



TRABAJO FINAL DE MÁSTER

Estudio de la estructura local del GeS_2 mediante absorción de rayos X a alta presión

Presentado por: Silvia Sánchez Martín

Realizado en: Universidad de Cantabria

**Bajo la dirección de: Virginia Monteseuro
Padrón y Javier Ruiz Fuertes**

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos a mis tutores, Virginia y Javi, por su orientación y apoyo, por todo lo que he aprendido con ellos y por la oportunidad de seguir creciendo a su lado en el doctorado.

Al Dr. Emin Mijit por su colaboración en la obtención de las medidas realizadas en el ESRF, sin la cual este trabajo no habría sido posible.

Al profesor Javier Alonso, por su disposición para discutir la técnica y aclararnos aspectos clave del análisis.

Un agradecimiento especial a mi padre Javier, a mi madre María de los Ángeles, a mi hermana Nuria y a Jose, por su cariño, su ánimo constante y por hacerme disfrutar aún más de todo este proceso.

Resumen

Este trabajo se centra en el estudio de la evolución de la estructura local entorno al Ge en el GeS₂ amorfo bajo condiciones de alta presión, utilizando la técnica de espectroscopía de absorción de rayos X, concretamente la región EXAFS.

Se analizaron los espectros EXAFS mediante herramientas como Athena y Artemis, extrayendo parámetros estructurales clave como la distancia Ge-S, el número de coordinación, el factor de desorden y el desplazamiento del borde de absorción. Los resultados revelan una transición estructural amorfa de baja a alta densidad, pasando de una coordinación tetraédrica a un entorno más compacto con coordinación cercana a 6. Esta transición, se manifiesta en una reorganización del entorno local del Ge, con implicaciones tanto estructurales como electrónicas. El estudio confirma así la existencia de una transición poliamorfa en el GeS₂, similares a lo observado en otros vidrios calcogenuros.

Abstract

This thesis focuses on the investigation of the evolution of the local structure around Ge atoms in amorphous GeS₂ under high-pressure conditions by x-ray absorption spectroscopy.

The EXAFS spectra were analyzed using software tools such as Athena and Artemis, allowing the extraction of key structural parameters such as the Ge-S bond distance, coordination number, disorder factor, and the absorption edge shift. The results reveal a structural transition from a low-density amorphous phase to a high-density amorphous phase, characterized by a change from tetrahedral coordination to a more compact environment with a coordination number close to 6. This transition is associated with a reorganization of the local environment around Ge atoms, with both structural and electronic implications. The study thus confirms the occurrence of a polyamorphic transition in GeS₂, similar to that observed in other chalcogenide glasses.

Palabras clave: calcogenuro, amorfo, alta presión, estructura local, transición, EXAFS

Key words: chalcogenide, amorphous, high pressure, local structure, transition, EXAFS

Índice

1	Introducción	1
2	Fundamentos teóricos	3
2.1	Amorfos	3
2.2	Interacción radiación-materia	4
2.3	Absorción	6
2.3.1	Absorción de Rayos X	7
2.3.2	EXAFS	7
3	Métodos experimentales	12
3.1	Técnica de alta presión con celdas de diamantes	12
3.1.1	Carga de la celda de membrana en el sincrotrón europeo, ESRF	13
3.2	Sincrotrón: European Synchrotron Radiation Facility, ESRF	14
3.2.1	Medida de XAS a alta presión	16
3.3	Software	16
4	Resultados y discusión	20
4.1	Evolución de los parámetros estructurales	23
4.2	Discusión sobre la evolución del número de coordinación: ajuste libre vs. ajuste con número de coordinación fijo	27
5	Conclusiones y trabajo a futuro	29

1. Introducción

Los vidrios calcogenuros, como el disulfato de germanio (GeS_2), han despertado un interés creciente debido a sus singulares propiedades ópticas y electrónicas, que los hacen prometedores para aplicaciones en fotónica, almacenamiento de datos y optoelectrónica. Su transparencia en el infrarrojo junto con su capacidad de incorporar tierras raras, permiten su uso en fibras ópticas, sensores, y memorias de cambio de fase (PC-RAM).[1, 2]

Además de sus aplicaciones tecnológicas, los vidrios basados en germanio como el GeS_2 y GeSe_2 se estudian por su analogía estructural con los silicatos, principales componentes del manto terrestre. Esto los convierte en sistemas modelo ideales para comprender fenómenos de compresión y transición de fases en materiales desordenados a presiones extremas, como las que se encuentran en el límite núcleo-manto de la Tierra.[3, 4]

Trabajar con vidrios de calcogenuro bajo condiciones de alta presión resulta especialmente atractivo, ya que estos materiales, reconocidos por sus propiedades ópticas, pueden experimentar modificaciones estructurales que mejoran o alteran características como el índice de refracción. La naturaleza amorfa de estos vidrios los hace susceptibles a transformaciones, facilitando el estudio de transiciones de fase y comprender mejor la física de materiales amorfos. Además, estos cambios estructurales pueden afectar notablemente sus propiedades electrónicas y de transporte, abriendo la puerta a nuevas posibilidades en aplicaciones electrónicas y fotónicas.[1, 2]

En los últimos años, numerosos estudios han investigado cómo la presión afecta la estructura a corto y medio alcance en materiales amorfos, empleando técnicas como la difracción y absorción de rayos X, así como espectroscopías Raman y Brillouin. Estas investigaciones han demostrado que muchos vidrios con enlaces covalentes y estructuras locales abiertas, como SiO_2 , GeO_2 , o GeS_2 , experimentan polimorfismo al someterse a compresión. Este fenómeno, también conocido como transición entre fases amorfas, se manifiesta en la aparición de estados amorfos diferenciados por su densidad y su entorno de enlace local. En estos sistemas típicamente tetraédricos, el número de coordinación del átomo central aumenta de 4 en el estado de baja densidad (LDA, *Low Density Amorphous*) a valores cercanos a 6 en el estado de alta densidad (HDA, *High Density Amorphous*), asociado a una configuración más compacta y estable.[3-8]

En este contexto, el caso del GeS_2 resulta especialmente relevante. A presión ambiente, este material presenta una estructura amorfa con coordinación tetraédrica, donde cada átomo de germanio está rodeado por cuatro átomos de azufre. Estudios previos en vidrios calcogenuros, como el GeSe_2 , han mostrado que, al aplicar presión, puede producirse una transformación estructural hacia configuraciones más densas, con un aumento del número de coordinación hasta valores próximos a 6. En este trabajo, se espera observar una evolución estructural similar en el GeS_2 , lo que permitiría identificar una posible transición poliamorfa inducida por presión.[3-8]

El estudio del GeS_2 bajo alta presión es de particular interés por su capacidad para revelar la relación entre estructura local (coordinación, distancias de enlace, desorden) y propiedades electrónicas, como la evolución del *gap* de energía. Para este trabajo, se cuenta con medidas experimentales de espectroscopía de absorción de rayos X, concretamente en la región EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*), realizadas por el Dr. Emin Mijit, colaborador del grupo de altas presiones, en la línea ID24 del *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF). Estas medidas, que alcanzan presiones de hasta 160 GPa, proporcionan una base experimental idónea para analizar cómo evoluciona la estructura local del germanio en GeS_2 y contrastar si presenta una transición estructural similar a la observada en otros materiales relacionados.

2. Fundamentos teóricos

2.1. Amorfos

Un sólido amorfo y un sólido cristalino se distinguen principalmente por la forma en que se organizan sus átomos. En los sólidos cristalinos, los átomos se disponen en una red periódica bien ordenada, que se repite de manera regular en todas las direcciones, Fig.(1.a). Esta estructura presenta un orden a largo alcance. En contraste, los sólidos amorfos carecen de ese orden extendido; aunque a nivel local los átomos pueden estar organizados de manera eficiente, no logran formar una estructura ordenada globalmente, Fig.(1.b). Esto suele deberse a la rapidez con la que se forman, lo que impide que los átomos se acomoden en un patrón cristalino definido. Como resultado, el material adopta una estructura desordenada a gran escala. En los cristales, por otro lado, la disposición atómica puede conocerse con precisión gracias a técnicas como la difracción, lo que facilita el estudio de propiedades físicas como las vibraciones o las excitaciones electrónicas.[9]

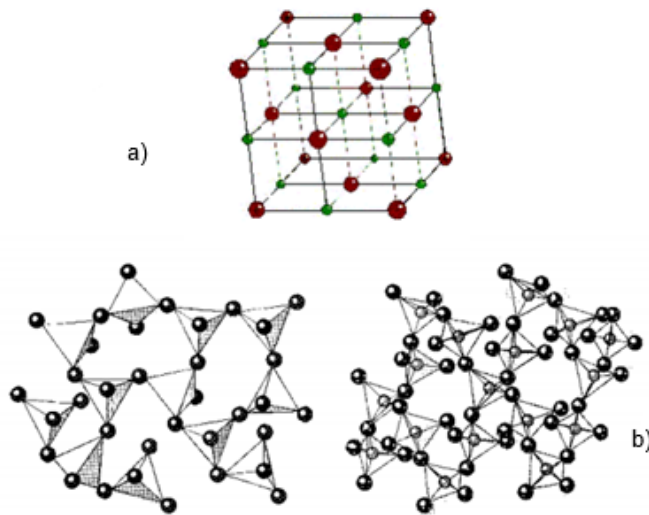


Figura 1: a) Sólido cristalino. b) Sólido amorfo.

En tres dimensiones, la organización local de los átomos, en los amorfos, puede formar configuraciones que, aunque sean estables a pequeña escala, no pueden llenar completamente el espacio de manera ordenada, lo que impide la formación de una red cristalina continua. En este tipo de estructura, los átomos tienden a agruparse en estructuras conocidas como poliedros de coordinación, estos son conjuntos de átomos alrededor de uno central, sin llegar a establecer un patrón regular en todo el material.[9, 10]

En este tipo de sólidos también se puede observar un fenómeno conocido como transición de baja a alta densidad (LDA-HDA), que implica una reorganización interna de los átomos o moléculas. En su forma de baja densidad, los átomos están dispuestos de manera desordenada y ocupan más espacio. Sin embargo, al aplicar presión o calor, puede inducirse un reordenamiento

que lleva a una estructura más densa. Esta transición afecta a varias propiedades del material, como su dureza o capacidad de conducción eléctrica.[9]

En este caso, los vidrios de calcogenuro son materiales que no solo presentan la transición LDA-HDA, sino que también pueden experimentar una transición electrónica reversible. Bajo cierta presión, cambian de un estado semiconductor a uno metálico. A medida que se incrementa la presión, las distancias entre átomos disminuyen, lo cual puede reducir la separación energética entre las bandas de valencia y conducción (*gap*). Si estas bandas se superponen, el material se comporta como un metal, ya que el nivel de Fermi se encuentra ocupado. Este cambio puede revertirse al disminuir la presión, devolviendo al material sus propiedades semiconductoras.[8-10]

En este trabajo, el amorfo bajo estudio es el GeS_2 . Sintetizado mediante la técnica *melt quenching* en el laboratorio de un colaborador de la República Checa. Este material presenta un grupo espacial monoclinico $P2_1/c$, como se puede observar en la Figura (2).

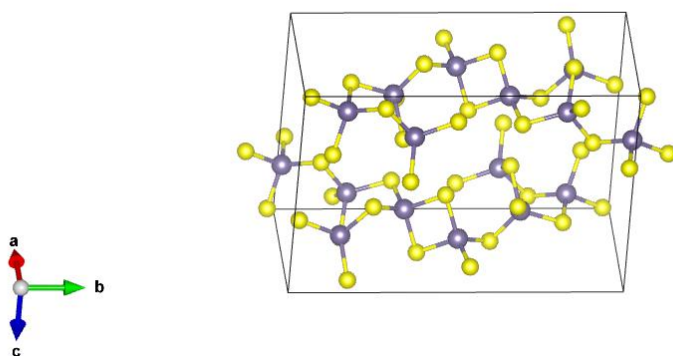


Figura 2: Representación de la estructura del GeS_2 utilizando una celda periódica con simetría monoclinica (grupo espacial $P2_1/c$). Los átomos de germanio (en morado) se encuentran coordinados de forma tetraédrica con átomos de azufre (en amarillo), formando una red tridimensional de tetraedros GeS_4 conectados por vértices. Aunque el material es amorfo y carece de orden a largo alcance, la estructura local presenta un orden bien definido que puede modelarse mediante una celda periódica para estudios computacionales.

2.2. Interacción radiación-materia

Para analizar la interacción entre la radiación electromagnética y la materia desde un punto de vista macroscópico, es fundamental considerar dos parámetros ópticos clave: la reflectividad, R , y el coeficiente de absorción, μ . Supongamos que una onda electromagnética incide sobre la superficie de un medio material, véase Fig. (3).

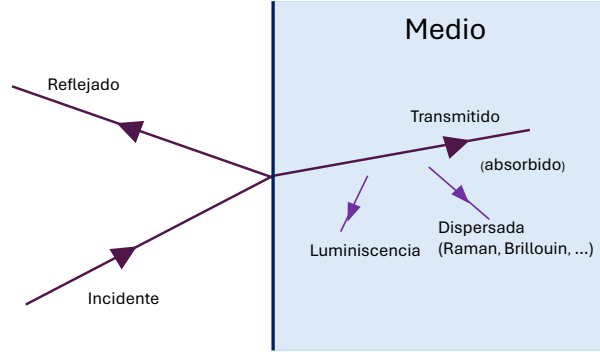


Figura 3: Interacción de un haz de luz con un material.

Llamando I_0 a la intensidad del haz incidente e I_R la intensidad reflejada, la reflectividad del material se define como:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (1)$$

Esta magnitud puede expresarse en función del índice de refracción n y del coeficiente de extinción k , a través de las ecuaciones de Fresnel. Estas ecuaciones distinguen entre los casos en los que la onda está polarizada paralela ($R_{||}$) o perpendicular ($R_{\perp}$) al plano de incidencia:

$$R_{||} = \left| \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \right|^2 \quad (2)$$

$$R_{\perp} = \left| \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \right|^2 \quad (3)$$

Para el caso de incidencia normal, estas expresiones se simplifican a:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (4)$$

El índice de refracción complejo $n + ik$ está relacionado con la constante dieléctrica compleja mediante:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + ik)^2 = n^2 - k^2 + i2nk \quad (5)$$

Cuando la radiación penetra en el material, la intensidad del haz transmitido a una profundidad x viene dada por:

$$I_T(x) = I_0(1 - R)e^{-\mu x} \quad (6)$$

donde μ es el coeficiente de absorción, que describe cómo disminuye la intensidad dentro del material. Esta relación supone una respuesta lineal del medio, es decir, que la respuesta inducida por el campo es proporcional a la amplitud del mismo.

Dado que la intensidad electromagnética es proporcional al cuadrado del módulo del campo eléctrico, $|E|^2$, se puede expresar como:

$$I(x, t) = I(0) e^{-2k k_0 x} = I(0) e^{-\frac{4\pi k}{\lambda_0} x} \quad (7)$$

donde λ_0 es la longitud de onda en el vacío, y k_0 el número de onda del campo electromagnético.

Comparando la Ec.(7) con la Ec. (6), se obtiene la expresión del coeficiente de absorción en función del coeficiente de extinción:

$$\mu = \frac{4\pi k}{\lambda_0} \quad (8)$$

2.3. Absorción

La absorción de radiación electromagnética es el proceso mediante el cual un material capta parte de la energía de un haz incidente, provocando transiciones electrónicas dentro del sistema. Esto ocurre cuando la energía del fotón incidente es suficiente para excitar a un electrón de un estado energético a otro, lo que implica una transferencia de energía entre la radiación y la materia. En semiconductores, esto se manifiesta en la promoción de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. La probabilidad de que esta transición ocurra depende no solo de la energía del fotón, sino también de las características electrónicas y estructurales del material. La medida de la absorción como función de la energía permite extraer propiedades fundamentales del sistema, como son el *gap* electrónico o la densidad de estados disponibles.

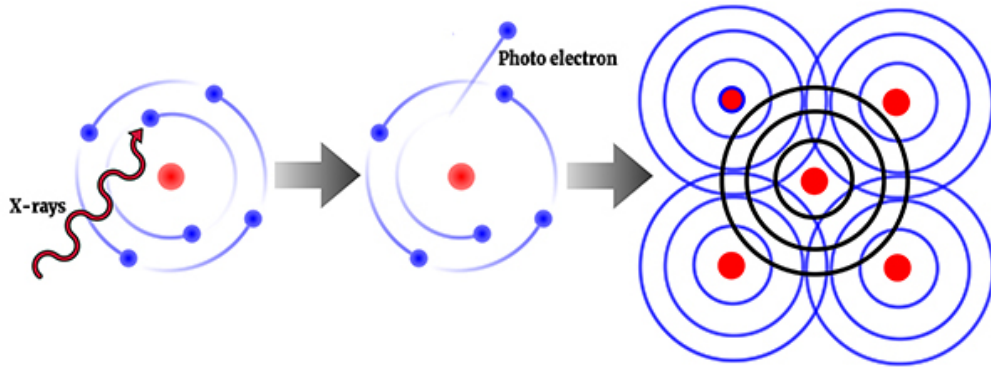


Figura 4: Un fotón de rayos X incide sobre un átomo, provocando la excitación y expulsión de un electrón de una capa interna (fotoelectrón). Este fotoelectrón se propaga como una onda que puede interferir con los átomos vecinos, generando oscilaciones en la señal de absorción.[11]

En el caso particular de los rayos X, la absorción ocurre cuando la energía del fotón es o excede la energía de enlace de un electrón interno (como los de la capa K o L), provocando su expulsión y dejando un hueco en la estructura electrónica, convirtiéndose así en un fotoelectrón, Fig.(4). Este fenómeno da lugar a un tipo específico de espectroscopía conocida como *X-ray Absorption Spectroscopy* (XAS). Dentro de XAS, la región de *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) resulta especialmente útil para el estudio de materiales amorfos o desordenados, ya que

permite acceder a información estructural local, como las distancias interatómicas, el número de coordinación y el grado de desorden, sin requerir periodicidad cristalina. El análisis de EXAFS se basa en las oscilaciones que aparecen en el coeficiente de absorción justo después del borde de absorción, producto de las interferencias entre la onda del fotoelectrón eyectado y las ondas retrodispersadas por los átomos vecinos.

2.3.1. Absorción de Rayos X

XAS mide la variación del coeficiente de absorción $\mu(E)$ como función de la energía del fotón incidente alrededor de un borde de absorción. Es una técnica espectroscópica muy potente por su actividad elemental, ya que permite analizar elementos específicos en matrices complejas, y por su sensibilidad local, permitiendo investigar el entorno atómico cercano al átomo absorbente. Dentro del espectro XAS se distinguen dos regiones complementarias: *X-ray Absorption Near Edge Structure* (XANES) y *Extended X-ray Absorption Fine Structure* (EXAFS).

La región XANES se extiende desde unos 10 eV por debajo hasta ~ 50 eV por encima del borde de absorción. Proporciona información sobre el estado de oxidación, la simetría de coordinación y los niveles electrónicos vacíos disponibles. Su análisis requiere considerar efectos de dispersión múltiple, orbitales híbridos y estados electrónicos cuasi ligados.

EXAFS, en cambio, abarca desde aproximadamente 50 eV hasta varios cientos de eV por encima del borde. En esta región, el fotoelectrón tiene suficiente energía como para comportarse como una onda de materia que se propaga, interfiere y se retrodispersa en su entorno local. EXAFS proporciona información sobre distancias interatómicas, número de coordinación, tipo de átomos vecinos y grado de desorden estructural.

En el presente trabajo, nos centraremos exclusivamente en el estudio de la región EXAFS de los espectros de absorción, con el objetivo de obtener información estructural local del compuesto GeS_2 , dejando fuera del análisis la región correspondiente a XANES.

2.3.2. EXAFS

Cuando el fotoelectrón es expulsado, se comporta como una onda que se propaga desde el átomo absorbente hacia los átomos vecinos, donde parte de esta onda se retrodispersa. La superposición de la onda incidente y la retrodispersada genera un patrón de interferencia cuántica, ver Fig.(5), que modula el coeficiente de absorción $\mu(E)$, generando las oscilaciones características del EXAFS.

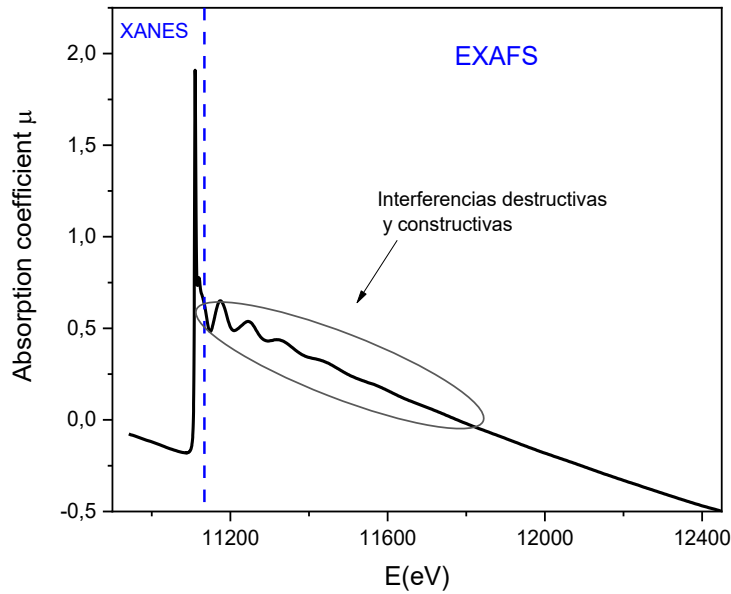


Figura 5: Espectro de absorción de rayos X, donde aparecen las regiones XANES y EXAFS. En la región EXAFS, las oscilaciones se deben a interferencias constructivas y destructivas del fotoelectrón al interactuar con los átomos vecinos, proporcionando información estructural local alrededor del átomo absorbente.

La señal EXAFS se define como [12, 13]:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}, \quad (9)$$

donde $\mu_0(E)$ es el fondo del átomo aislado, $\Delta\mu_0(E_0)$ es el salto en la absorción en el borde y E_0 es la energía del borde de absorción.

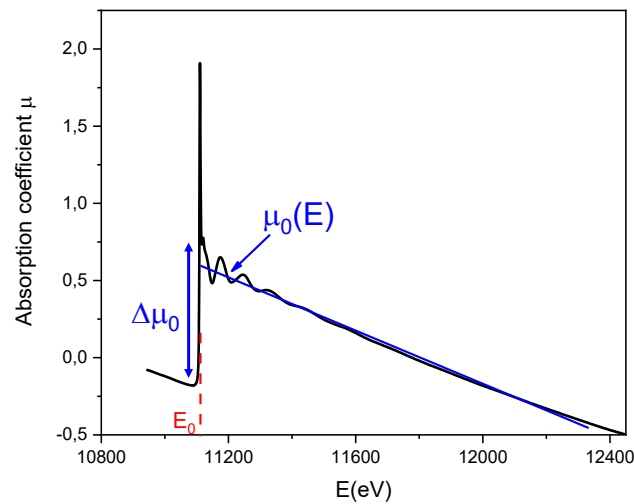


Figura 6: Espectro EXAFS correspondiente a un átomo libre (sin entorno estructural), $\mu_0(E)$, normalizado por el salto en el borde de absorción $\Delta\mu_0(E_0)$, definido en la energía E_0 .

La expresión de la señal EXAFS, mostrada en la Ec.(9), permite realizar la normalización del espectro al sustraer el fondo del átomo aislado, $\mu_0(E)$, del coeficiente de absorción total,

$\mu(E)$, y así aislar las oscilaciones estructurales debidas a la interacción del fotoelectrón con el entorno local. En la Fig.(6) se ilustra gráficamente este procedimiento.

A partir de la energía se obtiene el número de onda del fotoelectrón k , mediante:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar^2}}. \quad (10)$$

La señal $\chi(k)$ muestra oscilaciones cuya frecuencia depende de las distancias interatómicas, y cuya amplitud está relacionada con el número de tipo de átomos vecinos, así como con el grado de desorden térmico y estructural.

La conversión de los datos al espacio k es fundamental porque permite representar la señal EXAFS en función del número de onda del fotoelectrón, lo que facilita la identificación de las oscilaciones asociadas a los átomos vecinos del entorno local. En el espacio k , estas oscilaciones muestran una periodicidad que depende directamente de la distancia a los átomos dispersores, y su análisis proporciona una visión más clara del comportamiento estructural a nivel local. Esta representación es especialmente útil para visualizar cómo varían la amplitud y frecuencia de las oscilaciones con la energía y para seleccionar el rango de k óptimo que maximice la relación señal/ruido, Fig.(7).

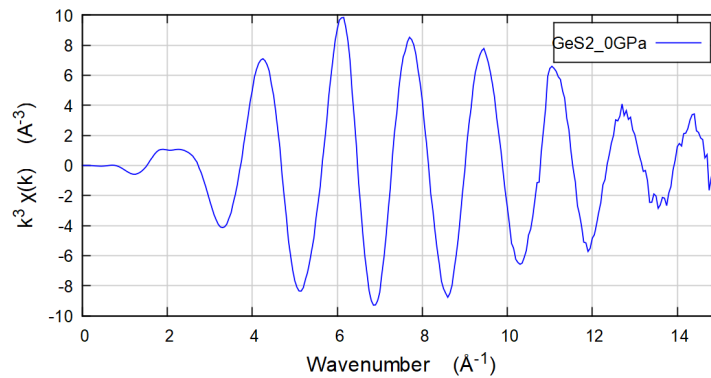


Figura 7: Espectro EXAFS de GeS_2 amorfo a 0 GPa, mostrado como $k^3\chi(k)$ en función del número de onda del fotoelectrón (k). Se observan las oscilaciones características asociadas a la estructura local del material.

Para obtener información sobre las distancias interatómicas reales y el número de vecinos, es necesario transformar los datos del espacio k al espacio real R mediante una transformada de Fourier. Esta operación convierte la señal oscilante en un espectro donde los picos corresponden aproximadamente a las distancias radiales entre el átomo absorbente y sus vecinos, Fig.(8). La transformada de Fourier permite así descomponer la contribución de diferentes capas de coordinación y analizar parámetros estructurales clave como el número de coordinación (CN), las distancias Ge-S, el factor de desorden (σ^2) y el desplazamiento de la energía del borde de absorción, Fig.(9).

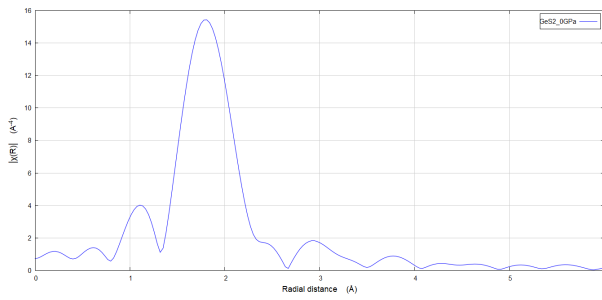


Figura 8: Se muestra el módulo de la función $\chi(R)$ en función de la distancia radial R (en Å) para el GeS_2 a 0 GPa. El pico principal alrededor de 2 Å corresponde a los primeros vecinos atómicos alrededor del átomo absorbente (probablemente enlaces Ge-S), indicando la distancia de enlace predominante en la estructura local.

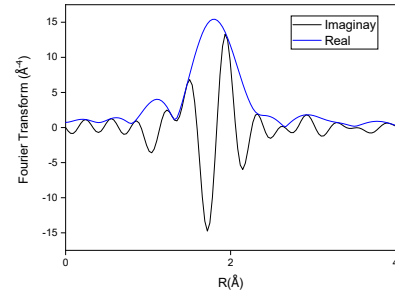


Figura 9: Transformada de Fourier del espectro EXAFS, representada en función de la distancia radial (R). El gráfico revela los principales picos correspondientes a las contribuciones de los primeros vecinos atómicos alrededor del átomo absorbente.

La forma general de la ecuación que describe la señal EXAFS es [12, 13]:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j f_j(k)}{k R_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} e^{-2k^2 \sigma_j^2} \sin(2kR_j + \delta_j(k)), \quad (11)$$

donde k el número de onda del fotoelectrón, definido en la Ec.(10); N_j es el número de átomos equivalentes (de la misma especie y a la misma distancia) en la j -ésima capa de coordinación alrededor del átomo absorbente; S_0^2 es el factor de reducción de la amplitud, tiene en cuenta los efectos de relajación electrónica debidos a la creación del hueco en la capa interna (rango típico entre 0.7 y 1.0); $f_j(k)$ es la amplitud de dispersión del fotoelectrón por un átomo de la j -ésima capa, dependiente del número atómico del átomo dispersor y de la energía del fotoelectrón; R_j es la distancia media entre un átomo absorbente y los átomos vecinos de la j -ésima capa; $\lambda(k)$ es el camino libre medio del fotoelectrón, que incorpora tanto los efectos de dispersión inelástica como la vida media del hueco electrónico, además este término limita el alcance espacial de EXAFS; σ_j^2 es el parámetro de desorden (factor de Debye-Waller), que representa la varianza de las distancias R_j debido a vibraciones térmicas (desorden dinámico) y defectos estructurales (desorden estático). Por último, $\delta_j(k)$ es la fase de retrodispersión del fotoelectrón al interactuar con los átomos vecinos, esta afecta a la posición de las oscilaciones en k y su conocimiento es esencial para obtener valores precisos de R_j .

Esta ecuación es válida bajo ciertas aproximaciones, como son la aproximación a un solo electrón, la aproximación de dispersión simple (se considera únicamente la interacción entre el fotoelectrón y un único átomo vecino antes de regresar al absorbente, ignorando eventos de dispersión múltiples que son relevantes en XANES) y la aproximación de onda esférica.[12]

Esta expresión constituye la base para la modelización cuantitativa del entorno local de un átomo, permitiendo la reconstrucción de sus vecinos a escala atómica, incluso en materiales sin orden a largo alcance, como vidrios o fases amorfas. En la práctica, esta expresión se evalúa

mediante programas como FEFF, que calculan $f_j(k)$ y $\delta_j(k)$ numéricamente a partir de una estructura atómica modelo. Los parámetros estructurales R_j , N_j y σ_j^2 se ajustan entonces para reproducir la señal EXAFS experimental.

3. Métodos experimentales

Para estudiar la evolución estructural del GeS₂ amorfo bajo condiciones de alta presión, se han llevado a cabo medidas de absorción de rayos X a alta presión utilizando una celda de yunque de diamante (DAC) aplicando radiación de sincrotrón. Esta metodología permite obtener información precisa sobre la estructura local del material mediante la técnica de espectroscopía de rayos X (XAS), particularmente en su componente de estructura fina extendida (EXAFS). A través del análisis de estas señales, se puede acceder a parámetros como distancias interatómicas o número de coordinación.

Este capítulo describe el procedimiento experimental empleado, así como las condiciones de medida realizadas para la obtención de los espectros EXAFS bajo presiones que alcanzan el régimen de *ultra-high pressure*.

3.1. Técnica de alta presión con celdas de diamantes

Para alcanzar estas presiones y estudiar el GeS₂ amorfo en condiciones de hasta *ultra-high pressure*, se ha utilizado una celda de yunque de diamante (DAC). Este dispositivo permite comprimir una muestra del orden de micras entre las culatas planas de dos diamantes enfrentados. El uso de diamantes es esencial debido a su extraordinaria dureza y su transparencia a los rayos X, lo que permite combinar presión extrema con técnicas espectroscópicas como la absorción de rayos X.

En este experimento se emplearon diamantes nanopolicristalinos (NPD) con culatas de 150 μm . Estos diamantes minimizan la aparición de *glitches* en los espectros EXAFS que pueden aparecer con diamantes monocristalinos al dispersar el haz de rayos X. La compresión en la celda se logró mediante una membrana flexible conectada a un dispositivo de gas.

El funcionamiento de la celda de membrana se basa en la aplicación de presión a través de una membrana extensible situada en la parte posterior del dispositivo. En el montaje, el pistón se encuentra en la parte superior de la celda y es el encargado de transmitir la presión hacia el diamante móvil, que queda enfrentado al diamante fijo montado sobre el cilindro inferior. Entre ambos diamantes se coloca el *gasket*, que contiene la muestra compactada, permitiendo su compresión sin contacto directo entre los diamantes.

La celda se cierra con una cubierta que incorpora una membrana flexible. A través de un capilar situado en la tapa, se introduce gas (habitualmente helio o nitrógeno a presión controlada), el cual infla la membrana. Al expandirse, esta empuja el pistón, que a su vez transmite la presión a la muestra situada entre los diamantes. Este mecanismo permite aumentar la presión de forma gradual, controlada y sin necesidad de contacto mecánico directo con el pistón, lo que resulta especialmente útil en condiciones de precisión extrema como las requeridas en medidas

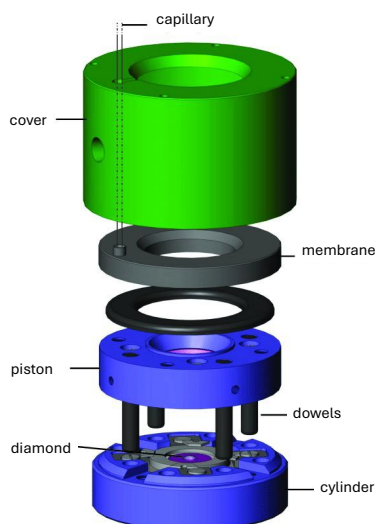


Figura 10: Esquema interior de una celda de membrana.[14]

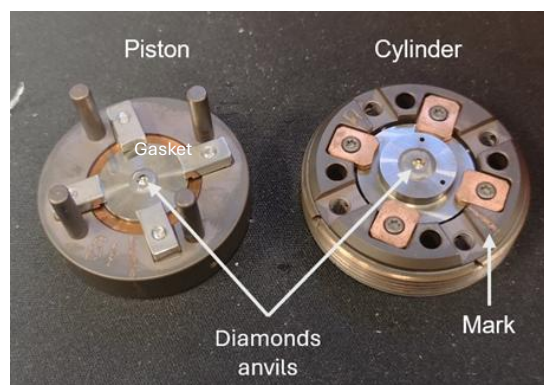


Figura 11: Celda de membrana utilizada.

de absorción de rayos X en un sincrotrón.

El diseño, ver Fig.(10) mostrado en la figura permite además un acceso óptimo al volumen de muestra mediante rayos X, ya que todos los materiales de la celda están diseñados para minimizar la absorción o dispersión no deseada del haz incidente. Esta configuración es particularmente adecuada para experimentos en geometría de transmisión realizados en instalaciones como el ESRF.

3.1.1. Carga de la celda de membrana en el sincrotrón europeo, ESRF

Para realizar la carga, el primer paso es la preparación del *gasket*, fundamental para garantizar la correcta compresión de la muestra sin dañar los diamantes. Para ello, se utiliza una junta metálica de renio con un grosor inicial de 200 μm , ver Fig.(11).

Para preparar el *gasket*, se comienza colocando la junta de renio en el centro del diamante inferior, aplicando una presión mínima que sea suficiente para marcar la posición de los diamantes en la junta, conocido como indentación, Fig.(13), reduciendo su grosor hasta aproximadamente un tercio de su espesor inicial ($\sim 50 \mu\text{m}$). Esta indentación permite delimitar el área de compresión y asegurar la alineación de los diamantes.

Tras esto, se perfora un orificio en el centro de la indentación mediante un láser de precisión, Fig.(12). Este agujero, de unos 75 μm de diámetro, actúa como cámara de presión, donde se introduce la muestra de GeS_2 en forma de polvo compactado. También se añade una pequeña cantidad de oro (Au) para poder realizar la calibración de presión mediante difracción de rayos X.

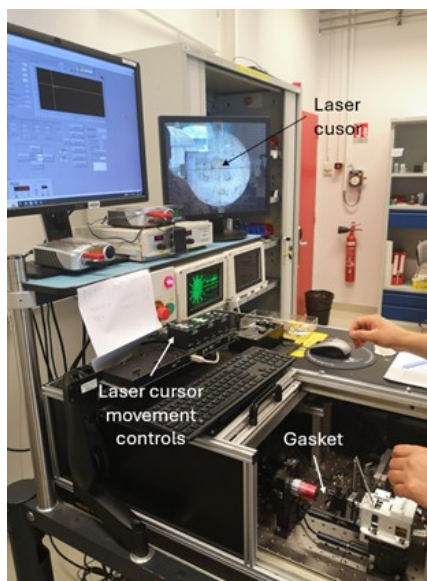


Figura 12: Dispositivo láser (laser drilling) utilizado para hacer el agujero en el gasket en el ESRF.

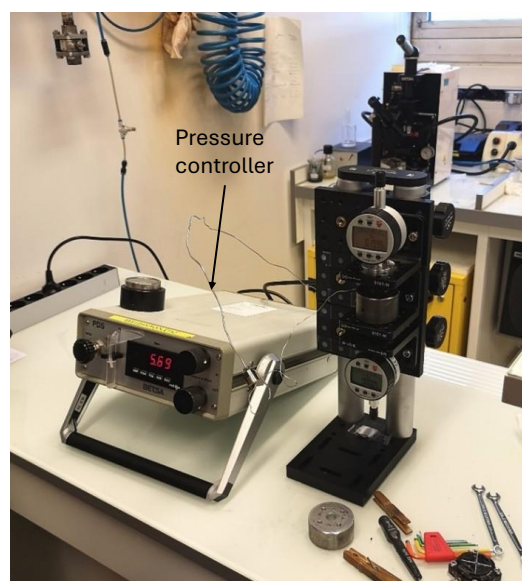


Figura 13: Proceso de indentación. Se ha utilizado un controlador de presión similar al de la imagen.

No se ha utilizado un medio transmisor de presión (PTM), ni líquido ni gaseoso. Aunque los PTM gaseosos como el helio (He) o el neón (Ne) se emplean frecuentemente en experimentos de alta presión por su buen comportamiento hidrostático, no son adecuados cuando se utilizan diamantes nanopolicristalinos (NPD), ya que pueden penetrar en el interior del diamante y provocar su degradación, dificultando así el desarrollo del experimento. Por otro lado, los PTM líquidos presentan también importantes limitaciones complicando el proceso de carga de la muestra al dificultar el control del grosor óptimo para una buena relación señal/ruido. Asimismo, el comportamiento hidrostático de estos líquidos se pierde a presiones relativamente bajas (por debajo de 10–12 GPa), lo que los hace inadecuados para estudios en el régimen de *ultra high-pressure*.

Una vez montado todo el sistema, se cerró la celda con el diamante superior, asegurando la alineación y estabilidad antes de comenzar a ejercer presión.

3.2. Sincrotrón: European Synchrotron Radiation Facility, ESRF

Las medidas de absorción de rayos X bajo alta presión han sido tomadas por el Dr. Emin Mijit, colaborador del grupo de altas presiones, mediante el uso de radiación sincrotrón en el *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF). El ESRF se encuentra en Grenoble (Francia) y ofrece haces de rayos X de muy alta intensidad y energía, adecuados para estudios de materiales en condiciones extremas, como alta presión o temperaturas elevadas. Su capacidad para generar haces de pequeño tamaño (microhaces) con una gran resolución energética lo hace especialmente útil en experimentos donde el volumen de muestra es limitado, como es el caso de las celdas de

diamante.

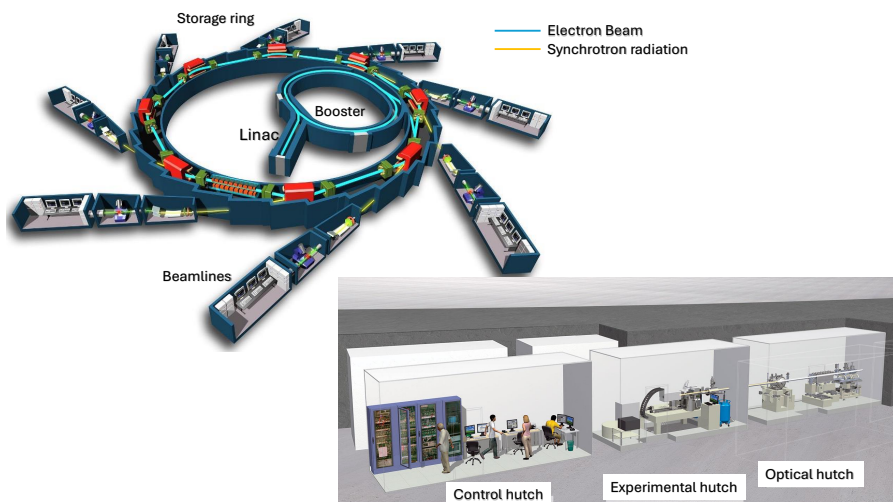


Figura 14: Esquema general del funcionamiento de una fuente de radiación sincrotrón como el ESRF. Los electrones generados en el linac (acelerador lineal) son acelerados en el booster y almacenados en el anillo principal, donde emiten radiación sincrotrón al ser desviados por dispositivos magnéticos. La radiación se canaliza hacia las líneas de luz, compuestas por las cabinas óptica, experimental y de control, donde se desarrollan los experimentos.

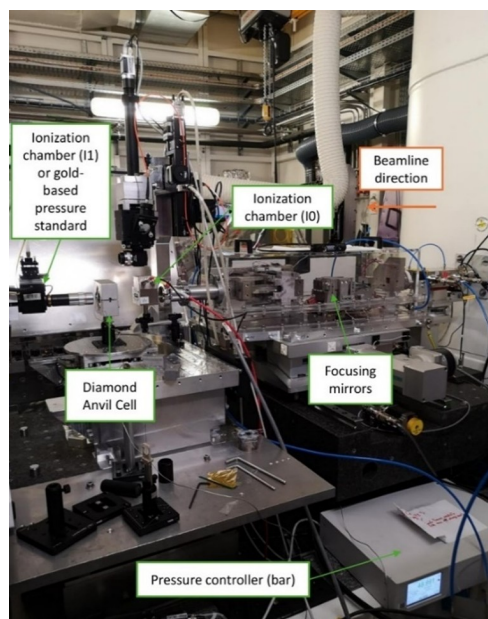


Figura 15: Configuración de la línea de haz ID24-DCM del ESRF-EBS.

El funcionamiento del sincrotrón se basa en la aceleración de paquetes de electrones (*bunches*), que son inyectados desde un acelerador inicial (*linac*, 200 MeV) a un anillo (*booster*), donde alcanzan energías del orden de los 6 GeV. Posteriormente, estos electrones se introducen en el anillo de almacenamiento de 844 metros de circunferencia, donde viajan casi a la velocidad de la luz durante varias horas. En su trayectoria, los electrones atraviesan una serie de dispositivos magnéticos, como los unduladores, que inducen un movimiento ondulatorio en los electrones, generando haces de rayos X altamente colimados, brillantes y ajustables en energía. La radiación emitida se canaliza hacia las líneas de luz (*beamlines*), donde se llevan a cabo los experimentos.

En este trabajo se empleó la línea ID24-DCM del ESRF, ver Fig.(15), diseñada específicamente para espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) en condiciones extremas. Esta línea incorpora un monocromador de doble cristal (*Double Crystal Monochromator*, DCM) que permite seleccionar con precisión la energía del haz incidente, esencial para explorar la región del

borde de absorción del elemento de interés. La configuración experimental está optimizada para realizar medidas en geometría de transmisión, empleando haces de dimensiones reducidas, adecuados para muestras contenidas en celdas de diamante.

La línea se estructura en tres zonas principales: la *optical hutch*, donde se modula y enfoca el haz; la *experimental hutch*, donde se realiza la medida con la celda de diamante; y la *control hutch*, donde se supervisa el experimento en tiempo real. En la zona experimental, la celda se monta sobre una plataforma motorizada con movimientos XYZ y de rotación, que permite alinear la muestra con el haz incidente.

3.2.1. Medida de XAS a alta presión

Una vez cargada la celda, apartado 3.1.1, y centrada en el haz, se procede a realizar los registros de los espectros de absorción en modo transmisión. Para ello, se emplean cámaras de ionización situadas antes (I_0) y después (I) de la muestra, que permite calcular el coeficiente de absorción $\mu(E)$ según la ley de Lambert-Beer:

$$\mu(e) = \frac{1}{e} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (12)$$

donde e es el espesor efectivo de la muestra. Esta configuración permite obtener espectros XAS con alta relación señal/ruido incluso en muestras micrométricas y en entornos de alta presión.

Gracias a la elevada intensidad del haz, los tiempos de adquisición por espectro son muy breves (del orden de milisegundos), lo que minimiza los efectos de radiación sobre la muestra y permite realizar barridos energéticos a diferentes presiones de forma eficiente. Este tipo de configuración es especialmente ventajosa para seguir la evolución estructural del material conforme se incrementa la presión.

3.3. Software

Para el procesamiento y análisis de los espectros XAS obtenidos, se utilizaron los programas Athena y Artemis, ambos incluidos en el paquete Demeter, desarrollado específicamente para el tratamiento de datos EXAFS y XANES. Este *software* permite llevar a cabo el preprocesado, normalización, alineación y ajuste cuantitativo de los datos, a partir de estructuras de referencias teóricas calculadas con el código FEFF.[15, 16]

Con Athena, Fig.(16), se realiza la selección del valor de energía de referencia E_0 , la normalización del espectro, y la conversión de los datos al espacio k. Posteriormente, se aplica una transformada de Fourier para obtener el espectro en el espacio real R, lo que permite identificar las contribuciones de los vecinos alrededor del átomo absorbente.

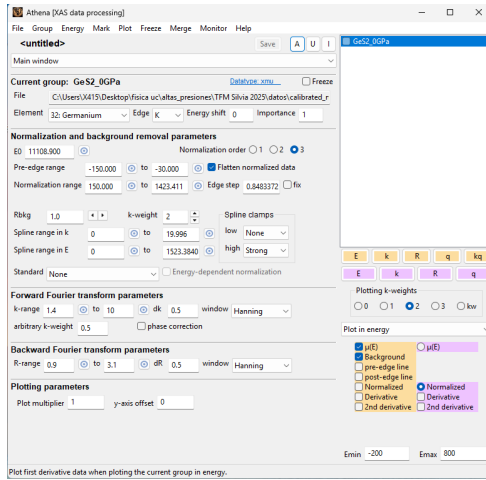


Figura 16: Interfaz de Athena, donde se realiza la pre-procesación de los datos XAS.

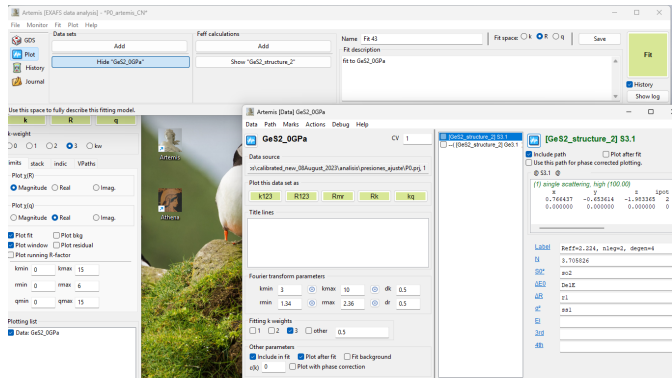


Figura 17: Interfaz de Artemis, utilizada para ajustar los datos EXAFS y extraer información estructural.

El uso de la transformada de Fourier es necesario para pasar del espacio k al espacio real R , debido a que la señal EXAFS en el dominio de k contiene información estructural en forma de oscilaciones complejas, que no permiten identificar directamente las distancias interatómicas. La transformada de Fourier actúa como un filtro matemático que separa las distintas contribuciones de los vecinos en función de su distancia radial al átomo absorbente. De este modo, en el espacio R , los picos obtenidos corresponden a las diferentes capas de coordinación, lo que permite determinar con mayor claridad las distancias Ge-S y el número de átomos de azufre que rodean al germanio (CN). Además, el análisis en el espacio R facilita la estimación del desorden estructural (σ^2), ya que el ancho y la forma de los picos reflejan la dispersión en las distancias de enlace debido al desorden. Por último, el ajuste conjunto en k y R permite refinar el valor de la energía del borde de absorción (E_0), clave para la interpretación de los resultados estructurales.

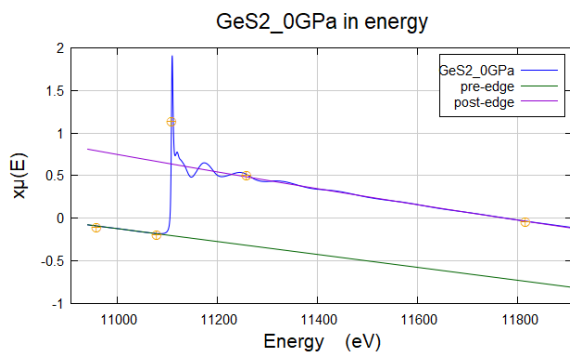


Figura 18: Ajuste de las regiones pre-edge y post-edge realizado en Athena para la muestra de GeS₂ a 0 GPa. En ella se marca también el background de la medida.

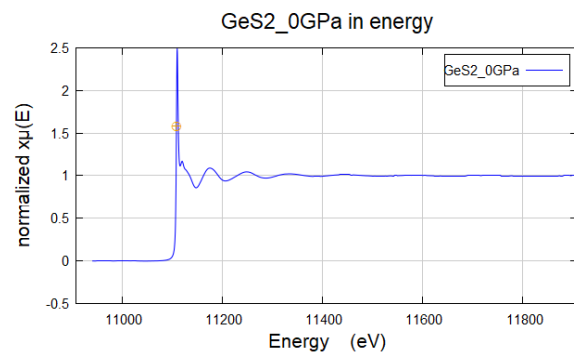


Figura 19: Espectro normalizado $\chi(E)$ obtenido tras el ajuste de las regiones pre-edge y post-edge.

La normalización del espectro XAS se lleva a cabo ajustando primero una línea base en la región *pre-edge*, que permite corregir posibles desplazamientos verticales en la señal, y una línea o *spline* en la región *post-edge*, que se utiliza para escalar el espectro. Este proceso permite ob-

tener una señal normalizada, $\chi(E)$, comparable entre distintas muestras [17]. En la Fig. (18) se muestra el ajuste realizado en ambas regiones para la muestra de GeS_2 a presión ambiente, donde la línea verde representa el ajuste en la región *pre-edge* y la línea púrpura el correspondiente a la región *post-edge*. Una vez definidas estas regiones, se lleva a cabo la sustracción del fondo para aislar la señal EXAFS. Esto se logra mediante la eliminación de una componente suavemente variable del espectro, que refleja las tendencias generales del fondo pero no contiene la información estructural fina característica de EXAFS. Esta curva, conocida como *background*, se ajusta directamente sobre los datos normalizados mediante funciones suaves, como *splines*, de modo que reproduzca la forma global de la señal sin seguir las oscilaciones rápidas [12]. Herramientas como Athena emplean algoritmos como AUTOBK para optimizar este ajuste, controlando el grado de suavidad y el rango de energía relevante [17]. El objetivo es aislar la parte oscilante de la señal, $\chi(E)$, que contiene la información local sobre la estructura atómica entorno al átomo absorbente. En la Fig. (19) se presenta el espectro normalizado y corregido de fondo, donde ya se pueden identificar la zona de absorción y las oscilaciones características de EXAFS.

Los espectros se analizaron en el rango de número de onda comprendido entre $k=1,4 \text{ \AA}^{-1}$ y $k=10 \text{ \AA}^{-1}$, con un paso de $\Delta k=0,5 \text{ \AA}^{-1}$, y en espacio real entre $R=0,9 \text{ \AA}$ y $R=3,1 \text{ \AA}$, con $\Delta R=0,5 \text{ \AA}$. Estas ventanas se eligen para maximizar la relación señal/ruido, asegurando a su vez la sensibilidad a los primeros entornos de coordinación.

El ajuste estructural se llevó a cabo en Artemis, Fig.(17), [16], utilizando modelos generados con FEFF. Este programa permite simular la señal EXAFS esperada para una determinada estructura cristalina y compararla con los datos experimentales. Artemis proporciona una interfaz gráfica para definir los caminos de dispersión de los fotoelectrones y ajustar los parámetros asociados, como distancias interatómicas, número de coordinación y desplazamientos de energía. Además, permite incluir múltiples trayectorias e incluso realizar análisis con varios conjuntos de datos simultáneamente, lo que resulta especialmente útil en estudios dependientes de la presión o temperatura.

Dada la fuerte correlación entre el número de coordinación (CN) y el parámetro de desorden (σ^2), así como la dispersión observada en algunos ajustes experimentales, se realizaron dos enfoques complementarios de análisis. En primer lugar, se llevaron a cabo ajustes con ambos parámetros libres, lo que permitió observar la evolución general del entorno local. Posteriormente, para mejorar la robustez de los resultados, se realizaron ajustes fijando el número de coordinación a los valores obtenidos a partir de simulaciones de dinámica molecular. Esta estrategia combinada permite validar la consistencia de los parámetros extraídos y reforzar las conclusiones estructurales obtenidas a lo largo del estudio.

En conjunto, la combinación de técnicas experimentales avanzadas, como la absorción de rayos X en condiciones de alta presión mediante sincrotrón, y herramientas analíticas robustas

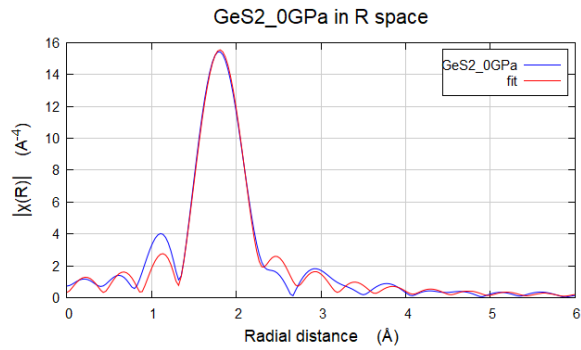


Figura 20: Ajuste en el espacio R para la muestra de GeS_2 a presión ambiente (0 GPa), obtenido mediante análisis EXAFS en Artemis. La curva azul representa los datos experimentales, mientras que la curva roja muestra el ajuste teórico. El pico principal alrededor de 2.2 Å corresponde al primer entorno de coordinación del germanio.

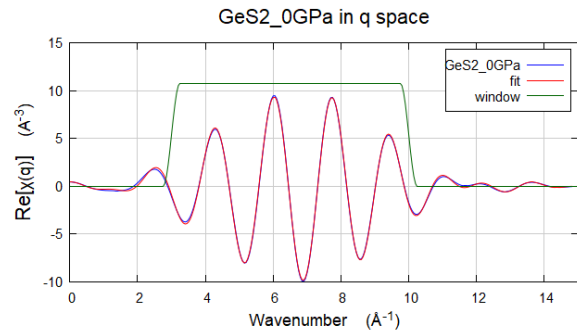


Figura 21: Ajuste en el espacio q para el GeS_2 a 0 GPa, obtenido mediante análisis EXAFS en Artemis. En este espacio, se representa la transformada inversa de la señal EXAFS, donde puede evaluarse la calidad del ajuste en función de la coherencia entre los datos experimentales (azul) y el modelo teórico (rojo). La buena superposición de ambas curvas confirma la fiabilidad del modelo estructural empleado.

como Athena y Artemis, ha permitido obtener una caracterización estructural local precisa del GeS_2 amorfo.

4. Resultados y discusión

Para estudiar la evolución estructural del GeS₂ amorfo bajo presión, se analizaron espectros de absorción de rayos X en la región del borde K del Ge, obtenidos hasta presiones cercanas a 160 GPa. A partir del tratamiento y análisis de los espectros normalizados y su primera derivada, se identificaron distintas etapas de transformación estructural y electrónica relacionados con una reestructuración progresiva hacia una fase más compacta.

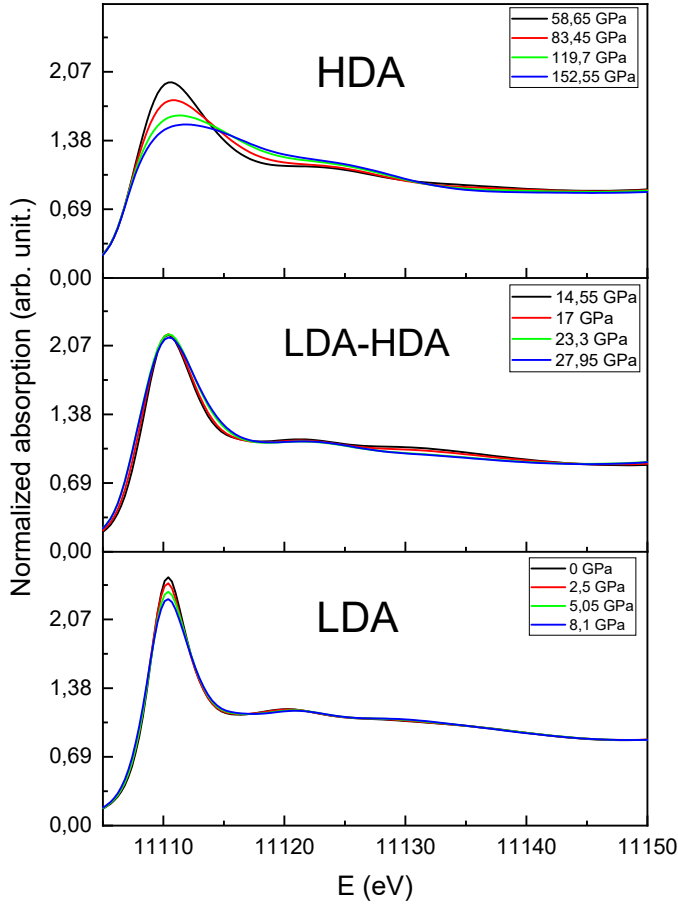


Figura 22: *White line* de los espectros normalizados del borde K del Ge para distintas presiones. Se identifican tres regiones estructurales diferenciadas: LDA, transición intermedia y HDA.

lo que a su vez depende del entorno electrónico y estructural del átomo absorbente [12]. La anchura de la *white line* proporciona información relevante sobre el entorno electrónico y estructural del átomo absorbente. Un ensanchamiento progresivo de esta característica con la presión puede interpretarse como una consecuencia del aumento del número de coordinación y del desorden estructural (σ^2), ambos asociados a la densificación del material durante la transición de una fase amorfa de baja densidad (LDA) a una de alta densidad (HDA). Además, una *white line* más ancha puede indicar una mayor densidad de estados electrónicos disponibles. [8]

El estudio de los espectros de absorción normalizados indica que este material presenta dos fases estructurales distintas y una intermedia bajo efectos de compresión. En la Fig. (22) se ha querido dividir estas zonas de forma visual, agrupando los espectros según su evolución característica al aumentar la presión. Esta figura muestra la evolución de la *white line* en los espectros de absorción de rayos X del borde K del Ge para distintas presiones, desde 0 hasta 150 GPa. Las curvas están representadas superpuestas, lo que permite observar directamente la variación en la forma e intensidad del espectro conforme se incrementa la presión. La *white line* es el pico de absorción justo por encima del borde de absorción en un espectro XANES. Su intensidad y forma están ligadas al número de estados vacíos disponibles para la transición del electrón,

Este análisis permite distinguir claramente tres regiones. A bajas presiones (de 0 a 10 GPa), los espectros presentan una anchura similar, con una disminución de su intensidad. Esta etapa se corresponde a la fase LDA, donde el entorno local del Ge está dominado por una coordinación tetraédrica y una red amorfa abierta.

En el rango de presiones comprendido entre 10 y 30 GPa, se observan cambios progresivos en la anchura de la *white line* sin apenas cambios en la intensidad. En esta etapa, el entorno de coordinación comienza a reconfigurarse, esto se estudiará más adelante en este trabajo. A partir de 30 GPa, los espectros adquieren una nueva forma característica, más ancha y menos intensa progresivamente hasta la presión máxima. Esta región se asocia con la fase HDA, donde el entorno local del Ge se ha transformado hacia una configuración más compacta.

La evolución del borde de absorción se analiza con mayor detalle mediante la representación de la primera derivada de los espectros, como se muestra en la Fig. (23). Esta permite localizar con mayor precisión los cambios en el borde de absorción conforme se aplica presión. En la figura se muestran las derivadas de los espectros correspondientes a cinco presiones seleccionadas. A presión ambiente, la curva presenta un máximo bien localizado que refleja la transición electrónica asociada al salto de borde en $E_i = 11109$ eV. Esta transición corresponde a la excitación de un electrón del orbital $1s$ del Ge hacia niveles vacíos de tipo $4p$ ($1s \rightarrow 4p$), permitida por las reglas de selección dipolares [8, 12]. La pendiente es pronunciada y su forma simétrica es indicativa de un entorno local bien definido, correspondiente a una coordinación tetraédrica estable.

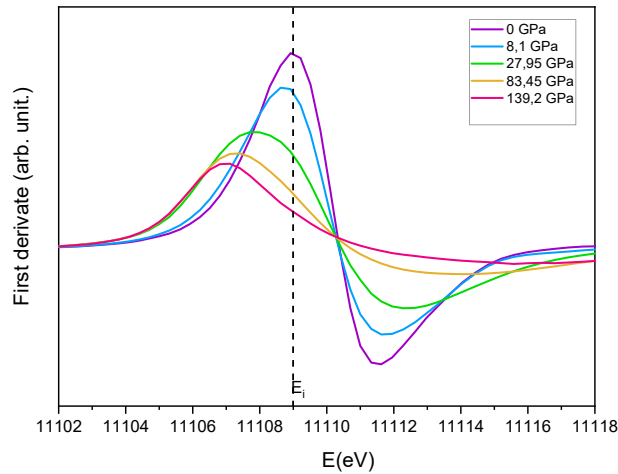


Figura 23: Primera derivada de la *white line* del borde K del Ge para distintas presiones. Se observa una evolución en la forma, simetría y posición del máximo, que refleja cambios en el entorno electrónico del germanio bajo compresión.

Conforme se incrementa la presión hasta los 8 GPa, la derivada conserva una forma similar, aunque comienza a notarse un ligero ensanchamiento del máximo, señal de un aumento del desorden estructural y compresión moderada del entorno local. A 28 GPa, la señal cambia notablemente, el máximo se vuelve más ancho, desplazándose hacia energías más bajas. Estos

cambios reflejan una reorganización electrónica del entorno del átomo de Ge, compatible con una transición hacia estructuras de mayor coordinación.

En el rango de altas presiones, el perfil de la derivada se estabiliza en una nueva forma más ancha y desplazada, indicando que el sistema ha alcanzado un régimen electrónico diferente, asociado a un entorno estructural más compacto y coordinado, propio de la fase HDA.

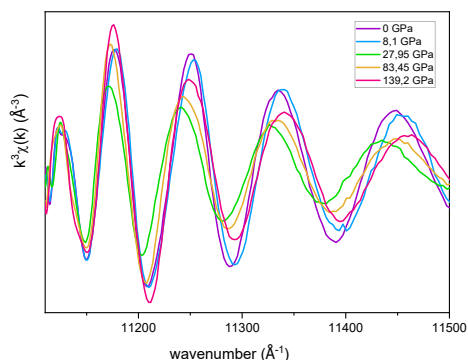


Figura 24: Espectros EXAFS en $k^3\chi(k)$ del borde K del Ge para distintas presiones. La atenuación y desplazamiento de las oscilaciones con la presión reflejan una pérdida de orden y cambios en la coordinación local.

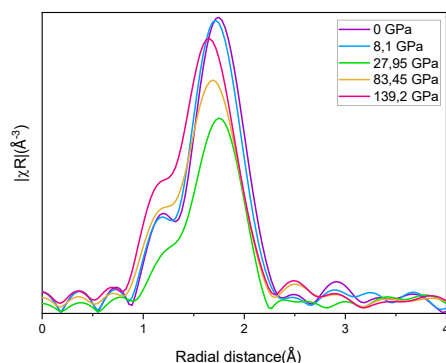


Figura 25: Transformada de Fourier de los espectros EXAFS del borde K del Ge para distintas presiones. Se observa el desplazamiento, ensanchamiento y eventual pérdida de intensidad del pico de primer entorno, reflejando la evolución estructural del material.

Para completar el análisis espectroscópico en energía, se representaron los espectros EXAFS en espacio recíproco k , amplificados por k^3 . A presión ambiente, el espectro EXAFS presenta oscilaciones bien definidas, típicas de un entorno local ordenado con coordinación tetraédrica en torno al Ge. Al aumentar la presión, la amplitud de estas oscilaciones disminuye progresivamente, lo que refleja el incremento del desorden en el primer entorno de coordinación. Como

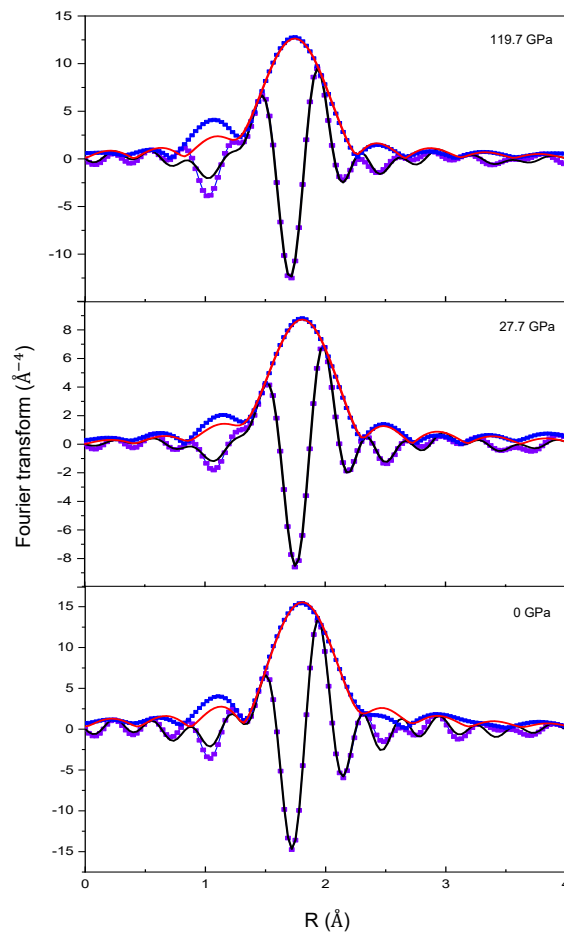


Figura 26: Representación conjunta de la transformada de Fourier del EXAFS para tres presiones seleccionadas. Los puntos en azul representan los valores experimentales en espacio real R , su curva de ajuste es la representada en rojo. Los puntos en morado son los valores de la curva imaginaria de los mismos, cuya curva de ajuste es la representada en negro.

se observa en la Fig.(24), entre 0 y 28 GPa se produce una atenuación continua de la señal, señalando la pérdida gradual del orden característico de la fase de baja densidad (LDA). A partir de 28 GPa, la señal comienza a recuperar parte de su intensidad, lo que indica que la transición hacia una configuración más compacta se ha completado y se ha alcanzado un nuevo régimen estructural propio de la fase amorfa de alta densidad (HDA).

La transformación estructural también puede analizarse en el espacio real mediante la transformada de Fourier de los espectros EXAFS, ver Fig.(26), que permite estimar las distancias interatómicas y el número de coordinación efectivo. El análisis en el espacio real, Fig. (25), muestra cómo evoluciona el entorno de primeros vecinos con la presión. A 0 GPa, se observa un pico principal alrededor de 2.2 Å, correspondiente a los enlaces Ge-S. Al incrementar la presión, este pico se desplaza hacia distancias ligeramente menores debido a la compresión de los enlaces, y se ensancha progresivamente, lo que evidencia una mayor dispersión de las distancias Ge-S. A partir de 28 GPa, aunque la estructura fina se atenúa, el primer entorno de coordinación muestra indicios de estabilización en torno a nuevas posiciones medias de enlace, propias de una configuración más densa y compacta.

En conjunto, las representaciones en el espacio k , el espacio real y la transformada de Fourier en función de la presión permiten observar de manera cualitativa la evolución del entorno local del Ge bajo compresión. Las variaciones en la amplitud, posición y anchura en los espectros EXAFS reflejan cambios estructurales progresivos que afectan tanto a la distancia Ge-S como al número de vecinos y al desorden. Para cuantificar esta evolución estructural, se llevó a cabo un ajuste detallado de los espectros, del que se extrajeron parámetros como el número de coordinación (CN), las distancias Ge-S, el desorden estructural (σ^2) y la energía del salto de borde.

4.1. Evolución de los parámetros estructurales

Para comprender cómo evoluciona la estructura local del GeS₂ bajo alta presión, se realizó un ajuste detallado de los espectros EXAFS, a partir del cual se extrajeron parámetros clave como el número de coordinación (CN), la distancia Ge-S, el factor de desorden (σ^2) y el desplazamiento de la energía del borde de absorción. Estos resultados se muestran en las Fig. (27, 28, 29, 30).

El comportamiento esperado del CN bajo compresión para esta muestra sería un incremento progresivo de este, ya que se tiende hacia una configuración más compacta. Sin embargo, los resultados experimentales mostraron una disminución del CN durante la etapa de transición entre las fases LDA y HDA. Este fenómeno llamó la atención, por lo que se procedió a analizar las distancias interatómicas Ge-S obtenidas. A partir de la evolución de las distancias, en la zona intermedia LDA-HDA, se explicará la disminución del CN.

En la fase LDA, las distancias Ge-S se mantienen aproximadamente constantes, reflejando

AJUSTE LIBRE

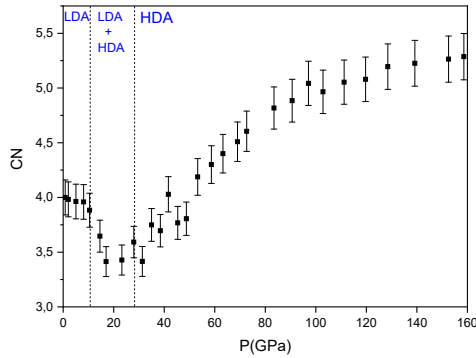


Figura 27: Evolución del número de coordinación (CN) del Ge en función de la presión, obtenida mediante ajuste libre. Se observa una disminución durante la transición LDA-HDA, seguida de un incremento progresivo a presiones más altas, consistente con la formación de un entorno más compacto.

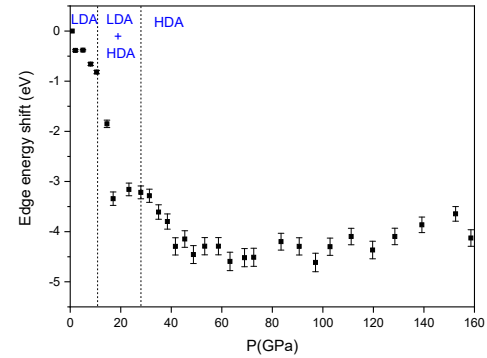


Figura 28: Desplazamiento de la energía del borde de absorción (E_0) con la presión. El corrimiento hacia energías más altas es característico de materiales comprimidos y se asocia con un aumento de la densidad electrónica local alrededor del átomo absorbente.

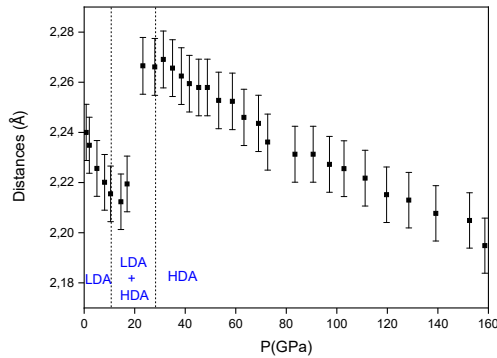


Figura 29: Variación de la distancia media Ge-S obtenida por ajuste EXAFS en función de la presión. Se observa un alargamiento en la transición LDA-HDA, seguido de una contracción en la fase HDA, reflejando la reorganización estructural del entorno local.

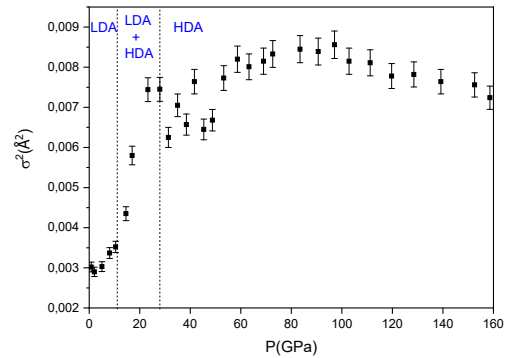


Figura 30: Evolución del factor de desorden estructural σ^2 con la presión. El aumento del desorden indica una mayor dispersión en las distancias Ge-S durante la transición, relacionado con el colapso parcial de la red y la pérdida de simetría local.

una configuración estructural estable y poco comprimida. Sin embargo, durante la transición hacia HDA (10–30 GPa), las distancias aumentan de forma significativa, lo cual es contraintuitivo ya que estamos comprimiendo la estructura. Este incremento irregular explicaría la disminución del número de coordinación observada en esa zona, al romperse parcialmente la red tetraédrica original para dar paso a un nuevo entorno más denso, algunos enlaces Ge-S se debilitan o se alargan más allá de un umbral típico de detección EXAFS ($\sim 3\text{\AA}$), dejando así de contribuir a la señal del primer vecino, lo que provoca una disminución aparente del CN. Fenómenos similares han sido reportados en el SiO_2 [18], donde también se observa un colapso parcial en la red en la etapa de transición LDA-HDA, asociado a un incremento del desorden y de la dispersión en las distancias de enlaces. Más adelante, a partir de 30 GPa, cuando se supera la transición y la estructura se vuelve más estable y compacta, el número de coordinación vuelve a aumentar, alcanzando valores mayores a 5, lo cual indica que el germanio empieza a rodearse de más átomos, acercándose a una estructura más densa, similar a una configuración octaédrica. En esta región, las distancias Ge-S disminuyen progresivamente hasta la presión máxima alcanzada, como se aprecia en la Fig.(29), lo que confirma el efecto de la compresión en el primer entorno de coordinación característico de la fase HDA.

Por otro lado, la energía del borde de absorción y el factor de desorden siguen el comportamiento típico en materiales vítreos comprimidos. El corrimiento del borde va a menores energías, mientras el aumento progresivo del parámetro de desorden σ^2 refleja una mayor dispersión en las distancias interatómicas, lo que implica un entorno estructural menos homogéneo. Este desorden incluye tanto componentes dinámicos (vibraciones térmicas) como estáticos (variaciones estructurales intrínsecas al amorfo), y su incremento con la presión es indicativo de una transición estructural en la que el entorno de primer vecino se vuelve más variable y complejo antes de estabilizarse en la fase HDA.

Para mejorar la fiabilidad de los resultados y resolver la ambigüedad en los valores del número de coordinación (CN), se recurrió a simulaciones de dinámica molecular realizadas por colaboradores teóricos del ESRF. Estas simulaciones proporcionaron valores de CN que se emplearon como referencia en nuevos ajustes experimentales, manteniendo dicho parámetro fijo. Las gráficas resultantes, Fig. (31, 32, 33, 34), muestran una evolución teórica creciente del CN a partir de la transición estructural, en concordancia con lo esperado bajo un proceso de compactación en esta muestra. Es importante señalar que la curva de distancias Ge-S es prácticamente idéntica a la obtenida mediante ajuste experimental libre, lo que indica que estas distancias se determinan de manera robusta a partir del análisis EXAFS. De igual forma, las gráficas correspondientes al corrimiento energético del borde de absorción y al factor de desorden presentan una tendencia muy similar a la observada previamente, confirmando que estos parámetros también pueden extraerse de forma fiable a partir de los datos experimentales, incluso cuando el CN se mantiene fijo.

AJUSTE CON CN FIJO

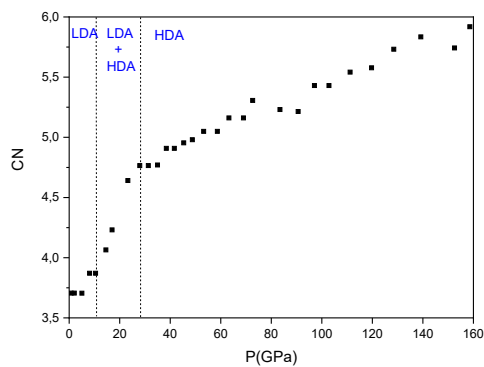


Figura 31: Evolución del número de coordinación (CN) del Ge en función de la presión, con el valor de CN fijado según los resultados de simulaciones de dinámica molecular. Se observa un aumento progresivo a partir de la transición LDA-HDA, consistente con una reorganización hacia una red más compacta.

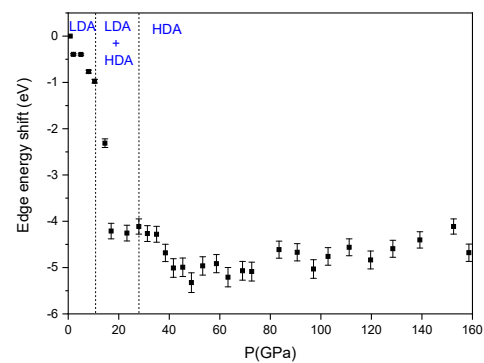


Figura 32: Desplazamiento de la energía del borde de absorción (E_0) en función de la presión, con CN fijado. El corrimiento hacia mayores energías indica un aumento de la densidad electrónica local alrededor del átomo de Ge, en línea con un proceso de compresión progresiva del entorno atómico.

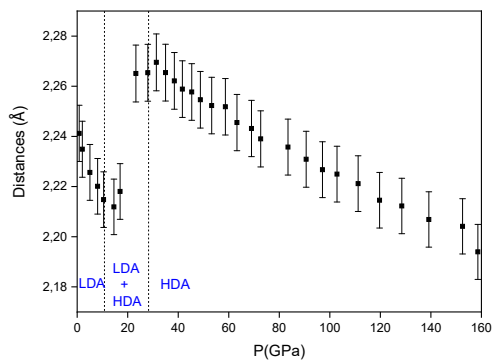


Figura 33: Distancia media Ge-S extraída de los ajustes EXAFS con CN fijado. La curva reproduce fielmente la obtenida en el ajuste libre, mostrando primero un alargamiento de los enlaces durante la transición estructural, seguido de una contracción a altas presiones.

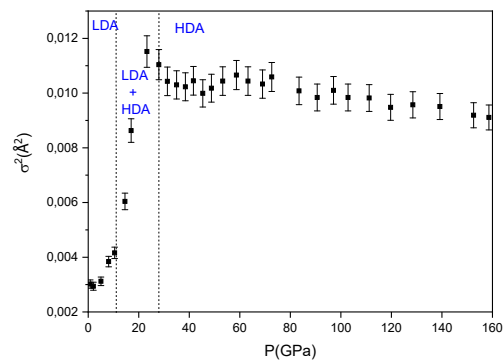


Figura 34: Evolución del factor de desorden estructural σ^2 con la presión. El aumento gradual de este parámetro refleja una mayor variabilidad en las distancias Ge-S, relacionada con el incremento del desorden local durante la transición polimorfa.

4.2. Discusión sobre la evolución del número de coordinación: ajuste libre vs. ajuste con número de coordinación fijo

Los resultados obtenidos mediante ajuste libre de EXAFS, Fig. (27), muestran un comportamiento no monótono del número de coordinación del Ge en GeS₂. Primero disminuye durante la transición LDA-HDA, para luego aumentar nuevamente a altas presiones. Esta evolución es llamativa porque contrasta con el comportamiento esperado bajo compresión en esta muestra, donde teóricamente el CN debería aumentar progresivamente al tender la red hacia una configuración más densa.

Para interpretar esta aparente disminución del CN, es crucial considerar la ecuación general de EXAFS que describe la señal oscilatoria:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j f_j(k)}{k R_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} e^{-2k^2 \sigma_j^2} \sin(2k R_j + \delta_j(k)).$$

En esta ecuación, el número de coordinación N_j está directamente multiplicando a la amplitud de *scattering*, $f_j(k)$. Sin embargo, también lo hace el término de amortiguación exponencial $e^{-2k^2 \sigma_j^2}$, que depende del parámetro de desorden σ_j^2 . Esto genera una fuerte correlación entre CN y el desorden, un aumento en σ_j^2 , como ocurre durante una transición estructural o ante un incremento del desorden topológico, provoca una disminución de la amplitud de la señal EXAFS. Si durante el ajuste este efecto no se modula adecuadamente, el algoritmo puede compensar la pérdida de amplitud reduciendo el valor ajustado en CN, aunque el número real de vecinos no haya cambiado o incluso haya aumentado.

Este fenómeno también se ha observado en otros sistemas. En vidrios de sílice (SiO₂), se ha reportado una disminución aparente del CN durante la transición LDA-HDA, atribuida a un incremento significativo del desorden estructural, que atenúa la amplitud de la señal EXAFS y provoca una correlación negativa entre el número de coordinación y el parámetro de desorden σ^2 durante el ajuste [18]. En cambio, estudios sobre GeO₂ [19] y GeSe₂ [8] muestran un aumento progresivo del CN bajo presión, como cabría esperar si se produce una verdadera reorganización hacia entornos más compactos.

Cuando se fija el CN a los valores obtenidos a través de cálculos de dinámica molecular, como se ha hecho en este trabajo, se restringe el ajuste para evitar esa inexactitud, lo que permite recuperar de forma más fiable la evolución del entorno local. De hecho, tanto las distancias Ge-S como el desplazamiento del borde y el factor de desorden muestran tendencias coherentes entre ambos métodos (libre y fijado), confirmando que la principal diferencia reside en la estabilidad del CN bajo ajuste.

En conclusión, este análisis subraya la importancia de integrar simulaciones teóricas (como dinámica molecular) con el tratamiento experimental, especialmente cuando se trabaja con

materiales amorfos en condiciones extremas. Imponer restricciones estructurales como fijar el número de coordinación (CN) contribuye a reforzar la fiabilidad del análisis EXAFS y reduce el riesgo de interpretaciones erróneas asociadas a la fuerte correlación entre parámetros.

5. Conclusiones y trabajo a futuro

El presente trabajo ha permitido caracterizar en profundidad la evolución estructural del GeS₂ amorfo bajo condiciones de alta presión, mediante el uso de espectroscopía de absorción de rayos X en la región EXAFS. A través del análisis sistemático de los espectros obtenidos en el sincrotrón europeo, ESRF, se ha evidenciado de forma clara la existencia de una transición poliamorfa en este material, con un paso progresivo de una fase de baja densidad (LDA) a otra de alta densidad (HDA). Esta transición, que tiene lugar aproximadamente entre los 10 y 30 GPa.

Durante esta transición, los resultados han mostrado una compleja evolución del entorno local del germanio. A bajas presiones, el Ge presenta un entorno de coordinación predominantemente tetraédrico, con distancias Ge–S estables y bien definidas. En la fase LDA, estas distancias se mantienen prácticamente constantes, lo que refleja una estructura estable y poco comprimida. Sin embargo, en la región de transición (10–30 GPa) se ha observado un incremento irregular de las distancias Ge–S, comportamiento contraintuitivo en un contexto de compresión, que se asocia a la reorganización de la red. Este fenómeno explica la disminución transitoria del número de coordinación detectada en los ajustes libres. A partir de 30 GPa, cuando la transición se completa y la estructura adopta un carácter más estable y compacto, el número de coordinación aumenta progresivamente hasta valores superiores a 5, lo que indica un entorno más denso, cercano a una configuración octaédrica. En esta región, las distancias Ge–S disminuyen progresivamente hasta la presión máxima alcanzada, en coherencia con la compresión de la red.

El análisis en el espacio recíproco y real de los espectros EXAFS, ha permitido identificar con precisión la evolución de la estructura local bajo presión. Se ha constatado cómo las oscilaciones en $k^3\chi(k)$ y los picos de coordinación en $|\chi(R)|$ han permitido visualizar la pérdida progresiva de orden estructural y el establecimiento de una configuración más densa y compacta a medida que aumenta la presión. Asimismo, el corrimiento hacia energías más bajas del borde de absorción es consistente con un aumento de la densidad electrónica local, reforzando la hipótesis de compresión efectiva del entorno atómico.

Desde un punto de vista metodológico, este trabajo pone de relieve la capacidad de la técnica de XAS a alta presión combinada con radiación sincrotrón para estudiar materiales amorfos, tradicionalmente difíciles de caracterizar por su falta de orden a largo alcance. La combinación del análisis EXAFS con herramientas computacionales y modelos teóricos, como los de dinámica molecular, ha permitido superar las limitaciones del ajuste de sistemas desordenados, como la correlación entre número de coordinación y desorden. Esta aproximación combinada refuerza la fiabilidad de los resultados y contribuye a evitar interpretaciones erróneas.

En conjunto, este estudio contribuye al conocimiento de los procesos de transformación estructural en vidrios calcogenuros bajo presión extrema, y establece un marco sólido para futuras

investigaciones orientadas a explorar las propiedades electrónicas asociadas a estas transiciones. En trabajos futuros, podría resultar de gran interés complementar estos resultados con técnicas experimentales adicionales (como absorción óptica) que aporten información complementaria sobre la evolución vibracional y electrónica del sistema.

Referencias

1. Tanaka, K. y Shimakawa, K. *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials* (Springer Nature, jul. de 2021).
2. Tanaka, K. en *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Elsevier, 2016). ISBN: 978-0-12-803581-8. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02338-9>.
3. Spiekermann, G. *et al.* Persistent Octahedral Coordination in Amorphous GeO₂ Up to 100 GPa by K. *Physical Review X* **9**. <https://doi.org/10.1103/physrevx.9.011025> (feb. de 2019).
4. Properzi, L., Di Cicco, A., Nataf, L., Baudelet, F. e Irifune, T. Short-range order of compressed amorphous GeSe₂. *Scientific Reports* **5**. <https://doi.org/10.1038/srep10188> (mayo de 2015).
5. Kono, Y. *et al.* Ultrahigh-pressure polyamorphism in GeO₂ glass with coordination number 6. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**, 3436-3441. <https://doi.org/10.1073/pnas.1524304113> (mar. de 2016).
6. Kotsalas, I. P. y Raptis, C. Structural Raman studies of Ge_xSi_{1-x} chalcogenide glasses. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **3**, 675-684 (sep. de 2001).
7. Durandurdu, M. High-density amorphous phase of GeS₂ glass under pressure. *Physical Review B* **79** (mayo de 2009).
8. Mijit, E. *et al.* EXAFS investigations on the pressure induced local structural changes of GeSe₂ glass under different hydrostatic conditions. *Journal Of Physics: Condensed Matter* **35**, 264001. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/acc8b1> (2023).
9. Zallen, R. *The Physics of Amorphous Solids* 1-3, 33, 35, 58-60, 205-223 (Wiley, 1983).
10. Bhattacharyya, S. y Singh, A. K. Semiconductor-metal transition in semiconducting bilayer sheets of transition-metal dichalcogenides. *Physical Review B* **86**. <https://doi.org/10.1103/physrevb.86.075454> (2012).
11. Source, D. L. *About XAS* Consultado: 23 de abril 2025. 2025. <https://www.diamond.ac.uk/industry/Techniques-Available/Spectroscopy/X-ray-spectroscopy-XAS/About-XAS.html>.
12. Calvin, S. *XAFS for Everyone* 6-17 (CRC Press, mayo de 2013).
13. Bunker, G. *Introduction to XAFS* 269 (Cambridge University Press, ene. de 2010).
14. Jordi, I. I. *High-pressure optical and vibrational properties of InN and InGaN* inf. téc. (DIGITAL.CSIC, mayo de 2017). <http://hdl.handle.net/10261/149125>.
15. Ravel, B. y Newville, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* **12**, 537-541. <https://doi.org/10.1107/s0909049505012719> (jun. de 2005).

16. Ravel, B. *Artemis: Graphical analysis for EXAFS using IFEFFIT* Consultado: 24 de abril 2025. National Institute of Standards y Technology (2024). <https://bruceravel.github.io/demeter/documents/Artemis/index.html>.
17. 4.1. Normalization — Athena 0.9.26 documentation Consultado: 12 de Junio 2025. <https://bruceravel.github.io/demeter/documents/Athena/bkg/norm.html>.
18. Prescher, C. *et al.* Beyond sixfold coordinated Si in SiO₂ glass at ultrahigh pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **114**, 10041-10046. <https://doi.org/10.1073/pnas.1708882114> (sep. de 2017).
19. Vaccari, M., Aquilanti, G., Pascarelli, S. y Mathon, O. A new EXAFS investigation of local structural changes in amorphous and crystalline GeO₂ at high pressure. *Journal of Physics Condensed Matter* **21**, 145403. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/14/145403> (mar. de 2009).

