

Hipótesis de orden local en vidrios semiconductores a partir de parámetros estructurales básicos

J. VÁZQUEZ¹, C. WAGNER¹, P. VILLARES² Y R. JIMÉNEZ-GARAY¹

¹ Departamento de Física de la Materia Condensada. ² Departamento de Física Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Apdo 40, 11510. Puerto Real (Cádiz)

Se considera un método para determinar expresiones teóricas del área debajo del primer pico de la función de distribución radial (RDF) y de los números de coordinación relativos, n_{ij} , que dependen de las hipótesis de coordinación y del número de enlaces entre elementos de un sólo tipo de pares. En este método se tienen en cuenta dos hechos importantes. Primero, los productos de los factores atómicos son funciones de s (módulo del vector de dispersión), por tanto no siempre pueden considerarse constantes y, en consecuencia, se les ha aproximado por las funciones polinómicas que mejor se ajustan a los resultados obtenidos a partir de los factores atómicos dados en las Tablas Internacionales de Cristalografía. Segundo, la consideración de la influencia de las hipótesis estructurales (coordinación, existencia de ciertos tipos de enlace) en el área y en los números de coordinación mencionados, que permitan postular el orden local más probable. Con objeto de probar la rigurosidad del método, éste se ha aplicado a un conjunto de aleaciones, citadas en la literatura, y los resultados teóricos obtenidos concuerdan muy satisfactoriamente con los valores experimentales.

Palabras clave: Semiconductores vítreos, orden de corto alcance, factor atómico de dispersión, función de distribución radial, parámetro estructural

Local order hypotheses in glassy semiconductors from basic structural parameters

A procedure was considered for determining theoretical expressions of the area under the first radial distribution function (RDF) peak, and of the relative coordination numbers, n_{ij} , which depend on the coordination hypotheses and on the numbers of bonds between elements of a single type of pair. In this method, two important facts were taken into account. First, the products of atomic factors are functions of s (the scattering vector module) and so they cannot always be considered constant, they were therefore approximated by polynomial functions which best fitted the results obtained from the atomic factors given in International Tables for Crystallography. Secondly, consideration of the influence of the structural hypotheses (coordination, existence of certain types of bond) on the area and coordination numbers mentioned enabled the most probable local order to be postulated. In order to test the reliability of this method, the method was applied to a set of alloys, quoted in the literature, and the theoretical results obtained agreed very satisfactorily with the experimental values.

Key words: Glassy semiconductors, short-range order, atomic scattering factor, radial distribution function, structural parameter.

1. INTRODUCCION

El conocimiento de los sólidos vítreos es, en la actualidad, uno de los campos más activos de la física de la materia condensada (1). El gran interés por estos materiales se debe principalmente a sus aplicaciones, cada vez más numerosas, en la tecnología moderna. Sus posibilidades en el futuro inmediato son enormes, basadas en propiedades características tales como fenómenos de excitación electrónica, reactividad e inercia química y superconductividad.

Un sólido amorfo es un material que no tiene orden de largo alcance (periodicidad) característico de los materiales cristalinos, aunque tiene un cierto orden local de sus enlaces con sus primeros vecinos. Por consiguiente, amorfo y no cristalino son términos sinónimos, mientras vidrio es un material no cristalino, que presenta una temperatura de transición característica

(2) de la fase vítrea, más energética, a la cristalina de mínima energía. La temperatura a la que tiene lugar la transición vidrio-cristal es proporcional a la coordinación media del material (3), por lo que el conocimiento de su orden local es muy importante, ya que éste se puede relacionar con otras propiedades físicas del material, como es el caso de la estabilidad térmica del mismo.

Hasta ahora, el método, que se ha mostrado más eficaz para la investigación estructural de cualquier tipo de materiales, ha sido la interpretación de la radiación difractada por el sólido. Aunque se utilizan varios tipos de radiaciones (rayos X, electrones, neutrones) para detectar las posiciones atómicas, la radiación X es la que se usa más frecuentemente, debido a su sencilla tecnología. Esta radiación es la que se ha utilizado para obtener la información estructural de los materiales vítreos considerados en este trabajo.

Cuando se interpreta la función de distribución radial (RDF) atómica, obtenida a partir de las intensidades de difracción de los rayos X por un sólido vítreo, el área bajo el primer pico de la curva se relaciona con los números de coordinación relativos, n_{ij} (número de átomos de tipo j que rodean a otro de tipo i , que se toma como referencia), para postular el orden de corto alcance del material. Es un hecho bien conocido que esta área también depende de los números atómicos de los elementos que constituyen las aleaciones, cuando los productos de los factores atómicos de dispersión, $R_{ij}(s) = f_i(s) f_j(s) / [\sum_i x_i f_i(s)]^2$, $s = (4\pi/\lambda) \text{sen}\theta$, permanecen prácticamente constantes e iguales a $Z_i Z_j / (\sum_i x_i Z_i)^2$ en todo el intervalo de s (módulo del vector de dispersión) donde se realizan las medidas. Esto no es siempre cierto, ya que en muchos casos $R_{ij}(s)$ varía considerablemente con s (4).

Este trabajo tiene en cuenta dos consideraciones, las hipótesis de coordinación de un elemento determinado de la aleación y el hecho real de que los factores atómicos de dispersión son funciones del ángulo de Bragg (4). Teniendo en cuenta la última consideración es frecuente utilizar las funciones de correlación de pares, $P_{ij}(r)$, (5,6) para deducir expresiones teóricas del área debajo del primer pico de la RDF. Las consideraciones mencionadas anteriormente permiten obtener, siguiendo la bibliografía (7-9), expresiones teóricas de los parámetros, dependientes de la aleación y de las hipótesis de coordinación, que aparecen en la expresión teórica del área debajo del primer pico y en las de los números de coordinación medios. Utilizando relaciones similares, los autores (10) han postulado el orden local y han simulado la estructura, mediante un método de Monte Carlo, de aleaciones ternarias basadas en arsénico, considerando estos átomos tricoordinados o tetracoordinados. El hecho citado se ve confirmado por el análisis, que hace Elliott (11) de la coordinación del arsénico en estas aleaciones, citando explícitamente a los citados autores. Finalmente, el presente trabajo pretende poner de manifiesto que los complicados cálculos teóricos, que conducen a las citadas expresiones del área y de los números de coordinación, pueden resultar útiles en la práctica. Para ello, los resultados teóricos se han aplicado al análisis del orden de corto alcance de diferentes aleaciones vítreas y los valores obtenidos concuerdan con los datos experimentales, confirmando la utilidad del método empleado.

2. FUNDAMENTO TEORICO

La intensidad difractada en cada dirección por un sólido vítreo, expresada en unidades electrónicas (u.e.), viene dada por la ecuación de Debye (4)

$$I_{u.e.} = \sum_{n,m} f_n f_m \frac{\text{sen } s r_{nm}}{s r_{nm}} \quad [1]$$

donde f_m y f_n son los factores de dispersión de los átomos m y n , respectivamente, y r_{nm} es la distancia entre esos átomos.

Una evaluación estricta de la ecuación citada implica considerar que los factores atómicos de dispersión son funciones del ángulo de Bragg a través de la magnitud s , consideración tenida en cuenta por Warren (4) y de acuerdo con este autor se encuentra para la RDF la relación

$$\frac{2r}{\pi} \sum_{ij} x_i \frac{n_{ij}}{r_{ij}} P_{ij}(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + rG(r) \quad [2]$$

donde x_i es la fracción atómica del elemento i , $G(r)$ es la transformada de Fourier de la función de interferencia, ρ es la densidad atómica media del material, r_{ij} es la distancia entre un átomo de tipo i y otro de tipo j , y la función $P_{ij}(r)$ se define como

$$P_{ij}(r) = \frac{1}{2} \int_0^{s_m} f_i(s) f_j(s) [\sum_i x_i f_i(s)]^{-2} \cos[s(r-r_{ij})] ds \quad [3]$$

siendo s_m el valor máximo de s para el que se dispone de datos experimentales. Definiendo la función,

$$\rho(r) = (2\pi^2 r)^{-1} \sum_{ij} x_i n_{ij} r_{ij}^{-1} P_{ij}(r)$$

que representa la densidad atómica local afectada por la transformada de Fourier de los productos de factores atómicos, la ec.[2] se escribe

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + rG(r) \quad [4]$$

que representa el número medio de átomos que rodean a uno de referencia a la distancia r .

Cuando se evalúa el número medio de primeros vecinos de un átomo arbitrario (que es su coordinación media) es necesario obtener el área debajo del primer pico de la RDF, dada por la expresión

$$\text{Área} = \frac{2}{\pi} \sum_{ij} x_i \frac{n_{ij}}{r_{ij}} \int_a^b r P_{ij}(r) dr \quad [5]$$

donde a y b son las abscisas de los límites del pico.

Algunos autores ignoran esta expresión porque consideran que la relación clásica del área como función de los números atómicos de los elementos es igualmente precisa en todos los casos posibles; pero esto sólo es cierto cuando los factores atómicos de dispersión, f_i , pueden considerarse independientes de s y por tanto constantes e iguales a los números atómicos Z_i . Sin embargo hay casos prácticos en los que se observa que la aproximación de considerar las funciones R_{ij} constantes e iguales a $Z_i Z_j / (\sum_i x_i Z_i)^2$ es suficientemente inexacta para influir en el orden de corto alcance postulado para el material. Un relativamente amplio, aunque no completo análisis de casos como el SiO₂ amorfo parece aconsejar, que los productos $R_{ij}(s)$ se expresen por las funciones matemáticas que mejor se ajusten a los resultados obtenidos a partir de los factores atómicos de dispersión dados en las Tablas Internacionales de Cristalografía. En este sentido, Vázquez y Sanz (7) han desarrollado un método analítico para evaluar el área debajo del primer pico de la RDF, en el que los productos $R_{ij}(s)$ se expresan por polinomios en s de orden n . Cuando esos polinomios son de primer orden, como sucede con frecuencia, los autores citados (7) proponen la expresión siguiente

$$\text{Área} = \frac{2}{\pi} \sum_{ij} x_i n_{ij} A_{ij} \quad [6]$$

con

$$A_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \int_a^b r P_{ij}(r) dr = \frac{1}{2r_{ij}} [B_{1ij} + B_{2ij} + r_{ij}(B_{3ij} + B_{4ij})]$$

y los sumandos B_{kij} ($k = 1, 2, 3, 4$) están dados por las relaciones

$$B_{1ij} = (A_{0ij}s_m + A_{1ij})(\cos s_m a'_{ij} - \cos s_m b'_{ij})s_m^{-1}$$

$$B_{2ij} = A_{0ij} \ln \frac{|a'_{ij}|}{b'_{ij}}$$

$$B_{3ij} = \int_{a'_{ij}}^{b'_{ij}} x^{-1} \operatorname{sen} s_m x dx$$

$$B_{4ij} = A_{0ij} [b'^{-1}_{ij}(1 - \cos s_m b'_{ij}) - a'^{-1}_{ij}(1 - \cos s_m a'_{ij})]$$

donde A_{0ij} y A_{1ij} son la pendiente y la ordenada en el origen, respectivamente, de las rectas de regresión correspondientes a los productos de los factores de dispersión de los átomos i, j y $a'_{ij} = a - r_{ij}$ y $b'_{ij} = b - r_{ij}$.

La ec. [6] es una función de los números de coordinación relativos, n_{ij} , y por tanto depende del número de enlaces químicos, a_{ij} , entre los elementos de tipo i y los de tipo j de la aleación. Este hecho permite desarrollar métodos analíticos (8) para expresar el área bajo el primer pico de la RDF en función del número de coordinación de un tipo de elemento del material y del número de enlaces entre pares de átomos.

2.1. Parámetros básicos dependientes de la aleación y de las hipótesis de coordinación

La evaluación teórica de la coordinación media de una aleación vítrea a partir de su RDF implica determinar el área debajo del primer pico de esta función con la mayor exactitud posible. Este parámetro condiciona la formulación de hipótesis de orden local, por lo que es muy útil relacionar dicha área con un parámetro que represente la coordinación postulada para algún elemento de la aleación. Este permitirá atribuir una coordinación a un elemento determinado, que esté de acuerdo con sus propiedades y con la coordinación propuesta en la bibliografía para el mismo elemento en aleaciones similares. La coordinación postulada se sustituye en la expresión teórica del área y el valor obtenido para esta magnitud se compara con el área encerrada por el primer pico de la RDF experimental. Si la diferencia de los valores está dentro del error experimental, la hipótesis de coordinación puede considerarse adecuada, en caso contrario, se rechaza la hipótesis y se ensaya otra. Por otra parte, es bien conocido el hecho de que en las aleaciones vítreas puede postularse la ausencia de enlaces entre ciertos tipos de elementos, bien por la baja concentración de alguno de ellos o porque la energía de ese tipo de enlace lo hace muy poco probable en comparación con otros. Por consiguiente, es muy importante que la expresión teórica del área refleje la existencia o no de posibles enlaces entre diferentes pares de elementos del compuesto, con objeto de comparar el área experimental con las áreas teóricas obtenidas mediante diferentes hipótesis de elementos enlazados. Desde este punto de vista, Vázquez et al. (8) han propuesto expresiones teóricas para el área, que reflejan las hipótesis de coordinación para un elemento determinado y la posible ausencia de diferentes tipos de enlaces en el material.

La información estructural obtenida del análisis de la RDF experimental, junto con algunas propiedades físico-químicas de las aleaciones y sus elementos, permite hacer hipótesis sobre el orden local de los materiales amorfos. Considerando una aleación vítrea ternaria $Aa_1/Ba_2/Da_3$ por cada cien átomos de material, las citadas hipótesis son:

1. El elemento A tiene una coordinación N , independiente de la composición que tenga la aleación y los números de coordinación de este elemento con todos los enlazados a él son proporcionales a sus concentraciones porcentuales respectivas.
2. El número total de enlaces tipo i, a_i , viene dado por

$$a_i = 2a_{ii} + \sum_{i \neq j} a_{ij} \quad [7]$$

donde a_{ij} es el número de enlaces químicos entre los elementos de tipo i y los de tipo j .

3. Si se designa por C_i la coordinación normal de los diferentes elementos y se considera que el elemento A tiene coordinación N ($N \neq C_1$), el número de enlaces de éste tipo de átomos es $a_1 = Na_1' \pm |x|$, siendo $|x|$ la variación del número de enlaces del elemento, cuando su coordinación cambia de C_1 a N .

4. Cuando la coordinación del elemento A cambia, las coordinaciones de B y D pueden aumentar o disminuir, por lo que el número de enlaces de estos elementos viene dado por

$$a_i = C_i a'_i \pm |y_i|, (i \neq 1)$$

donde $|y_i|$ representa la variación del número de enlaces del tipo i .

Teniendo en cuenta estas hipótesis, Vázquez et al (9), utilizando la ec. [5] y los resultados de la bibliografía (8), han deducido la siguiente relación:

$$\text{Área} = \frac{1}{50\pi} [(h + \beta A_{22} - \delta Q)N + \alpha A_{22} + \gamma Q + P \left(\sum_{j \neq i} A_{ij} - \sum_{i \neq j} A_{ij} \right) a_{ij}] \quad [8]$$

donde h, α, β, γ y δ son parámetros característicos de cada aleación; P es un parámetro igual a 2 cuando $i = j$ en la variable a_{ij} , e igual a -1 si $i \neq j$ y Q se define

$$Q = \delta_{ij} \sum_{i \neq j} A_{ij} + (1 - \delta_{ij}) \sum_{i=j} A_{ij}$$

siendo δ_{ij} la delta de Kronecker.

La expresión anterior del área teórica permite encontrar, para cada hipótesis de coordinación y de acuerdo con el área experimental, el intervalo de variación del número de enlaces entre los elementos de un par determinado. Este hecho es muy útil para elegir la coordinación más adecuada de los elementos que, habitualmente, forman compuestos con diferentes coordinaciones.

2.2. Números de coordinación relativos

Los números de coordinación relativos, n_{ij} , de los diferentes pares de elementos de un compuesto son un conjunto de parámetros muy interesantes para postular el orden de corto alcance de un sólido vítreo. Estos parámetros, que representan el número medio de átomos de tipo j que rodean a un átomo de tipo i , pueden relacionarse con la coordinación, N , atribuida a un elemento determinado y teniendo en cuenta las restriccio-

nes impuestas por la naturaleza intrínsecamente positiva de los n_{ij} , es posible elegir el valor de N más adecuado.

Cuando se postula la ausencia de enlaces entre ciertos tipos de elementos, los n_{ij} correspondientes son nulos. Como siempre puede asignarse el subíndice 1 a uno de estos tipos, considerando la hipótesis, antes mencionada, de que los números de coordinación medios de este elemento con todos los elementos, k , enlazados a él, son proporcionales a sus concentraciones respectivas, se obtienen las expresiones

$$n_{1k} = a'_k N / \sum_k a'_k$$

$$n_{kl} = a'_l N / \sum_k a'_k$$

que dependen de la coordinación atribuida al elemento A . Teniendo en cuenta que los números de coordinación relativos vienen dados por $n_{ij} = a_{ij}/a'_i$, se pueden deducir expresiones para los n_{ij} ($i, j \neq 1$) que permitan postular el orden de corto alcance de un sólido.

Partiendo de la ec. [7], Vázquez et al. (9) han deducido para los números de coordinación, n_{ij} ($i, j \neq 1$) las siguientes expresiones

$$n_{22} = \left\{ \alpha + \gamma(1 - \delta_{ij}) + \left[(\beta - \delta(1 - \delta_{ij})) \sum_k a'_k + a'_1 (\delta_{ij} p a'_3 - q a'_2) \right] N \left(\sum_k a'_k \right)^{-1} + P a_{ij} \right\} a_2^{-1}$$

$$n_{23} = \left\{ \gamma - \left(\delta \sum_k a'_k + a'_1 p a'_3 \right) N \left(\sum_k a'_k \right)^{-1} \right\} \delta_{ij} + (1 - 3\delta_{ij}) a_{ij} \right\} a_2^{-1} \quad [9]$$

$$n_{33} = \left\{ \gamma - \left(\delta \sum_k a'_k + a'_1 p a'_3 \right) N \left(\sum_k a'_k \right)^{-1} \right\} (1 - \delta_{ij}) - (1 - 3\delta_{ij}) a_{ij} \right\} a_3^{-1}$$

condensando, mediante el símbolo δ_{ij} , las dos posibles expresiones deducidas para cada número de coordinación. El hecho de que estos números deben ser positivos o nulos permite encontrar la variación del número de enlaces, a_{ij} , para cada valor atribuido a N . La intersección de este intervalo con el deducido a partir del área experimental es muy útil para elegir el valor de N que mejor concuerda con la información estructural proporcionada por la RDF, cuando se trata de postular el orden local del material.

3. APLICACION A CASOS PRACTICOS

El método descrito por Vázquez et al. (9) para determinar los parámetros, que permiten postular el orden de corto alcance de un sólido amorfo, se ha aplicado a un conjunto relativamente amplio de aleaciones vítreas cuyos datos experimentales, citados en la bibliografía, se recogen en la Tabla I. Se han utilizado diferentes hipótesis estructurales y los resultados teóricos obtenidos están de acuerdo con los datos experimentales, confirmando la rigurosidad del método teórico citado. Este trabajo recoge el análisis teórico de las tres aleaciones, que se consideran más representativas del conjunto estudiado, ya que se ha previsto que sus átomos tengan un número de electrones relativamente diferente como para ser distinguibles en las experiencias de dispersión de rayos X. Los elementos constituyentes de cada aleación llevan los subíndices 1, 2, 3 en el orden en que aparecen en la misma. Las hipótesis de coordinación usa-

TABLA I
CARACTERÍSTICAS DE LAS RDF DE LAS ALEACIONES ANALIZADAS

Aleación	Primer pico		Área (átomos)	Bibliografía
	a(Å)	b(Å)		
Cu _{0.05} As _{0.50} Te _{0.45} (M1)	2.25	3.00	2.44	(12)
Al _{0.10} As _{0.20} Te _{0.70} (M2)	2.25	3.05	2.04	(6)
Cu _{0.08} Ge _{0.18} Te _{0.74} (M3)	2.20	3.10	2.58	(13)

TABLA II
HIPÓTESIS DE COORDINACIÓN

Aleación	N	C ₁	C ₂	C ₃	C ₂ '	C ₃ '
M1	4	1	3	2	>3	>2
M2	4	3	3	2	>3	>2
M3	4	1	4	2	4	>2

TABLA III
PARÁMETROS RELACIONADOS CON LAS HIPÓTESIS DE COORDINACIÓN

Aleación	α	β	γ	δ
M1	1135/19	5/19	1665/19	-45/19
M2	-190/3	-50/9	350/3	-70/9
M3	-68	-8	140	-8

das para obtener los parámetros que definen el posible orden local se dan en la Tabla II, donde C_i' ($i = 2, 3$) representa la coordinación del elemento i en el compuesto. Se ha supuesto la existencia de enlaces entre todos los pares de elementos en todas las aleaciones, excepto en la M2, donde se ha postulado la ausencia de enlaces entre átomos de aluminio (6).

Teniendo en cuenta las hipótesis estructurales mencionadas y utilizando las expresiones teóricas, citadas previamente, se han calculado los valores correspondientes a los parámetros que dependen de las características específicas de cada aleación y que se relacionan en la Tabla III.

Utilizando la ec. [8] y el conjunto de parámetros obtenidos se han deducido las expresiones del área que figuran en la Tabla IV. Estas expresiones, junto con las áreas experimentales (Tabla I) con un error de ± 0.1 átomos, permiten determinar los intervalos de variación de a_{ij} ($i, j \neq 1$), que figuran en la Tabla IV. Las ecs. [9] proporcionan los números de coordinación relativos, que debido a su naturaleza intrínsecamente positiva, definen los nuevos límites de la magnitud a_{ij} , que aparecen en la Tabla IV, junto con sus intersecciones con los intervalos correspondientes al margen de error del área experimental. Estos números de coordinación son tales que la suma de los correspondientes a un tipo de elemento con todos los enlazados a él es igual a la coordinación postulada para ese elemento. Así, en el caso de la aleación M3, donde se postula cobre tetracoordinado y los electrones necesarios para la hibridación sp^3 los

TABLA IV
RESULTADOS TEÓRICOS OBTENIDOS PARA LAS DIFERENTES ALEACIONES

Aleación	Área teórica	Números de coordinación n_{ij} ($i, j \neq 1$)	Intervalos de variación del parámetro a_{ij} ($i, j \neq 1$)		
			Definidos por los parámetros n_{ij}	Definidos por los límites de error del área experimental	Intersección de intervalos
M1	$2.4177+0.0064 a_{33}$	$n_{22} = (1154/19+2a_{33})/50$ $n_{23} = (1836/19-2a_{33})/50$ $n_{33} = 2a_{33}/45$	$0 \leq a_{33} \leq 48.3$	$0 \leq a_{33} \leq 19.1$	$0 \leq a_{33} \leq 19.1$
M2	$2.2473+0.0026 a_{23}$	$n_{22} = (160/3-a_{23})/20$ $n_{23} = a_{23}/20$ $n_{33} = (350/3-a_{23})/70$	$0 \leq a_{23} \leq 53.3$	$41.3 \leq a_{23} \leq 118.2$	$41.3 \leq a_{23} \leq 53.3$
M3	$2.1420+0.0053 a_{33}$	$n_{22} = (-82.1+2a_{33})/18$ $n_{23} = (148.3-2a_{33})/18$ $n_{33} = 2a_{33}/74$	$41.05 \leq a_{33} \leq 74.15$	$63.77 \leq a_{33} \leq 101.51$	$63.77 \leq a_{33} \leq 74.15$

TABLA V
ÁREAS EXPERIMENTAL Y TEÓRICA PARA DIFERENTES VALORES DEL LÍMITE SUPERIOR DEL PRIMER PICO DE LA RDF

$b(\text{Å})$	Área experimental (átomos)	$b'_{ij}(\text{Å})$						Expresión teórica del área	Valor numérico del área teórica (átomos)
		1-1	1-2	1-3	2-2	2-3	3-3		
3.05	2.54	0.47	0.66	0.52	0.54	0.47	0.34	$2.1298 + .0063 a_{33}$	2.49
3.08	2.57	0.50	0.69	0.55	0.57	0.50	0.37	$2.1511 + .0062 a_{33}$	2.51
3.11	2.59	0.53	0.72	0.58	0.60	0.53	0.40	$2.1686 + .0061 a_{33}$	2.52
3.15	2.62	0.57	0.76	0.62	0.64	0.37	0.44	$2.1984 + .0059 a_{33}$	2.54

proporciona el teluro, las coordinaciones son: cuatro para el cobre y el germanio y 86/37 para el teluro. Los mismos resultados se obtienen sumando los n_{ij} con un i fijo y $j = 1, 2, 3$ para cada elemento.

El acuerdo entre los parámetros deducidos teóricamente y los obtenidos a partir de los datos experimentales permite seleccionar las hipótesis de coordinación más adecuadas para establecer el orden de corto alcance más probable de materiales similares a los analizados.

La validez y utilidad de las aplicaciones descritas se ponen de manifiesto mediante un análisis adecuado. Teniendo en cuenta que el área experimental depende apreciablemente de los límites del pico, que en ocasiones son difíciles de determinar, particularmente el superior, se ha tomado la aleación M3 como ejemplo para realizar el mencionado análisis, que permita poner de relieve la utilidad del método teórico considerado, por lo menos, en las aleaciones estudiadas en este trabajo. Se ha evaluado el área experimental para los valores del límite superior del pico, que aparecen en la Tabla V, junto con los de la mencionada área. Se han tomado de la literatura (9) las distan-

cias de enlace entre los diferentes tipos de átomos y con ellas se han calculado los parámetros $a'_{11} = -0,35 \text{ Å}$, $a'_{12} = -0,39 \text{ Å}$, $a'_{13} = -0,33 \text{ Å}$, $a'_{22} = -0,31 \text{ Å}$, $a'_{23} = -0,38 \text{ Å}$, $a'_{33} = -0,51 \text{ Å}$ que, junto con los b'_{ij} , recogidos en la Tabla V, permiten deducir, mediante la ec. [8], las expresiones del área teórica, que figuran en la mencionada tabla. Finalmente, se ha sustituido el número de enlaces, a_{33} , en las expresiones citadas, por el valor medio del intervalo definido por los n_{ij} ($i, j \neq 1$), Tabla IV, obteniéndose los valores numéricos del área teórica, que se dan en la Tabla V. Puede observarse que todos ellos están comprendidos en el margen de error del área experimental por lo que parece razonable admitir que el procedimiento considerado resulta práctico, cuando se intenta postular el orden local de las aleaciones estudiadas en este trabajo.

4. CONCLUSIONES

El método teórico considerado en este artículo permite ensayar diferentes hipótesis estructurales en relación con las coor-

dinaciones o la ausencia de algunos tipos de enlace, ya que las expresiones de los números de coordinación relativos y del área debajo del primer pico de la RDF dependen de dichas hipótesis. Además, la citada expresión del área se ha deducido usando las funciones polinómicas que mejor se ajustan a los productos de factores atómicos, cuando estas magnitudes difieren notablemente de los valores aproximados $Z_i Z_j / (\sum_i x_i Z_i)^2$. Este hecho es muy interesante para evaluar con relativa precisión el número medio de primeros vecinos en aleaciones similares a las analizadas en este trabajo. Se ha comprobado que, en aleaciones cuyos átomos tienen un número de electrones relativamente diferente, la variación que experimenta el área teórica al variar el límite superior del pico, está dentro de la indeterminación del área experimental. El procedimiento usado hace posible postular ciertas características estructurales, obtener, a partir de ellas, la coordinación teórica media de compuestos similares a los estudiados y compararla con la coordinación determinada experimentalmente. Si la diferencia está dentro del margen de error experimental puede considerarse que las hipótesis establecidas describen adecuadamente el orden local más probable del material. ♦

BIBLIOGRAFIA

1. R. Zallen. «The formation of amorphous solids», pp. 1-32 en *The Physics of Amorphous Solids*. John Wiley & Sons, Inc., Rochester New York (USA) 1983.
2. S. R. Elliott. «Preparation», pp.1-27 en *Physics of amorphous materials*. Longman Scientific & Technical y John Wiley & Sons, Inc., Harlow New York (USA) 1990.
3. J.S. Berkes. «A model for the glass transition behaviour in binary selenide systems», pp. 405-410 en *The Physics of Non-Crystalline Solids, Fourth International Conference, Clausthal-Zellerfeld (Germany) 1976*. Ed. G.H. Frischat, Trans. Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland 1977.
4. B.E. Warren. «Scattering by non-crystalline forms of matter», pp. 116-150 en *X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Reading Massachusetts (USA) 1969.
5. A. C. Wright, A.J. Leadbetter. «Diffraction studies of glass structure». *Phys. Chem. of Glasses* **17** 122-145 (1976).
6. J.J. del Val, L. Esquivias, P.L. Olano, F. Sanz. «Structural study amorphous $Al_{0,20}As_{0,50}Te_{0,30}$, $Al_{0,10}As_{0,40}Te_{0,50}$ and $Al_{0,10}As_{0,20}Te_{0,70}$ by X-ray diffraction». *J. of Non-Cryst. Solids* **70** 211-219 (1985)
7. J. Vázquez, F. Sanz. «Materiales Amorfos. Interpretación de la RDF en casos en los que las funciones $f_i f_j / (\sum_i x_i Z_i)^2$ puedan ser aproximadas por funciones polinómicas o trigonométricas». *Anales de Física. Serie B* **80** 31-36 (1984).
8. J. Vázquez, P. Villares, R. Jiménez-Garay. «Analytical determination of the area below the first peak in the RDF for amorphous alloys». *Mater. Lett.* **4** 485-489 (1986).
9. J. Vázquez, M. Casas-Ruiz, R.A. Ligerero, R. Jiménez-Garay. «A theoretical method for determining basic parameters for the short-range order of amorphous ternary alloys, using X-ray diffraction». *Mater. Chem. Phys.* **32** 63-71 (1992).
10. J. Vázquez, P. Villares, R. Jiménez-Garay. «Structural models for semiconductor $As_{0,20}Se_{0,50}Te_{0,30}$ glass alloy by X-ray diffraction». *J. Non-Cryst. Solids* **86** 251-260 (1986).
11. S.R. Elliott. «Chalcogenide glasses», pp. 375-454 en *Glasses and Amorphous Materials*. Ed. J. Zarzycki, VCH Publishers, Inc., New York, N.Y. (USA) 1991.
12. J. Vázquez, E. Márquez, N. de la Rosa-Fox, P. Villares, R. Jiménez-Garay. «Structural and electrical properties of the glassy semiconductor system Cu-As-Te». *J. Mater. Sci.* **23** 1709-1717 (1988).
13. M. Casas-Ruiz, J. Vázquez, R. A. Ligerero, R. Jiménez-Garay. «Copper coordination hypotheses and structural model in the glassy semiconductor $Cu_{0,08}Ge_{0,18}Te_{0,74}$ by X-ray diffraction». *J. of Mater. Sci.* **28** 1037-1044 (1993).

