

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POSTGRADO INTERDISCIPLINARIO EN QUÍMICA APLICADA

Q8611.6
06/03/98

T.F.G.

**PROPIEDADES ÓPTICAS A ALTAS PRESIONES HIDROSTÁTICAS
Y BAJAS TEMPERATURAS EN EL SEMICONDUCTOR AgGaSe_2
TRANSICIONES DE FASE.**

S E R B I U L A
Tulio Febres Cordero

Lic. Ernesto Calderón Quintero

DONACION

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO PARA OPTAR
AL TITULO DE MAGISTER SCIENTIAE EN QUÍMICA APLICADA
OPCIÓN **ESTUDIO DE MATERIALES****

Asesor: Prof. Jesús González Gómez

MÉRIDA - VENEZUELA

1998

*A la memoria de mi madre
Victoria
y
a mis hijos Leonardo, Ernesto y Valentina.*

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado bajo la dirección científica del Prof. Jesús González Gómez en el Centro de Estudio de Semiconductores de la Universidad de los Andes.

Quiero agradecer al Dr. Jesús González Gómez supervisor de la tesis de licenciatura y de esta tesis de maestría, a él debo lo que hasta el momento he realizado en investigación. A los profesores Rodrigo Casanova y Fernando González por su lectura crítica realizada al manuscrito. Al Ing. Jean Claude Chervin del laboratorio de Física de Medios Condensados de la Universidad de París VI por la asesoría y orientación en la experiencia realizada en espectroscopía infrarroja.

Por el apoyo financiero, agradezco al BID-CONICIT bajo el proyecto NM-09, al Consejo de Desarrollo Científico y Tecnológico (CDCHT) y al CEFI-PCP materiales (Francia).

Finalmente quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a la Lic. Doris Bracho y Edgar Belandria por la paciencia y dedicada labor en el diseño de las figuras presentes en este trabajo. Y a todas las personas que hayan permitido la realización del mismo.

ÍNDICE

Introducción	I
--------------	---

Capítulo I – Estructura y propiedades del AgGaSe₂

I.1	Estructura cristalina.	5
I.2	Caracterización.	6
I.3	Diagrama de Fases.	6
I.4	Estructura de Bandas.	8
I.5	Propiedades Ópticas.	10
I.6	Propiedades de Transporte.	12
I.7	Transiciones de fase en los compuestos Ag-III-VI ₂ y Cu-III-VI ₂ .	13
	Referencias	16

Capítulo II – Procedimiento Experimental

	Introducción	19
II.1	La Celda de presión o Yunque de Diamante.	19
II.1.1	Funcionamiento de la Celda de Diamante.	19
II.1.2	Celdas Empleadas.	21
II.1.3	Condición de Hidrostaticidad.	23
II.2	Espectroscopía Visible Bajo Alta Presión a Temperatura Ambiente.	26
II.2.1	Técnicas Experimentales.	26
II.2.2	Sistema Óptico.	27
II.2.3	Medida Experimental de la Transmitancia It/Io.	27
II.3	Espectroscopía Visible a Baja Temperatura y Presión a Ambiente.	28
II.3.1	Técnica Experimental.	28
II.3.2	Sistema Óptico Automatizado.	28
II.4	Espectroscopía Infrarrojo bajo Alta Presión a Temperatura Ambiente.	30
II.4.1	Infraestructura Experimental.	30
II.4.1.1	Espectroscopía Infrarrojo por Transmisión.	31
II.4.2	Procedimiento de Carga en la Celda de Membrana con Argón Líquido.	32
II.4.3	Medio Transmisor de Presión (Propiedades Físicas).	33
	Referencias	34

Capítulo III – Espectroscopía Visible Bajo Alta Presión a Temperatura Ambiente

	Introducción	36
III.1	Espectro de Transmisión Óptica Normal.	36
III.1.1	Coeficiente de Absorción y su dependencia con la Presión.	38
III.2	Absorción Fundamental Intrínseca: Brecha de Energía.	40
III.2.1	Absorción Intrínseca Segundo Frente: Desdoblamiento del Campo Cristalino.	44

III.3	Variación de la brecha de energía con la presión.	45
III.4	Potenciales de Deformación.	48
III.5	Cálculo de las Masas Efectivas en Función de la Presión.	52
III.6	Transición de Fase Inducidas por la Presión en los sólidos.	56
III.6.1	Transiciones de Fases para el AgGaSe_2 .	59
III.6.1.1	Fase I: Calcopirita de 0 a 3 GPa.	59
III.6.1.2	Fase I + II: Calcopirita + Fase desconocida de 3.5 a 5.2 GPa.	59
III.6.1.3	Fase III: Ortorrombica de 5.2 a 9.0 GPa.	59
III.6.1.3.1	Semiconductor con Brecha de Energía Indirecta.	60
III.6.1.4	Fase IV: Tetragonal de 10 a 18 GPa.	61
	Referencias	63

Capítulo IV – Espectroscopía Visible a bajas Temperaturas y Presión Ambiente

	Introducción	66
IV.1	Brecha Fundamental de Energía.	66
IV.2	Cálculo de la Brecha de Energía a bajas Temperaturas: Modelo de Elliot-Toyozawa.	68
IV.3	Variación de la Brecha de Energía con la Temperatura.	72
IV.3.1	Ecuación General.	73
IV.4	Coefficiente de Expansión Térmica para el AgGaSe_2 .	75
IV.5	Cálculo de la Interacción Electrón - Fonón.	77
IV.6	Ajuste de la Contribución Electrón Fonón a la Variación de la Brecha de Energía con la Temperatura.	80
	Referencias	84

Capítulo V – Espectroscopía Infrarroja en Presión

	Introducción	86
V.1	Propiedades Ópticas.	88
V.1.1	Curvas de Transmisión en el Infrarrojo: rango de presión de 8 a 35 GPa.	88
V.1.2	Coefficiente de Absorción del AgGaSe_2 y su dependencia con la presión.	89
V.1.3	Cálculo de la Brecha de Energía en la Fase Tetragonal para el AgGaSe_2 .	91
V.1.4	Cálculo del Potencial de Deformación en la Fase Tetragonal: 10→18 GPa.	95
V.2	Propiedades Dieléctricas.	95
V.2.1	Espectro de Interferencia.	96
V.2.2	Índice de Refracción del AgGaSe_2 y su dependencia con la presión.	99
V.2.3	Cálculo de las Constantes Dieléctricas en Presión.	101
	Referencia	106
	Conclusiones	107
	Publicaciones	109

Índice de figuras

Capítulo I

I.1.-	Estructura de la Calcopirita	5
I.2.-	Diagramas de fase pseudo-binaria $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ propuesta por : a) Palatnik ⁷ , b) I.2.-Mikkelsen ⁴ y modificación aportada por Feigelson ⁸ , c) Diagrama de fase mostrando la línea de difusión (X-Y) del tratamiento térmico, y los caminos seguidos para los cristales (Y-Z) recocido (Y'-Z') después de Feigelson	7
I.3.-	Modelo de la estructura de bandas para el semiconductor AgGaSe_2	8
I.4.-	Medidas de reflectividad para el AgGaSe_2 en un rango de energías cerca del borde fundamental hasta 25 eV.....	11
I.5	Recocido en vacío efecto sobre la resistividad eléctrica de el sistema $\text{AgGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ a temperatura ambiente	13
I.6.-	Variación del volumen en función de la presión para el semiconductor AgGaSe_2	14

Capítulo II

	Principio de la celda de diamante	20
II.1.-	a) Corte transversal de la celda de diamante para alta presión tipo Block-	
II.2.-	Piermarini b) Diamante tipo Ia	21
	a) Corte transversal de la celda de membrana de yunques de diamante diseñada para microespectroscopía infrarroja. b) Diamantes tipo IIa utilizados en la celda de membrana	22
II.4.-	Espectro de absorción del semiconductor AgGaSe_2 en infrarrojo fundamental o medio: carga de la celda de membrana con metanol-etanol	24
II.5.-	Espectro de absorción del AgGaSe_2 en el infrarrojo fundamental o medio: carga de la celda de membrana con argón líquido	24
II.6.-	a) Distribución de la presión dentro de una lámina de Renio en la celda de diamante b) Distribución de la presión dentro de una CED en función de la presión máxima	25
II.7.-	Arreglo experimental utilizado en las medidas de presión y absorción óptica	27
II.8.-	Arreglo experimental utilizado en el proceso de transmisión óptica a bajas temperaturas	29
II.9.-	Diseño experimental del microscopio óptico con lentes Cassagrain para espectroscopía infrarroja y celda de membrana	31
II.10.-	Diseño experimental para la carga de la celda de membrana con argón líquido ...	33

Capítulo III

III.1.-	Espectro de transmisión en la fase I y I+II para el semiconductor AgGaSe_2 a diferentes presiones	37
III.2.-	Coefficiente de absorción α vs energía del fotón $h\nu$ para el AgGaSe_2 a $P=0$ y temperatura ambiente.....	39
III.3.-	Estructura de bandas propuesto para el semiconductor AgGaSe_2	40

Índice de figuras

Capítulo I

I.1.-	Estructura de la Calcopirita	5
I.2.-	Diagramas de fase pseudo-binaria $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ propuesta por : a) Palatnik ⁷ , b) I.2.-Mikkelsen ⁴ y modificación aportada por Feigelson ⁸ , c) Diagrama de fase mostrando la línea de difusión (X-Y) del tratamiento térmico, y los caminos seguidos para los cristales (Y-Z) recocido (Y'-Z') después de Feigelson	7
I.3.-	Modelo de la estructura de bandas para el semiconductor AgGaSe_2	8
I.4.-	Medidas de reflectividad para el AgGaSe_2 en un rango de energías cerca del borde fundamental hasta 25 eV	11
I.5	Recocido en vacío efecto sobre la resistividad eléctrica de el sistema $\text{AgGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ a temperatura ambiente	13
I.6.-	Variación del volumen en función de la presión para el semiconductor AgGaSe_2	14

Capítulo II

	Principio de la celda de diamante	20
II.1.-	a) Corte transversal de la celda de diamante para alta presión tipo Block-	
II.2.-	Piermarini b) Diamante tipo Ia	21
II.3.-	a) Corte transversal de la celda de membrana de yunques de diamante diseñada para microespectroscopía infrarroja. b) Diamantes tipo IIa utilizados en la celda de membrana	22
II.4.-	Espectro de absorción del semiconductor AgGaSe_2 en infrarrojo fundamental o medio: carga de la celda de membrana con metanol-etanol	24
II.5.-	Espectro de absorción del AgGaSe_2 en el infrarrojo fundamental o medio: carga de la celda de membrana con argón líquido	24
II.6.-	a) Distribución de la presión dentro de una lámina de Renio en la celda de diamante b) Distribución de la presión dentro de una CED en función de la presión máxima	25
II.7.-	Arreglo experimental utilizado en las medidas de presión y absorción óptica	27
II.8.-	Arreglo experimental utilizado en el proceso de transmisión óptica a bajas temperaturas	29
II.9.-	Diseño experimental del microscópio óptico con lentes Cassagrain para espectroscopía infrarroja y celda de membrana	31
II.10.-	Diseño experimental para la carga de la celda de membrana con argón líquido ...	33

Capítulo III

III.1.-	Espectro de transmisión en la fase I y I+II para el semiconductor AgGaSe_2 a diferentes presiones	37
III.2.-	Coefficiente de absorción α vs energía del fotón $h\nu$ para el AgGaSe_2 a $P=0$ y temperatura ambiente	39
III.3.-	Estructura de bandas propuesto para el semiconductor AgGaSe_2	40

III.4.-	Espectro de absorción vs energía del fotón para el AgGaSe ₂ a diferentes presiones: P= 0, 0.8, 1.6, 3.2 y 4.4 GPa.....	40
III.5.-	Ajuste del primer frente de absorción α_1 línea sólida con el modelo de Elliot-Toyozawa para los puntos experimentales del AgGaSe ₂ a P= 0 GPa y temperatura ambiente	43
III.6.-	Curva de $(\alpha h\nu)^2$ vs energía del fotón para el AgGaSe ₂	45
III.7.-	Variación de la brecha de energía como función de la presión para las fases I, I+II y III correspondiente a los frentes α_1 , α_2 y brecha de energía indirecta	40
III.8.-	Variación del volumen en función de la presión para el AgGaSe ₂ a temperatura ambiente	46
III.9.-	Variación de la brecha de energía como función del volumen para el compuesto AgGaSe ₂ a temperatura ambiente.....	49
III.10.	Variación de las masas efectivas m_e^* y m_h^* como función de la presión y la línea sólida representa el ajuste a un polinomio de primer orden	44
III.11.	Variación del campo cristalino Δ_{cr} y spin-orbita Δ_{so} con la presión	51
III.12.	Curvas de energía total, calculada por Yin y Cohen, para el diamante y fase β -estaño del silicio graficadas contra el volumen relativo	55
III.13	Coeficiente de absorción del semiconductor AgGaSe ₂ vs energía del fotón a) fase I+II a la subida presión 4.4 GPa y b) fase ortorrómbica a la bajada presión 4.6 GPa.....	55
		56
		62

Capítulo IV

IV.1.-	Espectro de absorción: temperatura 9 K en AgGaSe ₂	68
IV.2.-	Ajuste de la curva experimental: temperatura 9 K con el modelo de Elliot-Toyozawa para AgGaSe ₂	70
IV.3.-	Variación de la brecha de energía como función de la temperatura para el semiconductor AgGaSe ₂	71
IV.4.-	Variación del parámetro de ensanchamiento Γ_c con la temperatura.....	72
IV.5.-	a) Variación del coeficiente de absorción vs la energía del fotón como función de la temperatura para el AgGaSe ₂ . 270 K, 240 K, 210 K, 180 K, 150 K, 120 K, 100 K y 80 K	73
	b) Variación del coeficiente de absorción vs la energía del fotón como función de la temperatura en el rango de 9 a 80 K, para el AgGaSe ₂ 9 K, 25 K, 30 K, 40 K, 60 y 80 K.....	74
IV.6.-	Valores experimentales del Coeficiente de expansión térmica: curva (1) círculos del ZnSe Ref (20) y curva (2) Triángulos del AgGaSe ₂ Ref (21).....	77
IV.7.-	Desdoblamiento de las ramas de los fonones acústicos y ópticos de la Zinc-Blenda Calcopirita ²⁴	78
IV.8.-	Ilustración de las transiciones virtuales debido a la interacción de un electrón en el estado k_1 con un fonón de vector de onda q	79
IV.9.-	Contribución de la interacción electrón-fonón y expansión térmica utilizando las ecuaciones 4.10 y 4.15	80
IV.10.	Ajuste de la variación de la brecha de energía con la temperatura.....	81
IV.11.	Dispersión de los fonones en la dirección [001] para el AgGaSe ₂	82

IV.11.	Dispersión de los fonones en la dirección [001] para el AgGaSe ₂	82
IV.12.	Densidad de los fonones con $u = 0.298$ y $u = 0.270$ para el AgGaSe ₂	83

Capítulo V

V.1.-	Esquema de bandas de energía para semiconductores; transiciones electrónicas para los diferentes procesos de absorción: (1a) transiciones directas entre bandas: sin cambio en el vector de onda k . (1b) transiciones indirectas entre bandas: con cambio en el vector de onda k posible interacción con los fonones; (2) transiciones de portadores libres dentro de una banda; (3) transiciones entre bandas de valencia.....	87
V.2.-	Curvas de transmisión en el rango de presión de 10.0 GPa a 34.0 Gpa.....	88
V.3.-	Coeficientes de absorción para el semiconductor AgGaSe ₂ a diferentes presiones	90
V.4.-	Curvas de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs E para diferentes presiones a temperatura ambiente para el semiconductor AgGaSe ₂	91
V.5.-	Dependencia de la brecha de energía indirecta con la presión para el AgGaSe ₂ en la fase tetragonal y tetragonal + δ	92
V.6.-	Variación de la brecha de energía de las fases semiconductoras a alta presión: (–) Ajuste a un polinomio de primer orden considerando la mezcla de ambas fases (tetragonal y ϵ para los primeros cinco puntos). (---) Ajuste a un polinomio de primer orden, posible variación de la fase desconocida tipo NaCl ..	94
V.7.-	Estructura de bandas del semiconductor GaSb ⁷	96
V.8.-	Espectro de interferencias a presión y temperatura ambiente para el AgGaSe ₂	
V.9.-	Dispersión del índice de refracción del AgGaSe ₂ a temperatura ambiente y a diferentes presiones: $P = 0$ GPa, $P = 2.8$ GPa, $P = 3.3$ GPa y $P = 4.0$ Gpa ..	100
V.10.-	Dependencia del índice de refracción del AgGaSe ₂ con la presión a diferentes longitudes de onda.....	101
V.11.-	Variación del índice de refracción en función de la energía para las presiones de $P = 0.0$ GPa, $P = 2.8$ GPa, $P = 3.3$ GPa y $P = 4.0$ Gpa	103
V.12.-	Dependencia con la presión de las constantes dieléctricas de alta y baja frecuencia ($\epsilon_{\infty}, \epsilon_0$).....	103

Índice de Tablas

Capítulo I

I.1	Valores de los coeficientes de Sellmeier determinados por Bhar y Robertson para obtener el índice de refracción del semiconductor AgGaSe_2	12
I.2	Resultados experimentales reportados para el AgGaSe_2	15

Capítulo II

II.1	Subdivisiones más comunes en el espectro de infrarrojo.....	30
------	---	----

Capítulo III

III.1	Resultados del ajuste automático del modelo de Elliot-Toyozawa, para el primer frente y cálculo del segundo frente por el modelo tradicional.....	43
III.2	Resultados obtenidos por diferentes técnicas de los frentes de absorción para el AgGaSe_2 a temperatura ambiente	44
III.3	Resultados del potencial de deformación y coeficiente de absorción para el AgGaSe_2 como función de la presión a temperatura ambiente	52
III.4	Parámetros obtenidos en función de la presión de las masas efectivas utilizando el modelo de Kildal, para el compuesto AgGaSe_2 a $T = 300 \text{ K}$	54

Capítulo IV

IV.1.	Valores de la brecha de energía en función de la temperatura, determinados por el modelo de Elliot-Toyozawa para el AgGaSe_2	70
IV.2.	Valores del ajuste arrojados por la ecuación 4.15 para los fonones presentes en el rango de bajas temperaturas y la intensidad de la interacción	82

Capítulo V

V.1.-	Resultados de las brechas de energía a diferentes presiones, determinadas por dos criterios: (triángulos) corte directo sobre el eje x de las curvas de α ; (círculos) utilizando el método de brecha indirecta $(\alpha h\nu)^{1/2}$ sin considerar las ramas de emisión ni la de absorción de los fonones	92
V.2.-	Fases encontradas bajo presión en los semiconductores de la familia IV, III-VII, II-VI, Cu-III-VI ₂ y Ag-III-VI ₂	93
V.3.-	Coeficientes del ajuste cuadrático para la presión de los datos de la figura V.8	100
V.4.-	Valores obtenidos de las constantes dieléctricas de alta y baja frecuencia en función de la presión	104

Introducción

Las investigaciones realizadas durante estos últimos años en los compuestos ternarios de la familia de la calcopirita, ha generado gran interés considerando las posibles aplicaciones dentro del dominio de la óptica lineal y no lineal, detectores, celdas solares^{1,2,3,4}, etc. El AgGaSe₂ es uno de los materiales más estudiados recientemente y ha sido desarrollado en estos últimos años dentro de las aplicaciones en óptica no lineal^{5,6,7,8}, en el rango del espectro del infrarrojo (2-16μm). Sin embargo, este material ha presentado una serie de defectos estructurales. A pesar de las técnicas desarrolladas en los últimos años; para producir monocristales de alta calidad óptica^{8,9}, la dificultad de este crecimiento permanece debido a la anisotropía del coeficiente de dilatación térmica del compuesto y de las operaciones de recocido necesario para eliminar los defectos intrínsecos del material^{8,9,10}.

Las relaciones estructurales entre los compuestos con estructura de la calcopirita y los zinc-blenda, sugiere ciertos patrones de comportamiento en la estructura de banda de estos compuestos. Estas similitudes se presentan, con bastante aproximación entre los compuestos II-IV-V₂ y sus análogos binarios los III-V. La situación es algo diferente y presenta desajustes entre la familia de los I-III-VI₂ y sus binarios los II-VI, en el caso particular de los compuestos ternarios I-III-VI₂ que contienen Cu y Ag, esta analogía binario-ternario es destruida debido a que las bandas de valencia son afectadas notablemente por el acercamiento de los niveles (d) del metal noble Cobre (Cu) o Plata (Ag). Si comparamos por ejemplo el Cd_{0.5}Zn_{0.5}Se, el análogo binario del AgGaSe₂, encontramos que la variación de la brecha de energía con la presión en este último compuesto es menor al de su binario análogo^{11,12,13}. Esta analogía binario-ternario, como se dijo anteriormente, es destruida y el resultado es considerado como una anomalía de la brecha de energía. Otros defectos estructurales de estos semiconductores, son descritos a continuación:

- La distorsión tetragonal² (ver capítulo 1).

$$\eta = c / a \neq 2$$

- La distorsión de la malla, donde los átomos C no están a $x = 1/4$.

El origen de estas anomalías ópticas y estructurales, ha sido atribuida por numerosos autores^{1,2} a la hibridización entre los electrones (d) del catión A y electrones (p) del anión. Jaffe y Zunger² han verificado la regla de esta combinación de estados electrónicos y han efectuado el cálculo de estructuras de bandas.

El estudio de absorción óptica combinada con el uso de la celda de alta presión de yunques de diamantes, suministra una información útil sobre la dependencia de la estructura electrónica en semiconductores. Los estudios en alta presión en semiconductores ternarios; han mostrado que la estructura tetragonal de la calcopirita, es inestable bajo presión y se transforman a otras estructuras del tipo NaCl, romboedral o de tipo α -NaFeO₂¹⁴. La transición de fase del AgGaSe₂ ha sido investigada usando rayos X y espectroscopía Raman^{14,15}, tres transiciones han sido identificadas en el presente trabajo y los objetivos a seguir son: a.- Seguir la evolución de la brecha de energía del AgGaSe₂ con la presión y la temperatura y compararlo con sus binarios análogos los II-VI. b.- Determinar si las fases a alta presión, son semiconductoras o metálicas.

Con la finalidad de mejorar y comprender las propiedades ópticas, estructurales y electrónicas del semiconductor AgGaSe_2 hemos desarrollado el trabajo de la forma siguiente: dentro del primer capítulo, presentamos una breve revisión bibliográfica relacionada con el crecimiento, estructura cristalina, diagramas de fases, estructura de bandas, propiedades ópticas y eléctricas del semiconductor mencionado.

Posteriormente, en el capítulo II, describimos las técnicas experimentales utilizadas en las medidas bajo alta presión hidrostática y bajas temperaturas en el rango espectral del visible (1.6 eV - 2.2 eV) al infrarrojo medio (0.05 eV- 0.5 eV). Los estudios en presión alcanzaron magnitudes del orden de 35 GPa, con dos diseños diferentes de celdas de diamantes, sus descripciones y funcionamiento se hacen detalladamente para cada una de ellas: partes que la forman, procedimiento de carga y ventajas sobre otras celdas de presión, son algunas de las características importantes desarrolladas en este capítulo. Para determinar la presión dentro de las celdas se utilizó la técnica de la luminiscencia del rubí y el análisis de los espectros de absorción se desarrolló utilizando la técnica de transmisión óptica normal.

Para la nueva celda de diamante utilizada en espectroscopía infrarroja se utilizó un medio transmisor de la presión diferente al metanol-etanol cuyas características físicas son descritas. Se utilizó un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier; este equipo posee un nuevo diseño óptico con lentes Cassegrain y la técnica que nos permitió analizar los espectros de absorción en el rango de alta presión fue la de transmisión óptica normal.

El estudio a bajas temperaturas en el rango espectral del visible, se realizó con un barrido en temperatura de 9 K a 300 K, con un espectrómetro Cary 17 automatizado. En el capítulo III presentamos los resultados obtenidos en las medidas bajo presión en el rango del espectro visible e intentamos describir el comportamiento de la estructura de bandas del material AgGaSe_2 , encontrándose una doble transición electrónica y un coeficiente de la brecha de energía positivo para ambos frentes. En este capítulo; también presentamos, el cálculo de las masas efectivas utilizando el modelo de Kildal¹⁶ y el cálculo de los potenciales de deformación de ambas brechas de energía. Encontramos además que la fase ortorrómbica a 5.1 GPa es semiconductora.

En el capítulo IV analizamos los resultados a bajas temperaturas de 9 a 300 K, en el rango de energías de 1.6 a 3 eV de la dependencia con la temperatura de la brecha de energía para el AgGaSe_2 . Encontramos que el coeficiente de temperatura, tiene una conducta anómala: un incremento con la temperatura hasta los 80 K y luego un decremento hasta los 300 K, es decir, la brecha de energía aumenta hasta un punto crítico en temperatura y luego disminuye. Utilizamos un modelo estadístico para explicar el comportamiento observado considerando dos términos que contribuyen de manera importante a bajas temperaturas: una parte anarmónica de la red, dado por el producto de el coeficiente de expansión térmica y el potencial de deformación y un segundo término que es la interacción electrón-fonón. Determinamos los fonones que intervienen en el proceso a bajas temperaturas y encontramos que el término que más contribuye en este rango es la interacción electrón-fonón.

Finalmente; en el capítulo V, estudiamos por medio de la espectroscopía infrarroja bajo presión la variación de la brecha de energía en las diferentes fases a alta presión del AgGaSe_2 . Por medio de las interferencias observadas en el espectro de transmisión, calculamos el índice de refracción y las constantes dieléctricas así como su variación con la presión.

Referencias

- 1.- J.L.Chay y J.H.Wernick: *Ternary Chalcopyrite Semiconductors Growth Electronics Properties and Applications. Sed Pergamon Press* 1975.
- 2.- J. E. Jaffe and A. Zunger, Phys. Rev. B 19 4 (1984).
- 3.- G. D. Boyd, H. M. Kasper, J. H. McFEE and F. G. Storz, IEEE Journal of Quantum Electronics Vol QE-8, n° 12 (1972).
- 4.- H. Neumann, W. Höring, E. Reccius, W. Möller and G. Kühn. Sol. Stat. Comm. 27. (1978).
- 5.- R.K.Route, R.S.Feigelson and R.J.Raymakers. J. of Crist Growth 24/25 (1974).
- 6.- J.C.Mikkelsen. Mat. Res. Bull. Vol 12, (1974).
- 7.- G.Airoidi, P.Beucherie and C. Rinaldi. J. of Crist Growth 38 (1977).
- 8.- Jean Philippe de Sandro Tesis Doctoral de la Universidad P. et M. Curie Paris VI (1993).
- 9.- N. H. Kim, D. H. Shin, R. S. Feigelson. Materials Science Engineering B38 (1996).
- 10.- R.S.Feigelson R.K.Route. Mat. Res. Bull. Vol 25, (1990).
- 11.- A. Jayaraman, V. Narayanamurti, H. M. Kasper, M. A. Chin and R. G. Maines Phys. Rev. B 14 8 (1976).
- 12.- J. González, and C. Rincón. J. Appl. Phys Vol. 65 (5) (1988).
- 13.- J. González, E. Calderón and F. Capet. Phys. Stat. Sol (b) (1995).
- 14.- A. K. Arora, T. Sakuntala and L. Artus. J. Phys. Chem. Solids Vol 54 N° 3 1993.
- 15.- T. Tinoco, A. Polian, J. P. Itié, E. Moya and J. González, J. Phys. Chem. Solids Vol 56 ¾ 1995.
- 16.- H.Kildal, Phys. Rev B 10 (1972).

CAPÍTULO I

Estructura y propiedades del AgGaSe_2

I.1.- Estructura.

I.2.- Caracterización.

I.2.1.-Crecimiento.

I.3.- Diagrama de fases.

I.4.- Estructura de bandas.

I.5.- Propiedades ópticas.

I.6.- Propiedades de transporte.

I.7.- Transiciones de Fases.

CAPÍTULO I

Estructura y propiedades del AgGaSe_2 .

I.1.- Estructura.

El AgGaSe_2 es un semiconductor de la familia I-III-VI₂. Esta clase de semiconductores presenta una estructura tetragonal con grupo espacial $\overline{14}2d^1$ y cuatro (4) celdas unitarias por fórmula, el prototipo de fase es la del mineral calcopirita CuFeS_2 . Estructuralmente el AgGaSe_2 puede ser construida imaginariamente utilizando dos cubos unitarios de la zinc-blenda (ZnSe) colocado uno encima de otro. Con cada unidad tetraedrica centrada en un átomo de selenio (Se) y dos de los cuatros vecinos próximos del Zn son remplazados por dos (2) átomos de Ag, mientras los otros dos (2) son remplazados por átomos de Galio (Ga), desde este punto de vista, el AgGaSe_2 tiene como análogo al compuesto II-VI $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{Se}$. Los átomos de Ag y Ga están coordinados tetraédricamente a cuatro átomos de selenio, mientras que cada átomo de selenio está coordinado tetraédricamente a dos (2) átomos de plata y a dos átomos de galio, en una forma ordenada ver figura I.1, las posiciones atómicas son las siguientes:

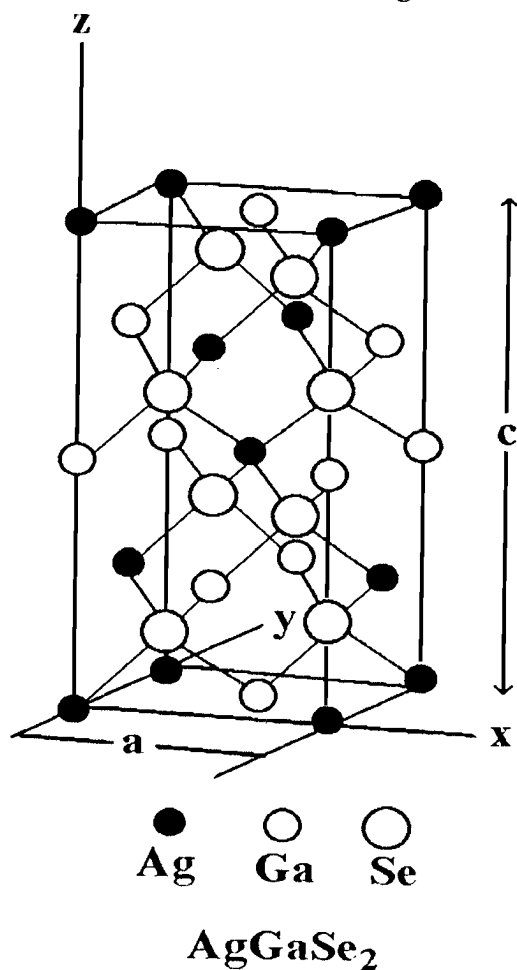


Figura I.1. Estructura de la calcopirita

$$\text{Posición equivalente } \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$$

$$4\text{Ag en posiciones } \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}\right)$$

$$4\text{Ga en posiciones } \left(00 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}\right)$$

$$8\text{Se en posiciones } \left(x \frac{1}{4} \frac{1}{8}; \bar{x} \frac{3}{4} \frac{1}{8}; \frac{3}{4} x \frac{7}{8}; \frac{1}{3} \bar{x} \frac{7}{8}\right)$$

La coordinación tetraédrica implica, que el enlace prevalente es covalente con una hibridación sp^3 .

Este semiconductor; al igual que la mayoría de los semiconductores de la familia I-III-VI₂, presenta dos (2) tipos de anisotropía. El eje c no es exactamente el doble de a, esta distorsión llamada distorsión tetragonal es el parámetro $\tau = 2-c/a = 0.185$ ² como consecuencia de esta anisotropía se produce un campo cristalino directamente proporcional a $2-c/a$. También presenta distorsión de la malla, por desplazamiento del anión (Se) hacia los cationes A (Ag) o hacia los B (Ga) y se mide por $\sigma = 4x-1$ es decir los átomos C (Se) no están a $x = 1/4$.

1.2.- AgGaSe_2 Caracterización.

1.2.1.-Crecimiento del AgGaSe_2

La alta calidad de los cristales de AgGaSe_2 apropiados para aplicaciones en infrarrojo han sido crecidos utilizando la técnica de Bridgman.

R. K. Route et al³ encuentran por esta técnica cristales de 13 mm de diámetro por 6 cm de largo con fuertes defectos superficiales y fisuras internas en el material. La muestra presenta un alto grado de policristalinidad en la región inferior de la ampolla de cuarzo y la parte intermedia del lingote es totalmente monocristalina.

J. C. Mikkelsen⁴ ha obtenido crecimientos de este material por la técnica de Bridgman-Stockbarger y en sus estudios de óptica encuentra que en el lingote de AgGaSe_2 existen ciertas cantidades de precipitados opacos que conducen a una dispersión en la transmitancia. Intenta eliminarlos realizando recocido y enfriamiento rápido sobre la muestra.

G. Airolti et al⁵ crece el material, realizando algunas modificaciones a la técnica anteriormente mencionada, sin embargo sigue presentando algunas imperfecciones. Ellos consideran como parámetros críticos: la rata de crecimiento y la orientación de los ejes de crecimiento con respecto al eje c.

J. P. de Sandro⁶ obtiene por el método de Bridgman unos lingotes de 14 mm de diámetro por 5 cm de largo utilizando una semilla de AgGaSe_2 orientada. Utiliza el tratamiento térmico para eliminar algunos precipitados e imperfecciones de la muestra, ellos sugieren que la muestra de AgGaSe_2 sea recocida durante dos o tres semanas a la temperatura comprendida entre 750° C y 800° C para obtener mejores cristales del material.

1.3.-Diagrama de fases

El estudio realizado por L. S. Palatnik et al⁷ en la determinación del diagrama de fases del sistema pseudo-binario $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$; figura 1.2.a, reporta que el AgGaSe_2 funde congruentemente. Un máximo superficial aparece sobre la curva líquida a 50 % en concentración

molar de Ga_2Se_3 . La interacción del AgGaSe_2 y Ag_2Se es del tipo eutéctico, con un punto de fusión a $(777 \pm 5)^\circ\text{C}$, que se forma en el rango de 56 a 63 % en moles de Ga_2Se_3 . El diagrama de polvo revela líneas de dos fases: el AgGaSe_2 y la fase δ .

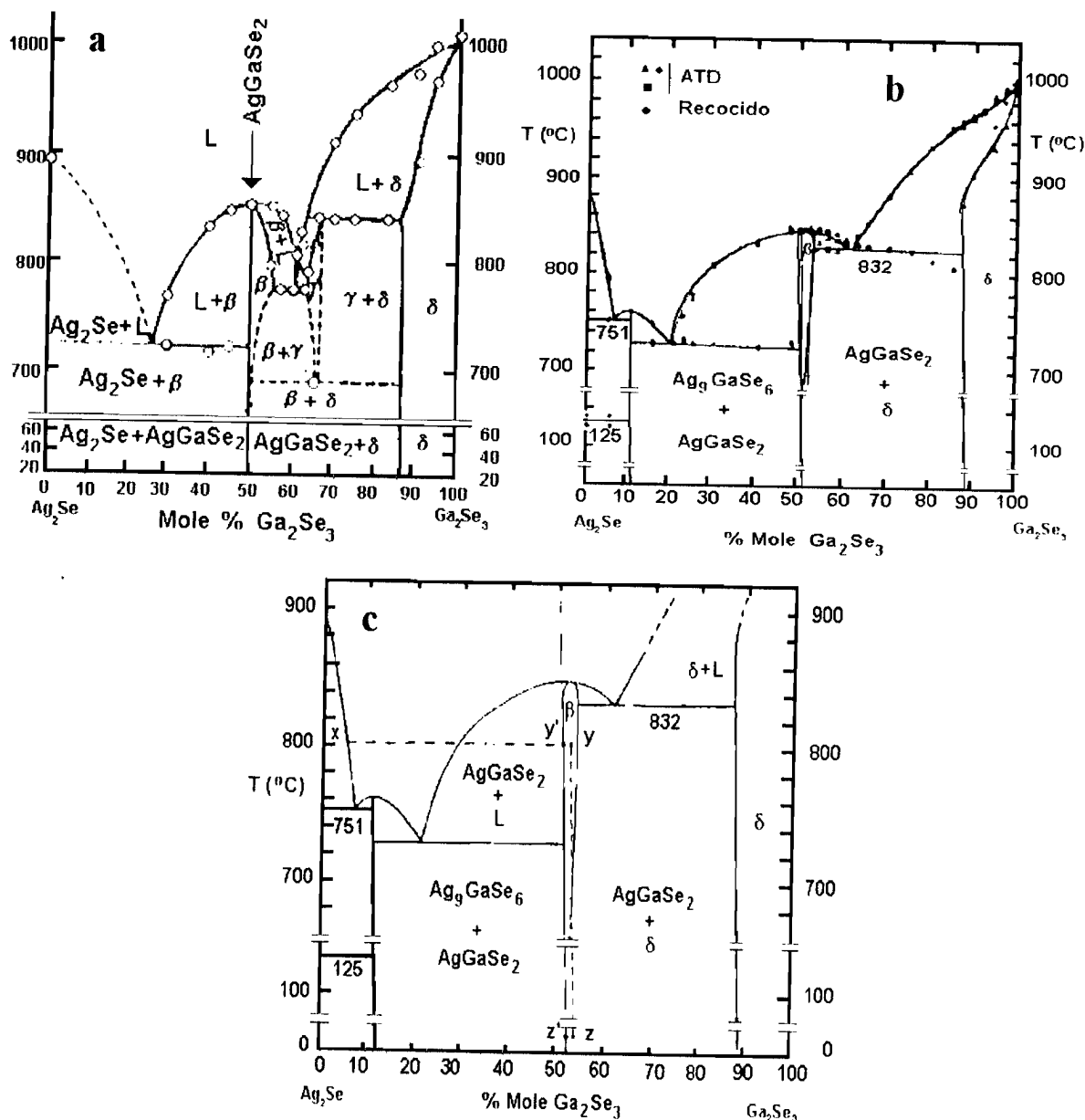


Figura 1.2.-Diagramas de fase pseudo-binaria Ag_2Se - Ga_2Se_3 propuesta por : a) Palatnik⁷, b) Mikkelsen⁴ y modificación aportada por Feigelson⁸, c) Diagrama de fase mostrando la línea de difusión (X-Y) del tratamiento termico, y los caminos seguidos para los cristales (Y-Z) recocido (Y'-Z') después de Feigelson

J. C. Mikkelsen⁴ reporta, dentro de la determinación del diagrama de fase pseudo-binario Ag_2Se - Ga_2Se_3 una solubilidad a altas temperaturas de Ga_2Se_3 dentro del compuesto del AgGaSe_2 en un intervalo de % molar. Cuando la temperatura es inferior a 832°C , la solubilidad es retrógrada

y el Ga_2Se_3 , precipita durante el enfriamiento y forman una fase intermedia llamada δ , sobre el diagrama de fase de la composición $\text{AgGa}_7\text{Se}_{11}$, observado en el patrón de difracción.

El crecimiento de cristales no estequiométricos de fusiones estequiométricas nominales, es probablemente debido al máximo muy superficial en la temperatura líquida de la solución sólida de AgGaSe_2 y una interfase inestable durante la cristalización. Es posible, que el máximo de temperatura en el líquido, pueda formar una pequeña composición rica en Ga_2Se_3 ; resultando en el crecimiento, cristales ricos en Ga_2Se_3 .

Feigelson et al.⁸ confirman que el compuesto AgGaSe_2 funde congruentemente a la composición estequiométrica. Ellos proponen; recientemente, una ligera modificación del diagrama de fases (figura I.2.c), donde la temperatura máxima del líquido corresponde a una composición ligeramente enriquecida en Ga_2Se_3 . Esto explica que todos los cristales elaborados a partir de cargas policristalinas en composición contienen un exceso de Ga_2Se_3 en la estequiometría.

J. P. De Sandro⁶ et al observan el mismo comportamiento de Feigelson et al en el crecimiento de todos los monocristales. Además señalan que en la fase líquida de composición estequiométrica, nace un compuesto rico en Ag. Concluyendo del crecimiento, que el material solidifica con un exceso de Ga_2Se_3 y propone eliminar los precipitados con tratamientos térmicos y realizando recocido de la muestra AgGaSe_2 en presencia de Ag_2Se . El resultado obtenido luego del tratamiento térmico, es caracterizado por el espectro de transmisión óptica, siendo afectada por la presencia de microprecipitados, sin embargo la transmisión obtenida fue 65 %.

I.4.-Estructura de bandas del AgGaSe_2 .

La simetría tetragonal del AgGaSe_2 , es reflejada en su estructura de bandas y propiedades ópticas. Por ejemplo, el borde superior de la banda de valencia de los semiconductores tipo ZnSe, están degeneradas en el centro de la zona de Brillouin. El correspondiente borde superior de la banda de valencia en la estructura de la calcopirita es no degenerada. Este resultado es interpretado por el modelo cuasi-cúbico⁹ que incluye los tres (3) bordes de las bandas de valencia en la estructura de la calcopirita, por el desdoblamiento triple de la banda de valencia de carácter p de la zinc-blenda con la distorsión tetragonal más el acoplamiento spin-orbita. Bajo estas condiciones, tres (3) transiciones se esperan observar en la región prohibida para el punto de simetría Γ del semiconductor AgGaSe_2 , ver figura I.3.

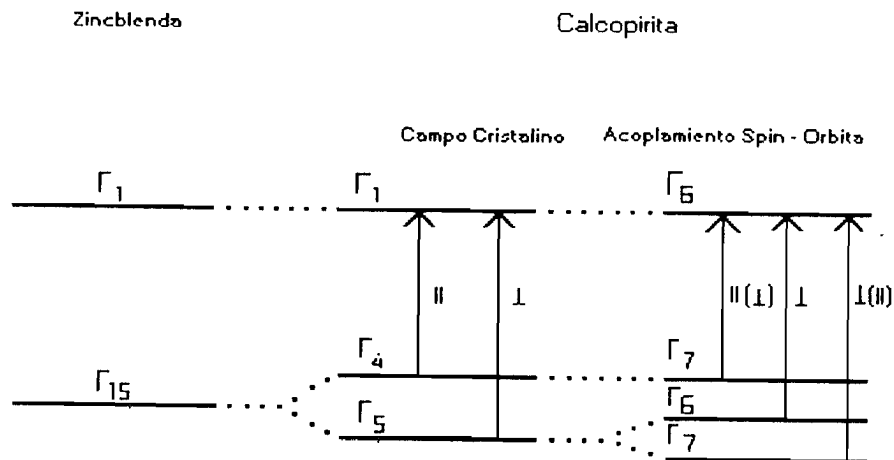


Figura I.3.-Modelo de la estructura de bandas para el semiconductor AgGaSe_2 .

Estas transiciones de la banda de valencia a la banda de conducción son denominadas como A, B, C. En términos del incremento de la energía el orden de las bandas de valencia, son $\Gamma_{7BV} - \Gamma_{6BC}$ (máximo de la banda de valencia al mínimo de la banda de conducción), $\Gamma_{6BV} - \Gamma_{6BC}$ (nivel desdoblado por el campo cristalino) $\Gamma_{7BV} - \Gamma_{6BC}$ (nivel desdoblado por el spin-orbita al mínimo de la banda de conducción). Este modelo que originalmente fue utilizado para interpretar resultados de los semiconductores ternarios de la familia II-IV-V₂. Ha sido el soporte en el cálculo de estructura de bandas para los compuestos de la familia I-III-VI₂.

J. L. Shay et al⁹ obtienen una buena aproximación con resultados experimentales para la familia II-IV-V₂ asumiendo la brecha de energía y el desdoblamiento spin-orbita con igual resultado que el de sus analogos binarios III-V. Esta analogía desaparece con los resultados experimentales en los compuestos I-III-VI₂ y sus binarios análogos II-VI. La brecha de energía tanto en los Cu-III-VI₂ como en los Ag-III-VI₂ es aproximadamente 1 eV menor que la de sus análogos binarios, el desdoblamiento spin-orbita es sistemáticamente menor que el observado en el análogo binario^{9,10}, esta reducción; probablemente resulta de la hibridación de los niveles 4d Ag con la banda de valencia de carácter p.

Es conocido, que la banda d juega un rol importante en la estructura de bandas del Cu y Ag. Las series de discrepancias que se han encontrado en los compuestos de la familia I-III-VI₂ y sus análogos binarios, han llevado a modificar y realizar nuevos cálculos sobre la estructura de bandas en estos semiconductores⁹.

Este material, presenta un mínimo absoluto en la banda de conducción para el punto de simetría Γ de la zona de Brillouin (zB). La transición entre la banda de conducción y la banda de valencia; que sucede en el mínimo punto de zB, no requiere la participación de fonones y la transición se llama directa o vertical. Así, la diferencia de energía entre la banda de valencia y banda de conducción en el punto de simetría Γ de zB para el AgGaSe_2 se conoce como brecha de energía directa y tiene un valor cercano entre 1.79¹¹ y 1.80 eV¹² a 300 K.

Experimentos en presión¹³, han mostrado que el orden de las bandas considerando el desplazamiento entre el borde inferior de banda de conducción y el borde superior de la banda de valencia, se mueven para valores particulares del vector de onda \bar{k} en energía con coeficientes de presión pequeños. La información del coeficiente de presión muestra la simetría de la banda de conducción, esto es importante ya que los compuestos de interés tecnológico tales como los III-V, tienen un mínimo de energía en Γ_{1c} con un coeficiente de presión positivo y grande.

El semiconductor AgGaSe_2 comienza a ser estudiado en alta presión, buscando información sobre la estructura de bandas y las diferentes anomalías que presenta con respecto a sus análogos II-VI y materiales del grupo Cu-III-VI₂^{14,15,16}. Trabajos reportados^{17,18,19} sobre este semiconductor con estructura de la calcopirita, predicen un corrimiento de la brecha de energía hacia el azul como función de la presión hidrostática. Esto indica que la brecha de energía aumenta con la presión de forma lineal. Sin embargo, algunos materiales laminares tales como el GaS y GaSe y las aleaciones semiconductoras $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}^{20}$ y $\text{CuGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})^{21}$ presentan una variación no lineal con la presión con un coeficiente relativamente pequeño comparado al de sus análogos binarios.

Jaffe et al¹², en estudios teóricos, utilizan los cálculos sobre la estructura de bandas analizando esta anomalía de la brecha de energía en términos estructurales definidas tales como: la hibridación, la electronegatividad, las diferentes longitudes de enlace y considera los tres (3) puntos siguientes.

- Una hibridación entre los orbitales p del anión y de los orbitales del catión del metal noble.

- El efecto resultante de la electronegatividad.
- Un efecto estructural, debido principalmente al desplazamiento de los átomos de azufre (S) o selenio (Se) del sitio espacial en $x = 0.25$. Este cálculo reposa sobre la estructura de bandas de compuestos ternarios, específicamente en los compuestos Cu-III-VI₂.

Sin embargo V. L. Paniutin et al²² presentan un estudio sistemático de la estructura de bandas de la solución sólida AgGa(S_xSe_{1-x})₂ en $k = 0$ utilizando el modelo de pseudopotencial empírico. Examinan la variación de la banda prohibida de los cristales de AgGaS₂ y AgGaSe₂ en función de la temperatura y la influencia de desplazamientos de los aniones sobre el potencial de deformación acústico.

1.5.-Propiedades ópticas.

Las medidas de absorción óptica constituyen el medio más importante para determinar la estructura de bandas de los semiconductores, Shay et al⁹, Sermage et al¹², Jayarama et al¹⁷, In-Hwan Choi et al¹⁵, Neuman et al²³, Tell et al²⁴ y Artus et al^{25,26,27} han estudiado la absorción óptica del semiconductor AgGaSe₂ cerca y bajo el borde de absorción fundamental así como las transiciones adicionales. Ellos han revelado por las técnicas de absorción óptica, luminiscencia, reflectancia modulada, reflectividad excitónica y fotoconductividad, que el compuesto en estudio presenta una brecha de energía directa. El AgGaSe₂ es un semiconductor de color negro, ya que absorbe las longitudes de onda del visible ~ de 8000 a 4000 Å (1.7-3.5 eV) sin presentar un máximo de reflectividad. Sin embargo, cuando el AgGaSe₂ se somete a presiones se produce un incremento de la brecha de energía de manera que cuando este material se encuentra sobre los 1.5 GPa se transforma de negro a rojo hasta los 5.0 GPa, a esta presión comienzan a aparecer manchas negras irregulares sobre la muestra. Esto debido a un cambio estructural identificado, ver capítulos III, V y Ref [28].

Artus et al¹¹ realizaron medidas de reflectividad para el compuesto de AgGaSe₂, en un rango de energías cerca del borde fundamental hasta los 25 eV. Ellos encuentran, la existencia de estructuras electrónicas del tipo E₁, E₀, E₂ y E₁ como ocurren en los análogos binarios de tipo zinc-blenda con una contribución adicional de los niveles de plata Ag (d) y la posible incursión de las transiciones pseudo-directas. Además, observan pequeñas transiciones electrónicas a 4.27 eV y 5.09 eV a temperatura ambiente. Tentativamente atribuyen estas estructuras a transiciones pseudo-directas $\Gamma_4 (\Gamma_{15}) \rightarrow \Gamma_3 (X_1)$ y $\Gamma_4 (\Gamma_{15}) \rightarrow \Gamma_2 (X_3)$ ver figura 1.4.c y 1.4.d. Además logran encontrar en estudios de reflectividad a 5 K, una pequeña transición a 1.81 eV atribuida al excitón con una energía de enlace de 20 meV ver figura 1.4.b.

B. Sermage et al^{12, 29} hicieron el estudio de las transiciones electrónicas en el AgGaSe₂ utilizando las técnicas de reflectancia modulada y electroreflectancia. Ellos observaron las transiciones correspondientes a los niveles p de las líneas A, B y C (brecha de energía, transiciones debido al desdoblamiento del campo cristalino y spin orbita), además B. Sermage et al^{12, 29} dicen que las líneas F₁, F₂, F₃, F₄ y F₅ pueden ser atribuidas a las transiciones entre el desdoblamiento de los niveles d y la banda de conducción.

B. Tell et al²⁴ han realizado medidas en reflectividad y luminiscencia a bajas temperaturas y encuentran que el semiconductor posee impurezas superficiales o defectos con una energía de enlace de varias decenas de meV. A temperatura de 2 y 77 K observan, una única reflectividad anómala predominante para luz paralela polarizada al eje óptico c, el estado n=2 del excitón, con una energía de enlace de 15 meV. Esta energía de enlace; determinada en este compuesto, es esencialmente idéntica a los determinados en los compuestos II-VI [CdS (28 meV) y CdSe (16 meV)], respectivamente.

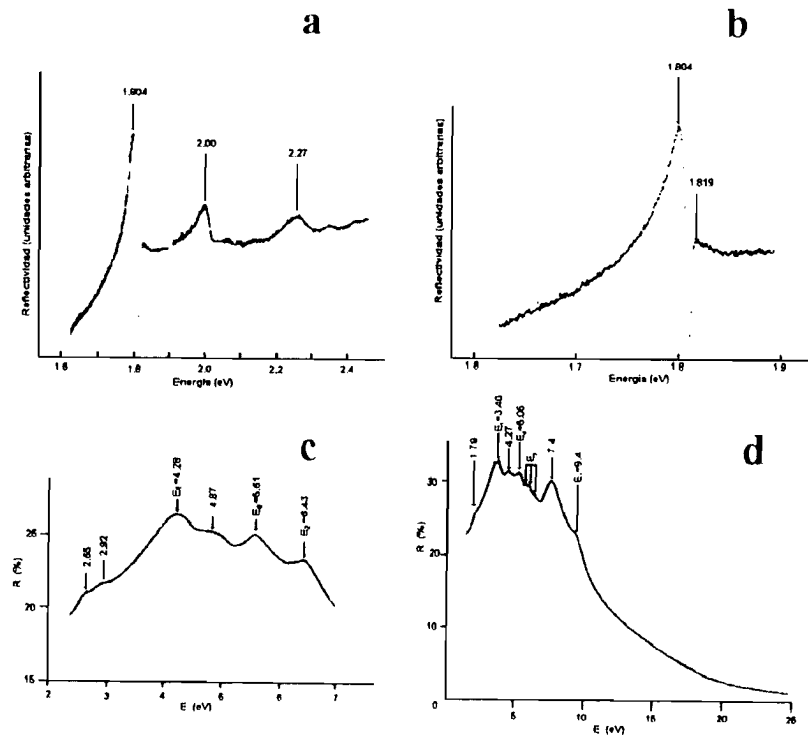


Figura I.4. Medidas de reflectividad para el compuesto de AgGaSe_2 en un rango de energías cerca del borde fundamental hasta los 25 eV¹¹

Satyanarayana et al³⁰ y Patel et al³¹ han hecho estudios de las propiedades ópticas en películas delgadas del AgGaSe_2 . Entre las propiedades ópticas de los materiales, es muy importante hacer referencia al índice de refracción. Este parámetro ha sido poco estudiado en los materiales de la familia I-III-VI₂. El índice de refracción en el AgGaSe_2 confirma que este material, tiene propiedades ópticas no lineales³² investigadas por medidas de segunda generación de armónicos. Es birrefringente y permite colinear tres (3) fases de frecuencias asignadas. Es un cristal uniaxial y por consiguiente tiene birrefringencia natural. En materiales birrefringentes, es difícil de obtener valores exactos del coeficiente electro óptico medido, en comparación con materiales no birrefringentes, porque en la existencia de la birrefringencia la precisión de la medida depende fuertemente de factores como la exactitud geométrica de la muestra³³, es decir, las superficies o caras deben ser planas y paralelas.

Este material es ópticamente negativo; es decir, en ellos el índice de refracción extraordinario n_e es menor que el índice de refracción ordinario n_o . Boyd et al² han analizado los resultados, elaborando un ajuste del índice de refracción n del AgGaSe_2 a la expresión de Sellmeier.

$$n^2 = A + \frac{B}{\left(1 - \frac{C}{\lambda^2}\right)} + \frac{D}{\left(1 - \frac{E}{\lambda^2}\right)}$$

Donde n es el índice de refracción, λ es la longitud de onda en micrones y A, B, C, D y E los coeficientes de Sellmeier, ver la siguiente tabla.

Tabla I. Valores de los coeficientes de Sellmeier determinados por Bhar y Robertson³⁴ para obtener el índice de refracción del semiconductor AgGaSe₂

INDICE	A	B	C	D	E
n_o Bhar	4.6453	2.2057	0.1879	1.8377	1600
n_c	5.2912	1.3970	0.2845	1.9282	1600
n_o Roberts	3.9362	2.9113	0.15071	1.7954	1600
n_c	3.3146	3.3616	0.14095	1.7677	1600

Estos coeficientes de la tabla I, son determinados para el AgGaSe₂ por Bhar y modificados por Roberts al corregir el ángulo de fase matching sobre el índice de refracción del AgGaSe₂. También se ha investigado la dispersión del índice de refracción y la variación del mismo con la temperatura. Otras investigaciones de N. P. Barnes et al³² proponen que para bajas energías del fotón $h\nu \rightarrow 0$, el índice de refracción del AgGaSe₂ vale $n_{\infty} = 2.63$ a 300 K y la variación del índice de refracción con la temperatura determinado por N. P. Barnes et al³² $dn/dT = 1.1 \times 10^{-6}/K$.

Estudios realizados en espectroscopía Raman^{35,36} e infrarroja^{37,38} y estudios en dispersión de neutrones³⁸ dan a conocer la dinámica de la red y particularmente los modos acústicos y los modos ópticos de baja energía que ayudan a entender las propiedades de estos semiconductores. La celda unidad convencional de la calcopirita, contiene 8 átomos en total; ver figura I, las propiedades de simetría de los 24 modos vibratorios de la red son caracterizados por la representación irreducible.

Los únicos modos activos en infrarrojo, son los tres modos ópticos de simetría B₂ y los seis modos ópticos de simetría E. Los cristales de estructura calcopirita son uniaxiales, los modos ópticos B₂, son los modos donde el vector de polarización (no nulo) es paralelo al eje c del cristal y los modos ópticos E son los modos donde el vector de polarización es perpendicular al eje c del cristal. En las Ref [35, 36, 37, 38, 39] se encuentran los resultados obtenidos para las frecuencias de los modos de vibración (longitudinales y transversales) en espectroscopía Raman, infrarroja y dispersión de neutrones para el centro de la zona de Brillouin del AgGaSe₂.

1.6.-Propiedades de Transporte.

Se han encontrado que las propiedades eléctricas de los compuestos I-III-VI₂ que contienen S o Se pueden realmente ser controlados sin problemas por condiciones de recocido. Específicamente los compuestos de Cu que pueden ser *fácilmente* preparados tipo p o n. Esto dependiendo de algunos factores importantes tales como: el rango de temperatura y el tiempo necesario que debe permanecer el material bajo ciertos tratamientos térmicos para cambiar tanto la conductividad, la resistividad como la movilidad.

Sin embargo los compuestos de Ag, específicamente el AgGaS₂ y AgGaSe₂ presentan ciertas anomalías; estos compuestos no son afectados por este procedimiento de recocido que normalmente siguen los compuestos de Cu. La alta resistividad ρ (semi-aislante), observada en el AgGaSe₂ nunca ha podido reducirse a valores normales para un semiconductor, a pesar de los diferentes tratamientos térmicos realizados.

El AgGaSe₂ presenta una banda prohibida en el rango visible del espectro electromagnético aproximadamente entre 1.79 y 1.80 eV, su valor puede ser considerado como un valor intermedio

El AgGaSe_2 presenta una banda prohibida en el rango visible del espectro electromagnético aproximadamente entre 1.79 y 1.80 eV, su valor puede ser considerado como un valor intermedio al compararlo con sus análogos binarios $\text{CdSe} \sim 1.63 \text{ eV}^{17}$ y $\text{ZnSe} \sim 2.57 \text{ eV}^{17}$ a pesar de que el cristal no posee una brecha muy grande es considerado como un aislante por poseer una resistividad ($> 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)²⁴. Debido a que presenta una resistividad elevada, no existe un estudio sobre las propiedades de transporte en el AgGaSe_2 .

Sin embargo Balaneukaya et al³⁷ realizaron las medidas de conductividad eléctrica y termoeléctricas en el rango de 20 - 1000°C. Ellos observaron que entre 780 y 820°C, la conductividad eléctrica presenta cambios estructurales asociados con anomalías. La energía de activación de la conductividad en la fase líquida y sólida es 1.3 eV, lo cual es comparado con la brecha de energía a 1.8 eV. En el punto de fusión, hay un salto en el termograma y un cambio de conductividad de tipo n a tipo p. Además reportan que el AgGaSe_2 tiene una conductividad eléctrica de $8.8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

El estudio de las propiedades eléctricas en el AgGaSe_2 se han acentuado en los últimos años sobre películas delgadas policristalinas y en muestras dopadas con Co^{+2} , que influyen significativamente sobre el cambio en la conductividad tipo p para el semiconductor AgGaSe_2 .

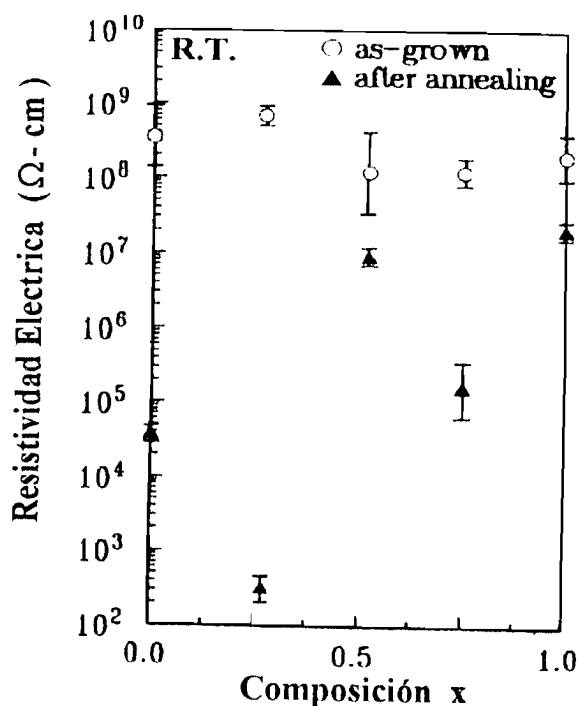


Figura 1.5 Recocido en vacío efecto sobre la resistividad eléctrica de el sistema $\text{AgGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ a temperatura ambiente⁴⁰.

H. Matsushita⁴⁰ reportan las propiedades eléctricas y ópticas para el compuesto $\text{AgGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ considerando las dificultades descritas por Feigelson et al⁸ sobre el crecimiento de este material. Sin embargo, encuentran que las muestras presentan una conducción tipo n para todas las composiciones tanto antes como después de ser sometidas a recocido en vacío. Además, concluyen con algo muy importante y es que al incorporar vacancias de aniones (vacancias de Se en el cristal) por recocido al vacío, la resistividad eléctrica disminuye para todas las composiciones como muestra la figura 1.5

1.7.- Transiciones de fase en los compuestos Ag-III-VI_2 y Cu-III-VI_2 .

De previos estudios en alta presión^{14,15,16,21,27,28} sobre el AgInTe_2 , AgInS_2 , AgInSe_2 , AgGaS_2 , AgGaSe_2 y CuInSe_2 se han reportado tres fases a alta densidad en estos compuestos.

1. La fase romboedral de tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$.
2. La tipo rock-salt desordenada.

De éstas, la tipo α -NaFeO₂ y la tipo rock-salt poseen una densidad muy alta, mientras la densidad de la fase zinc-blenda es mayor que la de la fase calcopirita. La diferencia entre la fase α -NaFeO₂ y la rock-salt (tipo NaCl) estriba principalmente en que los cationes están ordenados en la fase α -NaFeO₂, mientras que en la rock-salt están desordenados. Por otra parte, la diferencia entre la fase calcopirita y la fase zinc-blenda tienen el mismo origen; en la zinc-blenda los cationes están desordenados mientras que en la calcopirita están ordenados. La secuencia en la transformación de fase principalmente es: calcopirita \rightarrow zinc-blenda \rightarrow rock-salt. Esto ha sido observado en el AgInSe₂ al incrementarse la presión a temperatura ambiente. El AgInTe₂ se transforma directamente a la fase tipo rock-salt bajo presión a temperatura ambiente, así como a altas temperaturas. Ambas fases la α -NaFeO₂ y la rock-salt revierten a la estructura inicial con el tiempo.

Un argumento para las transformaciones de fases inducidas con la presión; ha sido propuesto⁴¹, para los compuestos I-III-VI₂ basados en los cationes de Ag y Cu, si el cociente: R_c / R_a es más pequeño que 0.414, la transformación puede ser a una de tipo rock-salt y en el caso opuesto, puede ser a una estructura tipo α -NaFeO₂. Este criterio puede ser definitivamente una regla para las transiciones estructurales α -NaFeO₂ para el CuGaS₂ cuyo $R_c / R_a = 0.378$ en ausencia de cualquier pico Raman en la fase opaca o negra, siendo consistente con lo dicho anteriormente. Sin embargo, para el AgGaS₂ $R_c / R_a = 0.481$ no puede ser una regla para la fase α -NaFeO₂, puesto que observamos algunos picos Raman en la fase opaca o negra del AgGaS₂ (cerca de los 12 GPa). La fase a alta presión puede ser α -NaFeO₂ o puede ser una mezcla de α -NaFeO₂ y la rocksalt. En AgInSe₂ cuyo $R_c / R_a = 0.492$ ambas fases están presentes en el diagrama de estabilidad.

Tinoco et al²⁸ han realizado el experimento de difracción de rayos X in situ a alta presión obteniendo una variación del volumen para el semiconductor AgGaSe₂ mostrado en la figura I.6

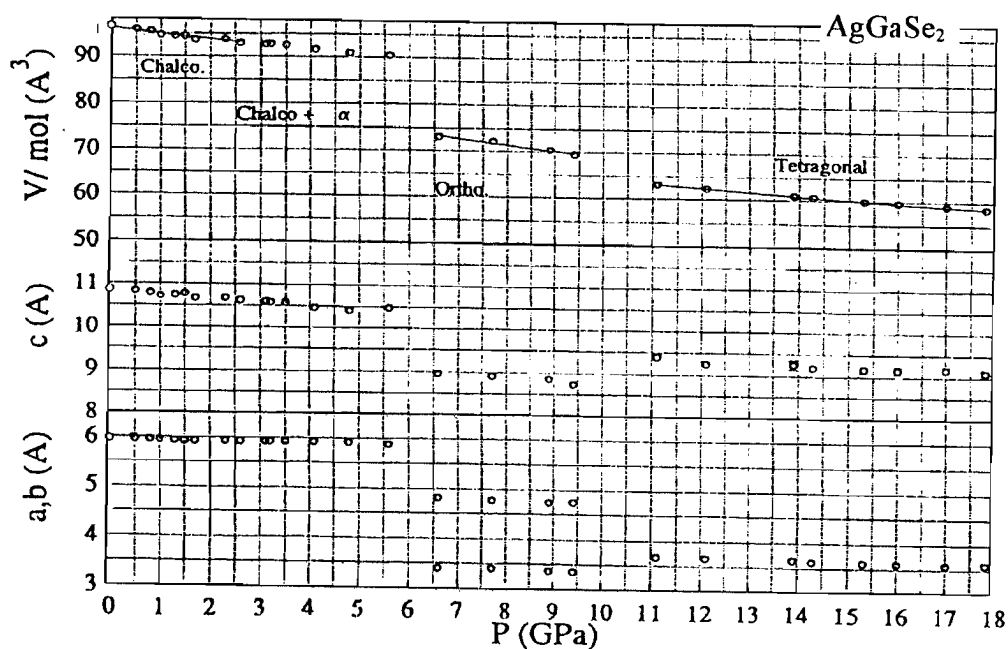


Figura I.6 Variación del volumen en función de la presión para el semiconductor AgGaSe₂

Resumen

- El semiconductor presenta una brecha de energía directa^{17, 24, 30}.
- Debido a que este semiconductor presenta una resistividad elevada $>10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ha sido difícil o imposible encontrar información de las propiedades eléctricas en cristales con conductividad tipo p o n a pesar de los diferentes tratamientos térmicos utilizados^{6, 24, 29, 31}.
- Según algunos autores^{15, 27} aparecen dos niveles de impureza para el AgGaSe₂ su origen no es claro. Aseguran solamente que son niveles profundos.
- El estudio de las propiedades ópticas bajo temperatura²⁷ muestra una variación de la brecha fundamental de energía positiva bajo los 80 K y negativa sobre los 100 K.
- La transición de fase para los semiconductores de la familia Cu-III-VI₂ es generalmente hacia una estructura cubica desordenada tipo NaCl. Sin embargo los estudios realizados en espectroscopía Raman e infrarrojo sobre presión para la familia de los semiconductores de Ag-III-VI₂ presentan fases intermedias e inestables. El AgGaSe₂ sufre las siguientes transiciones 30, 51, 83 y 180 Kbar y el AgGaS₂ presenta las siguientes transiciones 42, 116, 150.

Tabla I.2 Resultados experimentales reportados para el AgGaSe₂

AgGaSe ₂	
Semiconductor	Temario, Familia I-III-VI ₂
Estructura cristalina	Tetragonal calcopirita, $I\bar{4}2d$
Parámetros de red	$a = b = 5.35 \text{ \AA}$, $c = 10.7 \text{ \AA}$, $c/a = 1.82 \text{ \AA}$
Brecha de Energía	Directa $E_{go} = 1.79, 1.80, 1.793^{18}, 1.78 \text{ eV}$
Conductividad	Tipo n
Punto de fusión	$P_f = 840 \text{ }^\circ\text{C}$
Resistividad	$> 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$
Movilidad	
Transición de fase	3.0, 5.1, 9.0 y 18.5 GPa Difracción de rayos x muestra policristalina
Energía de ionización para niveles de impureza en meV	
ΔCr	-0.25
ΔSo	0.30
ϵ_∞ rayo extraordinario	6.680^{42}
ϵ_∞ rayo ordinario	6.850^{42}

Nota los supraíndices en esta tabla se refiere al número de la referencia.

Referencias

- 1.- J.L.Chay y J.H.Wernick: *Ternary Chalcopyrite Semiconductors Growth Electronics Properties and Aplications. Sed Pergamon Press* 1975.
- 2.- G. D. Boyd, H. M. Kasper, J. H. McFEE and F. G. Storz, IEEE Journal of Quantum Electronics Vol QE-8, n° 12 (1972).
- 3.- R.K.Route, R.S.Feigelson and R.J.Raymakers. J. of Crist Growth 24/25 (1974).
- 4.- J.C.Mikkelsen. Mat. Res. Bull. vol 12, (1974).
- 5.- G.Airoldi, P.Beucherie and C. Rinaldi. J. of Crist Growth 38 (1977).
- 6.- Jean Philippe de Sandro Tesis Doctoral de la Universidad P. et M. Curie Paris VI (1993).
- 7.-L.S.Palatnik and E.K.Belova. Translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Neorganicheskle Materialy, vol 3 N 12, (1967)
- 8.- R.S.Feigelson R.K.Route. Mat. Res. Bull. vol 25, (1990).
- 9.- J. L. Shay, B. Tell, H. M. Kasper, and L. M. Shiavone, Phys. Rev. B 5 12 (1972).
- 10.- J. E. Jaffe and A. Zunger, Phys. Rev. B 19 4 (1984).
- 11.- Luis Artus, Yves Bertran and C. Ance, J. Phys C: Solid State Phys 19 (1986).
- 12.- B. Sermage, and G. Fishman, Ternary Compounds (1977) Inst. Phys. Conf. Se. 35.
- 13.- W.Paul, Hand-Book on semiconductors North-Holland publishing Company inc..New York, Vol 1, (1983).
- 14.- J. González, and C. Rincón. J. Phys. Chem. Solids vol. 51, N 3/4 (1995).
- 15.- J. González, and C. Rincón. J. Appl. Phys vol. 65 (5) (1988).
- 16.- J. González, E. Calderón and F. Capet. Phys. Stat. Sol (b) (1995).
- 17.- A. Jayaraman, V. Narayanamurti, H. M. Kasper, M. A. Chin and R. G. Maines Phys. Rev. B 14 8 (1976)
- 18.- In-Hwan Choi and Peter Y. Yu, Appl. Phys. Lett., Vol 64 n° 13 (1994)
- 19.- E. Calderón, J. González, Cryst Res Technol. Vol 31 (1996).
- 20.- A.Beliveau and C. Carlone. Phys. Rev. B 41 14 (1989).
- 21.- J. González, E. Calderón, T. Tinoco, J. P Itié, A. Polian, and E. Moya. J. Phys. Chem. Solids vol. 56, N 3/4 (1995).
- 22.- V. L. Paniutin, B. E. Ponedelnikov, A. E. Rosensor et V. I. Tchijikov. J. Physique 41 (1980).
- 23.- H. Neumann, W. Höring, E. Reccius, W. Möller and G. Kühn. Sol. Stat. Comm, 27, (1978).
- 24.- B.Tell y H.M.Kasper, Phys. Rev. B 4 12 (1971).
- 25.- Luis Artus, Yves Bertran and C. Ance y Lopez-Soler, Phys Stat Sol (b) 138, (1986).
- 26.- Luis Artus, Yves Bertran and Lopez-Soler, J. Phys C: Solid State Phys 20 (1986).
- 27.- L. Artus and Y. Bertrand. Sol. Stat. Comm, 61, 11, (1987).
- 28.- T. Tinoco, A. Polian, J. P. Itié, E. Moya and J. González, J. Phys. Chem. Solids Vol 56 $\frac{3}{4}$ 1995.
- 29.- B. Sermage, F.Barthe-Lefin et A.C. Papadopoulo-Scherle. Journal de Physique. Colloque. supplément au n° 9, tome 36, 1975.
- 30.- Y. Satyanarayana Murthy, B. Srinivasulu Naidu, and P. Jayarama Reddy. J. of Materials science Lett 9 (1990).
- 31.- S. M. Patel and G. Kapale. This Solid. Films (1987).
- 32.- N. P. Barnes, D. J. Getterny, J. R. Hietanen, and R. A. Lannini, Apllied Optics vol 28. N 23 (1989).

- 33.- H. Horinaka, H. Sanomura and T. Miyauchi. Japanese Journal of Applied Phys. Vol 21, N°10 (1982).
- 34.- G. C. Bhar, S. Das, Uchatterijee, A. M. Rudua, R. S. Feigelson and R. K Rout. J.Phys D. Appl. Phys 27 (1994).
- 35.- In-Hwan Choi, P. Yu. Phys. Rev. B 49 23 (1994).
- 36.- A. K. Arora, T. Sakuntala and L. Artus. J. Phys. Chem. Solids Vol 54 N° 3 (1993).
- 37.- G. Kanellis et Kampas . Le Journal de Physique. Tome 38, (1977).
- 38.- L Artus. J. Pascual, A. Goullet and J. Camasel. Sol. Stat. Comm, 69, Sol. Stat. Comm, N°.7 (1989).
- 39.- P. Derollez, R. Fouret, A. Laamyen, B. Hennion and J. González, Cryst Res Technol Vol 31 (1996).
- 40.- Hiroaki Matsuchita, Osamo Shiano, Saburo Endo and Taizo Irie. Japanese Journal of Applied Phys Vol 34 (1995).
- 41.- C. Carlone, D. Olego, A. Jayaraman and M. Cardona. Phys. Rev. B 22 8 (1980).
- 42.- S. H. Wemple, J. D. Gabbe and G. D. Boyd. Vol 46, No 8 (1975).

CAPÍTULO II

Procedimiento experimental

Introducción

Discutiremos en este capítulo, los diferentes procesos o esquemas empleados para llevar a cabo, las técnicas que conducen al estudio de las propiedades ópticas del semiconductor AgGaSe_2 dentro de la aplicación de alta presión y bajas temperaturas.

En el estudio de alta presión se utilizaron las técnicas de espectroscopia visible y espectroscopia infrarroja. Dichas técnicas presentan dos partes en común: a) la transmisión óptica normal; cuya finalidad es la de analizar los espectros de absorción. b) las celdas de yunques de diamantes; cuyo funcionamiento es similar para ambas técnicas y que tiene como finalidad principal el de generar la presión.

Se utilizaron dos celdas de presión para el estudio de óptica en el semiconductor AgGaSe_2 : una del tipo pinzas o de Piermarini-Block¹, cuya carga fue realizada con metanol-etanol en la proporción 4:1 y la otra de tipo membrana (celda especial de infrarrojo), cargada con argón líquido ver sección (II.4.2). El diseño y funcionamiento de ambas celdas de presión sera descrita de una forma breve, sin considerar el desarrollo de las mismas, específicamente la de membrana. Este tipo de celda de presión fue construida por investigadores de la Universidad Pierre y Marie Curie, París VI² y su diseño fue mejorado para elaborar experimentos en difracción de rayos X e infrarrojo², esta última técnica es la utilizada en nuestro trabajo, en este capítulo explicaremos el funcionamiento de la misma.

En el estudio de bajas temperaturas; se utilizó de nuevo el proceso de transmisión óptica normal, como señalamos en los dos primeros párrafos, con la finalidad de determinar el comportamiento del frente de absorción del semiconductor en estudio para un rango de temperatura entre 9 y 300 K, utilizando como espectrómetro el CARY 17 automatizado, ver sección II.3.

II.1- La celda de presión o yunques de diamante:

La física; dentro de las condiciones de alta presión, ha recibido un fuerte impulso con la aparición y el desarrollo en los últimos 30 años de un dispositivo notable, la celda de yunques de diamantes y el establecimiento de una escala de presión secundaria relacionada con la luminiscencia del rubí³.

En función del tipo de medidas a realizar y del dominio de presión exploradas, dos tipos de celdas de yunques de diamantes han sido utilizadas, el principio de su funcionamiento es común y el diseño es extremadamente simple^{4,5}.

Actualmente, este dispositivo permite alcanzar en rutina de presión de 30 a aproximadamente 80 Gpa. Más allá de este rango, el riesgo de fractura de los diamantes se vuelve importante, la presión máxima alcanzada con este dispositivo es de 560 GPa⁶.

II.1.1 Funcionamiento de la celda de diamante:

La técnica consiste, en comprimir una muestra entre dos diamantes monocristalinos de forma cónica opuestas y cuya pureza es descrita por la clasificación realizada en 1952 por Robertson et al⁷. La muestra se encuentra dentro de un orificio, realizado a la lámina metálica pre-implantada y colocada en medio de los diamantes. La deformación de la lamina, permite obtener un cierre hermético perfecto ver figura II.1

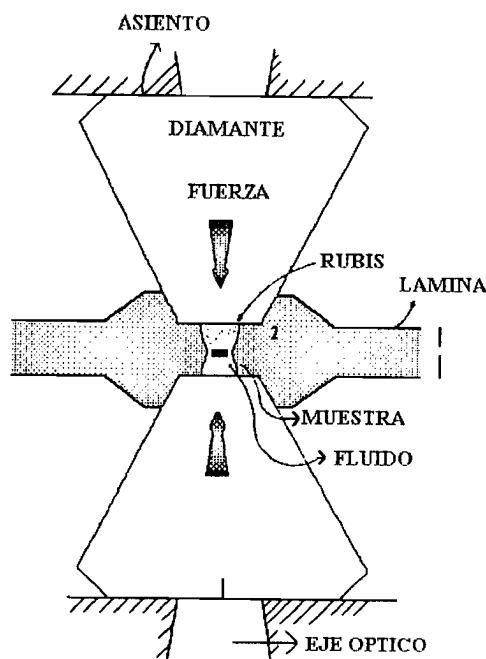


Figura II.1. Principio de la celda de diamantes⁸.

Dentro de las condiciones más habituales de su funcionamiento, la muestra es sumergida dentro de una mezcla líquida o sólida, que será la encargada de transmitir la presión permitiendo alcanzar condiciones próximas de hidrostaticidad.

En el mismo volumen experimental, se coloca un calibrador que permite medir la presión. En nuestro estudio; salvo condiciones contrarias, la mezcla transmisora de presión utilizada fue:

En espectroscopía visible bajo presión:

- 1.-Líquido metanol-etanol relación 4:1 (celda de pinzas o tipo Piermarini-Block).

En espectroscopía infrarroja bajo presión:

- 2.-Argón líquido (celda de membrana). Ver la sección celdas empleadas y carga de argón.

La celda de diamante, tiene numerosas ventajas con respecto a otros medios tradicionalmente empleados para generar altas presiones. A continuación presentaremos algunas ventajas de este sistema para generar altas presiones:

1. La extensión del límite de presión, es accesible a más de dos ordenes de magnitud en unidades de kilobar sin riesgo para el experimento.
2. La transparencia de los diamantes; que es limitada dentro de ciertas regiones del infrarrojo y de rayos X⁷.
3. El realizar medidas espectroscópicas variadas: Difracción y absorción de rayos X, Mössbauer, medidas ópticas, Raman e infrarrojo⁷.

4. Compatibilidad con las altas y bajas temperaturas, campo magnético y medidas de transporte. Uno de los inconvenientes, es el pequeño volumen de la muestra que varía entre 10^{-2} y 10^{-3} mm³ incomodando el trabajo experimental.

II.1.2 Celdas Empleadas:

Se han empleado en este trabajo dos tipos diferentes de celdas (no entraremos en detalles tecnológicos simplemente señalaremos el principio de su funcionamiento).

Se utilizaron para la carga en la celda tipo Piermarini-Block:

1. Una muestra de AgGaSe₂ de 13 µm de espesor y 70 µm de longitud.
2. Una lámina de acero inconel 702 de 200 µm de espesor por 1 cm de diámetro.
3. Líquido transmisor de presión (metanol-etanol) relación 4:1.

a.) Celda de pinzas o de tipo Piermarini-Block:

Su funcionamiento es muy simple; la rotación del tornillo que comprime las arandelas Bellaville, empuja el plato de presión desplazando el cilindro móvil donde posa el diamante. Este diamante sube, comprimiendo la lámina de metal, originando fuerzas tangenciales⁸ sobre el orificio. Estas fuerzas son distribuidas en todas las direcciones, por el fluido que se encuentra dentro del volumen experimental ver figura II.2.a.

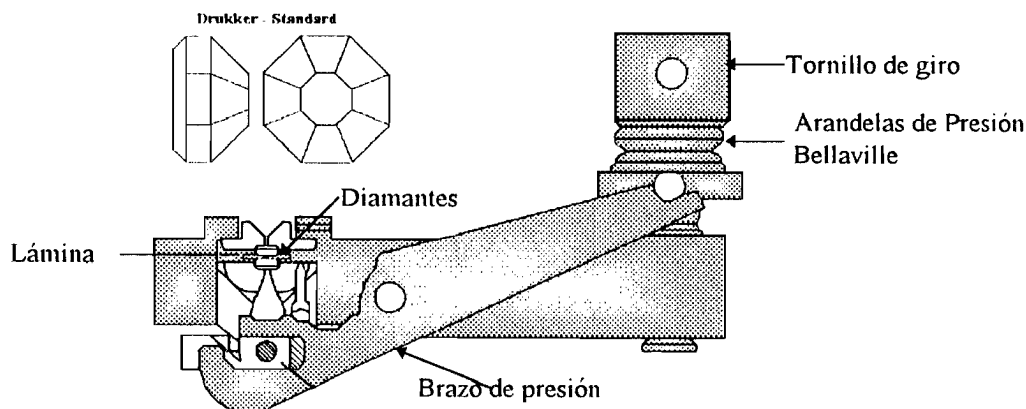


Figura II.2. (a) Corte transversal de la celda de diamantes para alta presión tipo Block-Piermarini.
(b) Diamantes tipo I.a⁸

b.) La Celda de membrana de yunques de diamantes:

La fuerza, es aplicada sobre un pistón móvil donde posa el diamante y generada por pequeños desplazamientos de una membrana metálica, al ser inflada por la presión que ejerce el gas externo al inyectarlo en ella por medio de un capilar flexible de alta presión ver figura II.3.a El control de esta presión se realiza con la ayuda de una llave, que permite regular la presión en el interior de la celda. Esta celda está diseñada² especialmente para estudios en infrarrojo, difracción de rayos X, etc. Específicamente, la celda utilizada en este trabajo fue diseñada bajo ciertas características impuestas por el microscopio óptico con lente Cassegrain que son:

1. La apertura óptica en ambos lados de la celda es de 76°, el cual es el ángulo convergente del haz para ambos lentes.
2. La longitud de la celda puede ser menor al doble de la distancia de trabajo (48 mm). Esta celda fue construida con una longitud de 40 mm de alto por 60 mm de diámetro.

Entrada del tubo capilar de alta presión Diamantes tipo II.a Membrana de acero inoxidable

a

Pistón manual

Semiesfera

Cuerpo

b

0.10 mm

0.31

R polipropileno 10 mm

Diagram (a) is a cross-sectional view of the high-pressure cell assembly. It shows a central capillary tube with a high-pressure fluid inlet, surrounded by a diamond anvil (labeled 'Diamantes tipo II.a') and a stainless steel membrane ('Membrana de acero inoxidable'). The assembly is held together by a manual piston ('Pistón manual'). The central region is labeled 'Semiesfera' (hemisphere) and the main body is labeled 'Cuerpo' (body). Diagram (b) is a perspective view of the diamond anvil, showing its hemispherical shape and the central capillary tube. Dimensions are given: 0.10 mm for the central tube diameter, 0.31 for the anvil diameter, and R polipropileno 10 mm for the anvil material.

- Los aparatos estáticos de gran volumen: estos son los dispositivos que ofrecen mayor volumen utilizable. Ellos son contruidos a partir de materiales de gran dureza WC, acero especial o diamante Fritte, se pueden clasificar en diferentes grupos:
 - a) Celdas de tipo pistón cilindro: consiste en comprimir un medio por el desplazamiento de un pistón dentro de un cilindro, las medidas de transporte presentan problemas.
 - b) Celdas multi yunques; muy utilizadas en Japón, ellas están formadas por varios yunques que comprimen la muestra en direcciones diferentes, el método permite un acceso a la radiación x entre los diamantes y las medidas de transporte, las presiones máximas con estos sistemas son limitados y han alcanzado aproximadamente 20 Gpa.
- Los medios dinámicos: son variados; impacto de un proyectil, choques por láseres pulsados, choques por explosiones nucleares que alcanzan grandes presiones y sobrepasan extensas cantidad de decenas de Gigapascal o más de 10 Tpa, la corta duración de estas experiencias limitan la posibilidad de realizar algún tipo de medida que pueda interesar al investigador dentro del dominio de la física de sólidos. Sin embargo, estas grandes presiones han sido fundamentales para establecer esquemas de presiones utilizadas actualmente.

II.1.3 Condiciones de hidrostaticidad

Para aproximar las condiciones de hidrostaticidad, la muestra es sumergida dentro de una mezcla transmisora de la presión; las más empleadas son: los sólidos compresibles como la sal o AgCl, los fluidos viscosos como el aceite de silicón, las mezclas de alcohol (en particular la mezcla de metanol-etanol) y los gases raros como Xe, Ar, He, etc.

En nuestro experimento se utilizaron dos medios transmisores de la presión: el metanol-etanol (relación 4:1), para la experiencia realizada en espectroscopía visible y argón líquido en espectroscopía infrarroja. La utilización de los gases raros, como medio transmisor de la presión necesitan de una carga especial a bajas temperaturas y alta presión dentro de la celda (observar sección II.4.2).

La preferencia de la carga de metanol-etanol y el argón líquido como medios transmisores de la presión en nuestro estudio obedecen a las siguientes razones:

Carga de metanol-etanol espectroscopía visible celda de pinzas (absorción óptica)

- La solidificación de la mezcla está cerca de los 10 GPa⁶ y el semiconductor AgGaSe₂ que hemos estudiado en este trabajo, presenta una transición de fase dentro del rango de 3 a 9 Gpa, lo que hace que la mezcla metanol-etanol se adapte o se encuentre dentro de la región de hidrostaticidad. Sin embargo; cuando se trabaja en esta mezcla sobre los 10 GPa, se introduce de manera súbita presiones anisótropas. Estas presiones, pueden arrastrar una transición de fase dentro de la muestra, si está próxima a la presión de la transición.
- La mezcla metanol-etanol, no produce reacción química sobre las muestras semiconductoras utilizadas.
- La absorción del espectro visible; entre 4000 y 8500Å, es despreciable en este medio transmisor de presión y la transparencia de la mezcla lo hacen uno de los mejores candidatos para realizar experimentos en espectroscopía visible.

En el caso del argón líquido: espectroscopía infrarroja celda de membrana

- La absorción del argón líquido en el infrarrojo (7500 a 20000 Å), es nula prácticamente, podemos observar en la figura II.4 que la mezcla metanol-etanol posee una serie de líneas

relevantes atribuidas a la absorción de la mezcla, que genera errores en el análisis de los resultados; mientras que con el argón líquido figura II.5 observamos claramente las interferencias, señal correspondiente a la muestra en estudio, excepto en el rango de 2000 a 2500 cm^{-1} , donde se observa una fuerte absorción atribuida a las bandas de absorción de los fonones dobles; combinación de los transversales ópticos TO y longitudinales ópticos LO.

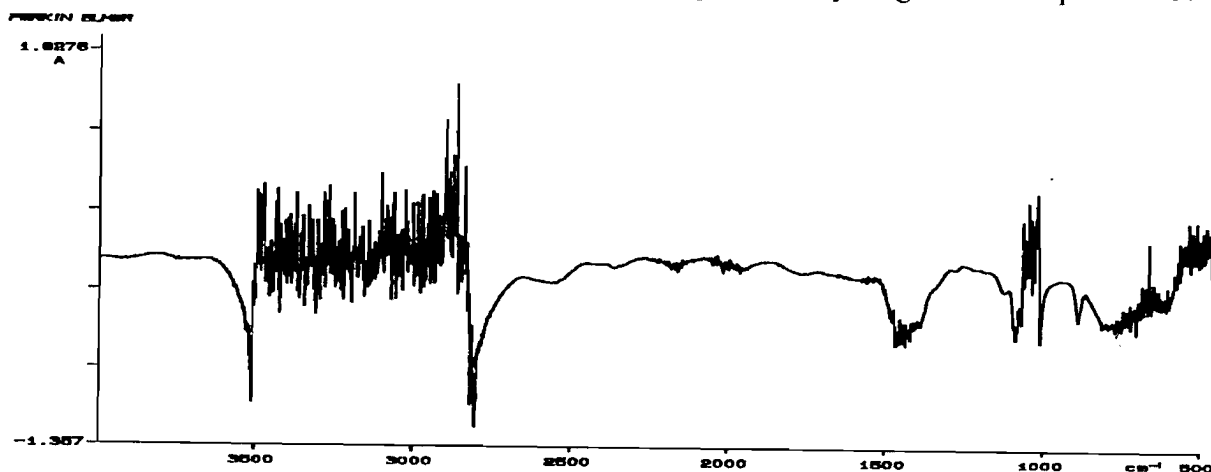


Figura II.4. Espectro de absorción del semiconductor AgGaSe_2 en infrarrojo fundamental o medio: carga de celda de membrana con metanol-etanol.

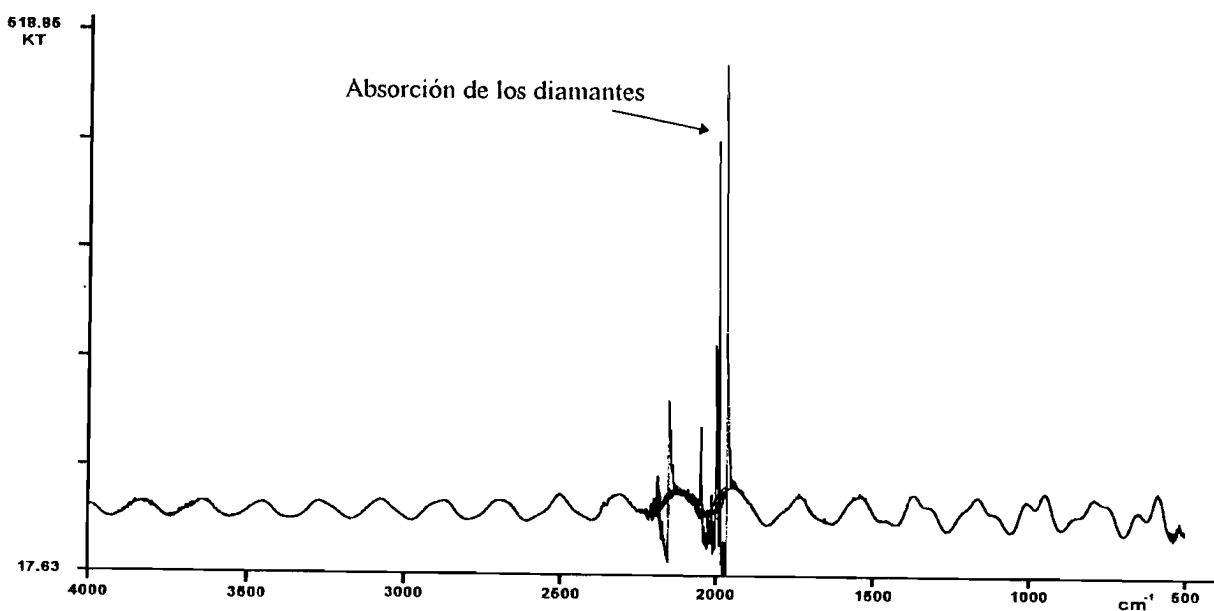


Figura II.5 Espectro de absorción del AgGaSe_2 en el infrarrojo fundamental o medio: carga de la celda de la membrana con argón líquido.

A manera de ejemplo; en la figura II.6.a, mostraremos la distribución de las presiones sobre una muestra a muy altas presiones (200 GPa), dentro de la celda de diamantes medidas por difracción de rayos X^6 , el gradiente de presión es de (2 GPa / μm), excepto en el centro sobre un

radio de 15 μm , donde las condiciones son homogéneas, este ejemplo ilustra las condiciones óptimas para realizar medidas con la celda de diamantes.

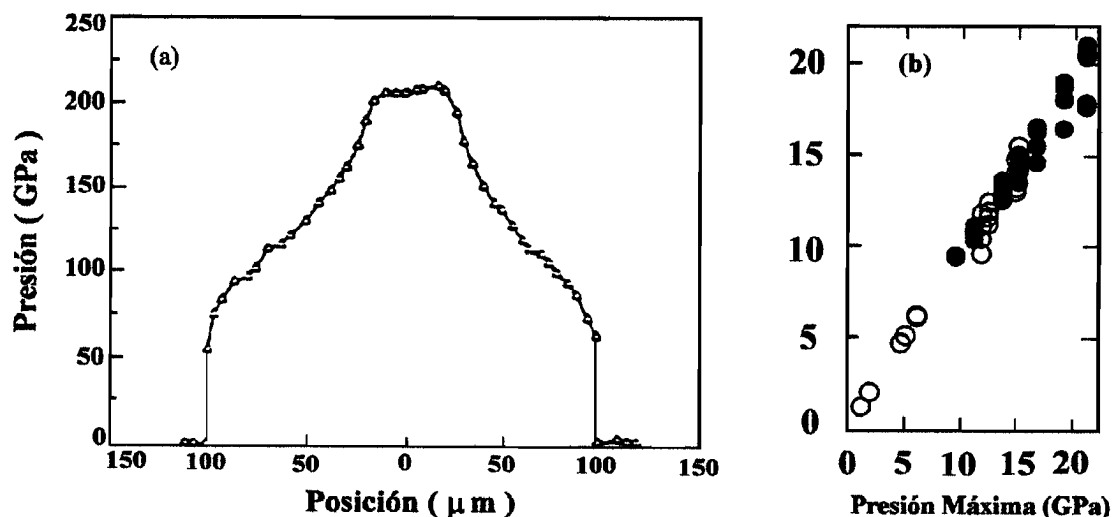
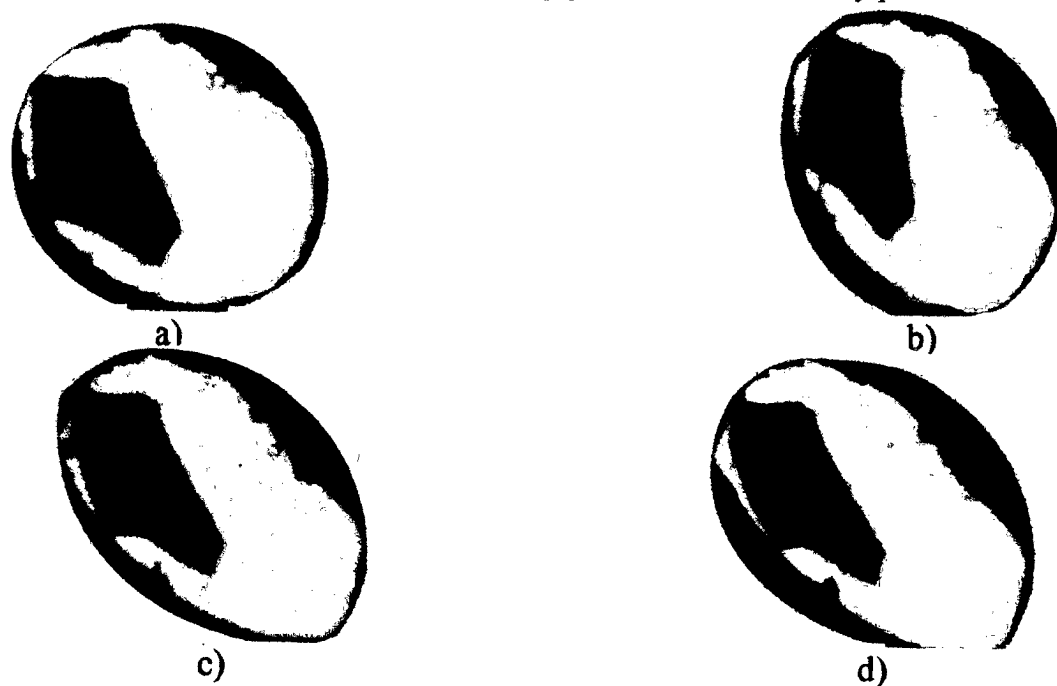


Figura II.6.a. (a) Distribución de la presión dentro de una lámina de Rehnio en la celda de diamante (b) Distribución de las presión dentro de una CED en función de la presión máxima

También se muestra en la figura II.6.b, una comparación de las presiones medidas con varios rubíes dentro de la celda, sobre la mezcla 4:1 metanol-etanol como medio transmisor de presión. Las condiciones de hidrostáticidad dependen aquí, de la buena alineación de los yunques de diamante. Nuestra experiencia indica, que una parte importante del gradiente de presión corresponde a la figura II.6.a. Este gradiente de presión, puede ser perturbado por una mala guía del pistón o el desplazamiento que pueda sufrir el agujero al intentar implantarlo en el centro de la lámina. Esto trae como consecuencia, que el agujero realizado se deforme a cualquier presión, la fotografía 1 nos representa la deformación del agujero sobre los 10 GPa y puede ser atribuido a lo





e)



f)

descrito anteriormente, este experimento no se pudo concluir, por el alto riesgo de choque de las caras de los diamantes y como consecuencia la fisura de los mismos. En general, las medidas de la presión, deben realizarse lo más cerca posible del centro del área del implante en la lámina de acero, donde los valores de las presiones son máximas y las condiciones son homogéneas ver fig. II.6.a.

II.2. Espectroscopía visible bajo alta presión a temperatura ambiente

En esta sección explicaremos las técnicas utilizadas para el estudio de las propiedades ópticas del semiconductor AgGaSe_2 . Posteriormente se hará una descripción detallada del arreglo experimental.

II.2.1 Técnicas Experimentales

II.2.1.1 Proceso de transmisión óptica normal:

La técnica de transmisión óptica normal, nos permite analizar la absorción óptica de los espectros de transmisión, que se obtuvieron con luz no polarizada a 300 K y a diferentes presiones. El coeficiente de transmisión es definido como la relación existente entre la intensidad de luz transmitida I_t por la muestra y la intensidad incidente I_o sobre la misma, si la muestra tiene un espesor de x , y una reflectividad R , las múltiples reflexiones internas dan como resultado una transmitancia dada por¹⁰

$$\frac{I_t}{I_o} = \frac{(1 - R)^2 \exp(\alpha x)}{(1 - R)^2 \exp(-2\alpha x)} \quad (\text{Ec.2.1})$$

II.2.1.2 Luminiscencia del rubí: medida de la presión

En 1972 Forman et al³, introducen la medida de la luminiscencia del rubí, como método de calibración de la presión dentro de la celda de diamante. Los rubíes (AlO_3 dopado con Cr^{+3}) presentan dentro de las condiciones ambientales, dos picos intensos de luminiscencia a 6927\AA y 6942\AA (R1 y R2 respectivamente), la existencia de estos picos se deben a las transiciones electrónicas desde el doblete del estado excitado ${}^2\text{E}_g$ hacia el nivel ${}^4\text{A}_{2g}$ del Cr^{+3} . Piermarini et al³, encuentra una escala de presión, como función de los desplazamientos de los picos del rubí para la ecuación de estado del NaCl, dicha relación es lineal hasta 30 GPa con un coeficiente

$A = 3.65 \text{ ÅGPa}^{-1}$ (o $-7.53 \text{ cm}^{-1} \text{ GPa}^{-1}$). Para presiones inferiores a 30 GPa, la escala de presión propuesta es:

$$P(\text{GPa}) = \frac{1}{A} * (\lambda_o - \lambda_1). \quad (\text{Ec.2.2})$$

La medida de la presión a través de la luminiscencia del rubí, es difícil a partir de 70 GPa, donde la intensidad comienza a debilitarse de manera importante¹¹. Las medidas de luminiscencia, son realizadas utilizando un láser de argón de intensidad 514.5 nm para excitar los niveles R_1 y R_2 del cromo^{12,13}. La presión ha sido determinada, utilizando la escala lineal descrita por la Ec.2.2

II.2.2 Sistema óptico

Para comprender mejor el proceso de transmisión, es necesario presentar un esquema general del equipo utilizado (ver figura III.3).

A: Lámpara de Tungsteno: marca: Earling, modelo: 1212.

B: Láser de argón.

B1: Diafragma o Colimador de 200 m.

B2: Diafragma o Colimador de 150m.

C1: Lente de cámara (Zoom) de distancia focal 50 mm.

C2: Lente focal con posicionador x, y, z, de distancia focal 50 mm.

C3: Objetivos del microscopio de distancia focal 50 mm.

C4: Lente amplificador con posicionador x, y, z.

D: Portamuestra con posicionador x, y, z

E: Espejo semiplatado, utilizado como separador 90° y lente.

F: Espectrómetro (0.22 mts), marca: SPEX, modelo: 1681, red de difracción: 1200 líneas/mm.

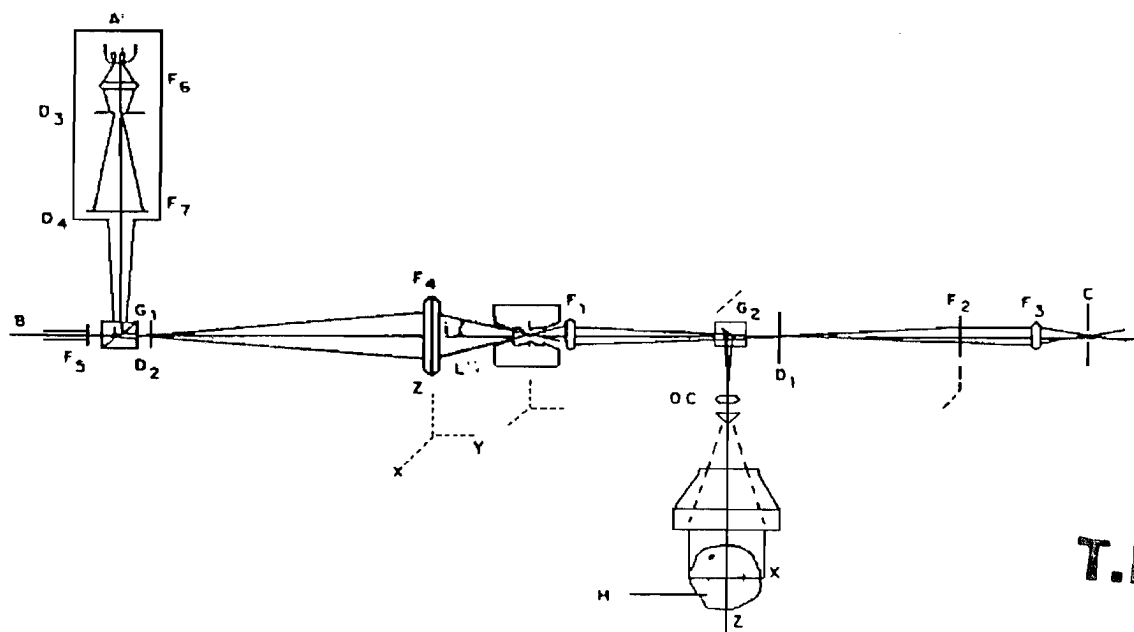
F1: Fotomultiplicador.

G: Fuente de alto voltaje D.C, marca: KEITLEY, modelo: 244, rango: 200 -2000 Volts. (1000 Volts)

H: Electrómetro, marca: KEITLEY, modelo: 610C.

I: Panel de control, marca: KEITLEY, modelo: 610C.

J: Registrador gráfico x-t marca: KIPP & ZONEN.



T.F.C.

Figura .II.7. Arreglo experimental utilizado en las medidas de presión y absorción óptica.

II.2.3 Medida experimental de la transmitancia (I_t/I_0)

La medida de I_t se realiza, colocando en primer lugar la celda de presión sobre el posicionador x, y, z (letra D), luego hacemos incidir un haz de luz policromática; proveniente de la

lámpara (A), sobre el orificio de la celda de presión, y se enfoca sobre la pantalla H utilizando los dispositivos (C, C₁ y D), la imagen interna de la celda donde se encuentran los rubíes, la muestra y el líquido transmisor de la presión. Posteriormente se reduce el diámetro del haz de luz que cubre toda la imagen interna de la celda hasta un diámetro de aproximadamente 10 μm . Este nuevo haz es enfocado sobre una parte de la muestra, la que consideramos más conveniente para la medida de I_0 , esto se realiza con la ayuda de C₂ y D. Este haz transmitido por la muestra, es tomado por el espectrómetro y enviado al fotomultiplicador, para luego ser registrado por J.

Una vez realizada la medida de la transmitancia I_0 , se procede a tomar el espectro de I_0 bajo las mismas condiciones; se desplaza el rayo o centro de luz hacia un lado de la muestra girando los posicionadores x, y, z donde posa la cámara de presión, el barrido utilizado para tomar ambos espectros fue entre 4000 y 8500 Å (3.10 y 1.46) eV.

II.3. Espectroscopía visible a bajas temperaturas y presión ambiente

Con el objetivo de comparar diferentes técnicas para ver el comportamiento intrínseco de las propiedades ópticas, presentaremos en esta sección, el montaje experimental utilizando el mismo método que fue descrito anteriormente. Las medidas realizadas a bajas temperaturas están en el rango del helio-líquido (9 K) hasta temperatura ambiente (300 K).

II.3.1 Técnica experimental

II.3.1.1 Proceso de transmisión óptica normal

Esta técnica fue descrita en el apartado III.3.2, pero debemos recalcar en esta sección que los espectros fueron tomados sobre una muestra de caras paralelas, no orientada, con luz no polarizada a diferentes temperaturas y a presión ambiente.

II.3.2 Sistema óptico automatizado

El sistema para medir el espectro de absorción como función de la temperatura es computarizado. El movimiento del motor del monocromador, es controlado paso a paso por una interfase, que procesa la información y la envía a una microcomputadora. Este sistema permite, tomar medidas a intervalos de longitudes de onda, con una sensibilidad de 0.01 nm. Además, controla a los instrumentos de medida razón por la cual se puede tomar varias medidas en cada intervalo y promediarlas para así obtener una mejor resolución del espectro deseado.

Medida experimental

A continuación se explicará el procedimiento a seguir para obtener los espectros de transmisión, cuyo principio es el mismo al descrito en el apartado III.2.1. Sin embargo, el diseño experimental es diferente ver figura II.8.

Se le hace incidir a la muestra colocada dentro de un crióstato, una radiación modulada a 1618 ciclos/segundos mediante un choper. Esta luz; proveniente de una lámpara de Tungsteno de 650 vatios conectada al espectrómetro Cary 17, es regulada por un auto-transformador (variac) de 120V (AC regulada); la radiación transmitida por la muestra, es tomada por un detector de Ge, con respuesta espectral entre 2.48 y 0.62 eV, que está conectado a un amplificador analizador sintonizable lockin-2 fases. El registro final, nos permite tener la intensidad de luz transmitida, en función de la longitud de onda en nm, seleccionada por el monocromador Cary 17 mediante un barrido automático controlado por un sistema computarizado.

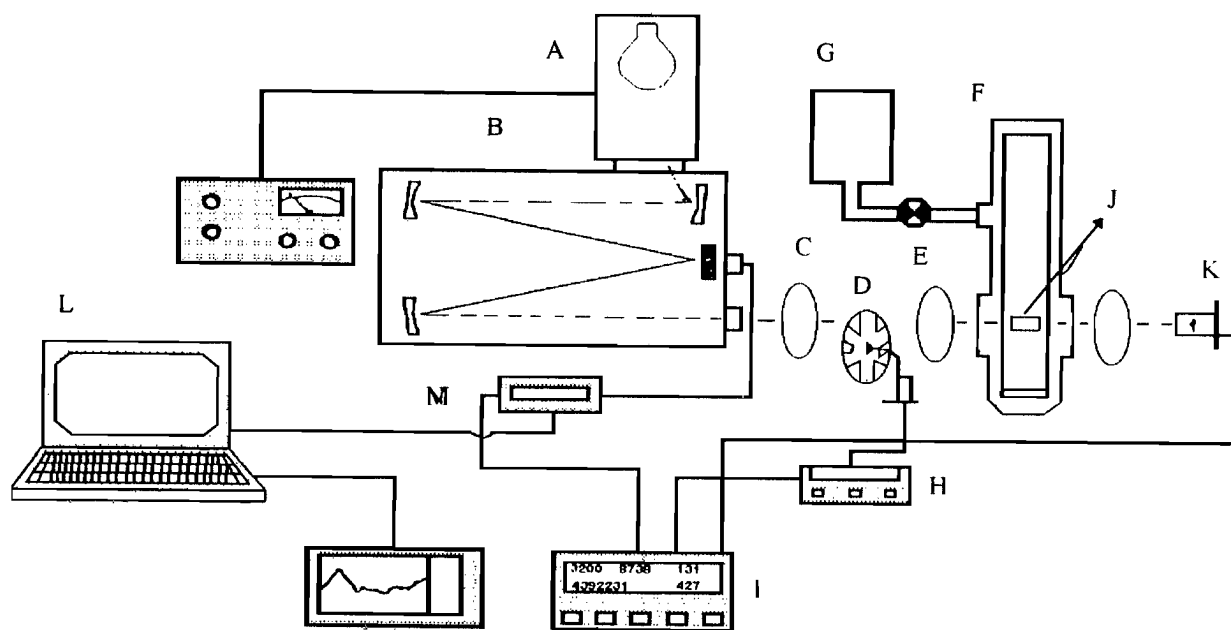


Figura II.8. Arreglo experimental utilizado en el proceso de transmisión óptica a bajas temperaturas.

A.- Lámpara de Tungsteno de 650 vatios.

B.- Monocromador Cary 17

C.- Lente.

D.- Choper con controlador modelo SR540.

E.- Lente con posicionador x, y, z

F.- Crióstato,

G.- Bomba de vacío.

H.- Controlador de temperatura modelo (9600-1 410-10).

I.- Inyector Crióstato APD Cryognics HC-2.

J.- Muestra.

K.- Detector de Ge.

L.- Computadora.

M.- Interfases.

La medida de la intensidad de la luz incidente I_0 se realiza para el mismo rango de longitudes de onda, se hace retirando la muestra del porta objeto que se encuentra dentro del crióstato y se toma el espectro de referencia I_0 .

Observaciones

- Los espectros de transmisión se tomaron en intervalos de temperatura de 15 K considerando ubicar con precisión el cambio de signo para dE_g/dT uno de los efectos presentes en estos semiconductores.
- Se debe tener cuidado al realizar experimentos a bajas temperaturas debido a las dificultades que se generan como: la compresión volumétrica que sufre el porta objeto al ser sometido a bajas temperaturas 9 K. Esto produce un desplazamiento perpendicular de la muestra sobre el eje óptico desenfocando el haz que le llega a la muestra.
- Se le debe colocar la menor cantidad de grasa de vacío a la muestra sobre el borde y es recomendable tapar todo el agujero del portamuestra con la muestra para evitar la luz parásita en el espectro de I_t .

II.4 Espectroscopía infrarrojo bajo alta presión a temperatura ambiente

Otra técnica experimental usada en la presente investigación para determinar las propiedades electrónicas del semiconductor AgGaSe_2 bajo alta presión es la espectroscopía de infrarrojo, una de las mejores herramientas para resolver problemas de estructura molecular y de identificación química. A pesar de que normalmente se hayan estudiado compuestos orgánicos, también los compuestos inorgánicos que contienen cationes y aniones poliatómicos dan lugar a espectros de infrarrojo útiles para el análisis de estructuras de bandas (brecha fundamental de energía, constantes ópticas etc.) en nuevas fases sólidas alcanzadas en alta presión. Además del estudio de los modos vibracionales de la red (fonones de longitud de onda larga, activos en infrarrojo lejano y fonones de baja frecuencia).

El espectro de la región infrarroja se extiende entre la del visible y la del microondas y abarca aproximadamente desde 750 nm ($0.75 \mu\text{m}$) hasta unos $1000 \mu\text{m}^4$, a continuación señalaremos las subdivisiones más comunes en el espectro de infrarrojo.

Tabla II.1 Subdivisiones más comunes en el espectro de infrarrojo.

Región	Tipo de interacción energética	Intervalos de longitudes de onda [μm]	Intervalos de números de onda
Infrarrojo próximo	Armónicos	0.75-2.5	13300-4000
Fundamental o medio	Vibraciones, Rotaciones	2.5-25	4000-400
Infrarrojo lejano	Vibraciones del esqueleto rotacional	25-1000	400-10

y en el capítulo V hablaremos de los aspectos mas relevantes en la teoría de absorción para semiconductores El rango de trabajo abarca la región del infrarrojo fundamental o medio y se encuentra aproximadamente entre 5000 cm^{-1} (0.49 eV) y 500 cm^{-1} (0.05 eV).

En este apartado presentaremos en detalle la infraestructura experimental utilizada para el análisis de los espectros de absorción en infrarrojo (técnica utilizada, sistema óptico, procedimiento experimental y carga de la celda de membrana).

II.4.1 Infraestructura experimental

II.4.1.1 Espectroscopia infrarroja por transmisión

La técnica experimental utilizada en este trabajo fue la espectroscopía infrarroja por transmisión; y el proceso a la cual estuvo sometida la muestra fue la de absorción infrarroja in-situ a diferentes presiones.

Para medir el espectro de absorción como función de la presión se utilizó un microscópio infrarrojo cuya función es el de modular la radiación a medir mediante un detector que determina una señal llamada interferograma, que contiene la información a partir de un proceso de cálculo por transformada de Fourier.

El interferómetro por transformada de Fourier Perkin Elmer 1600 cuenta con un nuevo sistema óptico de tres (3) lentes Cassegrain montados en un marco de alta precisión y alineación. Adjunto al sistema de alta precisión se encuentra un microscopio óptico, posee un láser de He-Ne (633 nm), usado para la alineación del sistema óptico; el detector es un semiconductor de HgCdTe (Mercurio, Cadmio y Telurio), enfriado por Nitrógeno líquido, con una resolución de 4 cm^{-1} la adquisición de datos y manipulación de los mismos están automatizados.

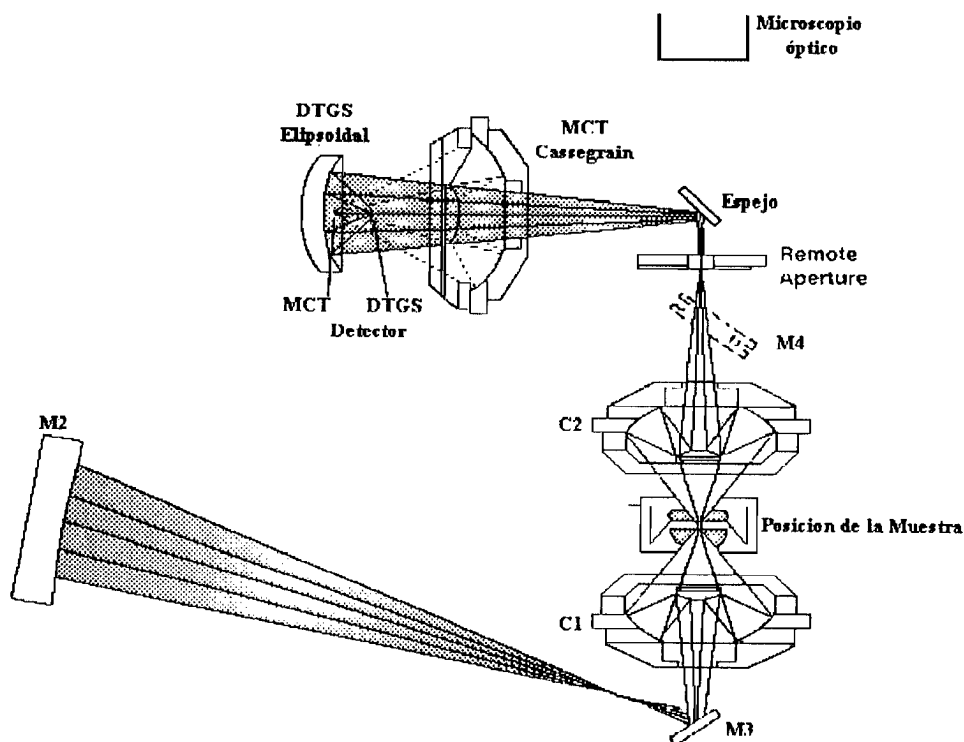


Figura II.9. Diseño experimental del microscopio óptico con lentes Cassagrain para espectroscopía infrarroja y celda de membrana⁹.

Medida experimental

La celda óptica de membrana es observada y analizada en infrarrojo por el método de transformada de Fourier, la presión es presentada por un control electrónico conectado a un generador de presión a través de un capilar flexible de alta presión.

Los diamantes utilizados son de tipo IIa stone libres de nitrógeno pag 16 cuya línea o banda de absorción está en el rango de $1800\text{--}2650\text{ cm}^{-1}$ (espectro de dos fonones del diamante) no absorben en la región de $2000\text{ a }2500\text{ cm}^{-1}$; la parte trasera de los diamantes mide $500\text{ }\mu\text{m}$, los cilindros y la plataforma donde posan los diamantes son de acero T301. La celda de membrana es montada sobre un microposicionador x, y, z en la cavidad de un Bruker IFS 113V.

El capilar flexible de alta presión es conectado al generador a través de un tabique acoplado o espolón. La variación de la presión (asenso o descenso) es presentada fuera del interferómetro con una simple rotación realizada al sistema de válvula. (ver fig. II.10). No se necesita alinear al sistema óptico utilizado (conjunto de lentes Cassegrain) y la mayor parte del rayo incidente sobre la superficie semiesférica del lente 1 Cassegrain, es transmitida al agujero, donde se encuentra la muestra y el líquido transmisor de la presión. Con un ángulo de convergencia de 76° como podemos observar en la figura II.9, la transmisión de la muestra recobrada por el segundo lente Cassegrain la envía al detector, el cual traduce la información a través del sistema automatizado directamente en porcentaje % de transmisión o en absorbancia, la resolución es de 4 cm^{-1} y el espectro es registrado después de 250 iteraciones acumuladas en el rango de $500\text{ a }5000\text{ cm}^{-1}$.

II.4.2 Procedimiento de carga en la celda de membrana con argón líquido.

La carga en la celda de membrana con argón se hizo a partir de una montaje a bajas temperaturas especial^{15,16,17,18}, este procedimiento de carga es totalmente diferente al realizado con la mezcla líquida metanol-etanol⁸. Lo fundamental de la carga es transformar el argón gas en argón líquido y para eso debemos realizar algunos pasos intermedios que explicaremos a continuación.

- Cargamos la celda con la muestra (después de previa limpieza a los diamantes, muestra y paredes internas de la celda de presión)
- Se conecta el capilar flexible de alta presión en la CM por medio del espolón, el cual transmite el gas hasta la celda de membrana generando la presión.
- La celda de membrana debe ser colocada en medio de 2 soportes o cilindros de plástico transparente en forma de tapas.
- La celda queda sujeta a un soporte por medio de la tapa superior o cilindro móvil, este soporte puede desplazarse verticalmente y de derecha a izquierda. Se enciende una lámpara colocada debajo de la mesa donde posa la caja de yesca, el soporte y la CM para visualizar por medio de un microscopio el interior de la celda.
- La tapa superior que encierra la celda tiene dos (2) mangueras cuya finalidad es manguera a: transferir el gas argón al interior de la celda de membrana y manguera b: verifica la transferencia del gas argón dentro de la celda de membrana, por medio de un burbujeo que se observa al colocar la manguera dentro de un recipiente lleno de alcohol.
- Se deja circular gas argón en el sistema (manguera a, celda de membrana, manguera b y recipiente con alcohol) aproximadamente de 5 a 10 min.
- Luego se bloquea la salida del gas argón cerrando, la manguera b, con una llave tipo pinza con rosca y a continuación la manguera a. Para luego cerrar la bombona del gas argón. Suponiendo que el gas argón permanece dentro del sistema procedemos a:
- Enfocamos la imagen interna de la celda e inmediatamente se procede a colocar nitrógeno líquido dentro del recipiente de yesca, esto con la finalidad de transformar el argón gas en argón líquido. Por qué? ya que el será, el medio transmisor de presión en la celda de membrana. Esa transición se debe a sus propiedades físicas que nombraremos en el apartado II.4.3.

Recomendaciones

- a) Es muy importante en el momento de cargar la celda de membrana con la muestra, que ella quede totalmente perpendicular al eje óptico, específicamente si vamos a realizar estudios del índice de refracción sobre estructuras inorgánicas.
- b) Las superficies de la muestra deben ser paralelas y estar totalmente limpias ya que las mediadas en infrarrojo lo ameritan.
- c) Limpiar bien los cilindros internos de ambas partes de la celda de membrana e intentar lo menos posible de manipularlas con las manos. Específicamente cuando se va a cargar la celda con argón líquido. Ya que la grasa a bajas temperaturas se solidifica causando graves daños irreversibles sobre los diamantes en el momento de atrapar el líquido cuando por medio de la membrana aumentamos la presión del sistema.
- d) Para asegurarnos que dentro de la celda existe argón líquido, no se debe observar deformación es decir, cierre del agujero cuando se incrementa la presión.

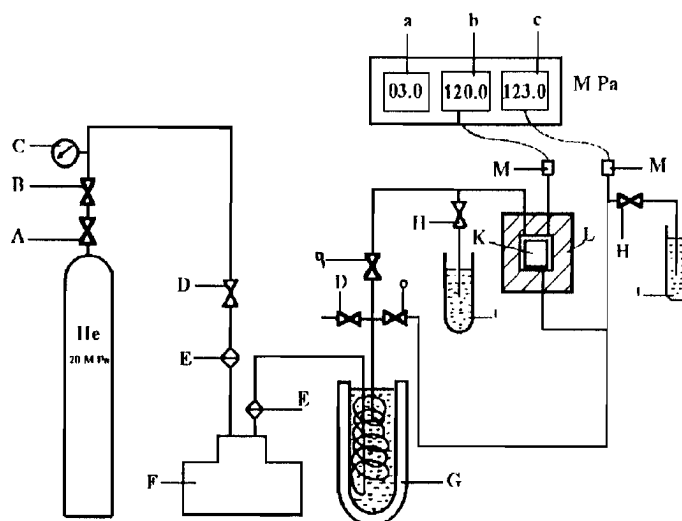


Figura II.10. Diseño experimental para la carga de argón líquido sobre la celda de membrana

A,B.- Válvulas.

C.- Manómetro.

D.- Válvula aislante de alta presión.

E.- Filtro de poro de 4 µm.

F.- Compresor de membrana de 300 MPa.

G.- Trampa de nitrógeno.

H.- Válvulas micrométricas.

I.- Capilar en alcohol para observar el gas.

K.- Celda de membrana.

a, b, c Pantalla digital que indica la presión en la membrana.

L.- Bomba de Alta presión.

II.4.3 Medio Transmisor de Presión (Argón).

Propiedades Físicas:

El argón es un gas dentro de las condiciones ordinarias (15°C, 760 mmHg), es incoloro inoloro y sin sabor, es el más abundante de los gases raros en el aire (0.934 % en volumen, se caracteriza por su estabilidad física y química perfecta, es un gas no tóxico e inflamable.

A presión atmosférica, pero a la temperatura inferior a -186°C es un líquido incoloro y más pesado que el agua¹⁵.

Referencias

- 1) Stanley Block and Gaspar Piermarini. Physics Today (1976).
- 2) R.Le Toullec, J.P.Pinceaux. P. Loubeyre, High Pressure Research Vol 1, No 77 (1988).
- 3) R.A Forman, J.G.Piermarini, J.D.Barnett and S. Block. Science, (1972).
- 4) J.C.Chervin, B.Canny, Ph.Pruzan. Comunicación privada.
- 5) A. Jayaraman, Rev of modern Phys, vol. 55, N° 1, (1983).
- 6) A.San Miguel Tesis de la Universite de Paris VI (1993).
- 7) Alan T. Collins, Physica B 185 (1993).
- 8) E. Calderón Tesis de Licenciatura Universidad de los Andes (1993).
- 9) J.C.Chervin, B.Canny, J. M. Besson, Ph. Pruzan. Rev.Sci.Instrum 66 (3), March (1995).
- 10) J. I. Pankove: Optical processes in semiconductors. Dover publications Inc. New York (1971).
- 11) Zhenxian L., Qilian Cui and Guantian Zou. Physics Letters A, 143 (1990).
- 12) J.T Houghton and S.D. Smith. Infra-Red Physics Pergamon Press (1966).
- 13) C. L. Putzig, M. A. Leugers, M.L. Mckelvy, G. E. Mitchell, R. A. Nyquist, R. R. Papenfuss. and L. Yurga. Analytical Chemistry, Vol.66, N° 12, (1994).
- 14) *Eugene D. Olsen Métodos ópticos de análisis 1986.*
- 15) *Bruce H. Mahan, University of California Berkeley., Fondo Educativo Internacional 1968.*
- 16) Ph. Pruzan, J.C.Chervin M.M Thiery, J.P. Itié, J. M. Besson, J.P. Forgerit and M. Revault. J.Chem. Phys. Vol 92. N°.1.1 (1990).
- 17) Ph. Pruzan, J.C.Chervin and J.P. Forgerit. J.Chem. Phys. Vol 96. N°.1.1 (1992).
- 18) A. Jayaraman. Rev. Sci Instrum. 57(6) 1986.

CAPÍTULO III

Espectroscopía visible bajo alta presión a temperatura ambiente.

Introducción.

III.1- Fase estable de la calcopirita.

III.1.1 Espectro de transmisión óptica normal.

III.1.2 Coeficiente de absorción y su dependencia con la presión.

III.2- Absorción intrínseca.

III.2.1 Transición electrónica $\Gamma_{BV}^7 \rightarrow \Gamma_{BC}^6$ brecha fundamental de energía.

III.2.2 Transición electrónica $\Gamma_{BC}^6 \rightarrow \Gamma_{BC}^6$ desdoblamiento del campo cristalino.

III.3- Modelo de Elliot-Toyozawa cálculo de las brechas de energías como función de la presión.

III.3.1 Variación de las brechas fundamental de energías con la presión dE_{g1}/dP y dE_{g2}/dP .

III.4.- Potenciales de deformación.

III.4.1 Ecuación de Estado

III.4.2 Variación del volumen en función de la presión.

III.4.3 Variación de la brecha de energía como función del volumen.

III.5- Cálculo de las masas efectivas m_e^* y m_h^* como función de la presión

III.5.1 Campo cristalino Δ_{cf} y desdoblamiento Spin-Orbita Δ_{sp} como función de la presión.

III.6.- Transición de fase inducida por presión.

III.6.1.1 AgGaSe₂ Fase I: calcopirita de 0 a 30 Kbar

III.6.1.2 AgGaSe₂ Fase I+II: calcopirita + fase desconocida de 35 a 52 Kbar.

III.6.1.3 AgGaSe₂ Fase III: ortorrómbica de 52 a 90 Kbar.

III.6.1.3.1 Semiconductor con brecha de energía indirecta.

III.6.1.4 AgGaSe₂ Fase IV: tetragonal de 100 a 180 kbar.

CAPÍTULO III

Espectroscopía visible bajo alta presión a temperatura ambiente

Introducción

En este capítulo, se presentan los resultados de las propiedades ópticas del semiconductor AgGaSe_2 bajo alta presión en el rango de 8.0 GPa a temperatura ambiente $T \approx 300\text{K}$. El análisis cuantitativo de los espectros de absorción es explicado por el modelo teórico de Elliot-Toyozawa^{1,2} (para el continuo energético del excitón), que nos permite determinar con una precisión ($1 \times 10^{-3}\text{eV}$), el valor de la brecha fundamental de energía en el punto de simetría Γ de la zona de Brillouin.

Se ha observado, un segundo frente de absorción intrínseco del material correspondiente al desdoblamiento del campo cristalino para el punto de simetría Γ_{BV}^6 del semiconductor. Cuyo comportamiento es similar al presentado por el primer frente de absorción, ya que los desplazamientos son hacia máximas energías. Esta variación de la brecha de energía para ambos frentes es calculada como función de la presión, para luego determinar con la ecuación de estado de Murnaghan³, el volumen de la muestra como función de la presión y con ello determinar los potenciales de deformación.

Es importante señalar que la muestra AgGaSe_2 , es un monocristal de color gris de alta pureza, crecida por el método Bridgman⁴. Las presiones hidrostáticas son originadas por una celda de diamante, tipo Piermarini-Blok descrita en la sección II.1.

También presentamos un cálculo de las masas efectivas utilizando el modelo cuasi-cúbico de Kildal,⁵ incluyendo la variación del acoplamiento spin-órbita Δ_{so} y del campo cristalino Δ_{cf} como función de la presión hasta los 5.0 GPa.

El semiconductor AgGaSe_2 , tiene un rango de estabilidad en la fase de la calcopirita muy pequeño⁶; debido a las diferentes fases existentes entre la calcopirita y la fase en alta presión de coordinación 6. Se realizó un estudio detallado, para determinar si las fases encontradas por difracción de rayos X in-situ alta presión, eran semiconductoras o metálicas. De los resultados obtenidos en los espectros de transmisión en presión, sobre las fases I, I+II y III en el rango de 8.0 GPa, se logró determinar el valor de la presión en la cual la muestra sufre dos transiciones de fases de primer orden en el ciclo de subida y un cambio general muy importante en su estructura de bandas, para el punto de simetría Γ en el rango de presión de 5.2 a 9.0 GPa.

III.1 Espectro de transmisión óptica normal

Los espectros de transmisión obtenidos en este trabajo se realizaron con un barrido espectral entre longitudes de onda de 400 a 900 nm, es decir, en un rango de energías de 1.37 a 3.10 eV. Estos espectros se tomaron con luz no polarizada, la muestra no estaba orientada y sus dimensiones son: espesor 13 μm y diámetro 50 μm .

El coeficiente de transmisión, está definido por la expresión conocida como:

$$\frac{I_t}{I_o} = \frac{(1 - R)^2 \exp(\alpha x)}{(1 - R)^2 \exp(-2\alpha x)}, \quad (\text{Ec.3.1})$$

que considera, las múltiples reflexiones internas sobre las caras paralelas. Donde I_t e I_o son las intensidades de la luz incidente y transmitida respectivamente, R es la reflectancia, x el espesor de la muestra y α el coeficiente de absorción⁷.

Si $\alpha x \gg 1$, la ecuación 3.1 queda de la siguiente forma:

$$\frac{I_t}{I_o} = (1 - R)^2 \exp(-\alpha x). \quad (\text{Ec.3.2})$$

Es importante señalar, optimizar las medidas experimentales (curvas de transmitancias) realizando algunas correcciones⁸ sobre los espectros de I_t/I_o . Estas correcciones son:

Un factor de optimización que determina la calidad cristalina y el estado superficial de la muestra llamado a_c , y un factor T_{\min} llamado luz parásita, que es el menor valor tomado en la zona de máxima energía del espectro. Una vez realizado las correcciones, la ecuación 3.2 se transforma en:

$$a_c(T_{\exp} - T_{\min}) = (1 - R)^2 \exp(-\alpha x). \quad (\text{Ec.3.3})$$

La expresión 3.3 será la utilizada para determinar en la sección siguiente, el coeficiente de absorción α . Encontrados los valores de la razón I_t/I_o con sus respectivas correcciones podemos observar en la figura III.1, los espectros de transmisión óptica normal para diferentes presiones dentro del rango de estabilidad de la fase calcopirita:

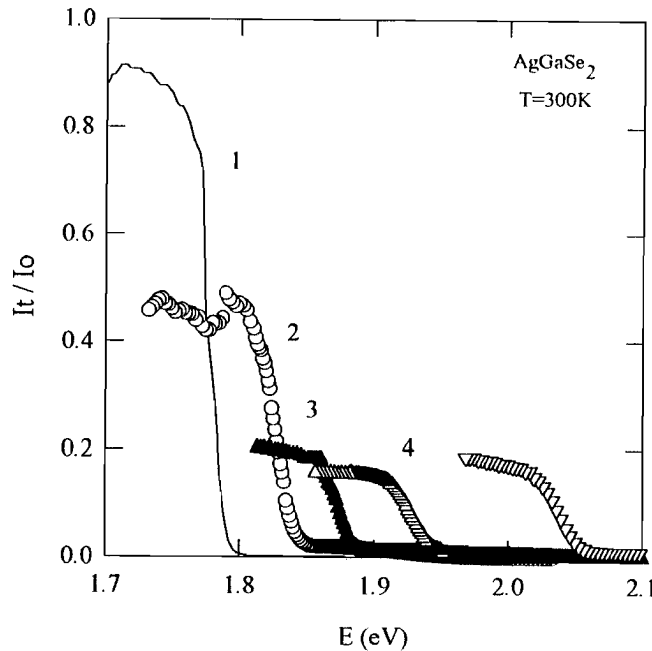


Figura III.1 Espectros de transmisión en la fase I y I+II para el semiconductor AgGaSe_2 a diferentes presiones (—) $P=0$ GPa, (o) $P=0.8$ GPa, (Δ) $P=16$ GPa, (Δ) $P=32$ GPa (∇) $P=4.4$ GPa y temperatura ambiente.

En ellos notamos un comportamiento homotético de las curvas experimentales con sus respectivos desplazamientos a máximas energías de los frentes de absorción y transmisión. Observemos como la curva 1 a presión atmosférica posee una transmisión del 30% mayor al de las curvas 2,3 y 4. Esto es debido a la poca reflexión ocasionada por los diamantes, mezcla y muestra, cuando la medida es realizada fuera de la celda. Unos de los objetivos primordiales en este trabajo es observar el comportamiento de los frentes de absorción, en los espectros de transmisión óptica normal y utilizarlos como indicadores de los fenómenos precursores de las diferentes transiciones de fases alcanzadas por el semiconductor AgGaSe_2 a alta presión. En particular, la que ocurre a 2.7 GPa⁶, sin embargo, no presenciamos ningún efecto anómalo considerable, sobre los espectros en la fase estable de la calcopirita. Es decir, en el rango de presión de 0 a 3.5 GPa.

III.1.1 Coeficiente de absorción y su dependencia con la presión

Para la interpretación de las propiedades ópticas en alta presión con respecto a la muestra estudiada, necesitamos conocer, el origen de las transiciones electrónicas y entender el comportamiento de la estructura de bandas del semiconductor bajo presión, observando los frentes de absorción intrínsecos del cristal AgGaSe_2 . Para ello, debemos cuantificar el parámetro α y observar su comportamiento en función de la energía, que nos da información acerca de los niveles energéticos del material.

Un cálculo sencillo del coeficiente de absorción α , para las curvas a diferentes presiones, es realizado a partir de la expresión 3.4, dada por:

$$\alpha = \frac{1}{x} \left\{ \left(2 * \ln(1 - R) - \ln(\sigma_c) - \ln(T_{\text{exp}} - T_{\text{min}}) \right) \right\}. \quad (\text{Ec.3.4})$$

Donde el coeficiente de reflexión R , se calcula a partir de la siguiente ecuación⁷:

$$R = \left[\frac{n_m - n_{et}}{n_m + n_{et}} \right]^2, \quad (\text{Ec.3.5})$$

y el índice de refracción de la muestra es determinado utilizando la ecuación de Sellmeier.

A continuación, presentaremos el comportamiento del coeficiente de absorción a la presión ambiente (ver figura III.12) y en la figura III.14 podemos apreciar, la variación de los coeficientes de absorción con la presión para el rango entre 0 y 5.0 GPa.

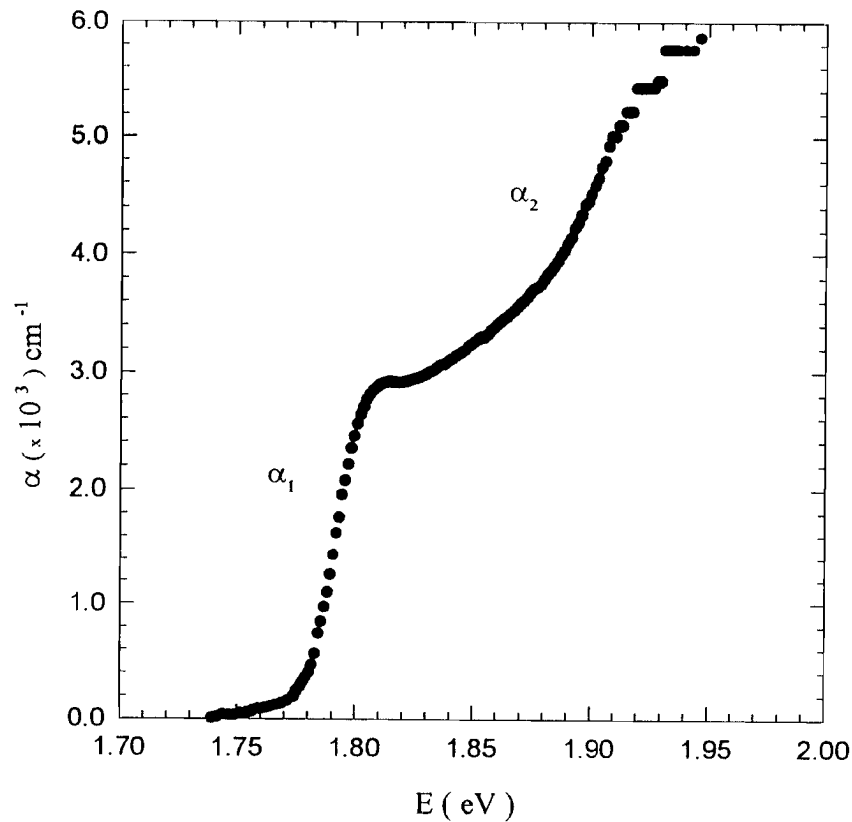


Figura III.2. Coeficiente de absorción α vs Energía del fotón $h\nu$ para el AgGaSe_2 a $P=0$ y temperatura ambiente.

El espectro de absorción nos presenta claramente dos frentes de absorción intrínsecos, relativos a transiciones electrónicas directas, correspondientes a la formación de la estructura de banda en el punto de simetría Γ de la primera zona de Brillouin, del semiconductor en estudio.

El primer frente de absorción α_1 , se encuentra situado entre $0 < \alpha_1 < 2000 \text{ cm}^{-1}$, para un rango de energía correspondiente a 1.65 y 1.80 eV, atribuido a un mecanismo de absorción intrínseco del material, dado por la contribución del extremo máximo de la banda de valencia Γ_{VC}^7 y el mínimo de la banda de conducción Γ_{BC}^6 . Es decir, la brecha de energía fundamental.

El segundo frente de absorción α_2 , se encuentra situado entre 2000 y 6000 cm^{-1} para un rango de energías entre 1.83 y 1.9 eV atribuido a un mecanismo de absorción intrínseco, debido a la transición electrónica correspondiente al desdoblamiento de la banda de valencia Γ_{BV}^6 por efecto del campo cristalino Δ_{cf} al mínimo de la banda de conducción.

Para los semiconductores de la familia I-III-VI₂ y en particular para el AgGaSe_2 el esquema propuesto sobre la estructura de bandas^{10, 11} la podemos observar en la **figura III.3**. Vamos a suponer para el análisis que a continuación se hace, que la absorción calculada a cada presión, es la suma de dos contribuciones.

$$\alpha_{\text{exp}} = \alpha_1 + \alpha_2. \quad (\text{Ec.3.7})$$

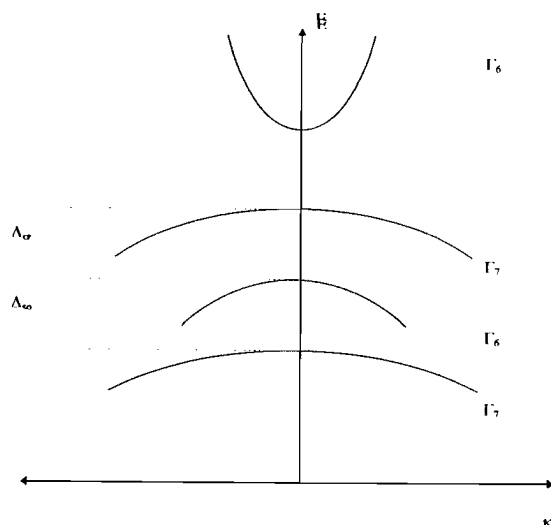


Figura III.3. Estructura de bandas propuesto para el semiconductor AgGaSe_2 ¹⁰.

Donde α_1 , corresponde a la absorción de la brecha fundamental de energía y α_2 a la absorción debida al desdoblamiento de la banda de valencia, por efecto del campo cristalino. El procedimiento explicado en el apartado III.2.2, para la determinación de α , fue el utilizado para calcular todas las curvas de absorción como función de la energía $h\nu$, para un rango de presión entre 0 y 5.0 GPa ver **figura III.4**.

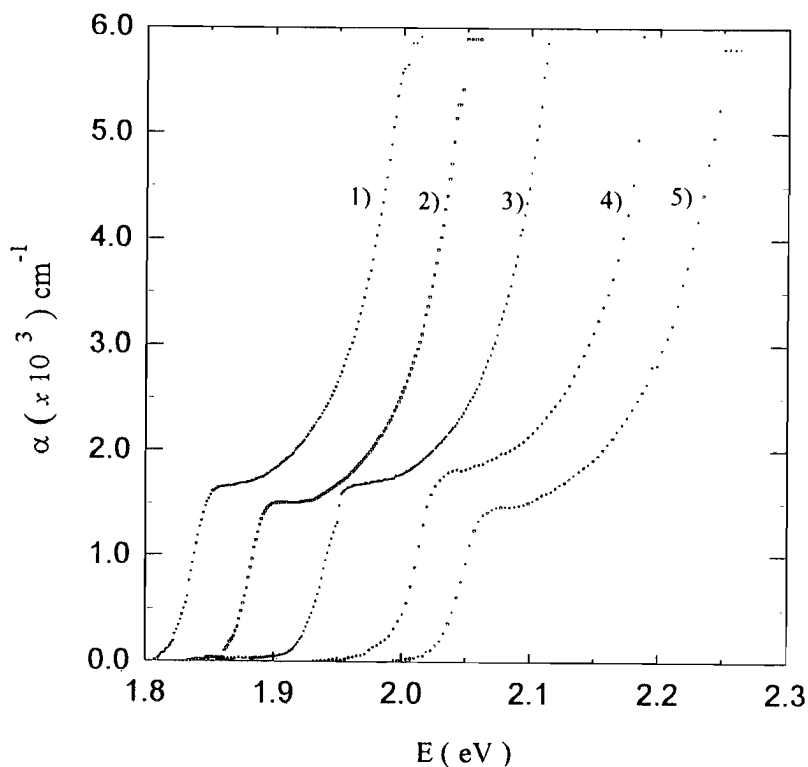


Figura III.4. Espectros de absorción vs Energía del fotón para el AgGaSe_2 a diferentes presiones: 1) 0.8 GPa, 2) 1.6 GPa, 3) 2.7 GPa, 4) 3.8 GPa y 5) 4.4 GPa.

En esta figura, se observa claramente un corrimiento hacia altas energías, en ambos frentes de absorción; con sus frentes fundamentales α_1 y α_2 perfectamente homotéticos. Este comportamiento ha sido observado en todos los semiconductores a gap directo del grupo IV, III-V, II-VI y I-III-VI₂.

III.2 Absorción fundamental intrínseca: brecha de energía.

La posición de una línea de absorción o emisión, indica la energía de separación de dos niveles; la forma del espectro dá una medida de la probabilidad de transición o de la distribución de estados. En los procesos de absorción, un fotón de energía excita un electrón de un estado de baja energía a uno de mayor energía. Así; la absorción en un semiconductor, ocurre debido a: las transiciones banda a banda, a la formación de excitones, a transiciones entre niveles localizados y bandas o bien; debido a transiciones entre los estados fundamentales y los estados excitados de niveles localizados. También ocurren absorciones, debidas a transiciones entre estados de la misma banda y finalmente a resonancias debidas a los estados vibracionales de la red y a los defectos que puedan inducir absorción¹².

De los mecanismos de absorción descritos anteriormente, nos centraremos en las transiciones banda a banda, considerando los estudios realizados en difracción de rayos X⁶ y neutrones¹³. El AgGaSe₂ utilizado es un monocristal de alta pureza, esto nos podría descartar absorciones extrínsecas debidas a defectos estructurales de la muestra.

La forma espectral del primer frente de absorción α_1 , en la figura III.4, es típica en los semiconductores ternarios I-III-VI₂ que presentan una brecha de energía directa, varios autores^{14,15,16} han reseñado que el semiconductor AgGaSe₂, presenta una brecha de energía directa. Un análisis de los espectros de absorción, para el primer frente (α_1), puede ser descrito por el modelo de Elliot-Toyozawa; representado por:

$$(h\nu) = 2R_o\alpha_o A \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left(h \cdot \frac{\Gamma_n}{2}\right)}{n^3 \cdot (h\nu - E_n)^2 + \left(h \cdot \frac{\Gamma_n}{2}\right)^2} + \int_{E_g}^{\infty} \frac{\left(h \cdot \frac{\Gamma_n}{2}\right)}{1 - e^{-2\pi z} \cdot (E' - h\nu)^2 + \left(h \cdot \frac{\Gamma_n}{2}\right)^2} dE, \quad (\text{Ec.3.8})$$

donde

$$\alpha_o = \frac{2\pi(2\mu^*)^{3/2} e^2 \cdot f_{cv} R_o^{1/2}}{n(h\nu)ch^2 m_o}, \quad A = \frac{2\pi h^3 e^2 f_{cv}}{m_o c V_o n}, \quad E_n = E_g - \frac{R_o}{n^2} \quad \text{y} \quad Z^2 = \frac{R_o}{(h\nu - E_g)}$$

f_{cv} es la fuerza de oscilador

R_o es el Rydberg efectivo del excitón

$n(E)$ es el índice de refracción a la energía E

m_o es la masa del electrón libre

c es la velocidad de la luz en el vacío

e es la carga del electrón

V_o es el volumen de la celda unitaria

U(x) es la función escalón

E_g es la brecha fundamental de energía

h es la constante de Planck

μ^* es la masa de reducida del excitón

Que corresponde a transiciones directas entre bandas parabólicas, que toma en cuenta la interacción Coulombina del par electrón hueco, aun cuando el excitón esté disociado. El primer término de la expresión III.8, define la serie excitónica y el segundo el continuo del excitón ($n=\infty$). Dado que la contribución del primer término es despreciable, debido a que nuestras medidas fueron realizadas a temperatura ambiente ($KT \approx 25$ meV) y el Rydberg del excitón para nuestro material es de 15 meV^{10,16}. Esto implica que el excitón está disociado a temperatura ambiente. Despreciando la serie excitónica, ajustamos la curva experimental, correspondiente al primer frente de absorción α_1 al segundo término de la expresión 3.8. La solución analítica del segundo término, representa los estados excitónicos del continuo dados en¹⁷:

$$(h\nu) = C \cdot \left\{ \frac{\pi}{2} + \operatorname{arctg} \left(\frac{h\nu - E_g}{\frac{\Gamma_c}{2}} \right) \right\}, \quad (\text{Ec.3.9})$$

donde C representa la amplitud de la curva experimental, E_g la brecha de energía expresada en eV, $h\nu$ la energía del fotón incidente y Γ_c el ancho de pico fenomenológico asociado al continuo del excitón.

Estos parámetros de ajuste, fueron determinados por medio de un programa computacional. La curva experimental la podemos observar en la **figura III.5** y los resultados en la **tabla III.1**. La línea sólida representa el ajuste del continuo, según el modelo utilizado a los valores experimentales del primer frente de absorción α_1 .

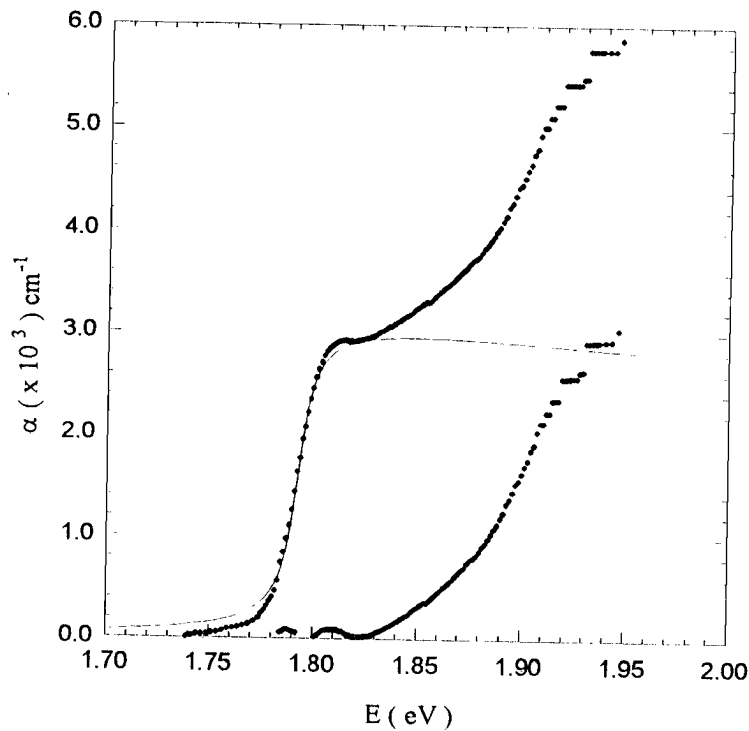


Figura III.5. Ajuste del primer frente de absorción α línea sólida (—) con el modelo de Elliot-Toyozawa para los puntos experimentales (*) del AgGaSe₂ a presión y temperatura ambiente.

Se observa claramente, que para valores de energías entre 1.77 y 1.80 eV, el continuo del modelo se ajusta perfectamente a todos los valores experimentales. El valor obtenido para este frente de absorción, es atribuido a la brecha fundamental de energía a presión y temperatura ambiente, cuyo valor es de $E_g = 1.79$ eV valor que concuerda de manera aceptable con los publicados (ver tabla III.2), por Jayarama et al¹⁵ de 1.80 eV, determinada por absorción óptica. Sermage et al¹⁸, empleando la técnica de reflectancia modulada obtiene un valor de 1.80 eV. M. C. Petcu et al¹⁹, utilizando la técnica de fotoluminiscencia, consigue un valor de la brecha de energía de 1.793 eV y T. K. Kasumov et al²⁰, aplicando la técnica de fotoconductividad, encuentra un valor de 1.78 eV.

Podemos concluir, que el valor determinado por nosotros utilizando la técnica de absorción se encuentra en el rango de los reportados, con una diferencia de 10 meV por debajo al mayor valor publicado y 10 meV por encima del menor valor publicado. Además, existe un trabajo de In-Hwan-Choi et al²⁷, donde muestran la curva del coeficiente de absorción, para el primer frente (α_1) y se observa un comportamiento similar al obtenido en nuestro trabajo.

En la figura III.5 también observamos una segunda curva; que hemos etiquetada con la letra b y nos representa, el segundo frente de absorción para este semiconductor. El análisis de este frente de absorción se realizará en la sección siguiente (III.2.1).

Tabla III.1.- Resultados del ajuste automático del modelo de Elliott-Toyozawa, para el primer frente y cálculo del segundo frente por el modelo tradicional.

Presión(GPa)	Primer frente (α)			Segundo frente (α_2)	
	E_{g1} (eV)	Γ_c (eV)	C' (cm^{-1})	E_{g2} (eV)	B(eV)
0.00	1.792	0.0125	5490	1.883	
0.85	1.837	0.0124	3050	1.964	
1.60	1.881	0.0125	2800	2.002	
2.79	1.940	0.0190	3370	2.080	
3.84	2.011	0.0189	4750	2.171	
4.40	2.047	0.0189	3180	2.205	

Tabla III.2.- Resultados obtenidos por diferentes técnicas de los frentes de absorción para el AgGaSe₂ a temperatura ambiente ($T = 300$ K)

Transiciones Electrónicas	Medida por Absorción Óptica A. Jayarama et al ¹⁵	Medidas de longitud de onda por Reflectancia Modulada Sermage y Fishman ¹⁸	Medida por Fotoluminiscencia M. C. Petcu ¹⁹	Medida por fotoconductividad T. K. Kasumov ²⁰	Medida por Reflectancia Artus et al ¹⁶
A	1.80	1.80	1.793	1.78	1.79
B		1.98			
C		2.28			

III.2.1 Absorción intrínseca, segundo frente de absorción.

Como ya señalamos en el capítulo I y en la figura III.3 de este capítulo, el AgGaSe₂ posee tres bandas de valencia por el efecto considerado de la interacción spin-orbita y la del campo cristalino. La primera transición, corresponde al borde de absorción fundamental debido a la transición $\Gamma^7_{BV} - \Gamma^6_{BC}$; la segunda transición es debida a la transición que ocurre, entre los niveles $\Gamma^6_{BV} - \Gamma^6_{BC}$ (correspondiente al desdoblamiento del campo cristalino al mínimo de la banda de conducción). La mayor contribución en el desdoblamiento de campo cristalino de la banda de valencia, proviene del incremento del potencial no cubico, debido a la compresión de la red tetragonal a lo largo del eje c en las calcopiritas^{21, 22}.

El coeficiente de absorción medido experimentalmente, indica la existencia de un proceso de absorción adicional α_2 (ver figura III.5.b), correspondiente al desdoblamiento del campo cristalino al mínimo de la banda de conducción $\Gamma^6_{BV} - \Gamma^6_{BC}$. El análisis del coeficiente de absorción adicional podemos describirla de la forma siguiente, $\alpha_2 = \alpha_{\text{exp}} - \alpha_1$. Donde la dependencia del coeficiente de absorción α_2 con la energía, muestra la forma de una transición directa permitida, cuyo esquema de bandas parabólicas puede ser descrita de la forma siguiente²³

$$\alpha = \frac{4\pi}{cn} \left(\frac{m_i^* \cdot m_l^*}{m^3} \right)^{1/2} f_{cv} \frac{R_\infty^{1/2}}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (\text{Ec.3.10})$$

donde

$$m_i^* = \frac{m_{lc} \cdot m_{lv}}{m_{lc} + m_{lv}}, \quad m_l^* = \frac{m_{lc} \cdot m_{lv}}{m_{lc} + m_{lv}}, \quad f_{cv} = \frac{2|\alpha^* P_{if}(o)|^2}{m(h\nu)} \quad \text{y} \quad R_\infty = \frac{me^4}{2h^2}$$

Que corresponde; a una transición directa permitida, en un esquema de bandas parabólicas anisotrópicas, sin tomar en cuenta la interacción del excitón con el fotón donde;

c = velocidad de la luz

n = es el índice de refracción

$m_{lc,lc}$ = masas transversales y longitudinales de la banda de valencia y la banda de conducción.

$m_{lc,lv}$ = masas longitudinales de la banda de valencia y la banda conducción.

f_{cv} = Fuerza de oscilador.

$h\nu$ = Energía del fotón.

R_∞ = Rydberg del excitón

P_{if} = Elemento de matriz o probabilidad de transición para que el e^- pase del estado inicial al final.

e = carga del electrón.

h = Constante de Plank.

$\nu/n = \text{cm}^{-1}$

La expresión 3.10 permite calcular el valor de la brecha de energía E_g para $h\nu > E_g$; ajustando la dependencia de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$. En la figura III.6 se observa el comportamiento de $(\alpha h\nu)^2$ con la energía del fotón, conjuntamente con la mejor recta obtenida mediante una regresión lineal. Este procedimiento fue el utilizado para determinar la brecha de energía de α_2 , para las curvas en presión hasta 4.4 GPa. Los valores obtenidos para el segundo frente a diferentes presiones y temperatura ambiente, se encuentran en la tabla III.1.

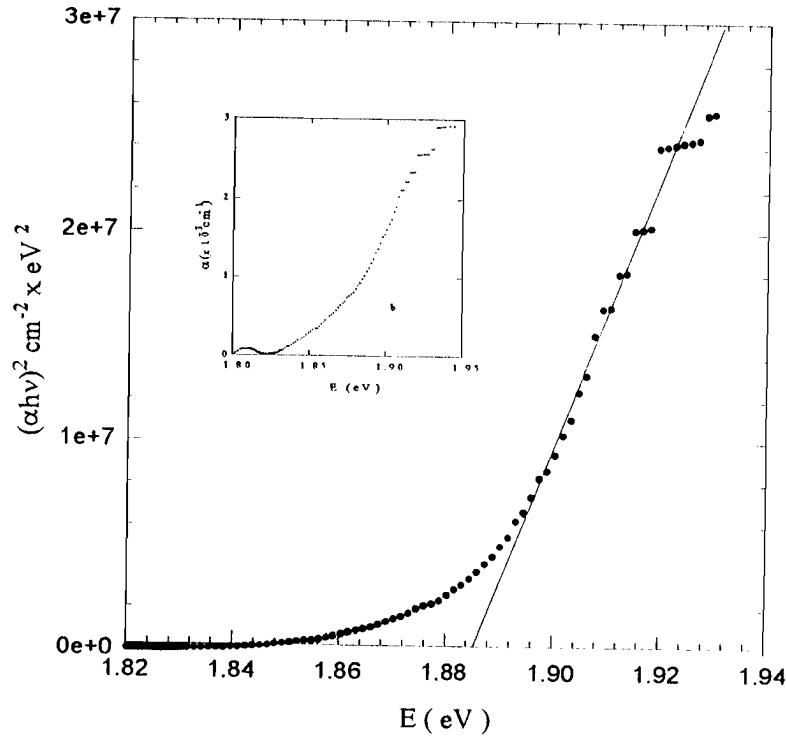


Figura III.6 Curva de $(\alpha h\nu)^2$ vs Energía del fotón (\diamond) para el AgGaSe_2

El valor obtenido para E_{g2} a presión y temperatura ambiente es de 1.883 eV, con una dispersión cuadrática en el ajuste de $R^2 = 0.981$. Este valor del segundo frente de absorción se encuentra por debajo a los publicados (ver *tabla III.2*). Esta diferencia de 90 meV puede ser atribuida a varias causas: 1.- El primer frente de absorción perturba parte de la segunda transición; debemos recordar que el modelo utilizado para determinar esta segunda transición, es válido solamente para valores de energías próximas a la brecha. Se debe considerar que el determinar la brecha de energía con el modelo tradicional depende de: a) la forma espectral del frente de absorción y b) del criterio que utilizemos para ajustar la pendiente (rango de valores tomados en $(\alpha h\nu)^2$). 2.- No existe modelo físico que explique el comportamiento de dos frentes de absorción simultáneos y el modelo de Elliot - Toyozawa presenta ciertas dificultades por la forma espectral de la curva.

III.3 Variación de la brecha de energía con la presión

Otros de los principales objetivos en este trabajo, era el cuantificar el comportamiento que sigue la estructura de bandas del semiconductor, cuando es sometido a un parámetro externo como la presión. En la *figura III.7* se observa la variación de ambas brechas de energías directas E_A y E_B , como función de la presión para el AgGaSe_2 en un rango de 0 a 50 Kbar; las líneas sólidas en ambas curvas, representan el ajuste de los puntos experimentales a un polinomio de primer grado de la forma .

$$E_A = 1.78 \text{ eV} + 5.76 \times 10^{-2} (\text{eV} \cdot \text{GPa}^{-1})$$

$$E_B = 1.90 \text{ eV} + 7.16 \times 10^{-2} (\text{eV} \cdot \text{GPa}^{-1})$$

con un $R^2 = 0.996$ para E_A , $R^2 = 0.981$ para E_B y $R^2 = 0.994$ para E_C .

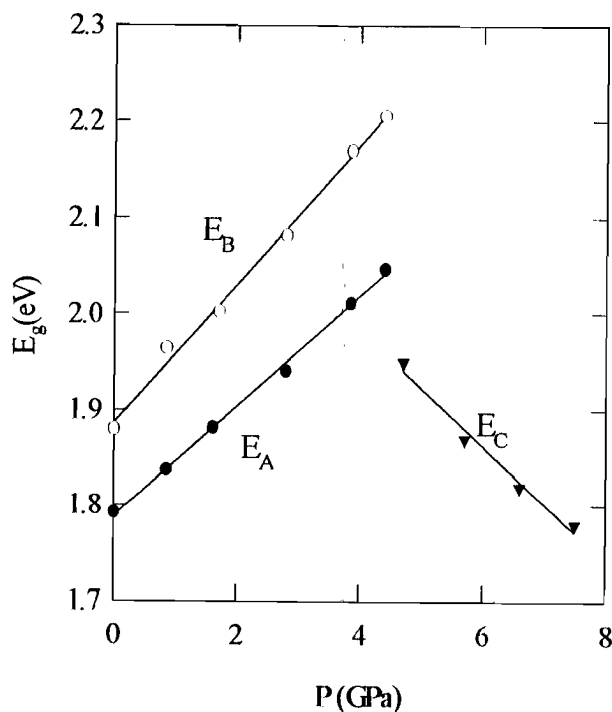


Figura III.7. Variación de la brecha de energía como función de la presión para las fases I, I+II y III correspondiente a los frentes α_1 (●), α_2 (○) y brecha de energía indirecta (▼).

Ambas brechas de energía incrementan con la presión, el comportamiento es similar al de su análogo binario $1/2(\text{ZnSe}+\text{CdSe})$ ^{24,25} y otros materiales de la misma familia I-III-VI₂ ⁸ Este incremento de la brecha de energía con la presión para el semiconductor AgGaSe_2 , cumple con la regla empírica impuesta por W. Paul ²⁶, señalando que todos los semiconductores que poseen una brecha de energía directa, su coeficiente de energía con la presión es positiva. En este caso el AgGaSe_2 , presenta una variación lineal en ambas brechas de energía con la presión. Una de $5.76 \times 10^{-2} \text{ (eV.GPa}^{-1}\text{)}$ que concuerda de manera aceptable con el resultado de $5.3 \times 10^{-2} \text{ (eV.GPa}^{-1}\text{)}$ obtenido por Jayarama et al ¹⁵ y el de In-Hwan Choi et al ²⁷ de $5.1 \times 10^{-2} \text{ (eV.GPa}^{-1}\text{)}$.

Una segunda variación, es cuantificada cuyo valor es de $7.16 \times 10^{-2} \text{ (eV.GPa}^{-1}\text{)}$, observada por primera vez. Los coeficientes lineales reflejan un cambio importante con la presión, en la estructura de bandas para el punto de simetría Γ de la zona de Brillouin. En especial el segundo frente de energía que varía más rápido que el primero.

La estructura de bandas en los compuestos I-III-VI₂, está caracterizada por una gran reducción en su brecha de energía y en el desdoblamiento spin-órbita, comparada con los de sus análogos binarios los II-VI. Esto ha sido atribuido a la combinación de dos efectos diferentes: 1) la naturaleza repulsiva de la interacción p-d en la banda de valencia para los compuestos de Ag-III-VI₂ y Cu-III-VI₂, asociados con los niveles d de la plata y del cobre, además de una anomalía estructural, causada por el desplazamiento del arreglo de los aniones y 2) la diferencia de electronegatividad, así como la compresión a lo largo del eje c que contribuye a la reducción de la brecha de energía de los compuestos de la calcopirita ²¹.

El coeficiente de presión de la brecha de energía en el AgGaSe_2 , es menor al de sus correspondientes binarios análogos²⁸ el $\text{ZnSe} = 7.5 \times 10^{-2} \text{ eV.GPa}^{-1}$ y $\text{CdSe} = 5.8 \times 10^{-2} \text{ eV.GPa}^{-1}$. La variación de la brecha de energía con la presión en el AgGaSe_2 , sigue también esa anomalía al compararlas con su análogo $1/2 (\text{ZnSe} + \text{CdSe})$. Esta variación se ha sugerido tratarla como la suma de dos contribuciones²⁹.

$$\left(\frac{dE_g}{dP}\right)_{\text{AgGaSe}_2} = \left(\frac{dE_g}{dP}\right)_{\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}} + \left(\frac{dE_g}{dP}\right)_{p-d \text{ HIBRIDIZACIÓN}} \quad (\text{Ec.3.11})$$

El primer término corresponde a la variación de la estructura electrónica con la presión, para el compuesto binario $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$; es decir, el coeficiente de presión de la calcopirita si suponemos que no existen los niveles, debidos a los átomos de plata Ag. El segundo término, corresponde a la variación de la brecha de energía con la presión incluyendo la hibridación de los niveles p-d.

Es importante señalar que la variación de la brecha de energía con la presión para el análogo binario $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Se}$ no se conoce, por lo tanto se ha considerado tomar el valor intermedio para la variación de la brecha de energía de los semiconductores que forman este compuesto. Es decir, la suma del dE_g/dP del ZnSe con la dE_g/dP del CdSe .

Conocida la variación de la brecha de energía con la presión, para el semiconductor AgGaSe_2 y la de su binario análogo, puede estimarse la variación de la brecha de energía con la presión, considerando la hibridización p-d para el AgGaSe_2 es decir que:

$$\left(\frac{dE_g}{dP}\right)_{\text{AgGaSe}_2} = 5.76 \times 10^{-2} \text{ eV.GPa}^{-1} \quad \text{y}$$

$$\left(\frac{dE_g}{dP}\right)_{\frac{1}{2}(\text{ZnSe} + \text{CdSe})} = 6.65 \times 10^{-2} \text{ eV.GPa}^{-1}$$

Esto nos permite concluir

$$\left(\frac{dE_g}{dP}\right)_{p-d \text{ HIBRIDIZACIÓN}} = -8.9 \times 10^{-1} \text{ eV.GPa}^{-1}$$

Este resultado parece indicar que la contribución p-d a la variación de la brecha de energía con la presión, ofrece una mayor contribución en la reducción de ella misma, para el compuesto de AgGaSe_2 , al compararlo con los reportados por González et al²⁹ para los compuestos CuGaSe_2 y CuGaS_2 , donde la contribución para ellos es del 16.5% por debajo a los reportados para los del AgGaSe_2 .

Es importante resaltar, que el análisis para determinar la contribución de la hibridación p-d, se basa en suponer válido el criterio de analogía $\text{II-VI} \rightarrow \text{I-III-VI}_2$ y un modelo en el que las diferentes contribuciones se suman algebraicamente. Sin embargo debe ser verificado para otros compuestos¹⁰ de la familia Ag-III-VI_2 y Cu-III-VI_2 . Estos resultados preliminares, podrían ser de interés para comprender las diferencias en los compuestos I-III-VI_2 cuando se le somete a presión y temperatura.

III.4 Potenciales de deformación

La Ecuación de estado:

Unos de los datos básicos más importantes para entender las propiedades fundamentales de los sólidos es la aplicación de la relación presión-volumen. Esta información se puede obtener de medidas con rayos x a altas presiones, adecuando los datos de presión-volumen a la ecuación de estado teórico. La ecuación de estado de un material es una relación que manifiesta, la variación de una variable termodinámica con relación a otras. Una de las ecuaciones de estado más utilizadas es la variación del volumen con la presión y la temperatura $V(P,T)$. Es interesante incluir en esta ecuación un parámetro físico importante de un sentido macroscópico, tal como el módulo de incompresibilidad isotérmica o módulo de Bulk:

$$B = \frac{1}{K} = -V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T, \quad (\text{Ec.3.12})$$

Su inverso (K) es el modulo de compresibilidad isotérmica. En el limite elástico y para pequeñas deformaciones, la incompresibilidad isotérmica puede manifestarse en función de otros parámetros macroscópicos bien conocidos tales como:

$$B = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}, \quad (\text{Ec.3.13})$$

El módulo de Young o módulo de elasticidad del material E y ν su coeficiente de Poisson. Esta relación es válida en el límite de pequeñas deformaciones, es decir, para las presiones $p < 0.05B$. Para las presiones más elevadas que en el limite elástico este modelo no es válido y debemos considerar B como una función de la presión. De las numerosas ecuaciones de estado que han sido propuestas para un sólido fuera del limite elástico, la de mayor importancia y la más utilizada es la ecuación de estado de Murnaghan:

Ecuación de estado de Murnaghan.

Consideremos el desarrollo de Taylor:

$$B = \sum B_0^{(n)} \cdot P^{(n)} \quad \text{con} \quad B_0^{(n)} = \left(\frac{\partial^n B}{\partial P^n} \right)_{P=0}, \quad (\text{Ec.3.14})$$

según la definición de modulo de incompresibilidad o modulo de Bulk (B) se tiene:

$$\frac{dV}{V} = \sum_n \frac{-dP}{B_0^{(n)} \cdot P^n}. \quad (\text{Ec.3.15})$$

Si consideramos una aproximación de primer orden a la ecuación 3.14 tenemos que

$$B = B_0^{(0)} + B_0^{(1)} \cdot P. \quad (\text{Ec.3.16})$$

Luego si utilizamos 3.16 en 3.15 e integramos

$$\int_{V_0}^{V(P)} \frac{dV}{V} = \int_0^P \frac{-dP}{B_0^{(0)} + B_0^{(1)} \cdot P}, \text{ obtenemos} \quad (\text{Ec.3.17})$$

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B' \cdot P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (\text{Ec.3.18})$$

Donde hemos llamado $B_0 = B_0^{(0)}$, $B_0' = B_0^{(1)}$ es la derivada del modulo de Bulk a presión ambiente y cuyo valor calculado para los I-III-VI₂ es de 4, V_0 es el volumen a presión ambiente. Está ecuación es conocida como la ecuación de estado de Murnaghan de primer orden. La ecuación de estado supone que dB/dP es constante. Sin embargo, esta suposición puede no ser cierta para sólidos altamente compresibles, en ese caso, se debe agregar un término no lineal a la ecuación de estado. La ecuación 3.18 nos permite encontrar la variación del volumen de la muestra AgGaSe₂ en función de la presión figura III.8; dicha gráfica muestra una disminución del volumen con la presión para un modulo de $B_0 = 65 \text{ GPa}^{-1}$ calculado por Tinoco et al⁶.

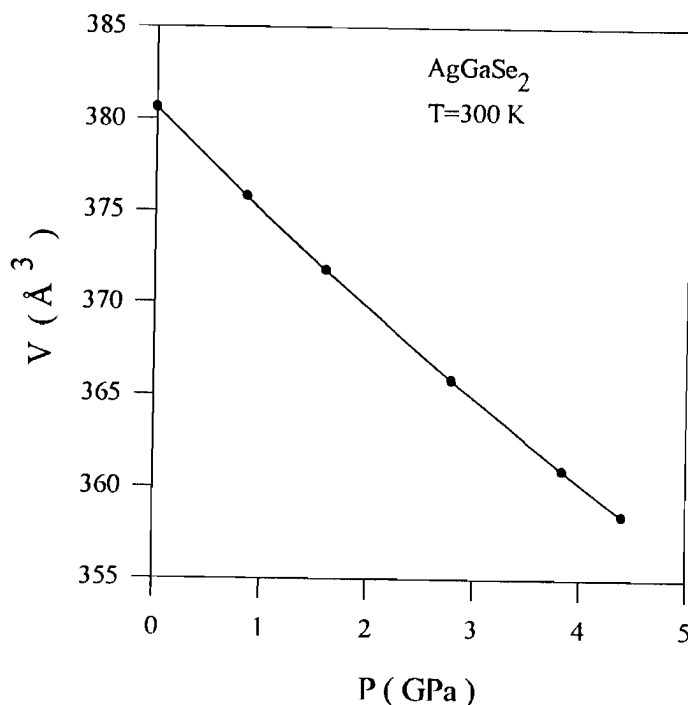


Figura III.8. Variación del volumen en función de la presión para el AgGaSe₂ a temperatura ambiente

Es de esperar este resultado, ya que la muestra por acción de la presión está variando muy lentamente los parámetros de la red, reagrupando de alguna manera los átomos hasta alcanzar su máxima densidad. Esta variación del volumen modifica el comportamiento de la estructura

electrónica del material en estudio y puede ser cuantificada a través de la teoría del potencial de deformación.

Potencial de deformación:

La teoría del potencial de deformación ha sido trabajada por simplicidad para el caso de bandas no degeneradas, cuando la superficie de energía de Fermi son elipsoides o, en particular, esferas y existen pocos trabajos en el que consideran las bandas degeneradas³⁰.

Como es una aplicación sucesiva del modelo de masas efectivas: se define, como la medida de la variación local en la energía asociada con el borde de la banda de conducción y el borde de la banda valencia. Cuya variación local da una cantidad δE_g , que podemos relacionar con la deformación de compresión y expansión $\delta V/V_0$ en una primera aproximación, mediante una relación lineal de la forma^{30, 31}

$$dE_g = -A_g \frac{dV}{V_0}. \quad (\text{Ec.3.19})$$

Este cambio en el borde de ambas bandas, puede representarse de la siguiente manera:

$$A_g = (\pm A_c \pm A_v), \quad (\text{Ec.3.20})$$

donde A_c y A_v son los potenciales de deformación de la banda de valencia y de la banda de conducción. El calculo del potencial de deformación para el AgGaSe_2 puede obtenerse de la siguiente manera:

a.- Si derivamos la ecuación 3.19 con respecto a la presión, vinculamos la variación de la brecha de energía con el potencial de deformación de la siguiente forma:

$$\frac{dE_g}{dP} = -\frac{A_g}{V_0} \frac{dV}{dP}. \quad (\text{Ec.3.21})$$

conociendo que la compresibilidad isotérmica viene dada por

$$K = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} = \frac{1}{B}, \quad (\text{Ec.3.22})$$

donde B es el modulo de Bulk si sustituimos la ecuación 3.22 en la ecuación 3.21 obtenemos

$$\frac{dE_g}{dP} = -\frac{A_g}{B}, \quad (\text{Ec.3.23})$$

conocidos la variación lineal de las brechas de energía con la presión para los frentes a y b y el modulo de Bulk⁶ para el AgGaSe_2 $B = 65^6 \text{ GPa}$

$$\frac{dE_g}{dP_a} = 5.76 * 10^{-2} \text{ eV.GPa}^{-1} \text{ y}$$

$$\frac{dE_g}{dP_b} = 7.16 \times 10^{-2} \text{ eV.GPa}^{-1}$$

Determinamos los potenciales de deformación para los dos frentes de absorción en el rango 'estable' de la calcopirita. Es decir, de (0 a 5) GPa; por lo tanto los valores calculados para los dos frentes son:

$$Ag_a = -\left[\frac{dE_a}{dP}\right] \times B = -3.74. \text{ eV}$$

$$Ag_b = -\left[\frac{dE_b}{dP}\right] \times B = -4.65. \text{ eV}$$

Este resultado también se puede obtener, realizando directamente un ajuste lineal a la variación de la brecha de energía en función del volumen **figura III.9** la línea sólida representa el ajuste de la forma siguiente:

$$\Delta E_{g_a}(\Delta V/V_o) = -8.25 \times 10^{-3} \text{ eV} - 4.36 \text{ eV} \cdot \Delta V/V_o \text{ con un } R^2 = 0.993 \quad \text{y}$$

$$\Delta E_{g_b}(\Delta V/V_o) = 2.78 \times 10^{-3} \text{ eV} - 5.48 \text{ eV} \cdot \Delta V/V_o \text{ con un } R^2 = 0.993$$

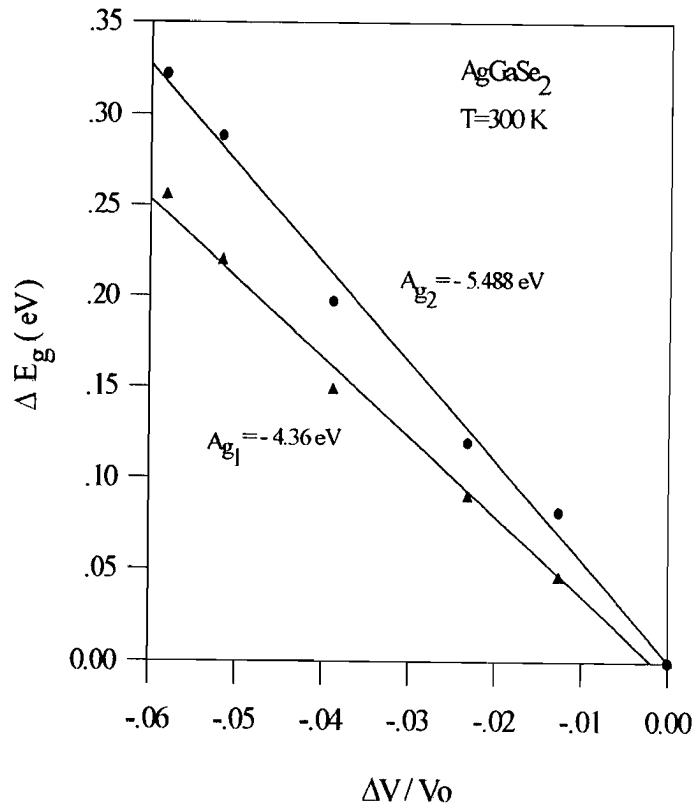


Figura III.9. Variación de la brecha de energía como función del volumen para el compuesto AgGaSe₂ a temperatura ambiente.

El segundo término representa la deformación neta de los bordes de las bandas de valencia y de conducción para el pto de simetría $\Gamma = 0$, generada por la presión hidrostática hasta el comienzo de la nueva fases. Los valores de los potenciales de deformación del AgGaSe₂ se encuentran en la tabla III.3, por lo tanto.

$$A_g = -4.36 \text{ eV y } A_v = -5.44 \text{ eV}$$

Tabla III.3.- Resultados del potencial de deformación y coeficiente de absorción para el AgGaSe₂ como función de la presión a temperatura ambiente ($T \approx 300K$)

	E_g (eV)	dE_g/dP ($\times 10^{-2}$ eV/GPa)	A_g (eV.) (calculados)	A_g (eV.) (extrapolados)
α	1.79	5.76	-3.74	-4.36
α_2	1.88	7.16	-4.65	-5.44

De la figura III.9 observamos el decremento de la brecha de energía en función del volumen, lo cual refleja una correlación con la variación de la brecha de energía y la presión. Los signos negativos encontrados para ambos potenciales de deformación, indican que los extremos de las bandas de valencia y conducción se mueven en la misma dirección⁸. Y con respecto a los movimientos relativos individuales de ambas bandas es decir A_c y A_v , no podemos decir nada por no existir información acerca de ellas, lo que si podemos asegurar es que la banda debida al desdoblamiento por el campo cristalino, presenta un movimiento relativo en energía mayor que el debido a la brecha fundamental.

III.5.- Cálculo de las masas efectivas como función de la presión

El modelo utilizado para el cálculo de las masas efectivas (m_e^* y m_h^*), es el utilizado por Kildal⁵. El ha estudiado la estructura de banda de los compuestos I-III-VI₂ con estructura de la calcopirita y propone un modelo, que se basa en la inclusión de los efectos del campo cristalino Δ_{cr} y del acoplamiento, spin-órbita Δ_{so} , que coinciden para el vector de onda $\vec{k} = 0$; Utilizando como base el modelo cuasi cubico de Hopfield⁵. Este modelo fue propuesto originalmente para explicar la estructura de bandas de los compuestos binarios del tipo II-VI con estructura de la Wurzita, el cual incorpora las transiciones electrónicas A, B y C figura III.3 en términos de los valores de energías E_1 y E_2 respectivamente.

El modelo determina el valor de m_e^* , m_h^* , a partir de las siguientes relaciones:

$$\frac{m_o}{m_{eT}} = 1 + \frac{p^2}{E_g + E_1} \left\{ 1 - \frac{[(1/3)\Delta_{so}][E_g + E_1 + \Delta_{cf}]}{E_g(E_g + E_1 - E_2)} \right\}, \quad (\text{Ec.3.24})$$

$$\frac{m_o}{m_{el.}} = 1 + \frac{p^2[(2/3)\Delta_{so} + E_g + E_1]}{E_g(E_g + E_1 - E_2)}, \quad (\text{Ec.3.25})$$

$$\frac{m_o}{m_{hT}} = 1 + \frac{p^2[\Delta_{so}(E_1 + \Delta_{cf})]}{3E_g E_1(E_1 - E_2)}, \quad (\text{Ec.3.26})$$

$$\frac{m_o}{m_{hl}} = -\left[1 - \frac{p^2[(2/3)\Delta_{so} + E_1]}{E_g(E_1 - E_2)}\right], \text{ con } E_1 > 0, E_2 < 0 \quad (\text{Ec.3.27})$$

$$\text{donde } p^2 = \frac{h}{2m} \times 20. \text{ eV} = 10,$$

y m_{eT} , m_{eL} , m_{hT} y m_{hL} , representan las masas transversales y longitudinales para los electrones y huecos, respectivamente y $p^2 = 10$ es el elemento de matriz cuyo valor es constante y tomado de los compuestos III-V⁵

Los valores de energía E_1 y E_2 están definidas por las transiciones electrónicas del semiconductor en el punto de simetría Γ dados por:

$$E_1 = E_{gB} - E_{gA} \quad \text{y} \quad (\text{Ec. 3.28})$$

$$E_2 = E_{gB} - E_{gC}, \quad (\text{Ec. 3.29})$$

conocidas las energías E_{gA} , E_{gB} , y E_{gC} de nuestro experimento; podemos determinar directamente las energías E_1 y E_2 por lo tanto tenemos que:

$$E_A = 1.792 \text{ eV}, \quad E_B = 1.883 \text{ eV} \quad \text{y} \quad E_C = 2.28 \text{ eV}.$$

Si colocamos estos valores en 3.28 y 3.29 obtenemos a:

$$E_1 = 0.091 \text{ eV} \quad \text{y} \quad E_2 = -0.397 \text{ eV}.$$

Con estos valores de energía y utilizando el modelo cuasi-cúbico de Hopfield es posible determinar el valor del campo cristalino Δ_{cf} y del spin-órbita Δ_{so} , en términos de E_1 y E_2 mediante las siguientes relaciones:

$$\Delta_{cf} = -\frac{1}{2} \left\{ (E_1 + E_2) - \left[(E_1 + E_2)^2 - (6E_1E_2) \right]^{1/2} \right\}. \quad (\text{Ec. 3.30})$$

$$\Delta_{so} = -\frac{1}{2} \left\{ (E_1 + E_2) + \left[(E_1 + E_2)^2 - (6E_1E_2) \right]^{1/2} \right\}. \quad (\text{Ec. 3.31})$$

Cuyos valores a presión ambiente son:

$$\Delta_{cf} = -0.125 \text{ eV} \quad \Delta_{so} = 0.421 \text{ eV}$$

Para poder determinar el comportamiento bajo presión de las masas efectivas, por medio del modelo anteriormente planteado, debemos presentar el siguiente análisis: experimentalmente fue imposible determinar el frente de absorción correspondiente a la transición C, se hizo necesario tomar el valor publicado por B. Sermage et al¹⁸ y asignarle un comportamiento bajo presión.

Suponiendo que está transición C, en primera aproximación, presenta una variación con la presión igual a E_{Λ} , definida por:

$$E_{gC} = 2.28\text{eV} + 5.76 \cdot 10^{-2} (\text{eV/GPa}) \cdot P$$

donde el valor de 2.28 eV, es el reportado por [ref. 18]. Utilizando las ecuaciones 3.30 y 3.31 logramos determinar la variación bajo presión del campo cristalino Δ_{cf} y del desdoblamiento spin-órbita Δ_{so} .

Una vez definido el cambio que sufre los bordes de energías E_{g1} , E_{g2} , y E_{g3} bajo presión se determinó los valor de las masas efectivas m_e^* y m_h^* en el rango de 0.0 a 5.0 GPa, estos resultados son presentados en la tabla III.4. El cálculo de las masas efectivas para los electrones y los huecos se realizó utilizando las siguientes ecuaciones³¹

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{3} \left[\frac{2}{m_{e1} + m_{e2}} \right] \quad (\text{Ec.3.32})$$

$$\frac{1}{m_h^*} = \frac{1}{3} \left[\frac{2}{m_{h1} + m_{h2}} \right] \quad (\text{Ec.3.33})$$

Tabla III.4.- Parámetros obtenidos como función de la presión utilizando el modelo de Kildal, para el compuesto AgGaSe_2 a $T \approx 300\text{K}$.

Presión (GPa).	0.00	0.85	1.60	2.79	3.84	4.40
E_{g1} (eV.)	1.792	1.841	1.8842	1.9527	2.0132	2.0454
E_{g2} (eV.)	1.883	1.9446	1.9990	2.0853	2.1614	2.2020
E_{g3} (eV.)	2.280	2.3190	2.3622	2.4307	2.4912	2.5234
E_1 (eV.)	0.0910	0.1037	0.1148	0.1326	0.1482	0.1566
$-E_2$ (eV.)	0.3870	0.3743	0.3632	0.3454	0.3298	0.3214
$-\Delta_{cf}$ (eV.)	0.1254	0.1413	0.1551	0.1764	0.1948	0.2044
Δ_{so} (eV.)	0.4214	0.4120	0.4034	0.38930	0.3764	0.3693
m_0/m_{eL}	6.3196	6.1984	6.0957	5.9401	5.8100	5.7431
m_0/m_{eT}	5.9884	5.8441	5.7238	5.5453	5.3990	5.3250
m_0/m_{hL}	3.3418	3.2991	3.2612	3.2009	3.1477	3.1193
m_0/m_{hT}	0.3807	0.4336	0.4769	0.5399	0.5902	0.6152
$1/m_e^*$	6.0988	5.9622	5.8478	5.6769	5.5360	5.4644
$1/m_h^*$	1.3678	1.3887	1.4050	1.4269	1.4427	1.4499
m_e^*	0.1640	0.1677	0.1710	0.1762	0.1806	0.1830
m_h^*	0.7311	0.7201	0.7118	0.7008	0.6931	0.6897
m_e^*/m_h^*						

El comportamiento bajo presión tanto del spin óorbita Δ_{so} como del campo cristalino Δ_{cr} y el de las masas efectivas m_e^* y m_h^* , presentan un comportamiento lineal de la forma siguiente:

$$\Delta_{so}(P) = 0.423 \text{ eV} - 1.186 \cdot 10^{-2} (\text{eV/GPa}) \cdot P$$

$$\Delta_{cr}(P) = -0.126 \text{ eV} - 1.794 \cdot 10^{-2} (\text{eV/GPa}) \cdot P$$

$$m_e^*(P) = 0.164 + 4.324 \cdot 10^{-2} (1/\text{GPa}) \cdot P$$

$$m_h^*(P) = 0.729 - 9.283 \cdot 10^{-2} (1/\text{GPa}) \cdot P$$

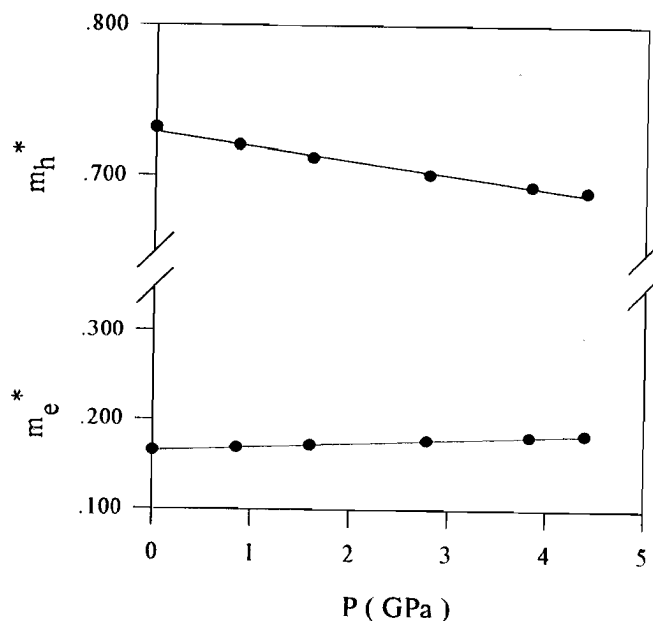


Figura III.10 Variación de las masas efectivas m_e^* y m_h^* (•) como función de la presión y la línea sólida representa el ajuste a un polinomio de primer orden.

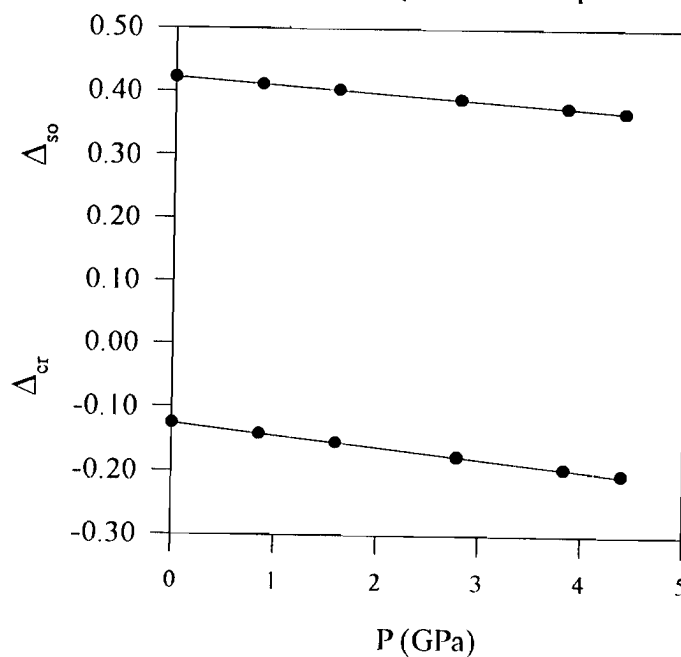


Figura III.11. Variación del campo cristalino Δ_{cr} y spin-orbita Δ_{so} (•) con la presión.

En la figura III.10 mostramos la variación de las masas efectivas de los electrones m_e y huecos m_h con la presión. m_e se comporta como en los otros semiconductores tetraédricos pues dm_e / dP es proporcional a dE_g / dP . La variación de m_h , es la primera vez que ha sido determinada, e indicaría que la banda de los huecos pesados se aligera con la presión. Este resultado ha sido verificado recientemente, por estudios de impurezas superficiales en semiconductores a presión, con estructura de la calcopirita³².

La variación del campo cristalino y del desdoblamiento spin órbita en función de la presión que se ilustran en la figura III.10, fueron determinados utilizando un modelo aplicable a los semiconductores de la familia II-VI y III-V. Es decir, a semiconductores con estructura cubica. A pesar de la poca confiabilidad, por la incertidumbre en el cálculo debido al modelo utilizado. Hemos encontrado en la literatura, datos experimentales reportados por B. Sermage et al³³ a bajas temperaturas, con una similitud a los obtenidos en nuestro trabajo a presión. Donde se observa un incremento del campo cristalino como función de la presión, este resultado tiene sentido ya que si suponemos que el campo cristalino proviene esencialmente de la compresión de la malla según el eje óptico¹⁸, al actuar el parámetro externo presión, los niveles correspondientes al Δ_{cr} incrementan el valor de su energía.

También hemos cuantificado la variación del campo cristalino para el rango de presión entre 0 y 5.0 GPa. Esta variación de -125 meV a -204 meV pareciera indicar que el compuesto fuese a altas presiones hacia una fase cubica. El valor obtenido en el cálculo de la interacción spin órbita en principio es igual al de su binario análogo el 1/2 (ZnSe + CdSe) cuyo valor es de 425 meV. El encontrado por nosotros a la presión y temperatura ambiente es de 412 meV.

Estos resultados no habían sido reportados anteriormente. Sin embargo, sabemos que para un material de la misma familia con la misma estructura como el $AgGaSe_2$, la variación del spin-órbita, presenta un aumento con la presión en el mismo orden que el calculado anteriormente haciéndonos suponer que la hipótesis realizada sobre la variación en presión de E_{g3} , no es errada. En el caso de las masas efectivas, observamos que m_h^* presenta un coeficiente de presión mayor que m_e^* , resultado este que concuerda con el comportamiento bajo presión hidrostática definido por las masas efectivas del $GaAs$.

III.6.-Transiciones de fases inducidas por la presión en los sólidos

En una transición de fase inducida por la presión, la energía total del sistema en equilibrio termodinámico debe ser un mínimo. (Un sistema termodinámico es aquel en el que los cambios de presión, volumen o temperatura no pueden ocurrir sin influencias externas.)

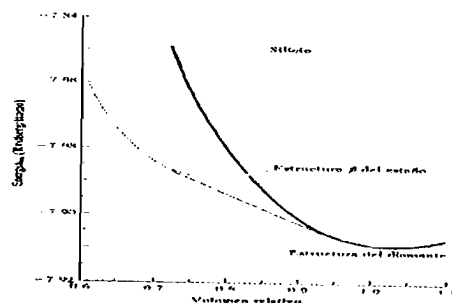


Figura III.12 Curvas de energía total, calculada por Yin y Cohen, para el diamante y fase β -estaño del silicio graficadas contra el volumen relativo.

Este estado de mínima energía, se llama *estado estable del sistema*. Cuando el volumen disminuye por una compresión, las energías totales de los posibles estados cambian ver figura III.12

El sistema se ajusta a si mismo, por medio de transformaciones *estructurales* o por cambios en su *estructura electrónica*, o por ambos, para minimizar su energía total. Las transformaciones estructurales implican reacomodos geométricos de los átomos, mientras que los cambios estructurales electrónicos están relacionados con cambios que influyen significativamente en las propiedades físicas de los sólidos.