera continua en el caso amorfo.

3.4. Estadística de anillos

Las Figuras 3.7 y 3.8 muestran las distribuciones de probabilidades $P_n(n)$ de anillos o cadenas cerradas de átomos para los casos de las simulaciones de un bulk cristalino de silicio de 216 átomos preparado como parte de esta investigación y su contraparte amorfa preparada por Barkema y Mousseau [28].

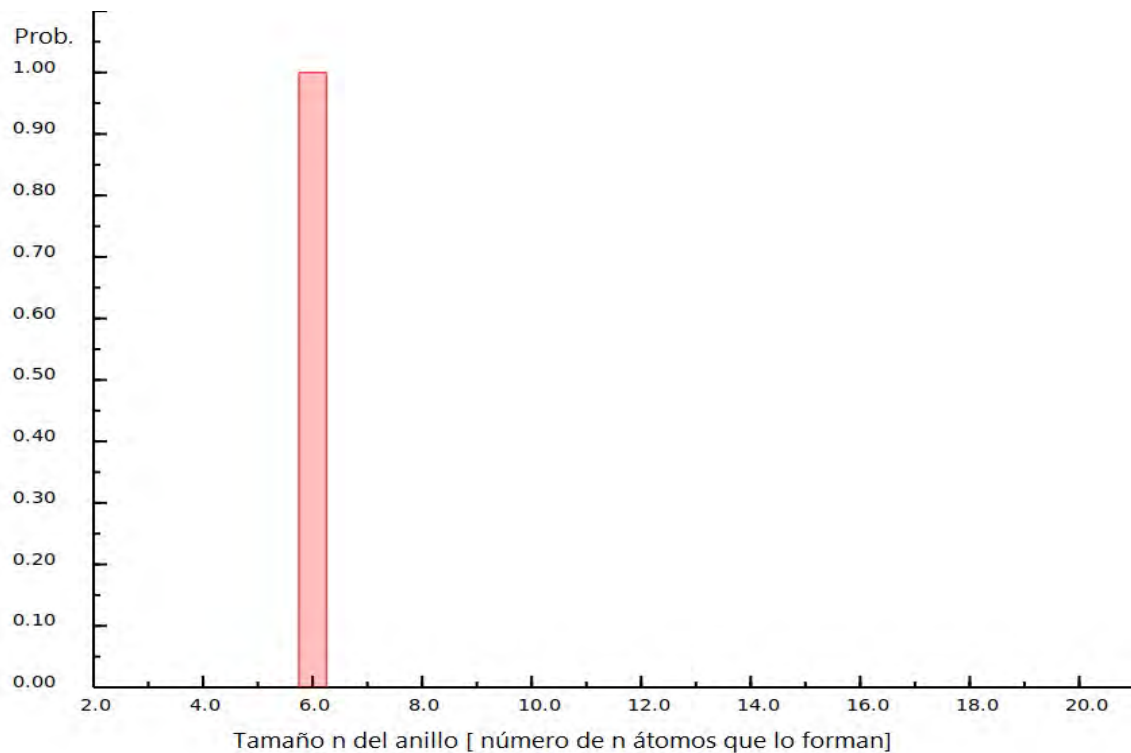


Figura 3.7: Distribución de probabilidades de anillos primitivos de tamaño n en un bulk amorfo de 216 átomos

$P_n(n)$ es definida por Le Roux y Jund (2010) [39] como la proporción de nodos o átomos en el origen del al menos un anillo de tamaño n . Para el caso cristalino, se puede apreciar en la Figura 3.7 que la probabilidad de encontrar anillos primitivos de seis átomos es uno y la probabilidad de encontrar anillos primitivos con otras cantidades de átomos es cero.

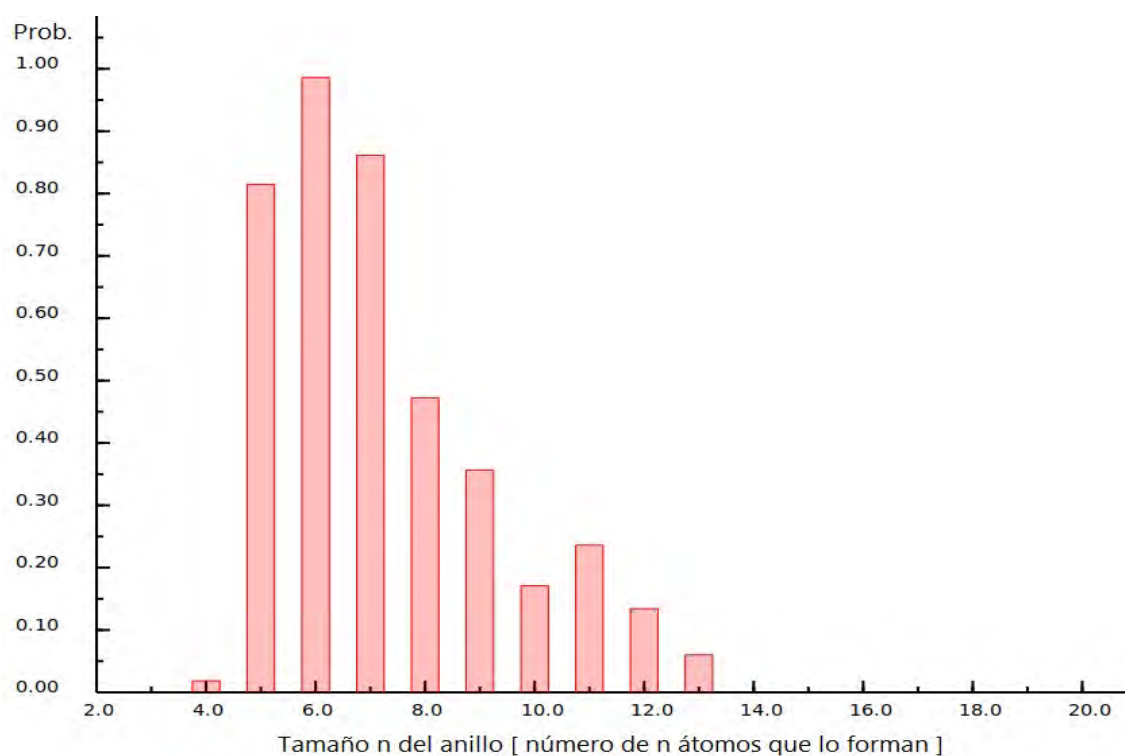


Figura 3.8: Distribución de probabilidades de anillos primitivos de tamaño n en un bulk amorfo de 216 átomos

En contraste con el caso cristalino, la Figura 3.8 muestra que la estadística $P_n(n)$ se distribuye con diferentes valores para anillos de 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 y 13 átomos.

3.5. Factor de estructura

Las Figuras 3.9 y 3.10 muestran los factores de estructura para los casos de las simulaciones de un bulk cristalino de silicio de 216 átomos preparado como parte de esta investigación y de su contraparte amorfa preparada por Barkema y Mousseau [28].

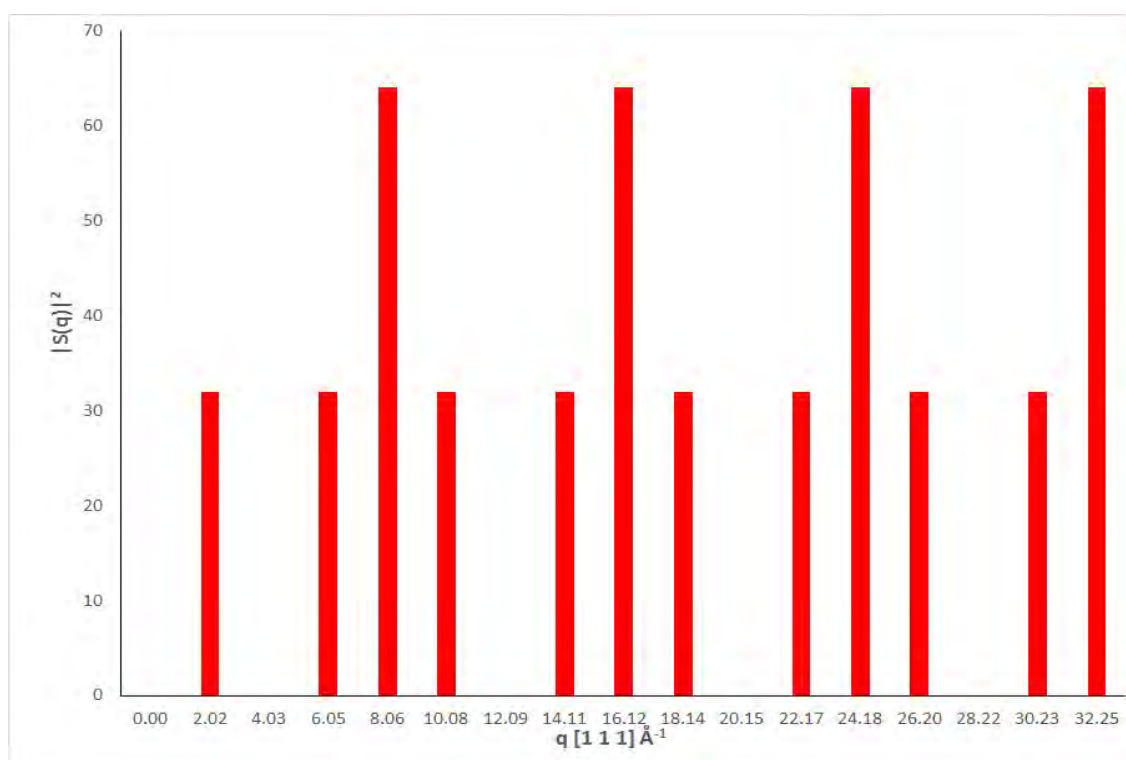


Figura 3.9: Distribución de los valores esperados para los factores de estructura elevados al cuadrado de un bulk cristalino de 216 átomos preparado para la presente investigación: Los valores esperados corresponden al promedio de los valores de los factores de estructura para cada una de las 27 sub-celdas que conforman el bulk, cada una con 8 átomos: Se muestran dichos valores para cada distancia q en la dirección $[111]$ especificada en el eje horizontal. Las magnitudes del eje vertical se presentan normalizadas con un valor de factor de forma atómica f igual a 1. Como los valores del factor de estructura de las 27 sub-celdas para cada distancia q son idénticos, no se muestran las barras de error en cada histograma ya que la distancia entre el valor esperado menos una desviación estándar y el valor esperado más una desviación estándar correspondientes, es igual a cero.

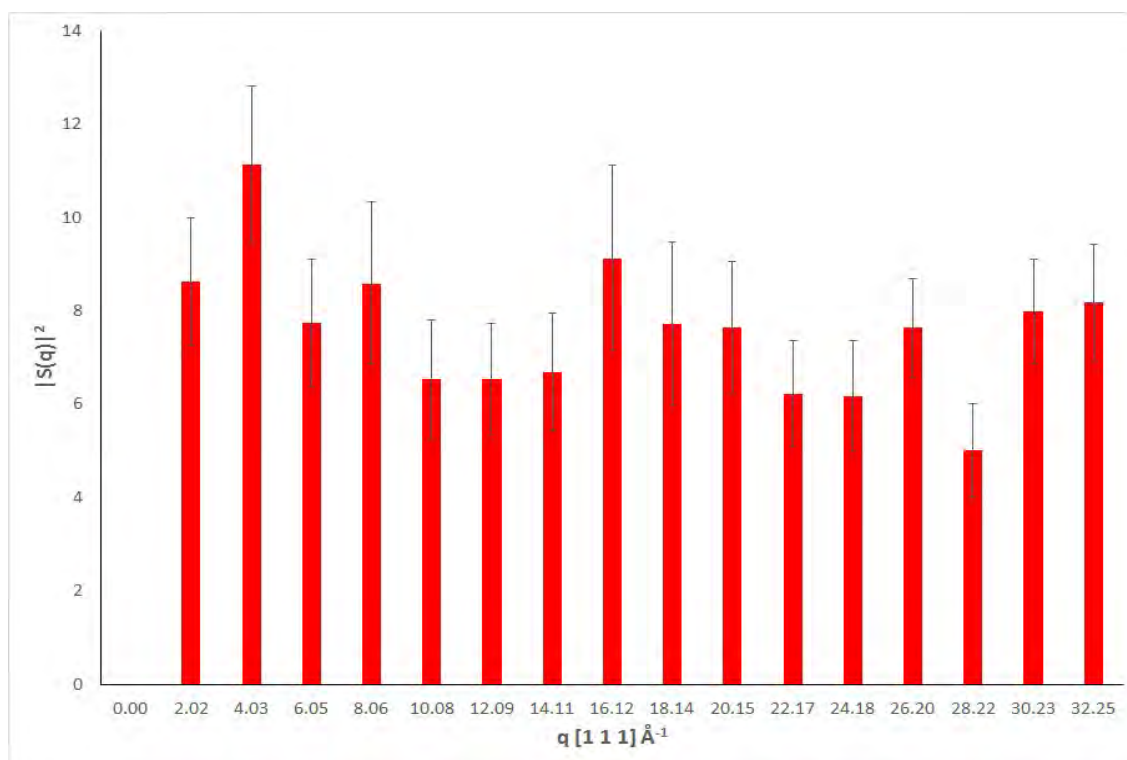


Figura 3.10: Distribución de los valores esperados y desviaciones estándares para los factores de estructura elevados al cuadrado de un bulk amorfo de 216 átomos preparado por Barkema y Mousseau [28]. Los valores esperados y sus desviaciones estándares corresponden al promediado de los valores de los factores de estructura de las 27 sub-celdas que conforman el bulk, cada una con 8 átomos: Las barras de error en cada histograma, muestran la distancia entre el valor esperado menos una desviación estándar y el valor esperado más una desviación estándar para cada distancia q en la dirección [111] especificada en el eje horizontal. Las magnitudes del eje vertical se presentan normalizadas con un valor de factor de forma atómica f igual a 1.

Capítulo 4

Discusión

4.1. Discusión de resultados

4.1.1. Caracterización con longitudes de enlaces y ángulos

La longitud de enlace para el bulk cristalino preparado en la presente investigación es de 2.34 angstroms. En la literatura experimental se reporta como valor característico para estos enlaces en bulks, 2.35 angstroms. También se reporta como longitud característica de enlaces de silicio tetracoordinados en disilanos, 2.341 angstroms [40].

La longitud de enlace promedio para el bulk amorfo estudiado en la presente investigación es de 2.3495 angstroms (d. e. 0.1004 angstroms). Para disilanos acíclicos la longitud de enlace promedio es de 2.358 angstroms (d. e. 0.02 angstroms) de acuerdo con 541 mediciones mediante difracción de rayos x [40].

El ángulo característico formado por pares de enlaces no paralelos en el bulk cristalino preparado para la presente investigación es de 109.47° . En la literatura se reporta como valor característico de mediciones experimentales, 109.5° . El valor esperado o media para la distribución de ángulos en el bulk amorfo estudiado es de 109.045° y su desviación estándar 8.974° . Simulaciones desarrolladas por Vink, Barkema, Stijnman y Bisseling en el 2001 [41] empleando la variante del método WWW introducida por Barkema y Mousseau en el 2000 [28], arrojaron como resultados un valor esperado de 109.25° y una desviación estándar de 9.77° para una simulación con 1000 átomos, un valor esperado de 109.24° y una desviación estándar de 9.70° para una segunda simulación también con 1000 átomos y un valor esperado de 109.20° y una desviación estándar de 10.51° para una tercera simu-

lación con 4096 átomos, habiendo utilizado los autores modelos preparados por Barkema y Mousseau en el 2000 [28].

4.1.2. Caracterización con funciones de distribución radial y de correlación

Los resultados mostrados para la simulación de la función de correlación del caso cristalino, coinciden con las simulaciones reportadas para la caracterización de la estructura de silicio monocristalino mediante dinámica molecular [42].

Los resultados mostrados para la simulación de la función de correlación del caso amorfo, coinciden con los resultados experimentales reportados para la caracterización de la estructura de germanio amorfo evaporado mediante difracción de neutrones [43].

4.1.3. Caracterización con estadísticas de anillos que los átomos forman entre sí

En la presente investigación, el bulk cristalino preparado generó una estadística de anillos concentrada en anillos de seis átomos. En contraste, el bulk amorfo preparado por Barkema y Mousseau [28], generó una estadística con anillos de 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 y 13 átomos.

Estos resultados coinciden con las simulaciones de distribución de tamaños de anillos primitivos para c-Si reportadas en el trabajo de Kohara et al. del 2021 [44]. En la misma referencia se reporta una estadística para anillos primitivos de a-Si con 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 átomos. La no coincidencia de nuestros resultados para la estadística de anillos en a-Si con la de los mencionados autores, puede atribuirse a que los cálculos se han hecho para dos bulks distintos y con diferente cantidad de átomos generados con diferentes métodos: El preparado por Barkema y Mousseau el 2000 [28] y el preparado por Kohara et al. el 2021 [44].

Cabe mencionar que el cálculo realizado por los autores que se acaban de señalar, se hizo con el programa R.I.N.G.S. [39], antecesor del programa I.S.A.A.C.S. [45]

De manera más general, también cabe destacar que tanto la medición experimental de anillos en sistemas amorfos como su simulación son temas que se hallan en desarrollo.

4.1.4. Caracterización con factores de estructura

El cálculo del factor de estructura realizado para el bulk cristalino con ordenamiento de diamante para 216 átomos coincide con el realizado por Wooten y Weaire y reportado en 1987 [11].

En nuestro caso, la estrategia de calcular el factor de estructura para cada una de las 27 sub-celdas de 8 átomos que conforman el bulk, permitió confirmar la igualdad entre los 27 factores de estructura calculados y la igualdad de este factor con los cálculos de los autores mencionados.

Este resultado, por un lado, evidencia la conservación de esta característica a través de las diferentes sub-celdas y, por otro, que es suficiente calcular el factor de estructura para la celda unitaria del bulk para deducir el factor de estructura para todo el bulk.

Para el cálculo del factor de estructura del bulk amorfo preparado por Barkema y Mousseau en el 2000 [28], se procedió de idéntica manera calculando dicho factor para las 27 sub-celdas del bulk, cada una con 8 átomos. Como el bulk amorfo estudiado es un sistema desordenado generado a partir de un bulk cristalino con estructura de diamante preservando el número de átomos y el número de coordinación 4, era esperable que al hacer el cálculo se obtuviese para cada sub-celda un valor distinto: de allí que la representación más aproximada de los factores de estructura para este tipo de bulk requiera de estadística.

En lo que corresponde a la comparación de los resultados obtenidos para estos cálculos en los dos tipos de bulk estudiados, se evidenció por una parte la existencia de un patrón repetido para el bulk cristalino de dos módulos al cuadrado del factor de estructura con el valor de 32 y uno con el valor de 64. En el caso del bulk amorfo no se evidenció la existencia de un patrón repetido. Por otra parte, para el rango analizado de 0 a 32.25 de angstroms inversos, la cantidad de módulos al cuadrado de factores de estructura fue 12 para el bulk cristalino y 17 para el bulk amorfo. En la simulación reportada por Wooten y Weaire en 1987 [11] para un rango de 0 a 30 de angstroms inversos, la cantidad de módulos al cuadrado del factor de estructura fueron 10 para la simulación del bulk cristalino y 40 para la simulación de varios bulks amorfos resultantes de distintas cantidades de transposición de enlaces entre átomos del bulk cristalino simulado por los autores con 216 átomos.

En cuanto a la medición del factor de estructura para un cristal completo con técnicas experimentales, es posible obtenerlo mediante procedimientos de scattering [46] [47].

En su forma más idealizada, la teoría de scattering puede plantearse como la fundamentación de la medición de la sección cruzada para un cristal perfecto asumiendo los siguientes supuestos: a) El cristal es lo suficientemente grande como para permitir hacer sumas en un número grande de celdas unitarias, b) El cristal es pequeño en comparación con la distancia que lo separa del aparato de medición, c) La onda difractada se propaga libremente desde la muestra hasta el detector y d) El cristal es periódicamente perfecto.

Para el caso de mediciones mediante difracción de rayos X se puede partir del supuesto c indicado en el párrafo previo para hacer la deducción del cálculo del factor de estructura para todo el cristal a partir del cálculo del factor de estructura en la celda unitaria: Se puede demostrar finalmente que la sección cruzada del cristal dependerá directa y proporcionalmente del número de átomos, del módulo al cuadrado del factor de estructura de la celda unitaria y de la incidencia de la onda que será difractada sólo en los nodos q del espacio recíproco de la laticie R . También se puede demostrar que dicha sección dependerá inversa y proporcionalmente del volumen V del cristal. Los cálculos del factor de estructura para el bulk cristalino estudiado y que fueron realizados con Excel, están disponibles como material complementario de esta disertación y son descritos como procedimiento en la sección A.6. del Apéndice A. La inspección de los mismos evidenciará la coincidencia de las consideraciones físicas que implementamos en nuestras simulaciones para el caso cristalino con las consideraciones experimentales descritas en este párrafo.

En cuanto a la medición del factor de estructura para un amorfo completo con técnicas experimentales y la coincidencia de simulaciones con este cálculo, es evidente que tanto la teoría de scattering para sistemas cristalinos como las simulaciones realizadas en esta tesis para el bulk de silicio amorfo adaptando el procedimiento de simulación que hemos desarrollado para el bulk de silicio cristalino, son aproximaciones gruesas. Una característica que sí logró ser capturada con el presente trabajo, fue la ocurrencia de mayor número de módulos al cuadrado del factor de estructura para el bulk amorfo en comparación con el bulk cristalino en concordancia parcial con los resultados de las simulaciones reportadas Wooten y Weaire en 1987 [11].

Las discrepancias de nuestros resultados con los resultados de las simulaciones de Wooten y Weaire en cuanto al número de módulos al cuadrado del factor de estructura se pueden deber a: a) Haber utilizado un bulk amorfo distinto al de los autores y b) Nuestro procedimiento de cálculo que es una aproximación gruesa derivada de las consideraciones implementadas para la simulación del cálculo del factor de estructura del bulk cristalino.

En cuanto a la comparación de nuestros resultados con los reportados como simulación por Biswas, Atta-Fynn y Drabold en el 2004 [48] y como resultados experimentales por Laazari, Kycia, Roorda, Chicoine, Robertson, Wang y Moss en 1999 [49] tenemos coincidencia en cuanto a relaciones de orden, para los tres primeros máximos de las curvas del factor de estructura y luego para la comparación individual de cada uno de estos máximos con el quinto, sexto y séptimo máximos mostrados en las referencias. Otra diferencia que se evidencia en la comparación es que nuestros resultados aparecen en forma discreta como los reportados reportados por Wooten y Weaire en 1987 [11] y los resultados de las referencias son curvas continuas: Ello se debe a haber calculado para nuestro trabajo al factor de estructura en la dirección [111].

De manera más general, es oportuno destacar que tanto la medición experimental del factor de estructura en sistemas amorfos como su simulación son temas abiertos para nuevas indagaciones y contribuciones científicas.

4.2. Logros de la investigación

Desde el punto de vista científico esta investigación puede considerarse como una referencia de potencial utilidad pedagógica para futuras investigaciones con simulación computacional de características estructurales tanto de bulks cristalinos como de bulks amorfos generados a partir de los primeros. Las medidas de caracterización estructural de bulks escogidas: a) longitudes de enlace entre átomos, b) ángulos que forman entre sí dos parejas de átomos y c) funciones de distribución radial y de correlación se hallan muy bien establecidas como parte del estado del arte de la caracterización mientras que d) estadísticas de anillos que los átomos forman entre sí y e) factores de estructura definen en la actualidad cada una por sí misma, activos campos de investigación.

Desde el punto de vista de las implementaciones computacionales, se ha logrado con esta disertación preparar bulks cristalinos de silicio de 216 átomos y se ha documentado en la sección A.1 del Apéndice A el código utilizado para ello: Dicho código puede ser modificado para que se puedan hacer en futuros estudios, generaciones de bulks cristalinos con cantidades de átomos superiores a 216.

También desde el punto de vista computacional, se ha logrado generar archivos de texto con los valores de las longitudes de enlace, ángulos y torsión para los bulks estudiados: cristalino y amorfo mediante programación Python. Este logro no es una contribución novedosa ya

que pudo plasmarse adaptando código existente y de libre disponibilidad mediante Internet. Lo que sí resultó novedoso fue aprender a implementar una alternativa de almacenamiento de datos estructurales de bulks distinta a la ofrecida por plataformas GUI.

Desde el punto de vista físico, se ha logrado calcular estadística de anillos para los bulks estudiados: tanto el cristalino como el amorfo. Una novedad paradigmática con respecto al uso de estadística de anillos es que se trata de una estadística que brinda información tridimensional sobre la estructura estudiada en contraste con medidas como la función de distribución radial o la función de correlación, las cuales son desde una perspectiva geométrica, proyecciones de estructuras tridimensionales, en una dimensión.

Sin embargo la elaboración de estadística de anillos no está libre de dificultades: Revisiones del estado del arte del tema [39] han evidenciado que no todas las contribuciones están fundamentadas ontológicamente, es decir, las definiciones mismas de anillo o las implementaciones reportadas en varios de los estudios disponibles, pueden ser interpretadas de varias maneras. Nuevos esfuerzos para la mejora de las definiciones actuales, la elaboración de nuevas definiciones y la optimización de las las implementaciones, son necesarios en el tema.

Desde el punto de vista físico, también se ha logrado con esta investigación a) calcular factores de estructura para el bulk cristalino estudiado reproduciendo los resultados reportados por Wooten y Weaire en 1987 [11] y b) adaptar los procedimientos de los autores para hacer el cálculo de factores de estructura para el bulk amorfo. Hasta donde sabemos, nuestra forma de calcular el factor de estructura para amorfos no ha sido reportada en la literatura. Es necesario enfatizar que nuestra aproximación sólo sería válida para amorfos que sean redes aleatorias continuas y que hayan sido generado a partir de relajación geométrica y topológica de contrapartes cristalinas y que el factor de estructura sea medido en la dirección [111].

4.3. Limitaciones de la investigación

Esta investigación ha utilizado un bulk amorfo de 216 átomos gentilmente compartido por el doctor Mousseau y correspondiente a su contribución del 2000 junto con el doctor Barkema [28]. Idealmente, deberíamos haber generado nuestras propias estructuras amorfas: Como parte de esta investigación tuvimos la oportunidad de contribuir al desarrollo de

la implementación de una amorfización siguiendo las prescripciones de Wooten y Weaire [11], tarea que aún está en curso y como grupo MatER tenemos previsto continuar.

Los cálculos de factores de estructura, por ejemplo, nos han permitido replicar al menos los resultados que fueron replicados anteriormente por Wooten y Weaire [11] pero el tema tiene mayor potencial ya que se relaciona estrechamente con el de las mediciones empíricas a través de técnicas de difracción de rayos x, electrones y neutrones. La vinculación de la experticia computacional con la experticia de ensayos de laboratorio sería muy productiva para futuros estudios.

4.4. Prospectiva para futuras investigaciones

Futuras investigaciones sobre caracterización estructural de amorfos podrían desarrollarse en nuestro contexto al menos en dos direcciones:

- a) Sistemas amorfos definidos como redes aleatorias continuas de muchos átomos utilizando los procedimientos comunicados por Wooten y Weaire [11] y/o los procedimientos comunicados por Barkema y Mousseau [28]. Por ejemplo: Para las simulaciones realizadas como parte de la implementación de la amorfización de un bulk de silicio cristalino mencionada en el párrafo anterior, aplicamos la receta de relajación geométrica de Steindhardt et al. [17] con 20 ciclos y un criterio de convergencia de 1 parte en 1 millón para minimizar el potencial de Keating y en consecuencia modificar las longitudes de enlace y ángulos en el bulk de 216 átomos. Este proceso tomó un total de 46.78 horas usando una CPU con un procesador Intel(R) Core™ i7-3930K con una frecuencia básica de 3.20 GHz y una memoria RAM de 16.0 GB. En el caso de la simulación comunicada por Wooten y Weaire [11], se realizó una relajación geométrica con 100 ciclos y un criterio de convergencia de 1 parte en 100000. Para futuras amorfizaciones similares a las realizadas por los citados autores con un criterio de convergencia de una parte en un millón, se requeriría un poder computacional superior al que estamos reportando en estas líneas en caso se deseara implementar procesos de relajación geométrica de manera efectiva y eficiente.
- b) Sistemas amorfos con defectos generados a partir de sistemas cristalinos sobre-coordinando o sub-coordinando algunos de sus átomos. Para este tipo de caracterización se requiere examinar caso por caso y analizar los requerimientos de la simulación de interés con estrategias y técnicas novedosas de computación numérica. Por ejemplo, Morrow et al. [50] comunicaron

en el 2023 una simulación de un bulk de silicio amorfo con defectos conformado por un millón de átomos, usando machine learning.

En general, para hacer posible el desarrollo de estas dos líneas de simulación estructural de amorfos, sería recomendable contar con recursos de computación paralela ya que usualmente el trabajo de amorfización de superficies y bulks originalmente cristalinos requiere considerar muchos átomos cuyas longitudes de enlace y ángulos que forman entre sí van a ser modificados como parte del proceso de minimización del funcional de energía del potencial empírico que se use para representar y estudiar cada sistema de interés.



Apéndice A

Apéndices

A.1. Supercelda cristalina de silicio

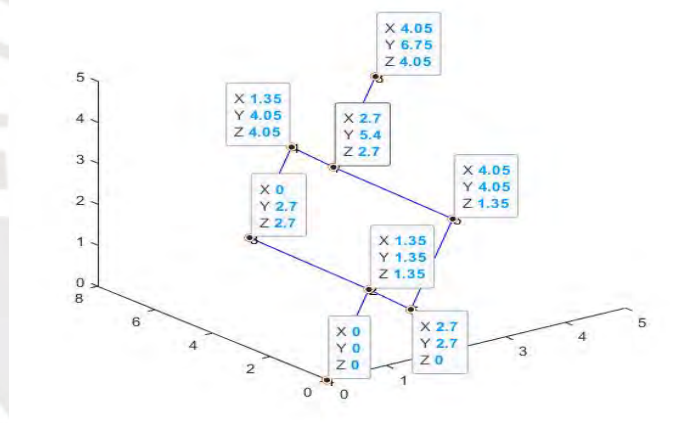


Figura A.1: Supercelda de silicio cristalino

La Figura A.1. muestra una celda unitaria de silicio cristalino con 8 átomos generada con Matlab 2020a.

Posteriormente se usaron las posiciones de los 8 átomos mostrados para generar una supercelda de 216 átomos usando el código de Matlab que se muestra a continuación:

```
a1=[2.7, 0, 2.7];
```

```
a2=[2.7, 2.7, 0];
```

```
a3=[0, 2.7, 2.7];

unit_cell=cell(8,1);

unit_cell{1}=[0, 0, 0]; unit_cell{2}=[1.35, 1.35, 1.35];

unit_cell{3}=unit_cell{1} + a1; unit_cell{4}=unit_cell{2} + a1;

unit_cell{5}=unit_cell{1} + a2; unit_cell{6}=unit_cell{2} + a2;

unit_cell{7}=unit_cell{1} + a3; unit_cell{8}=unit_cell{2} + a3;

a1=[5.4,0,0]; a2=[0,5.4,0]; a3=[0,0,5.4];

L1=3; L2=3; L3=3;

tot_atom=8*L1*L2*L3;

Atoms=cell(tot_atom,1);

for i=1:8
    Atoms{i}=unit_cell{i};
end

r2=[0,0,0];

n{i}=0;

for k=1:L3
    for j=1:L2
        for i=1:L1
            r=(i-1)*a1+(j-1)*a2+(k-1)*a3;
```

```
n=(i-1)+(j-1)*L2+(k-1)*(L3^2)+1;
for o=1:8
    Atoms{o+8*(n-1)}=Atoms{o}+r;
end
end
end
end
```

Este código permite la construcción de un bulk que satisface las propiedades de simetría de traslación de posición que caracterizan a una distribución ordenada de muchos átomos.

Para generar la visualización, las coordenadas de las posiciones atómicas correspondientes a los 216 átomos fueron exportadas al programa Burai, una GUI para Quantum Espresso.

A.2. Supercelda de silicio amorfo

Se utilizó un bulk de silicio amorfo de 216 átomos generado por Barkema y Mousseau (2000) [28] con la aplicación de un algoritmo inventado por estos autores para realizar la transposición de enlaces entre átomos y basado en la Técnica de Activación Relajación también desarrollada por ellos [26]. La minimización de energía de la configuración se hizo usando una versión modificada del potencial de Stillinger-Weber.

Para generar la visualización, las coordenadas de las posiciones atómicas correspondientes a los 216 átomos fueron exportadas al programa Burai con el propósito de producir la visualización mostrada en Resultados como Figura 2.

A.3. Longitudes de enlaces y ángulos entre átomos

Para el cálculo de las distribuciones de las longitudes de enlaces y ángulos entre átomos tanto del bulk cristalino como del bulk amorfo estudiados, se adaptó el programa molcsv.py disponible en: <https://gist.github.com/ghutchis/b692761252833ccdda5a> para generar con

el mismo, archivos de texto con la información de interés. Luego dicha información fue exportada a Excel con el objetivo de producir los gráficos mostrados en las Figuras 3.3. y 3.4. de Resultados.

No se produjeron los gráficos correspondientes a las distribuciones de las longitudes de enlace y ángulos entre átomos en el bulk de c-Si ya que para sistemas cristalinos, son constantes y sus valores son reportados como parte del texto de Resultados.

Se muestran las capturas de pantalla correspondientes a la obtención de los parámetros de interés para los bulks cristalino y amorfo.

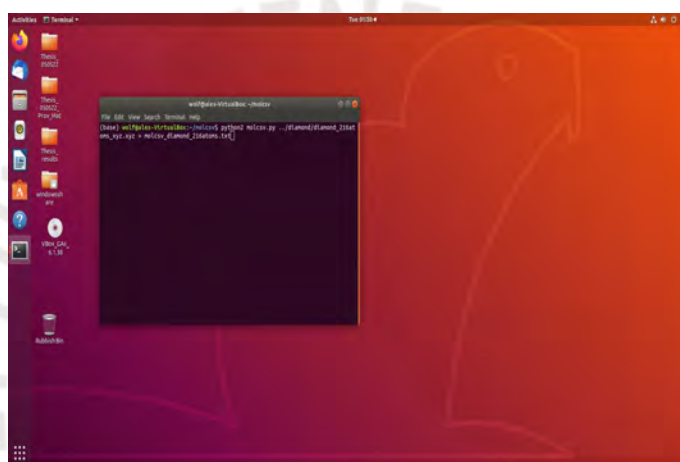


Figura A.2: Cálculo de longitudes de enlace y ángulos para el bulk de silicio cristalino

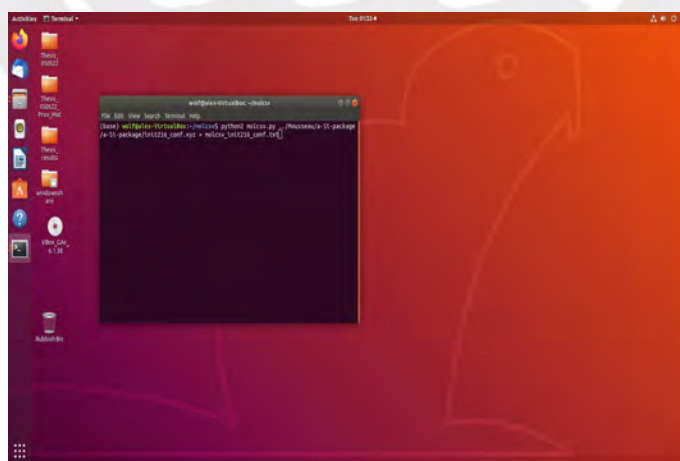


Figura A.3: Cálculo de longitudes de enlace y ángulos para el bulk de silicio amorfo

A.4. Funciones de correlación

Se calcularon las funciones de correlación para los bulks amorfo y cristalino. Se muestra el código de Matlab usado para el cálculo con el bulk cristalino. El cálculo para el bulk amorfo usa el mismo código con el archivo init21_pos.txt

```
filename='diamond_216atoms.txt';

AtomPos=importdata(filename);

a1=[16.2,0,0]; a2=[0,16.2,0]; a3=[0,0,16.2];

L1=3; L2=3; L3=3;

tot_atom=216;

tot_atom27=27*tot_atom;

AtomPos27=zeros(27*tot_atom,3);

for k1=1:L3
    for j1=1:L2
        for i1=1:L1
            r1=(i1-1)*a1+(j1-1)*a2+(k1-1)*a3;
            n1=(i1-1)+(j1-1)*L2+(k1-1)*(L3^2)+1;
            for o1=1:216
                AtomPos27(o1+216*(n1-1,:)=AtomPos(o1,:)+r1;
            end
        end
    end
end
end
end
```

```

V=16.2^3; rho=tot_atom/V; dr2=0.05; r2=0:dr2:10;

n2=numel(r2)-1;

t2=zeros(216,n2+1);

m2=zeros(216,n2);

d2=zeros(216,tot_atom27);

for j2=2809:3024

    for i21=1:tot_atom27

        d2i=AtomPos27(i21,:)-AtomPos27(j2,:);

        d2(j2-2808,i21)=norm(d2i);

    end

    for i22=1:n2

        k2=find(d2(j2-2808,:)>r2(i22) & d2(j2-2808,:)<=r2(i22+1));

        m2(j2-2808,i22)=numel(k2);

        %Correlation function

        t2(j2-2808,i22)=((4*pi*(r2(i22))^2)).*(m2(j2-2808,i22))./(((4/3)*pi*(r2(i22))^3)*dr2))./r2(i22);

    end

end

s3=sum(t2)/216;

k3=find(s3>0);

A=s3(k3);

B=r2(k3);

C=0.01./(A.*sqrt(2*pi));

```

```
x3=0:0.005:10;
f3=zeros(1,length(x3));
for i3=1:length(k3)
    f3x=2.3*A(i3)*exp(-((x3-B(i3)).^2)/(2*C(i3)^2));
    f3=f3x+f3;
end

plot(x3,f3)

xlabel('r[Å]')
ylabel('t(r)[Å^-2]')

x3trans=transpose(x3);
f3trans=transpose(f3);

x3ftrans=horzcat(x3trans,f3trans);

filename='correlation_fun7_130922_diamond_216_atoms.xlsx';
xlswrite(filename, x3ftrans);
```

A.5. Estadística de anillos

Se calculó la estadística de anillos usando el programa I.S.A.A.C.S. Se muestran en las figura A.4 y A.5 las capturas de pantalla mostrando las ventanas del programa con los valores de los parámetros ingresados para la generación de los histogramas correspondientes a los bulks cristalino y amorfo estudiados.

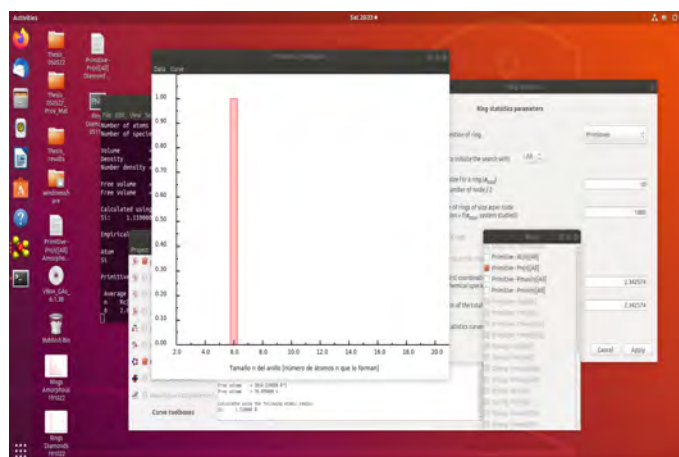


Figura A.4: Cálculo de la estadística de anillos primitivos de un bulk de c-Si de 216 átomos

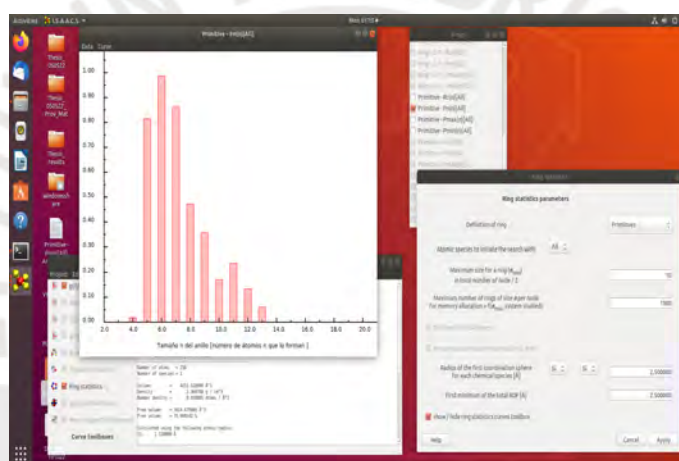


Figura A.5: Cálculo de la estadística de anillos primitivos de un bulk de a-Si de 216 átomos

A.6. Factor de estructura

Se calculó en Excel el factor de estructura del bulk cristalino de 216 átomos preparado para la presente investigación. La estrategia para realizar este cálculo fue utilizar la fórmula para bulks con estructura de diamante mostrada en la sección 2.4 del Capítulo 2. La fórmula fue aplicada para cada una de las 27 sub-celdas con 8 átomos, la cuales conforman el bulk de 216 átomos de la siguiente manera:

- a) Se transformaron las coordenadas rectangulares de los 8 átomos de la sub-celda analizada a coordenadas fraccionarias dividiendo los valores dados en coordenadas rectangulares entre el valor de la constante de red 5.4 angstroms.

b) Se escribieron los índices de Miller en la dirección 111 desde 1 1 1 hasta 30 30 30.

c) Se obtuvieron los productos internos de cada uno de los átomos de la sub-celda analizada por cada uno de los treinta índices de Miller considerados en b).

d) Se multiplicaron los productos internos obtenidos en c) por 2π .

e) Los valores obtenidos en d) se utilizaron como argumentos para la obtención de números complejos que se procedieron a sumar según:

$$S(q) = \frac{1}{N} \left| \sum_j e^{-iq_j \cdot R_j} \right|^2$$

Se estableció la correspondencia de los 30 números complejos obtenidos en g) con el valor de q en Angstroms inversos de la siguiente manera:

h) En:

$$\vec{G} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$$

Como se trata de una celda cúbica, los vectores son ortogonales entre sí y sus módulos son iguales: $A = B = C$

Utilizando la relación:

$$q = \frac{2k\pi}{a}$$

con $h = k = l$ tomando índices de Miller en la dirección 1 1 1 y teniendo como constante de red $a = 5.4$

Se obtiene para $h = k = l = 1$:

$$A = B = C = \frac{2\pi}{5,4} = 1,136$$

Por lo cual la distancia al origen del vector (A, A, A) es:

$$d(A, A, A) = \sqrt{1,136^2 * 3} = 2,0154$$

Como tomar índices de Miller en la dirección $1\ 1\ 1$ supone tomar múltiplos de $1\ 1\ 1$, la distancia al origen de un vector para $h = k = l = n$ con n entero, será n veces la distancia del vector (A, A, A) al origen.

Se procedió a implementar una vez que fueron calculadas las distancias q y sus correspondientes factores de estructura $S(q)$, se procedió a graficar el módulo de $S(q)$ al cuadrado en función de q para cada sub-celda del bulk cristalino.

Finalmente, se procedió a promediar los 27 módulos calculados y graficarlos.

Para el cálculo del factor de estructura del bulk amorfo de 216 átomos preparado por Barkema y Mousseau (2000) [28], se procedió de idéntica manera asumiendo que cada una de las 27 sub-celdas del bulk con 8 átomos, puede ser tratada como un sistema desordenado derivado de una celda cristalina de 8 átomos con estructura del diamante.



Bibliografía

- [1] Dong, J y Drabold D A 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 1928-1931.
- [2] Drabold, D A 2009 *Eur. Phys. J. B* **68** 1 21.
- [3] Keating, P N 1966 *Phys Rev* **145** 637 645.
- [4] Stillinger, F H y Weber T A 1985 *Phys. Rev. B* **31** 5262.
- [5] Zachariasen, W H 1932 *J. Am. Chem. Soc.* **54** 3841 3851.
- [6] Warren, B E 1934 *Phys. Rev.* **45** 657 661.
- [7] Polk, D E *J. Non-Cryst. Solids* 1971 **5** 365 376.
- [8] Wooten, F y Weaire D 1984 *J. Non-Cryst. Solids* **64** 325-334.
- [9] Wooten, F, Winer K y Weaire D 1985 *Phys. Rev. Lett.* **54** 1392-1395.
- [10] Wooten, F y Weaire D 1986 *J. Phys. C* **19** L411-L414.
- [11] Wooten, F y Weaire D 1987 *Solid State Phys.* **40** 1-42.
- [12] Weaire, D y Alben R 1972 *Phys. Rev. Lett.* **29** 1505-1508.
- [13] Guttman, L 1974 *AIP Conf. Proc.* **20** 224.
- [14] Guttman, L 1976 *AIP Conf. Proc.* **31** 268.
- [15] Alben, R, Smith Jr J E, Brodksky M H y Weaire D 1973 *Phys. Rev. Lett.* **30** 1141-1144.
- [16] Alben, R, Weaire D, Smith Jr J E y Brodksky M H 1975 *Phys. Rev. B* **11** 2271-2296.
- [17] Steinhardt, P, Alben R y Weaire D 1974 *J. Non-Cryst. Solids* **15** 199-214.
- [18] Ching, W Y, Lin C C y Guttman L 1977 *Phys. Rev. B* **16** 5488-5498.

- [19] Guttman, L, Ching W Y y Rath J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **44** 1513-1516.
- [20] Hickey, B J, Morgan G J, Weaire D L, Wooten F y Weaire D 1985 *J. Non-Cryst. Solids* **77-78** 67-70.
- [21] Wooten, F, Fuller G A, Winer K y Weaire D 1985 *J. Non-Cryst. Solids* **75** 45-50.
- [22] McGreevy, R L 1988 *Mol. Sim.* **1** 359 367.
- [23] Mousseau, N y Barkema G T 2000 *Phys. Rev. B* **61** 1898-1906.
- [24] Mousseau, N y Barkema G T 2001 *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.* **5** 497-502.
- [25] Mousseau, N y Barkema G T 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** S5183.
- [26] Barkema, G T y Mousseau N 1996 *J. Phys. Rev. Lett.* **77** 4358-4361.
- [27] Barkema, G T y Mousseau N 1998 *J. Phys. Rev. Lett.* **81** 1865-1868.
- [28] Barkema, G T y Mousseau N 2000 *Phys. Rev. B* **62** 4985-4990.
- [29] Guha, S 2001 *Encyclopedia of Materials* Elsevier.
- [30] Mariucci, L, Fortunato G, Pecora A, Bearzotti A, Carelli P y Leoni R 1992 *Sens. Actuators B: Chem.* **11** 29-33.
- [31] Seyhan, A, Altan T, Ecer O C y Zan R 2017 *J. Phys. Conf. Ser.* **902** 012024.
- [32] Sadow, E 2022 *Micromachines (Basel)* **13** 346.
- [33] Clark, S J, Crain J y Ackland G J 1997 *Phys. Rev. B* **55** 14059-14062.
- [34] Guerra, J A, Angulo J R, Gomez S M, Llamaza J A, Montañez L M, Tejada A, Töfflinger J A, Winnacker A y Weingartner R 2016 *J. Phys. D. App. Physics* **49** 195102.
- [35] Guerra, J A, Tejada A, Töfflinger J A, Grieseler R y Korte L 2019 *J. Phys. D. App. Physics* **52** 105303.
- [36] Fortner, J y Lannin J S 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5527-5530.
- [37] King, S V 1967 *Nature* **213** 1112.
- [38] Guttman, L 1990 *J. Non-Cryst. Solids* **116** 145 147.

- [39] Le, Roux, S y Jund P 2010 *Comput. Mat. Sci.* **49** 70-83.
- [40] Kaftory, M, Kapon M y Botoshansky M 1998 The structural chemistry of organosilicon compounds *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (vol 2) ed Z Rappoport and Y Apeloing (Chichester: Wiley), pp 181-265.
- [41] Vink, R L C, Barkema G T, Stijnman M A, y Bisseling R H 2001 *Phys. Rev. B* **64** 245214.
- [42] Chen, X, Ding J, Jiang C, Liu Z y Yuan N 2017 *AIP Advances* **7** 065113.
- [43] Etherington, G, Wright A C, Wenzel J T, Dore J C, Clarke J H y Sinclair R N 1982 *J. Non-Cryst. Solids* **48** 265.
- [44] Kohara, S, Shiga M, Onodera Y, Masai H, Hirata A, Murakami M, Morishita T, Kimura K y Hayashi K 2021 *Scientific Reports* **11** 22180.
- [45] Le, Roux, S y Petkov V 2010 *J. Appl. Cryst.* **43** 181-185.
- [46] Fewster, P F 2018 *Acta Cryst.* **A74** 481-498.
- [47] Pandey, A, Biswas P, Bhattarai B y Drabold D A 2016 *Phys. Rev. B* **94** 235208.
- [48] Biswas, P, Atta Fynn R y Drabold D A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 195207.
- [49] Laaziri, K, Kycia S, Roorda S, Chicoine M, Robertson J L, Wang J y Moss S C 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3460-3463.
- [50] Morrow, J D, Ugwumadu C, Drabold D A, Elliott S R, y Goodwin A L. Submitted to *Angew. Chemie* 2023.