

117

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

Facultad de Física

Estudio estructural y caracterización  
óptica y electrónica  
del sulfuro de bismuto.

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA  
Biblioteca



80001606541

Memoria presentada por  
Andrés Cantarero Saez  
para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Físicas

UMI Number: U603080

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603080

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.  
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against  
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC  
789 East Eisenhower Parkway  
P.O. Box 1346  
Ann Arbor, MI 48106-1346

b) 681217  
i 19186435

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA	
BIBLIOTECA CIÈNCIES	
Nº Registre	17809
DATA	25-XI-05
SIGNATURA	Físicas
	T.D. 117
Nº LIBIS:	

T.D.  

---

117

30 cml.

D. FRANCISCO SANZ RUIZ, Catedrático de Física de la Materia Condensada y D. ALFREDO SEGURA GARCIA DEL RIO, Profesor Titular de Física Aplicada de la Facultad de Física de la Universidad de Valencia,

CERTIFICAN: Que la presente Memoria: "Estudio estructural y caracterización óptica y electrónica del sulfuro de bismuto." ha sido realizada bajo nuestra dirección en la Facultad de Física de la Universidad de Valencia por el Licenciado en Ciencias Físicas D. Andrés Cantarero Saez y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Y para que conste, en cumplimiento de la legislación vigente, presentamos ante la Facultad de Física de la Universidad de Valencia, la referida Tesis Doctoral, firmando el presente certificado en Valencia, a 3 de Septiembre de 1986.



**OBRA DE CONSULTA**  
**EXCLOSA DE PRÉSTEC**  
NO SE PRESTA

## Indice

1. INTRODUCCION. EL SULFURO DE BISMUTO.	
1.1. Estructura.	1
1.2. Propiedades ópticas.	3
1.3. Propiedades de transporte.	5
1.4. Otras propiedades y aplicaciones.	10
1.5. Capas delgadas de sulfuro de bismuto.	11
2. ESTRUCTURA CRISTALINA.	
2.1. Elementos de cristalografía.	13
2.2. Difracción de los rayos X por un cristal.	15
2.2.1. Factor atómico.	16
2.2.2. Factor de estructura.	19
2.2.3. Efecto de la temperatura sobre el factor de estructura.	21
2.3. Medida de las intensidades de difracción.	24
2.3.1. Construcción de Ewald.	24
2.3.2. Métodos del cristal rotatorio.	26
2.3.2.1. Método de Weissenberg.	31
2.3.3. Métodos de difractómetro. El difractómetro de 4 círculos.	33
2.3.3.1. Celdilla unidad. Grupo espacial.	33
2.3.3.2. Recogida de las intensidades.	37
2.4. Factores que afectan a las intensidades de difracción.	38
2.4.1. Factores de Lorentz y Polarización.	38
2.4.2. Absorción de los rayos X por un cristal.	41
2.4.2.1. Coeficiente de absorción atómico.	46
2.4.2.2. Corrección de absorción.	49

2.4.2.3. Corrección de absorción de una muestra cilíndrica medida en un difractómetro de 4 círculos.	50
2.4.3. Extinción secundaria.	63
2.4.4. Dispersión anómala.	64
2.5. Métodos de resolución de estructuras.	65
2.5.1. El problema de las fases.	65
2.5.2. Método de Patterson.	67
2.5.3. Métodos directos de resolución de estructuras.	69
2.6. Cálculos adicionales.	71
2.6.1. Distribución probabilística de las intensidades y test de simetría.	71
2.6.2. El factor de escala de las intensidades.	73
2.7. Refinamiento. Método de mínimos cuadrados.	74
3. PROPIEDADES OPTICAS Y DE TRANSPORTE.	
3.1. Constantes ópticas en semiconductores.	76
3.1.1. Clasificación óptica de los cristales.	76
3.1.2. Constantes ópticas en un medio biaxial.	78
3.1.3. Reflexión y transmisión de la luz en una lámina de espesor $d$ .	80
3.1.3.1. Luz polarizada con E en el plano de incidencia.	81
3.1.3.2. Luz polarizada con H en el plano de incidencia.	83
3.1.3.3. Coeficientes de reflectancia y transmitancia.	84
3.2. Teoría cuántica del coeficiente de absorción.	87
3.2.1. Absorción intrínseca. Transiciones directas e	

indirectas.	87
3.2.2. Interacción electrón-hueco.	95
3.2.3. Colas de absorción.	98
3.2.4. Absorción debida a estados localizados.	99
3.3. Estadística de electrones y huecos en semiconductores.	100
3.3.1. La densidad de estados.	100
3.3.2. Cálculo de las concentraciones de electrones y huecos.	101
3.3.3. La ecuación de neutralidad de un semiconductor.	103
3.3.4. El semiconductor intrínseco.	105
3.3.5. El semiconductor extrínseco.	106
3.4. La ecuación de transporte de Boltzmann en la aproximación del tiempo de relajación.	108
3.5. Mecanismos de dispersión.	110
3.5.1. Dispersión por impurezas ionizadas.	110
3.5.2. Dispersión por fonones ópticos no polares.	111
4. METODO EXPERIMENTAL.	
4.1. Obtención del material.	113
4.2. Preparación de las muestras.	114
4.3. Medidas de Rayos X.	115
4.3.1. Métodos fotográficos.	115
4.3.2. Métodos de difractómetro.	116
4.3.3. Tratamiento de las intensidades.	119
4.4. Medidas de transporte.	121
4.4.1. Medidas de efecto Hall a baja temperatura.	121

4.4.2. Efecto Hall a alta temperatura.	123
4.4.3. Efecto Seebeck.	123
4.5. Propiedades ópticas.	124
4.5.1. Índice de refracción.	124
4.5.2. Coeficiente de absorción.	132
5. ANALISIS ESTRUCTURAL.	
5.1. Resultados.	135
5.1.1. Celdilla unidad y grupo espacial.	135
5.1.2. Coordenadas atómicas y factores de temperatura.	141
5.1.3. Distancias y ángulos de enlace.	147
5.2. Discusión de los resultados.	148
6. PROPIEDADES OPTICAS.	
6.1. Índice de refracción.	155
6.1.1. Resultados.	155
6.1.2. Discusión.	165
6.2. Coeficiente de absorción.	168
6.2.1. Resultados.	168
6.2.2. Discusión.	178
7. TRANSPORTE.	
7.1. Resultados.	196
7.1.1. Movilidad, resistividad y concentración de portadores.	196
7.1.2. Poder termoeléctrico.	206
7.2. Discusión.	209
7.2.1. Concentración de portadores.	209



7.2.2. Movilidad de los electrones.	213
7.2.3. Poder termoeléctrico.	217
8. CONCLUSIONES Y APORTACIONES.	
I) Estructura cristalina.	218
II) Propiedades ópticas.	220
III) Propiedades de transporte.	221
REFERENCIAS	223
APENDICE A	
APENDICE B	



## 1. Introducción



### 1.1. Estructura.

El sulfuro de bismuto es un material poco estudiado y hemos encontrado muy poca bibliografía sobre él. El artículo original de su estructura es del año 1933 [1] y en él el autor, Hofmann, estudia la estructura del sulfuro de antimonio, material con propiedades ferroeléctricas, y deduce que el sulfuro de bismuto es isoestructural al sulfuro de antimonio. La estructura del sulfuro de antimonio ha sido redeterminada [2] por Scavnicar en 1959, no así la del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

Volviendo al artículo de Hofmann, éste realiza unos diagramas oscilatorios y de Weissenberg, con radiación de Cu y Mo a partir de los cuales determina en primer lugar las dimensiones de la celdilla unidad en ambos compuestos y el

grupo espacial.

La celdilla unidad del sulfuro de bismuto encontrada por Hofmann es ortorrómbica y tiene de dimensiones:

$$a = 11.13 \pm 0.2 \text{ \AA}$$

$$b = 11.27 \pm 0.2 \text{ \AA}$$

$$c = 3.97 \pm 0.1 \text{ \AA}$$

El grupo espacial que deduce es el Pbnm, grupo espacial que no está en las Tablas Internacionales de Cristalografía, sino su equivalente, el Pnma (en equél tiempo probablemente no habría ninguna recomendación de unificación de nomenclatura de grupos espaciales equivalentes). La otra posibilidad de grupo espacial (debido a la ley de Friedel) es el Pn<sub>2</sub>1a, posibilidad que rechaza sin ningún comentario.

El diagrama de Weissenberg que utiliza en la medida de intensidades es el obtenido con radiación de Mo, y solo usa el del ecuador (h,k,0), por tanto resuelve la estructura sólo en proyección.

El procedimiento utilizado por Hofmann en la resolución de la estructura del sulfuro de antimonio es el de "trial and error" [3], método que consiste en ir probando coordenadas y comprobar que esas coordenadas originarían una distribución de intensidades similar a la medida. El método no merece más comentario porque ha sido abandonado actualmente.

La estructura del sulfuro de bismuto no la determina, sino que deduce, a partir de los diagramas de Weissenberg de ambas substancias, que son isoestructurales.

En la redeterminación de la estructura del sulfuro de antimonio que se hizo posteriormente [2] el autor justifica la existencia del centro de simetría porque encuentra que el material no presenta piezoelectricidad.

En un artículo más reciente [4], de Mooser, éste comenta la estructura de varios compuestos V-VI, entre ellos el sulfuro de bismuto, en base a la teoría del enlace-valencia. A partir de las medidas ópticas y de transporte realizadas por Goriunova y Black [5,6], artículos que luego comentaremos, Mooser defiende que los materiales que cristalizan con estructura  $D_{5g}$  tienen enlaces esencialmente covalentes y son verdaderos semiconductores. Mooser afirma que para explicar el número de enlaces es necesario suponer que hay enlaces p resonantes; los orbitales vacíos requeridos para la resonancia se satisfacen de electrones transferidos parcialmente de los cationes (Bi, Sb) a los aniones (S, Se) y/ o por hibridación de orbitales p y d [7] de los cationes.

## 1.2. Propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas del sulfuro de bismuto también son poco conocidas. De los pocos artículos encontrados en la bibliografía [5,6,8,9], apenas uno tiene interés. Comentaremos sin embargo todos, por orden de antigüedad.

Goriunova y colaboradores [5] estudian la conductividad y fotoconductividad de algunos compuestos ternarios (Tl-Sb-S y Sb-Bi-S) y pseudobinarios en diferentes proporciones, en particular el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . A partir de medidas de fotocon-

ductividad en el compuesto  $x\text{Bi}_2\text{S}_3-(1-x)\text{Sb}_2\text{S}_3$  obtienen en particular la energía del gap del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , que sería del orden de 1.4 eV a temperatura ambiente.

En otro artículo posterior [6] Black estudia las propiedades ópticas y eléctricas de algunos semiconductores V-VI. El sulfuro de bismuto que obtiene por un crecimiento en zona fundida del polvo policristalino sigue siendo policristalino y resulta altamente inhomogeneo, probablemente con un exceso de Bi al evaporarse el azufre en la interzona. Realiza medidas de transmisión en el infrarrojo en la zona de 1 a 5  $\mu\text{m}$  y de ellas deduce un gap de 1.3 eV. Concluye diciendo que los resultados no son significativos debido a la pobreza del material base.

En un artículo de Gildart [8] hemos encontrado un espectro de transmisión del sulfuro de bismuto monocristalino. Este autor sitúa el gap entre 1.4 eV a 77 K y 1.2 eV a 300 K.

Un estudio de la reflectividad del sulfuro de bismuto en el rango comprendido entre 1 y 12 eV fue hecho por Sobolev [9] en 1970. En la zona de 1 a 5 eV utiliza un polarizador y mide la reflectividad con el vector campo eléctrico E paralelo a las direcciones cristalográficas a y c a la temperatura de 77 K. A temperatura ambiente (293 K) obtiene el espectro de reflectividad sin polarizador en la zona de 5 a 12.5 eV. A 77 K el espectro del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  muestra dos fuertes máximos (E c) en 2.4 ( $A_3$ ) y 3.1 eV ( $A_{4,5}$ ) con débil estructura a 1.8, 4 ( $A_6$ ) y 4.7 eV ( $A_7$ ). Para E a hay un máximo fuerte en 3.05 eV ( $A_5$ ) y máximos más débiles en 1.65 ( $A_1$ ), 1.9, 2.1 ( $A_2$ ), 2.3 y



4 eV. El espectro de luz sin polarizar presenta picos en 6 (Ag), 7 (Ag), 9.9 (A<sub>11</sub>) y 11.3 eV (A<sub>12</sub>).

No hemos encontrado ninguna referencia respecto a las constantes ópticas fundamentales como el índice de refracción y el coeficiente de absorción. No existen por tanto indicaciones sobre la naturaleza y estructura de la banda prohibida.

### 1.3. Propiedades de transporte.

Las propiedades de transporte han sido algo más estudiadas, sin embargo no hemos encontrado en la literatura interpretaciones rigurosas sobre los mecanismos de dispersión ni conclusiones sobre las propiedades fundamentales de los portadores, como la masa efectiva.

La conductividad, concentración de portadores, efecto Seebeck y conductividad térmica fueron las propiedades de transporte que midió Gildart [8]. Las muestras utilizadas las obtiene mediante un crecimiento por el método de la zona fundida. Medidas de resistividad en función de la temperatura en la región entre 300 y 400 °C le permiten obtener un gap térmico de 0.72 eV, valor que estaría de acuerdo en el de Konorov [10]. La resistividad media a temperatura ambiente es de 0.85 ohm.cm, pero no dice sin embargo en qué dirección cristalográfica. Las medidas de efecto Hall no son buenas a causa del ruido, pero obtiene concentraciones de portadores de  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  y movilidades de  $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , sin especificar nuevamente la dirección cristalográfica. La conductividad

térmica en el plano de exfoliación es de  $0.0206 \text{ W/cm } ^\circ\text{C}$  a temperatura ambiente, y el valor del coeficiente Seebeck es de  $550 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ , también a temperatura ambiente.

Las medidas de efecto Hall y resistividad realizadas por Black [6] entre  $200$  y  $550$   $^\circ\text{C}$  son poco significativas dado que utilizó material policristalino de grano pequeño, sin embargo las comentaremos. La resistividad, que aumenta con la temperatura en el rango entre  $200$  y  $525$   $^\circ\text{C}$ , vuelve a bajar a partir de esta temperatura, hecho que atribuye a haber llegado a la zona intrínseca (obteniendo un gap térmico de  $1 \text{ eV}$ ), hecho contradictorio con unos valores razonables de la masa efectiva según él mismo comenta. La concentración de portadores varía entre  $10^{18}$  y  $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  en el rango de temperaturas medido. No da sin embargo valores de la movilidad o la propia resistividad.

Vinogradova [11] investiga los mecanismos de dispersión de los portadores en algunos semimetales. El sulfuro de bismuto que utiliza es monocristalino, sin embargo las muestras son casi degeneradas, llega a tener concentraciones del orden de  $6.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Obtiene para la movilidad una variación potencial con la temperatura entre  $100$  y  $300 \text{ K}$  ( $\mu \propto T^{-m}$ ) con valores de  $m$  comprendidos entre  $0.5$  y  $1$  y unos valores de  $\mu$  a temperatura ambiente del orden de  $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . La presentación de los resultados es bastante contradictoria. A nuestro entender no es posible sacar conclusiones sobre los mecanismos de dispersión de los portadores utilizando la teoría válida para materiales no degenerados en materiales degenerados.

Konorov [10] estudia las propiedades del sulfuro de bismuto en conexión con su posible aplicación como fotorresistencia sensible a la radiación infrarroja. Concretamente realiza medidas de conductividad, efecto Hall y poder termoeléctrico en función de la temperatura. El material que utiliza es policristalino pulverizado y prensado. La conductividad del sulfuro de bismuto estequiométrico a temperatura ambiente varía entre  $3.4 \times 10^{-4}$  y  $1.0 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  para diferentes muestras, aumentando con la temperatura según una ley exponencial, obteniendo una energía de activación del orden de 0.17 eV por debajo de 400 K y del orden de 1 eV por encima de esta temperatura. El coeficiente del poder termoeléctrico es del orden de  $1300 \mu\text{V/K}$  a temperatura ambiente y su signo indica conducción por electrones. La variación del poder termoeléctrico con la temperatura es similar a la de la resistividad. Las muestras de sulfuro de bismuto con exceso de Bi tienen conductividades más grandes, del orden de  $10 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente, y menor poder termoeléctrico, sobre  $140 \mu\text{V/K}$  a temperatura ambiente. Las medidas de efecto Hall realizadas no eran muy precisas y simplemente dice que la movilidad era pequeña.

El sulfuro de bismuto que obtiene Heckman [12], por el método de la zona fundida también, tiene sin embargo un exceso de azufre en vez de bismuto. Las medidas de conductividad las realiza con el método de los cuatro contactos, obteniendo valores de  $0.5 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a  $-60^\circ\text{C}$  a  $0.3 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  a  $40^\circ\text{C}$ . Por encima de esta temperatura, sin embargo obtiene valores no reproducibles que afirma debidos a un cambio en la

composición química del material. De los datos de baja temperatura deduce una energía de activación de 0.01 eV. La concentración de portadores varía entre  $2.25$  y  $2.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  entre  $-60$  y  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y la movilidad entre  $12$  y  $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  entre  $-60$  y  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Los valores de la movilidad sí son reproducibles.

El trabajo más completo sobre las propiedades de transporte ha sido realizado por Glatz [13]. Los cristales utilizados son obtenidos por el método de Bridgmann, siendo la [001] la dirección de crecimiento. Los valores promedios de 12 muestras utilizadas son:  $524 \text{ } \mu\text{V}/^\circ\text{C}$  para el coeficiente Seebeck,  $16.2 \text{ mW}/\text{cm}/^\circ\text{C}$  para la conductividad térmica, y  $736 \text{ mohm}\cdot\text{cm}$  para la resistividad. Estos valores están dados a temperatura ambiente. La movilidad de los electrones ha sido medida en la dirección [001], obteniendo una ley de variación entre  $78$  y  $300 \text{ K}$  de la forma  $\mu \propto T^{-1.68}$ . A temperatura ambiente la movilidad media medida es de  $21.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , indicando el autor que no ha encontrado anisotropía en la movilidad. La concentración de portadores media, también a temperatura ambiente es de  $4.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , variando muy poco con la temperatura.

En la tabla 1.1 se resumen las propiedades del sulfuro de bismuto que aparecen en la literatura y hemos comentado anteriormente, pudiendo observarse que existen grandes discrepancias incluso en lo concerniente a propiedades tan fundamentales como el valor de la banda prohibida.

TABLA 1.1

Refer.	Mater.	$E_{opt}$ (eV)	$E_t$ (eV)	$\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$\alpha$ ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	$\kappa$ ( $\text{mW}/\text{cmK}$ )
(5)	m	1.4						
(6)	p	1.3	1		$3 \times 10^{19}$			
(8)	m	1.2	0.72	0.85	$3 \times 10^{17}$	50	550	20.6
(10)	m				$6.8 \times 10^{19}$	40		
(11)	m			$10^3$			1300	
(12)				3	$2.5 \times 10^{17}$	5		
(13)				0.74	$4.7 \times 10^{17}$	21		16.2

Nota: Las referencias están dadas al final del capítulo. La m indica que el material es monocristalino y la p que es policristalino.

#### 1.4. Otras propiedades y aplicaciones.

El trabajo de extracción del sulfuro de bismuto fue medido por Garifullin [14] en un microscópio de emisión de campo (EFM) a partir de la expresión

$$\varphi = \varphi_w (V/V_w)^{-2/3}$$

donde  $\varphi_w$  y  $V_w$  son respectivamente el trabajo de extracción y la tensión necesaria para obtener del tungsteno una corriente de emisión igual que la del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . El resultado obtenido coincide con el hallado a partir de la pendiente de la característica  $I(V)$  de la corriente de emisión (lineas de Fowler-Nordheim). El resultado obtenido para calentamientos inferiores a 960 K es de 5.3 eV, valor bastante más elevado que el correspondiente al W (4.5 eV).

El sulfuro de bismuto, como hemos dicho en la revisión de las propiedades de transporte y ópticas, suele ser de tipo n. Rau [15] estudia un modelo de defectos para este semiconductor, y llega a la conclusión de que las vacantes de azufre son la causa del carácter n.

En cuanto a las posibles aplicaciones de este material, han sido estudiadas las propiedades eléctricas de las estructuras cuánticas Bi- $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [16]. El propio Garifullin [14] comenta el interés de esta aplicación. Krishna [17,18] cita como interesante aplicación la construcción de células solares de unión líquida.

### 1.5. Capas delgadas de sulfuro de bismuto.

Las técnicas de capas delgadas han sido utilizadas para producir películas de sulfuro de bismuto, bien amorfas o policristalinas. Pramanik [19] obtiene por deposición química películas amorfas de sulfuro de bismuto con espesores del orden de 0.1  $\mu\text{m}$ . Estas muestras presentan una alta resistividad (entre 1 y  $3 \times 10^7$  ohm cm) y débil fotoconductividad.

Baranskii [20,21] obtiene películas de sulfuro de bismuto por la técnica de deposición catódica sobre láminas de Pt, Mo y Ni, o bien sobre Pt depositado previamente en vidrio por pulverización catódica. Las muestras son caracterizadas con técnicas de microscopía electrónica y difracción de rayos X. Las capas obtenidas por debajo de  $98^\circ\text{C}$  son amorfas y tienen espesores de 2-3  $\mu\text{m}$  y las obtenidas por encima de  $102^\circ\text{C}$  son policristalinas y fuertemente orientadas, pero con la misma composición. La resistividad de las muestras obtenidas es del orden de  $10^{-3}$  ohm cm debido a que son degeneradas. Solamente el material amorfo es fotosensible y las células fotoelectroquímicas que obtiene (Pt/ $\text{Bi}_2\text{S}_3$ /1 M de  $\text{Na}_2\text{S}$  en  $\text{H}_2\text{O}$ ) tienen rendimientos del orden de  $2 \times 10^{-4}$ . El pobre rendimiento lo atribuye al exceso de iones  $\text{Cl}^-$ .

El procedimiento utilizado por Polyakov [22] para obtener películas de sulfuro de bismuto consiste en obtener previamente una capa de Bi sobre mica (por evaporación instantánea) e introducir esta capa en atmósfera de azufre. Este procedimiento favorece la creación de láminas Bi- $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -

Bi. Una sulfurización completa no conduce a la formación de sulfuro de bismuto.

Con métodos convencionales de evaporación al vacío, evaporación instantánea y la técnica de la pared caliente, Krishna [17,18] obtiene películas de sulfuro de bismuto que analiza según las diferentes técnicas. Las películas obtenidas por evaporación convencional, o por técnicas químicas son en general no uniformes o inhomogéneas; sin embargo las obtenidas por la técnica de la pared caliente o el método de las tres temperaturas son estequiométricas y se presentan en fase simple. El material que obtiene es policristalino.



## 2. Estructura Cristalina.



## 2.1. Elementos de cristalografía.

Un cristal está constituido por la repetición por traslación en el espacio tridimensional de un átomo o un grupo de átomos. Una base del espacio vectorial de las traslaciones definen un paralelepípedo que se llama celdilla unidad (dentro de lo posible se procurará elegir el paralelepípedo más pequeño). A los tres vectores,  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$ , que definan el paralelepípedo se les llama vectores de traslación fundamentales y las direcciones de estos vectores se les suele llamar ejes del cristal. El volumen de la celdilla unidad viene dado por el producto mixto de estos vectores.

Dado un origen, la posición de un átomo en una celdilla unidad cualquiera viene determinado por el vector:

$$R_{mi} = m_1 a + m_2 a + m_3 a + r_i \quad (2.1)$$

donde  $r_i$  es el vector que posiciona al átomo  $i$  dentro de la celdilla unidad y  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  tres número enteros que definen la celdilla unidad respecto al origen.

Los puntos definidos por los vértices de los paralelepípedos que forman el cristal definen la red puntual.

Dados tres ejes cristalográficos, consideremos un plano que pase por tres puntos de la red contenidos en estos ejes. El plano viene automáticamente definido si damos los tres números enteros  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  que nos definen los puntos de corte en los ejes medidos tomando como unidad los vectores fundamentales. Habitualmente se utilizan para definir este plano tres índices  $h$ ,  $k$  y  $l$ , llamados índices de Miller y obtenidos a partir de las inversas de  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  multiplicando estas inversas por su mínimo común múltiplo.

Podemos definir, a partir de los vectores fundamentales de traslación, otros vectores,  $a_1^*$ ,  $a_2^*$  y  $a_3^*$  de la siguiente forma:

$$a_i^* = a_j^* \times a_k^* / V \quad (2.2)$$

donde  $i$ ,  $j$  y  $k$  son cíclicos y  $V$  es el volumen de la celdilla unidad. A estos vectores se les llama vectores recíprocos y a la red de Bravais que definen, red recíproca.

Un vector de la red recíproca, cuyas componentes sean los índices de Miller:

$$H_{hkl} = h a_1^* + k a_2^* + l a_3^* \quad (2.3)$$

representa un plano en el espacio real. Para comprobarlo no habría más que multiplicar escalarmente dos vectores contenidos en el plano, como el  $(a_1/h - a_2/k)$  y el  $(a_1/h - a_3/l)$  por el vector  $H_{hkl}$  y veríamos que el resultado es cero.

Si consideramos el conjunto de planos  $h k l$  paralelos entre sí, y tenemos en cuenta que por ejemplo el vector  $a_1/h$  es un vector entre dos planos, multiplicando  $a_1/h$  por un vector unitario en la dirección perpendicular a los planos, es decir, el vector  $H_{hkl}/|H_{hkl}|$ , obtenemos el espaciado entre planos,  $d_{hkl}$ :

$$d_{hkl} = 1/|H_{hkl}| \quad (2.4)$$

## 2.2. Difracción de los rayos X por un cristal.

La estructura de un material es uno de los pilares importantes sobre los que se ha de fundamentar cualquier análisis posterior que quiera explicar el comportamiento del mismo frente a fenómenos físicos. Varias son las técnicas de determinación estructural, pero la más extendida y por ahora la más poderosa es la técnica de difracción de rayos X.

Tras la introducción de los conceptos fundamentales que nos permitan entender la difracción de los rayos X por la materia, veremos como obtener la información estructural a partir de las intensidades de difracción y los procesos de refinamiento necesarios para llegar a una correcta determina-

ción estructural.

### 2.2.1. El factor atómico.

Cuando hacemos incidir un haz de rayos X en un cristal, éste va a interaccionar con la carga existente en el material, carga que está distribuída alrededor del núcleo de los átomos que forman el mismo. La densidad de carga electrónica -para un electrón- como sabemos, puede definirse a partir de la función de ondas [23]:

$$\rho(r) = e |\psi(r)|^2$$

La amplitud de scattering coherente (despreciando el efecto Compton) en una dirección definida por el vector unitario  $s$ , puede escribirse como la transformada de Fourier de la densidad electrónica, salvo una constante [24]:

$$A = C_S \int dV \rho(r) \exp\{i(2\pi/\lambda)(s-s_0)r\} \quad (2.5)$$

donde  $s_0$  y  $s$  son los vectores unitarios en las direcciones incidente y difractada respectivamente y  $\lambda$  la longitud de onda. El vector

$$(s-s_0)/\lambda = H_{hkl} \quad (2.6)$$

es un vector de la red recíproca y esta ecuación no es mas que la expresión vectorial de la ley de Bragg [25] y la cons-

tante  $C_s$  corresponde a la amplitud de scattering procedente de un electrón situado en el origen, o lo que es lo mismo, que  $\rho(r) = \delta(r)$ .

El factor de scattering para un electrón se define como el cociente entre la amplitud de scattering coherente y la procedente de un electrón situado en el origen:

$$f_e = \int dV \rho(r) \exp\{(2\pi j/\lambda)(s-s_0)r\} \quad (2.7)$$

El factor de scattering atómico no es más que la suma de los factores de scattering electrónicos para todos los electrones del átomo, es decir:

$$f_a = \sum_i f_{ei} = \sum_i \int dV \rho_i(r) \exp\{(2\pi j/\lambda)(s-s_0)r\} \quad (2.8)$$

donde  $Z$  es el número de electrones del átomo y  $\rho_i$  la densidad correspondiente al átomo  $i$ .

Cuando las nubes de carga presentan simetría esférica, la densidad de carga no va a depender del ángulo sólido, y podemos realizar la integración angular, resultando:

$$f_e = 4\pi \int dr \rho(r) r^2 \text{sen}(kr)/kr \quad (2.9)$$

siendo  $k = 4 \text{sen}\vartheta/\lambda$  y  $\vartheta$  el ángulo de scattering.

Para átomos que presentan simetría esférica es posible hallar analíticamente los factores de scattering atómicos, pero en general es preciso recurrir a cálculos complicados para obtener estos factores de estructura. Estos cálculos se

han realizado prácticamente para todos los elementos y están tabulados en función de  $\sin \vartheta / \lambda$ , por ejemplo, en las Tablas Internacionales de Cristalografía [26]. Los valores tabulados varían lentamente con el  $\sin \vartheta / \lambda$  por lo que una simple interpolación parabólica proporciona un valor suficientemente aproximado en general para cualquier  $\sin \vartheta / \lambda$  no tabulado. En un artículo de A. J. Freeman [27] éste calcula los factores atómicos para 45 átomos e iones utilizando la aproximación del campo autoconsistente de Hartree. En la figura 2.1 se representa la dependencia aproximada de un factor atómico con el  $\sin \vartheta / \lambda$ .

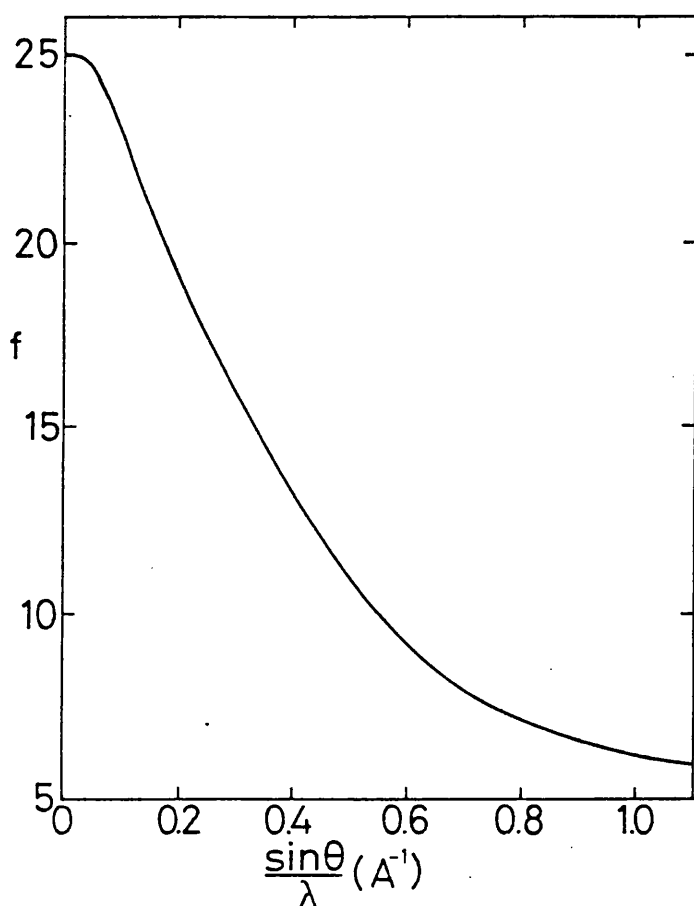


FIGURA 2.1. Factor atómico del Mn.



### 2.2.2. El factor de estructura.

Si queremos hallar la amplitud de difracción para un cristal, habremos de sumar las amplitudes correspondientes a cada uno de los átomos del cristal, dadas por la expresión 2.5.

El vector posición de un punto de la nube de carga correspondiente a un átomo del cristal lo podemos separar en tres partes:

$$r = R_{mi} + r_i = R_m + r_i + r_i'$$

El vector  $R_{mi}$  es el definido por la ecuación 2.1, y lo hemos separado en  $R_m$  (vector que nos define la celdilla respecto a un origen arbitrario) y  $r_i$  (vector que posiciona al átomo  $i$  en el interior de la celdilla);  $r_i'$  tiene como origen  $r_i$  y nos da la posición de un punto de la nube de carga respecto al origen del átomo. Desglosando el vector posición en esta forma, podemos escribir la amplitud de scattering para todo el cristal [24]:

$$A = A_0 \left[ \sum_{m_1=1}^{N_1} \sum_{m_2=1}^{N_2} \sum_{m_3=1}^{N_3} \sum_{i=1}^n \int dr_i' \rho_i(r_i') \exp[(2\pi j/\lambda)(s-s_0)(R_m+r_i+r_i')] \right]$$

donde el número de celdillas unidad en las direcciones  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  viene dado por  $N_1$ ,  $N_2$  y  $N_3$  respectivamente y  $\rho_i$  es la densidad de carga del átomo  $i$  (suma de las densidades correspondientes a todos los electrones del átomo). Si introducimos el factor atómico correspondiente al átomo  $i$ ,  $f_{ai}$  esta expre-

sión queda:

$$= A_0 \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} \exp[(2\pi j/\lambda)(s-s_0)R_m] \sum_i f_{ai} \exp[2\pi j(s-s_0)r_i] \quad (2.10)$$

A partir de la ecuación 2.6 y llamando  $x_i$ ,  $y_i$  y  $z_i$  a las coordenadas fraccionadas del átomo  $i$ ,  $r_i = x_i a + y_i b + z_i c$ , tendremos:

$$\exp\{(2\pi j/\lambda)(s-s_0)r_i\} = \exp\{2\pi j(hx_i + ky_i + lz_i)\}$$

El término entre corchetes en la expresión 2.10 son las sumas de una progresión geométrica y es igual a  $N_1 N_2 N_3 = N$ .

La amplitud de scattering queda simplemente:

$$A = A_0 N \sum_i f_{ai} \exp\{2\pi j(hx_i + ky_i + lz_i)\}$$

El factor

$$F_{hkl} = \sum_i f_{ai} \exp\{2\pi j(hx_i + ky_i + lz_i)\} \quad (2.11)$$

recibe el nombre de factor de estructura. El cuadrado del factor de estructura es proporcional a las intensidades experimentales del espectro de difracción.

En general podemos escribir este en la forma:

$$F_{hkl} = A_{hkl} + jB_{hkl} \quad (2.12)$$

donde  $A_{hkl} = \sum_i f_{ai} \cos\{2\pi(hx_i+ky_i+lz_i)\}$

y  $B_{hkl} = \sum_i f_{ai} \operatorname{sen}\{2\pi(hx_i+ky_i+lz_i)\}$

Si la estructura es centrosimétrica  $F_{hkl}$  puede simplificarse eligiendo el origen de la celdilla en un centro de simetría. En este caso, todo átomo en  $(x,y,z)$  se repite en  $(-x,-y,-z)$  y podemos agrupar de dos en dos el sumatorio, obteniendo

$$F_{hkl} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} f_{ai} \cos\{2\pi(hx_i+ky_i+lz_i)\} \quad (2.13)$$

es decir,  $B_{hkl} = 0$ , el factor de estructura es real.

### 2.2.3. Efecto de la temperatura sobre el factor de estructura.

La expresión del factor de estructura lleva implícita la hipótesis de que los átomos están en unas posiciones fijas y esto no es estrictamente cierto. Sabemos que los átomos están vibrando alrededor de su posición de equilibrio.

Llamemos  $t_1$  a los desplazamientos de los átomos de su posición de equilibrio y escribamos la intensidad para una reflexión determinada:

$$I = \sum_l f_l \exp\{(2\pi j/\lambda)(s-s_0)(r_l+t_l)\} \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \sum_{l'} f_{1'}^* \exp\{-(2\pi j/\lambda)(s-s_0)(r_{1'}+t_{1'})\} \\
& = \sum_l f_l \exp\{(2\pi j/\lambda)(s-s_0)(r_l-r_{1'})\} \times \\
& \times \sum_{l'} f_{1'}^* \exp\{-(2\pi j/\lambda)(s-s_0)(t_l-t_{1'})\}
\end{aligned}$$

Lo que nosotros medimos es el promedio de la intensidad en el tiempo, luego habrá que buscar el valor medio de la expresión:

$$\langle \exp\{(2\pi j/\lambda)(s-s_0)(t_l-t_{1'})\} \rangle$$

Hagamos  $(2\pi j/\lambda)(s-s_0)t_l = jku_{s1}$ , donde  $k = 4 \sin\theta/\lambda$  y  $u_{s1}$  es la componente de  $t_l$  a lo largo de  $s-s_0$ , y por tanto es la componente del desplazamiento normal a los planos de difracción. El valor medio que necesitamos, lo podemos expresar como:

$$\langle \exp\{k(u_{s1}-u_{s1'})\} \rangle$$

Suponiendo pequeños los desplazamientos podemos escribir [25]:

$$\langle \exp\{jk(u_{s1}-u_{s1'})\} \rangle \approx \exp\{-\frac{1}{2}k^2\langle(u_{s1}-u_{s1'})^2\rangle\} \quad (2.14)$$

El valor medio del término  $\langle u_{S1}u_{S1'} \rangle$  es muy pequeño para posiciones alejadas, que son las que más influyen en la intensidad de las reflexiones, luego podemos escribir la expresión 2.14 como:

$$\exp\{-\frac{1}{2}k^2\langle(u_{S1}-u_{S1'})^2\rangle\} \approx \exp\{-\frac{1}{2}k^2\langle u_{S1}^2\rangle\} \exp\{-\frac{1}{2}k^2\langle u_{S1'}^2\rangle\}$$

Si llamamos  $W_1 = \frac{1}{2}k^2\langle u_{S1}^2\rangle$  (a W se le denomina factor de Debye-Waller), la expresión para la intensidad nos queda:

$$I = \sum_{ll'} f_l f_{l'}^* \exp(-W_1) \exp(-W_1') \exp\{(2\pi j/\lambda)(s-s_0)r\} \quad (2.15)$$

Desarrollando el factor de Debye-Waller,

$$W_1 = \frac{1}{2} (16\pi^2 \sin^2 \vartheta / \lambda^2) \langle u_l^2 \rangle = 8\pi^2 (\sin^2 \vartheta / \lambda^2) \langle u_l^2 \rangle$$

De esta manera hemos dejado explícita la dependencia con el ángulo de Bragg y  $\langle u_l^2 \rangle$  será un valor a determinar, que sólo dependerá del átomo en cuestión.

Se definen los factores de temperatura B como:

$$B = 8\pi^2 \langle u_l^2 \rangle \quad (2.16)$$

Si tenemos en cuenta que el átomo puede desplazarse en forma diferente según la dirección, debemos introducir un tensor de temperatura (que tendría seis coeficientes independientes) si queremos describir la situación física real.

### 2.3. Medida de la intensidades de difracción.

La medida de las intensidades de difracción es una tarea rutinaria, pero sin embargo, no exenta de importancia. Si estas medidas se realizan con un difractómetro automático, hay que tener mucho cuidado en la elección de las condiciones de medida tales como intervalo angular, número de pasos de medida, etc., ya que unas intensidades mal tomadas nos pueden conducir a un camino sin salida en la determinación estructural. Resulta ilustrativo, siempre que se disponga del equipo necesario, realizar la primera parte del proceso de medida (determinación de la celdilla y grupo espacial) en una cámara de rayos X.

No siempre es posible determinar completamente el grupo espacial a partir de medidas de difracción de rayos X. La existencia de un centro de simetría viene enmascarada en las intensidades de difracción. Si elevamos al cuadrado los factores de estructura  $F(h,k,l)$  y  $F(-h,-k,-l)$  el resultado es el mismo, salvo que exista dispersión anómala. A esta igualdad de módulos de factores de estructura se le conoce como ley de Friedel.

#### 2.3.1. Construcción de Ewald.

La construcción de Ewald es una interpretación geométrica de la ley de Bragg. Si manipulamos la expresión de Bragg y la ponemos en la forma:

$$\text{sen } \vartheta = (1/d_{hkl}) / (2/\lambda)$$

y consideramos una esfera de radio  $1/\lambda$  podemos decir que la ley de Bragg se satisface cuando un punto de la red recíproca toca la superficie de la esfera. En la figura 2.2. hemos dibujado la proyección en un plano. Cuando el cristal está orientado tal que un punto  $P^*$  de la red recíproca definido por el vector  $1/d_{hkl}$  toca la superficie de la esfera (conocida con el nombre de esfera de Ewald), el haz reflejado emerge en la dirección  $SP^*$  que forma un ángulo  $2\vartheta$  con el haz incidente.

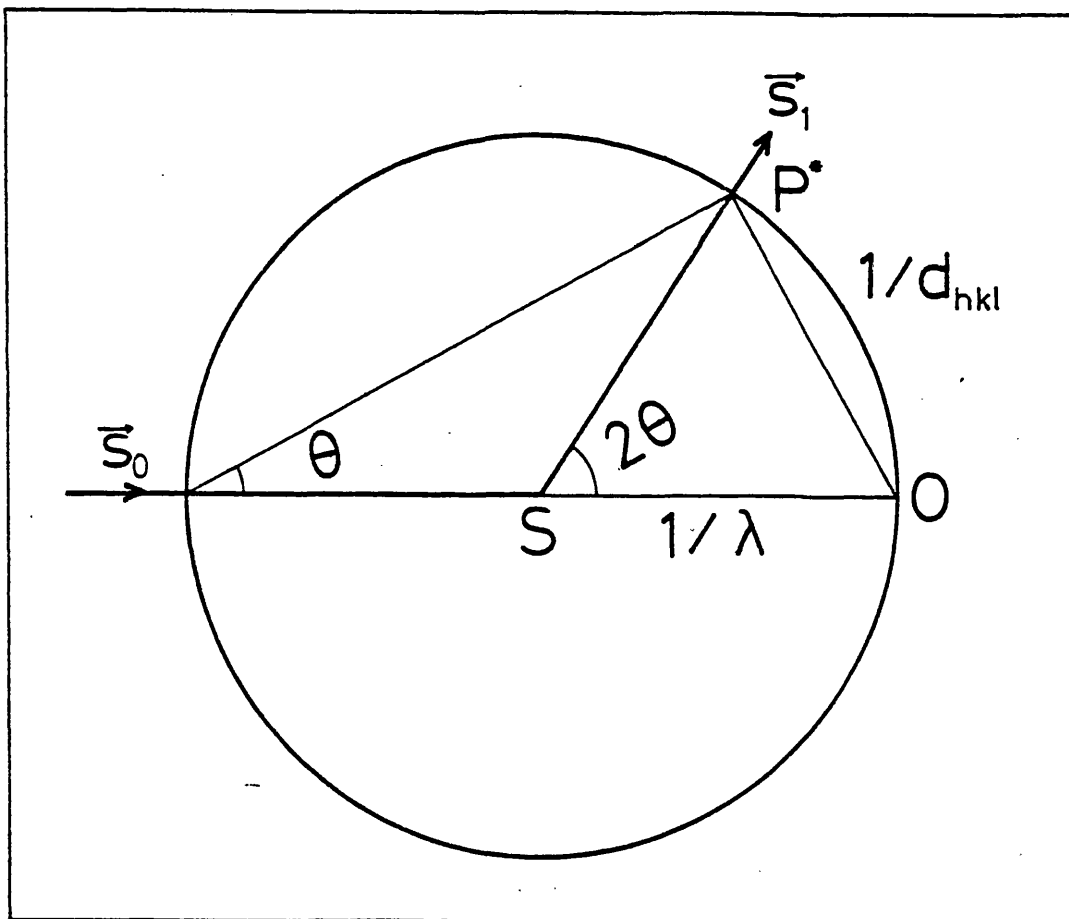


FIGURA 2.2. Interpretación de Ewald de la ley de Bragg con la ayuda de la red recíproca.

### 2.3.2. Métodos del cristal rotatorio.

Consideremos un cristal orientado sobre algún eje real. Sea  $c$  ese eje real. Los ejes  $a^*$  y  $b^*$  son perpendiculares a  $c$ , luego al hacer girar el cristal alrededor del eje  $c$ , los ejes  $a^*$  y  $b^*$  van a estar siempre en el mismo plano. Recurramos a la construcción de Ewald y para concretar vamos a considerar  $l=0$ . El plano recíproco  $l=0$  cortará un ecuador de la esfera de Ewald. Al hacer girar el cristal (ver figura 2.3.), los

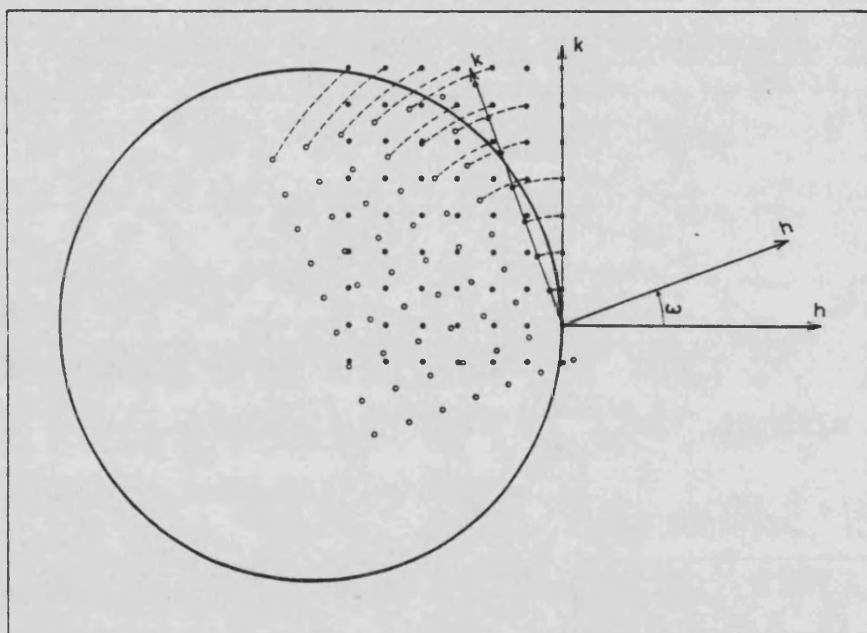


FIGURA 2.3. Los puntos de la red recíproca que atraviesan la esfera de Ewald se corresponden con las reflexiones que aparecerán en la película.

distintos puntos del plano recíproco irán atravesando la superficie y por consiguiente estarán en posición de difracción. Lo mismo ocurre con los planos  $l=1,2$  etc., que irán atravesando la superficie de la esfera en planos sucesivos.



Si colocamos alrededor del cristal una película en forma cilíndrica, iremos recogiendo las intensidades conforme el cristal vaya girando. Los diferentes planos  $l=0, 1, 2$ , etc., estarán contenidos en las líneas que se ven en la figura 2.4.

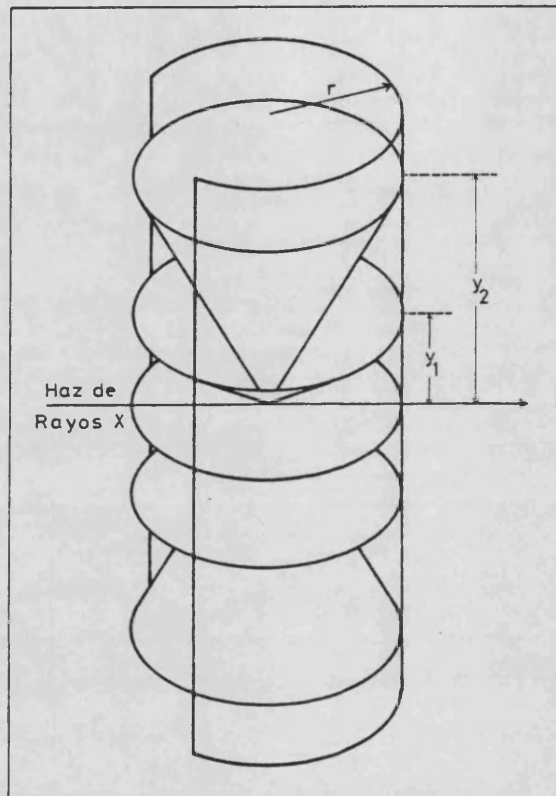


FIGURA 2.4. Los conos de difracción obtenidos con el haz normal al eje de oscilación. Este debe contener uno de los ejes relevantes de la celdilla.

El espaciado  $c$  puede determinarse directamente de la película. Puesto que en general  $c^*$  no tiene la dirección de  $c$ , consideremos el espaciado  $c$  en la dirección del eje de rotación. Si tenemos una serie de planos (reales) espaciados una distancia  $c$ , y hacemos incidir un haz de rayos X perpendicular a  $c$ , se va a producir difracción siempre que

$$\text{sen } \nu_n = n \lambda / c \quad (2.17)$$

donde  $n$  es un entero [28]. Por analogía con la figura 2.5.,

$$\text{tg } \nu_n = y_n / r \quad (2.18)$$

-donde  $r$  es el radio de la cámara e  $y_n$  la distancia del ecuador a las líneas de spots-, podemos hallar

$$c = n \lambda / \text{sen arctg } y_n / r \quad (2.19)$$

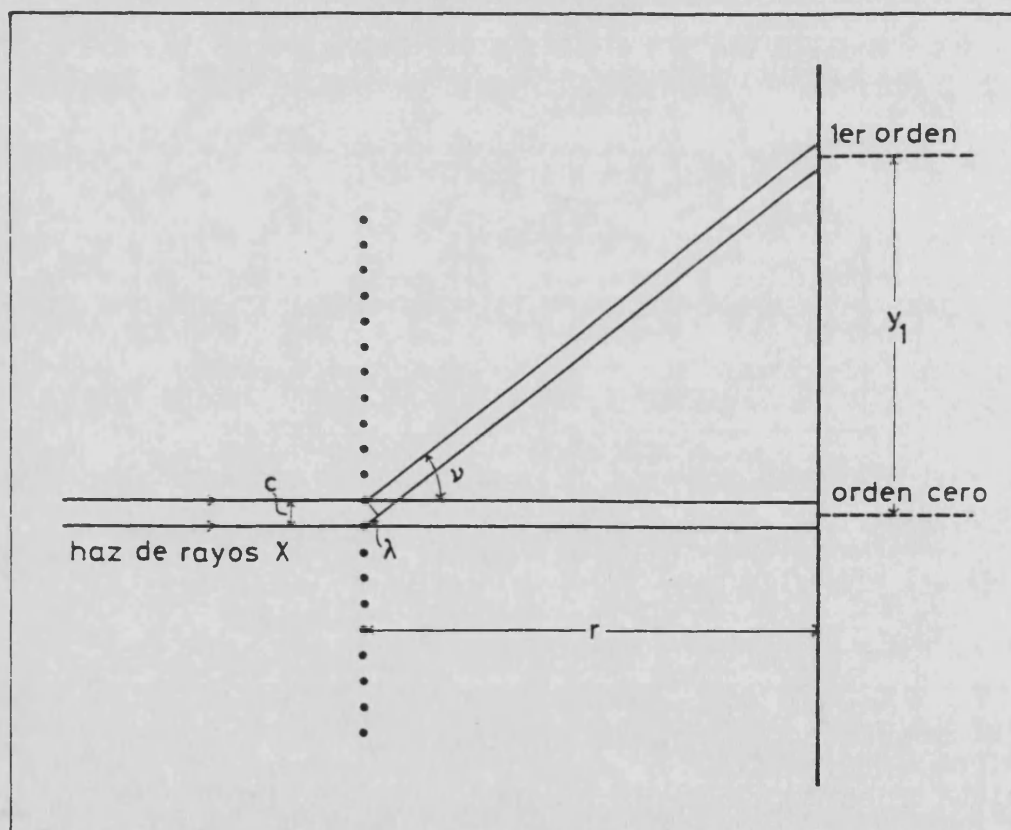


FIGURA 2.5. Relación entre el espaciado de la celdilla y la distancia a la que aparece el primer orden de difracción en la película.

El método del cristal rotatorio consiste en hacer girar el cristal  $360^\circ$  e ir recogiendo todas las intensidades que permita la longitud de onda utilizada. Para indexar todos los spots necesitamos calcular las tres coordenadas del punto de la red recíproca. A partir de un diagrama rotatorio [28] solamente podremos determinar dos de esas tres coordenadas ya que tenemos localizado el spot en el plano de la fotografía pero no sabemos qué giro ha dado el cristal para que la reflexión correspondiente a ese spot hay cruzado la esfera de Ewald (lo que proporcionaría la tercera coordenada). Existen plantillas para indexar a partir de un diagrama rotatorio (para hallar  $h$  y  $k$  en nuestro ejemplo).

El método del cristal oscilatorio intenta limitar la indeterminación en la indexación limitando el ángulo de giro a unos pocos grados.

Estos métodos apenas se utilizan en la medida de intensidades, sin embargo, el oscilatorio es siempre necesario antes de realizar un diagrama de Weissenberg ya que podemos, en primer lugar, orientar perfectamente el cristal, lo que es conveniente para hacer un diagrama de Weissenberg. En segundo lugar, podemos obtener el parámetro de la celdilla en la difrección del eje de rotación y en tercer lugar a partir de él podemos obtener los ángulos de equiinclinación como veremos.

Veamos como orientar el cristal a partir de un oscilatorio. Si el eje  $c$  está desorientado un ángulo  $\epsilon$  respecto al eje de rotación (fig. 2.6.), los puntos del plano  $l=0$  no van a cortar la esfera de Ewald en el ecuador, o lo que es lo

mismo, los conos de difracción van a cortar la película por un plano que forma un ángulo  $\epsilon$  con el ecuador. En general el cristal estará desorientado en una dirección cualquiera, por

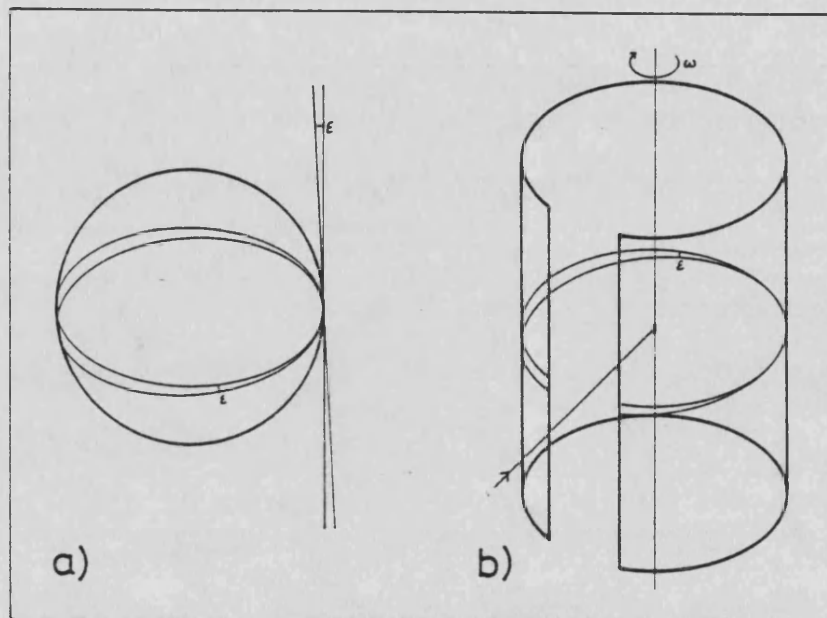


FIGURA 2.6. (a) Localización del orden cero cuando el eje del cristal está inclinado respecto al eje de rotación. (b) Lugar donde aparece el orden cero sobre la película cilíndrica.

lo que será necesario hacer dos oscilatorios perpendiculares a los nonius de la cabeza del goniómetro y por tanto hacer dos correcciones  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$ , pero existe un método que permite orientar el cristal a partir de un sólo oscilatorio. Expliquemos en que consiste. Simplifiquemos el problema y supongamos que la muestra está inclinada un ángulo  $\epsilon$  en el plano perpendicular al eje de giro del limbo superior. Si situamos la cabeza del goniómetro de forma que esté inclinada  $45^\circ$  (con el limbo superior hacia arriba), al hacer el oscilatorio obtendríamos una figura similar a la 2.7. Sólo hay desviación

en el hemisferio norte de la película. Asimismo si la muestra está inclinada en el plano perpendicular al eje de giro del limbo inferior, el ángulo de inclinación saldrá en el hemisferio inferior. De esta manera, con una sola película podemos hacer las dos correcciones.

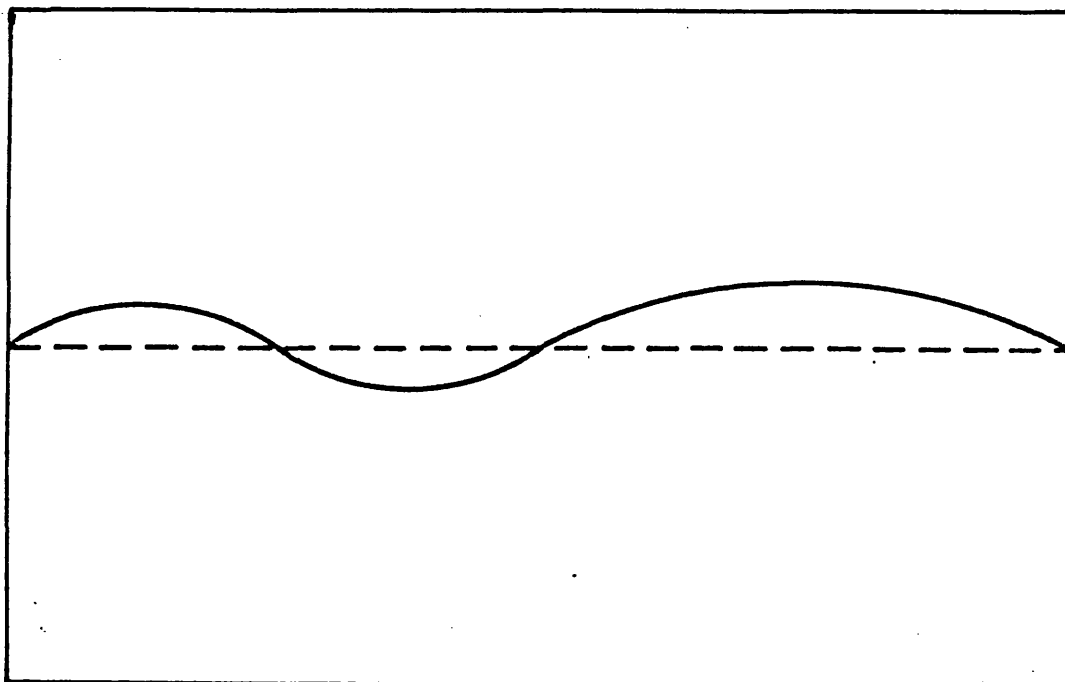


FIGURA 2.7. Diagrama oscilatorio obtenido cuando un eje del cristal está desorientado y aquél se realiza con el limbo superior inclinado  $45^\circ$ .

#### 2.3.2.1. Método de Weisenberg.

El método de Weisenberg consiste en seleccionar uno de los niveles del rotatorio por medio de unas pantallas (fig. 2.8.) y sincronizar el giro del cristal con un movimiento de traslación de la película. Así obtenemos la tercera coordena-

da que necesitábamos para determinar el  $(h,k,l)$  de cada spot.

Cuando seleccionamos el nivel cero el método de Weissenberg se llama método del haz normal y la forma de indexar es automática a partir de unas plantillas que contienen las ecuaciones de las líneas de  $h$  y  $k$  constantes [28].

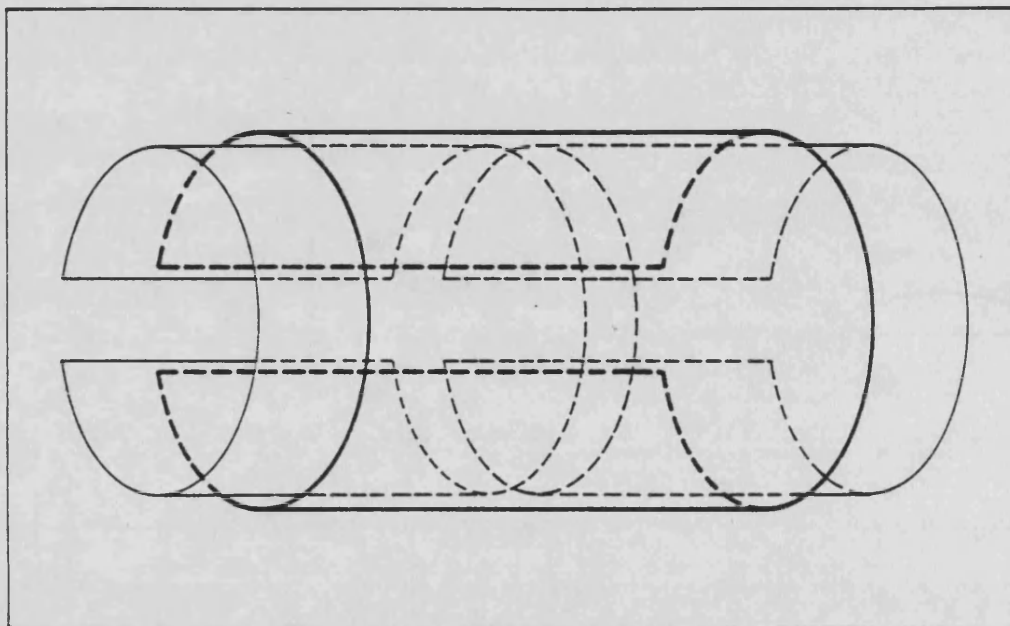


FIGURA 2.8. Pantallas selectoras de línea eligiendo el orden cero.

El método utilizado para recoger los niveles 1, 2, etc. se denomina método de equiinclinación y consiste en girar el eje del cilindro (el de la película) un ángulo  $\mu = -\nu_n$  donde  $\nu_n$  es el ángulo correspondiente al cono de difracción  $n$ . De esta manera el haz directo y el difractado están igualmente inclinados respecto a los planos  $l$  y por esto se llama método de equiinclinación. El nivel  $n$  vuelve a ser el orden cero de difracción y aparecerá nuevamente en el centro de la pelí-

cula, con lo que no perderemos niveles. Por otra parte, la interpretación de los diagramas es la misma que para el nivel cero y utilizaremos las mismas plantillas.

Además del método de Weisenberg existen otros métodos para recoger intensidades sobre película, tales como el de Sauter y Schiebold o el de Jong y Bouman [28] los cuales tienen menos interés para nosotros ya que el de Weisenberg es el más extendido y del que disponemos aquí.

### 2.3.3. Métodos de difractómetro. El difractómetro de 4 círculos.

Los métodos de difractómetro son los más extendidos actualmente ya que permiten una recogida automática de los datos, mientras que en un Weissenberg después de revelar la película hay que medir una a una todas las intensidades  $I_{hkl}$  con algún dispositivo sensible al ennegrecimiento de la película.

Nosotros disponemos de un difractómetro de 4 círculos, con el que hemos recogido los datos de nuestro cristal.

#### 2.3.3.1. Celdilla unidad. Grupo espacial.

En primer lugar veamos como se definen los ángulos de giro de los círculos del difractómetro. En la figura 2.9 aparece definido el sistema de referencia fijo al difractómetro  $(x', y', z')$  y en la 2.10 la definición de los ángulos del difractómetro;  $s_0$  y  $s_1$  son vectores en las direcciones de los

haces incidente y difractado.

Cuando montamos un cristal en el difractómetro, en general, ninguno de los ejes del cristal van a coincidir con los ejes del difractómetro. Sea  $v_{hkl}$  un vector de la red recíproca [29] y  $v_{\varphi}$  el mismo vector referido al sistema fijo al arco  $\varphi$ . Se define la matriz de orientación [O] como la matriz que nos relaciona ambos vectores:

$$v_{\varphi} = [O] v_{hkl} \quad (2.20)$$

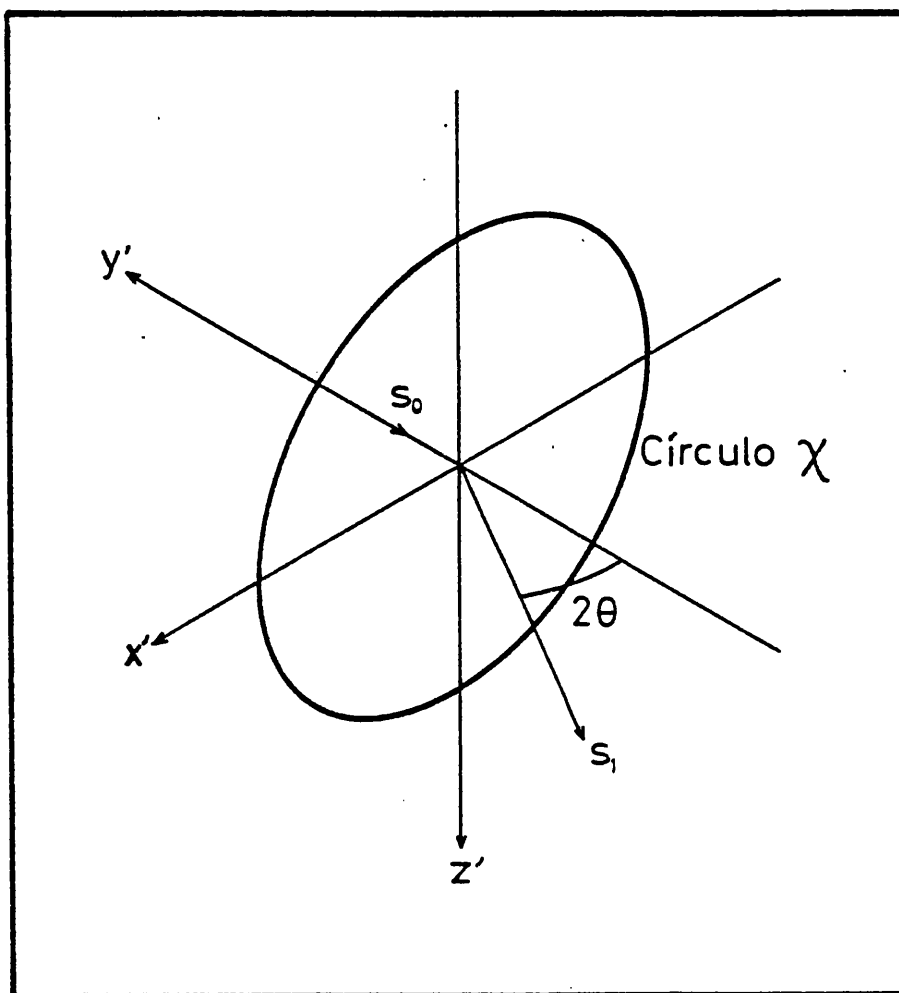


FIGURA 2.9. Sistema de referencia  $(x', y', z')$  fijo al difractómetro.



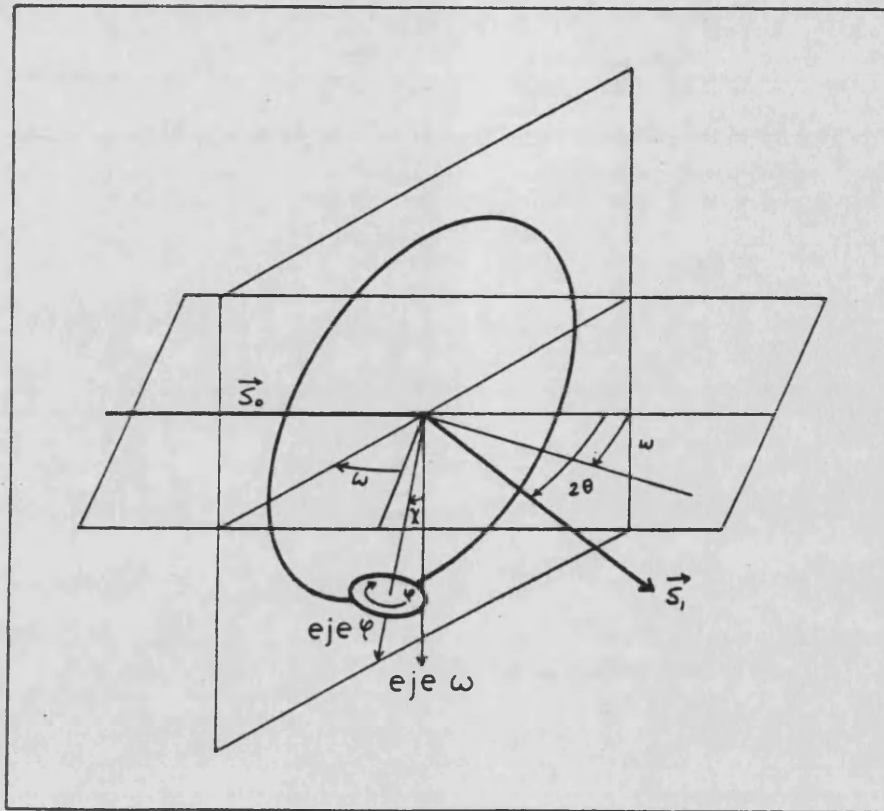


FIGURA 2.10. Definición de los ángulos correspondientes a los círculos del difractómetro.

De la definición se deduce que:

$$[O] = \begin{bmatrix} a_1^* & b_1^* & c_1^* \\ a_2^* & b_2^* & c_2^* \\ a_3^* & b_3^* & c_3^* \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

está compuesta por las componentes de los vectores recíprocos en el sistema de referencia ligado a  $\varphi$ .

Supongamos un cierto vector que define un plano de la red recíproca. Aplicándole la matriz de orientación tendremos el vector en el sistema  $\varphi$ . Ahora bien, para que este vector

esté en posición de reflexión (por construcción el detector se mueve en el plano  $x'y'$ ) hemos de aplicarle giros en los ejes  $\varphi$  y  $\chi$  hasta llevar el vector al eje  $x'$  y un giro  $\omega = \vartheta$  al arco  $\lambda$  y  $2\vartheta$  al detector para que se produzca la condición de reflexión.

Cuando montamos el cristal no conocemos la matriz de orientación. Para determinarla podemos proceder de la siguiente manera: hacemos un barrido en ángulo sólido y buscamos reflexiones. Si un determinado vector recíproco está orientado de tal manera que se produce la reflexión, y conocemos los ángulos  $\varphi$ ,  $\chi$ ,  $\omega$  y  $2\vartheta$  correspondientes, haciendo la transformación inversa a la dicha anteriormente podemos determinar las coordenadas ortogonales  $x', y', z'$  correspondientes a dicha reflexión. Si hacemos una búsqueda de muchas reflexiones y seleccionamos entre ellas tres vectores no coplanarios que nos reproduzcan las demás por combinación lineal, asignando índices a estos vectores podemos obtener la matriz de orientación como:

$$[O] = [H] [X] \quad (2.22)$$

donde  $[H] = \begin{bmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \\ k_1 & k_2 & k_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{bmatrix}$  y  $[X] = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \\ z_1 & z_2 & z_3 \end{bmatrix}$

Las coordenadas ortogonales pueden calcularse a partir de los ángulos en que se produce la reflexión a través de la expresión:

$$x = (2/\lambda) \cos\varphi \cos\chi \cos\omega$$

$$y = -(2/\lambda) \operatorname{sen}\varphi \cos\chi \operatorname{sen}\omega \quad (2.23)$$

$$z = (2/\lambda) \operatorname{sen}\chi \operatorname{sen}\omega$$

La inversa de la matriz de orientación nos proporciona la celdilla unidad.

Una vez conocida la celdilla unidad, hemos de proceder a la determinación del grupo espacial. Para ello elegimos un intervalo de reflexiones adecuado que nos permita averiguar la existencia de ausencias sistemáticas.

Tras el conocimiento del grupo espacial hemos de elegir el espacio recíproco independiente compatible con las limitaciones angulares del difractómetro. Procederemos seguidamente a la recogida de intensidades.

#### 2.3.3.2. Recogida de las intensidades.

Antes de proceder a la medida de intensidades es conveniente hacer unos perfiles de unas cuantas reflexiones con el fin de determinar el intervalo angular de integración. Esto va a ser función de la calidad del cristal, de la perfección del centrado y del ángulo de Bragg máximo al que podamos llegar (ya que, por razones de programación, el intervalo no es función del ángulo de Bragg). Normalmente es suficiente un intervalo de 0.75 a 1°.

Se eligen entonces un par de reflexiones standards.

Estas han de ser de intensidad media, ya que van a servir luego para escalar el resto de las intensidades.

La selección del cristal a medir es prácticamente automática cuando disponemos de un oscilatorio (suponiendo, claro está, que no sea un cristal maclado). Sin embargo, cuando lo medimos directamente en un difractómetro y no conocemos nada sobre él, normalmente hemos de esperar a haber hallado la celdilla unidad y haber hecho una toma corta de intensidades con el fin de determinar el grupo espacial. Si hay un gran porcentaje de intensidades bajas, normalmente habremos de probar con otro cristal. A la vista de los perfiles de algunas reflexiones (reflexiones muy anchas), también podemos decidirnos por el cambio del cristal.

#### 2.4. Factores que afectan a las intensidades de rayos X.

##### 2.4.1. Factores de Lorentz y polarización.

La longitud de onda de los rayos X no es exactamente monocromática. Esto implica, recurriendo a la construcción de Ewald, que la esfera de Ewald no tiene un radio determinado  $R_E = 1/\lambda$  sino  $R' = R_E(1 \pm \Delta\lambda/\lambda)$  donde  $\Delta\lambda$  es la anchura de banda de la radiación monocromática. La superficie de la esfera de Ewald tiene un cierto "grosor"  $\Delta\lambda/\lambda^2$ . Consideremos un punto de la red recíproca. Sabemos que la condición de reflexión se cumple cuando este punto atraviesa la superficie de la esfera de Ewald. Si la superficie es en realidad una corona circular, el tiempo durante el cual se cumple la

condición de reflexión va a ser finito y dependerá, para una longitud de onda y un  $\Delta\lambda$  fijos, del espaciado  $d_{hkl}$ .

En los métodos de medida de intensidades normalmente el cristal gira alrededor de un eje a una velocidad constante. Esto hace que el tiempo que tarda un punto en atravesar la superficie de la esfera de reflexión dependa de la distancia de dicho punto al eje de rotación. La corrección de Lorentz lo que hace es normalizar a tiempo constante.

Si consideramos un punto de la red recíproca que dista una distancia  $r$  del centro de rotación (fig. 2.11) atravesando la superficie de la esfera, el tiempo que tarda en pasar del punto  $P_1$  al  $P_2$  es, en función del ángulo de Bragg:

$$t = 2\Delta\lambda / \lambda\omega \text{sen}2\vartheta$$

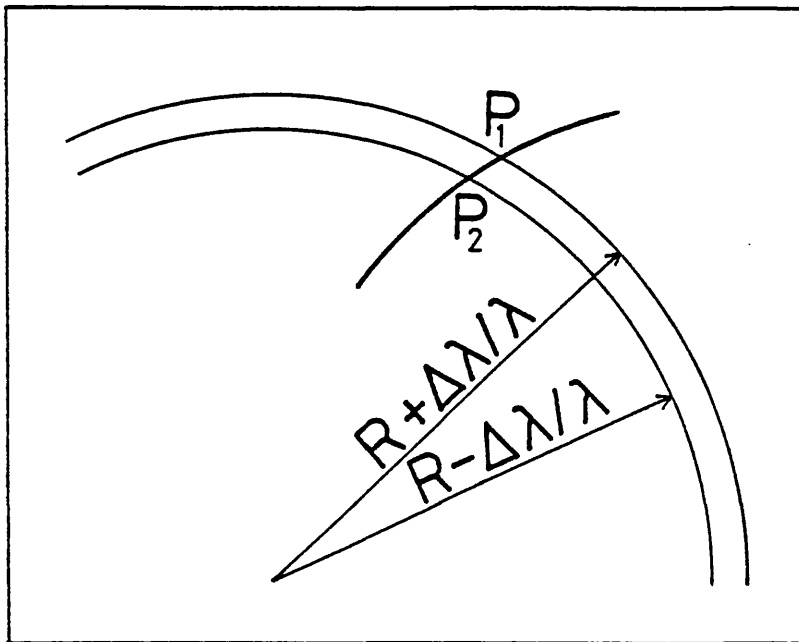


FIGURA 2.11. Punto de la red recíproca atravesando la esfera de Ewald cuando el haz de rayos X no es exactamente monocromático.

El factor de Lorentz es el factor geométrico que normaliza este tiempo, es decir:

$$L = 1/\text{sen}2\vartheta \quad (2.24)$$

En el difractómetro automático el factor de Lorentz es el mismo, ya que al hacer girar el cristal con dirección perpendicular al haz (si el scan es en  $\vartheta : 2\vartheta$ , que es lo habitual).

Veamos ahora qué es el factor de polarización. Cuando un haz de rayos X es difractado por un cristal, la componente del vector campo eléctrico perpendicular a la dirección de reflexión se ve afectada [25]. En otras palabras, la onda difractada está parcialmente polarizada. El valor medio del campo eléctrico y por tanto la intensidad medida va a venir alterada en función del ángulo de Bragg. Además, si el equipo de difracción dispone de un monocromador, la intensidad que incide sobre el cristal ya está polarizada. El factor de polarización para la geometría del difractómetro es :

$$p = (\cos^2 2\vartheta_M + \cos^2 2\vartheta) / (1 + \cos^2 2\vartheta_M) \quad (2.25)$$

donde  $\vartheta_M$  es el ángulo de Bragg del monocromador.

Este factor se obtiene considerando que el cristal es idealmente imperfecto. Si consideramos que el monocromador es un cristal perfecto, la expresión que se obtiene es [30]:

$$p = (|\cos 2\vartheta_M| + \cos^2 2\vartheta) / (1 + |\cos 2\vartheta_M|) \quad (2.26)$$

Nosotros hemos utilizado la semisuma de los dos factores. Estrictamente debe utilizarse una u otra dependiendo de cuál sea el monocromador, pero las diferencias entre las dos expresiones son mínimas, incluso a ángulos de Bragg elevados.

Generalmente se aplican conjuntamente los factores de Lorentz y polarización (ya que sólo dependen de la geometría) y se denomina factor  $L_p$  al factor conjunto.

#### 2.4.2. Absorción de los rayos X por un cristal.

Cuando un haz de radiación, y en particular de rayos X atraviesa un material, parte de la energía que transporta el haz es absorbida por el material. Esta energía es luego liberada como radiación de fluorescencia o bien se convierte en energía térmica de la red.

Consideremos un haz de rayos X de intensidad  $I_0$  que penetra en una lámina de material (fig. 2.12). Después de atravesar un espesor  $dx$ , la intensidad  $I_0$  habrá disminuído en  $dI$ . Si suponemos que la disminución es proporcional a la intensidad de rayos X incidente  $I_0$  y al espesor que atraviesa el haz, tendremos:

$$-dI = I_0 \mu dx$$

Integrando esta ecuación, se obtiene:

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (2.27)$$

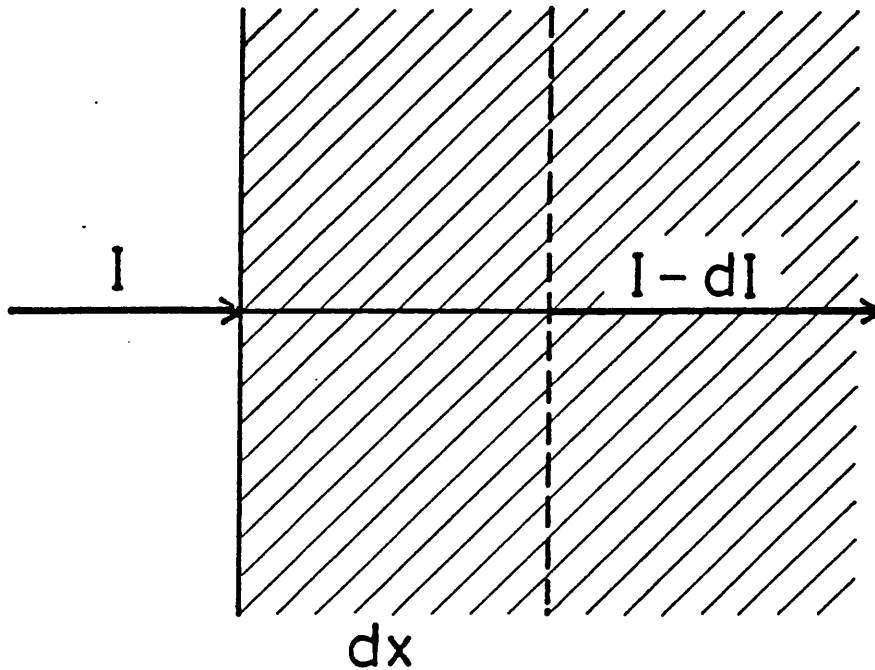


FIGURA 2.12. Atenuación de un haz de rayos X al atravesar un espesor  $dx$  en un material.

es decir, la intensidad se atenúa exponencialmente al atravesar un cristal. El coeficiente de proporcionalidad  $\mu$ , conocido como coeficiente de absorción lineal y que tiene dimensiones de  $L^{-1}$ , depende tanto del material como de la longitud de onda absorbida.

Supongamos un cristal finito de volumen  $V$  en el que incide un haz de rayo X (fig. 2.13). Sea  $x$  la distancia que recorre el haz dentro del cristal antes de ser difractado por un elemento de volumen  $dV$  y sea  $x'$  la distancia que recorre el haz difractado antes de salir del cristal. La intensidad que llega al elemento de volumen  $dV$  será la intensidad por



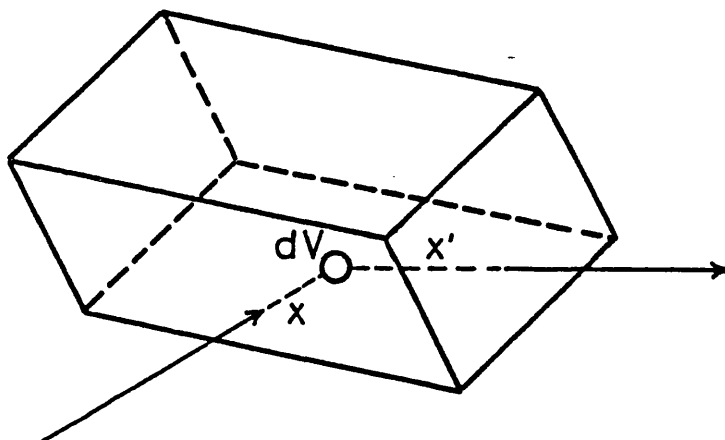


FIGURA 2.13. La contribución de un elemento de volumen  $dV$  al haz difractado disminuye en un factor  $\exp\{-\mu(x+x')\}$  debido a la absorción.

unidad de volumen multiplicada por  $dV$ , es decir  $I dV/V$ . Si no hubiera absorción la intensidad difractada sería la integral extendida a todo el volumen bañado por el haz, es decir,  $I_0$ . Pero si hay absorción, suponiendo que el cristal es idealmente imperfecto, el elemento de volumen  $dV$  contribuirá al haz difractado en la cantidad:

$$I_0 dV \exp[-\mu(x+x')]/V$$

Integrando al volumen del cristal,

$$I = (I_0/V) \int dV \exp[-\mu(x+x')] = A I_0 \quad (2.28)$$

donde A es el coeficiente de transmisión.

La intensidad que difracta un cristal va a depender de la reflexión particular ya que la trayectoria del haz difractado va a cambiar. Esto quiere decir que el coeficiente de transmisión A va a depender de h, k y l. Por otra parte, la intensidad difractada, aún en ausencia de absorción, va a depender también de h, k y l ya que el plano de Bragg que consideremos va a contribuir con más o menos átomos a la reflexión. Luego si llamamos  $I_{hkl}$  a la intensidad de difracción en ausencia de absorción e  $I'_{hkl}$  a la intensidad difractada cuando existe absorción,

$$I_{hkl} = A I'_{hkl} \quad (2.29)$$

$I_{hkl}$  es la intensidad que medimos realmente mientras que  $I'_{hkl}$  es la que nos interesa para resolver la estructura cristalina. Hemos pues de multiplicar las intensidades medidas por la inversa del factor de transmisión para obtener el conjunto de intensidades que necesitamos utilizar. La inversa del factor de transmisión se llama factor de absorción  $A^*$ .

La intensidad difractada por un cristal va a ser proporcional al número de átomos que difractan, o en otras palabras, al volumen. Por otra parte, ésta también es proporcional a  $\exp(-\mu x)$  donde x es la trayectoria de los haces

incidente y difractado dentro del cristal y  $\mu$  es el coeficiente de absorción lineal. A título indicativo, en una dimensión, la intensidad va a ser proporcional a

$$I \propto x \exp(-\mu x)$$

Si derivamos e igualamos a cero, obtenemos el valor de  $x$  que hace máxima la intensidad. Este es  $x \approx 1/\mu$ . Concluimos que las dimensiones del cristal deben ser del orden de la inversa del coeficiente de absorción para que la intensidad medida sea lo mayor posible. El cálculo de las dimensiones con mayor precisión depende de la forma del cristal. Por ejemplo, para un cilindro, el radio óptimo es  $R \approx 1.5/\mu$  [26]. Optimizando el tamaño del cristal tendremos el mejor conjunto de intensidades posible.

Otro factor que tendríamos que tener en cuenta es la longitud de onda con la que conviene trabajar. Puesto que la energía difractada va a ser proporcional a  $\lambda^3$ , aunque aumente el factor de absorción en algunos casos puede ser conveniente escoger un anticátodo de Cu en vez de Mo (por ejemplo, si no disponemos del número de intensidades observadas suficientes para resolver la estructura).

Pero el factor más importante que va a afectar la corrección de absorción es, sin lugar a dudas, la medida de las dimensiones del cristal [31]. Si nuestro tamaño óptimo de cristal tiene unas dimensiones pequeñas, o las medimos con suficiente precisión o el error que cometemos puede estropearnos la corrección.

### 2.4.2.1. Coefficiente de absorción atómico.

Un cristal no es un medio continuo sino que está constituido por átomos. Si suponemos un cristal constituido por un solo elemento, la disminución en la intensidad de un haz de radiación cuando este atraviesa  $dn$  átomos por unidad de área será:

$$-dI = \mu_a I_0 dn$$

donde  $\mu_a$  es el coeficiente de absorción atómico del elemento

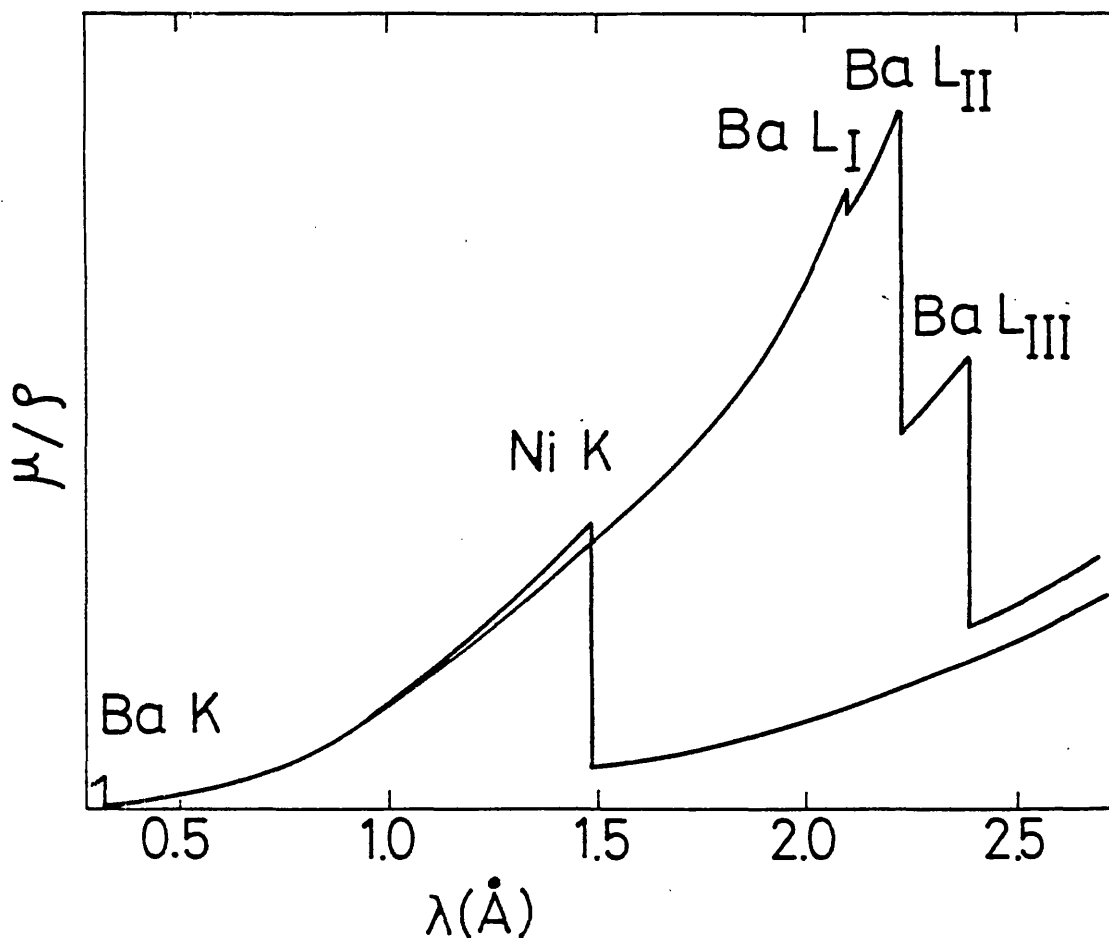


FIGURA 2.14. Dependencia de los coeficientes de absorción másicos del Ni y Ba con la longitud de onda en la zona de rayos X.

Si medimos el coeficiente de absorción de un elemento en función de la longitud de onda de la radiación (fig. 2.14), vemos que la absorción presenta discontinuidades bruscas llamadas bordes de absorción. Estas discontinuidades se deben a la estructura atómica. La longitud de onda a la cual se produce una discontinuidad se corresponde con la energía umbral necesaria para liberar un electrón de la capa atómica correspondiente. A una longitud de onda un poco mayor la energía es menor que la umbral, no se libera el electrón y por tanto la absorción de energía por el cristal es mucho menor.

La expresión 2.14 puede ponerse en función de la longitud recorrida en el interior del cristal teniendo en cuenta la densidad del cristal. Si  $A$  es el peso atómico del elemento y  $N_A$  es el número de Avogadro, la densidad del cristal puede expresarse como:

$$\rho = A \, dn / N_A \, dx$$

con lo que la expresión 2.14 puede convertirse en:

$$-dI = \mu_a \, I_0 \, N_A \, \rho \, dx / A$$

Si comparamos con la definición de coeficiente de absorción vemos que

$$\mu_a \, N_A \, \rho / A = \mu$$

$$\text{o bien } \mu_a = (\mu/\rho)/(A/N_A) = \mu_m A/N_A$$

donde  $\mu_m = \mu/\rho$  se llama coeficiente de absorción másico y es el que tiene verdadero interés en el cálculo del coeficiente de absorción de un material compuesto:

$$\mu_m(\text{compuesto}) = \sum_i \mu_{mi} x_i \quad (2.30)$$

donde  $x_i$  es la fracción atómica del elemento  $i$ , es decir, el porcentaje en peso de ese elemento sobre el compuesto.

Los valores de los coeficientes de absorción másicos para los compuestos hasta  $Z=83$  y para varias longitudes de radiación de rayos X están tabulados, por ejemplo, en las Tablas Internacionales de Cristalografía, vol. 2 [26].

El proceso de absorción de radiación por los átomos por efecto fotoeléctrico y la consiguiente emisión de radiación de fluorescencia se denomina absorción fotoeléctrica.

El fenómeno global de absorción de rayos X por la materia es de naturaleza muy compleja, incluyendo no solo la absorción fotoeléctrica, sino también la absorción debida a fenómenos de dispersión de radiaciones. El coeficiente de absorción atómico  $\mu_a$  puede expresarse como una suma de los llamados coeficiente de absorción fotoeléctrica  $\tau_a$  y el coeficiente de absorción de dispersión  $\sigma_a$  [32].

$$\mu_a = \tau_a + \sigma_a \quad (2.30)$$

El coeficiente de absorción fotoeléctrica está relacio-

nado con la longitud de onda  $\lambda$  y el número atómico del elemento  $Z$  a través de la relación de Bragg-Pierce [32]:

$$\tau_a = c z^4 \lambda^3 \quad (2.31)$$

y depende fuertemente de  $\lambda$  y  $Z$ , mientras que  $\sigma_a$  depende suavemente de  $\lambda$  y  $Z$ ;  $\tau_a$  solo va a ser importante para elementos de bajo número atómico y para longitudes de onda pequeñas (rayos X duros).

#### 2.4.2.2. Corrección de absorción.

Cuando el coeficiente de absorción es elevado, vamos a sufrir dos consecuencias diferentes. La primera es que nuestras intensidades van a ser mucho más débiles, y puede suceder que no tengamos el número suficiente de intensidades observadas como para abordar el problema de la resolución de la estructura. La segunda es que las intensidades relativas van a estar completamente trastocadas debido a que a ángulos de Bragg elevados el recorrido del haz en el interior del cristal puede prácticamente duplicarse (tomando como ejemplo  $\mu x=5$ , duplicarse la trayectoria significa un factor de transmisión relativo de 150).

Un estudio hecho por Srivasta [33] nos revela la importancia de la corrección de absorción. El hecho más llamativo es que los factores de temperatura se hacen negativos, pero las coordenadas también se ven afectadas. En la estructura que se discute en el artículo  $(\text{Pd}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8) \text{Cl}_2)$ , cuyo grupo

espacial es  $P\bar{I}$ , algunas coordenadas, en concreto el  $C(1)$ , llega a cambiar 0.16 Å de su posición real. Estos datos nos hacen reflexionar sobre la importancia de la corrección de absorción, cuando esta es elevada.

Se han desarrollado varios procedimientos para corregir la absorción. Los primeros métodos eran gráficos, como el de Howells [34]. Busing y Levy [35] resolvieron el problema de la corrección de absorción para una muestra paralelepípedica por un procedimiento numérico de integración (método de Gauss). Melenauer y Tompa [36] han desarrollado un método analítico para la corrección de absorción en cristales poliédricos. Posteriormente Wuensch y Prewitt [37] generalizaron el método de Busing y Levy para una muestra de forma arbitraria bañada completamente por el haz, es decir, sin ángulos entrantes. Se han desarrollado procedimientos semiempíricos como el de Kopfmann y Huber [38,39] o el de Walker y Stuart [40], pero siempre que sea posible medir las dimensiones del cristal con cierta precisión son recomendables los métodos analíticos o numéricos como dice el propio Kopfmann.

#### 2.4.2.3. Corrección de absorción en una muestra cilíndrica medida en un difractómetro de 4 círculos.

Cuando la medida de las intensidades de rayos X se hace en una cámara de Weissenberg se puede demostrar [26] que para el nivel ecuatorial la integral sobre el cilindro se puede substituir por la integral sobre un círculo. Para niveles superiores la expresión se modifica ligeramente introduciendo



el ángulo de equiinclinación. La integral se realiza entonces sobre una elipse.

Si la medida de las intensidades se realiza en un difractómetro de 4 círculos, la integral extendida al volumen del cilindro se puede simplificar a la integral sobre la superficie que forma la intersección del cilindro con el plano que contiene los haces incidente y difractado (el plano  $x',y'$  del difractómetro).

Si el radio de la muestra es mucho menor que el radio del haz (suponemos que el haz es cilíndrico) podemos suponer que, en la intersección del haz con la muestra, el haz es plano. Nos va a dar igual que el plano sea tangente a la superficie del haz o bien sea perpendicular a  $z$  (fig. 2.15).

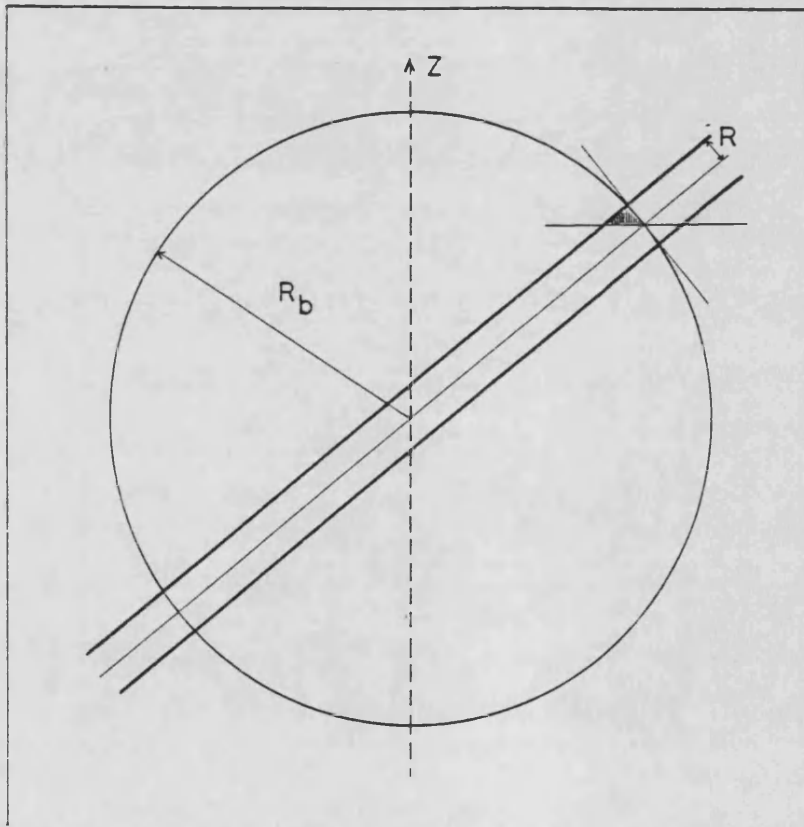


FIGURA 2.15. Intersección de los cilindros correspondientes al haz de rayos X (radio  $R_b$ ) y a la muestra (radio  $R$ ).

El volumen del cilindro dentro del haz va a ser independiente de la elección del plano. De esta manera podemos simplificar la integral de volumen del coeficiente de transmisión.

La integral de volumen puede separarse en dos integrales: una integral sobre la superficie de la elipse que forma el cilindro en el plano  $x',y'$ , y la integral sobre el eje del cilindro.

Separaremos nuestro estudio en dos partes. Primero, consideraremos que la muestra está orientada, es decir, que el eje del cilindro coincide con el eje  $z$  cuando los ángulos son cero. En estas condiciones, si llamamos  $L$  a la longitud de cilindro dentro del haz en condiciones iniciales, cuando los

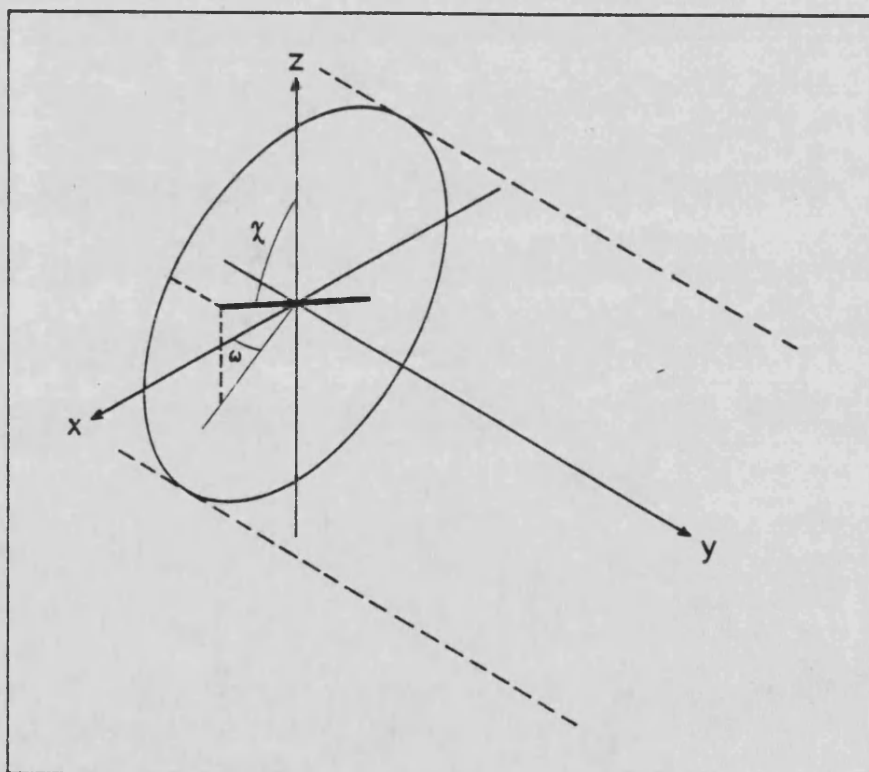


FIGURA 2.16. Variación de la longitud de cilindro bañado por el haz en función de los ángulos  $\chi$  y  $\omega$  del difractómetro.

ángulos  $\omega$  y  $\chi$  sean diferentes de cero, esta longitud va a ser (fig. 2.16):

$$L(\omega, \chi) = L_0 / \sqrt{\cos^2 \chi + \sin^2 \chi \cos^2 \omega} \quad (2.32)$$

Ahora bien, teniendo en cuenta que la integración la podemos desglosar en una integral sobre la superficie  $x', y'$  y la otra en la dirección del eje del cilindro, la integral de línea va a valer  $L$  independientemente de los ángulos  $\omega$  y  $\chi$ . Es decir, el coeficiente de transmisión lo podemos escribir como:

$$A = (1/S) \int dS \exp(-\mu t) \quad (2.33)$$

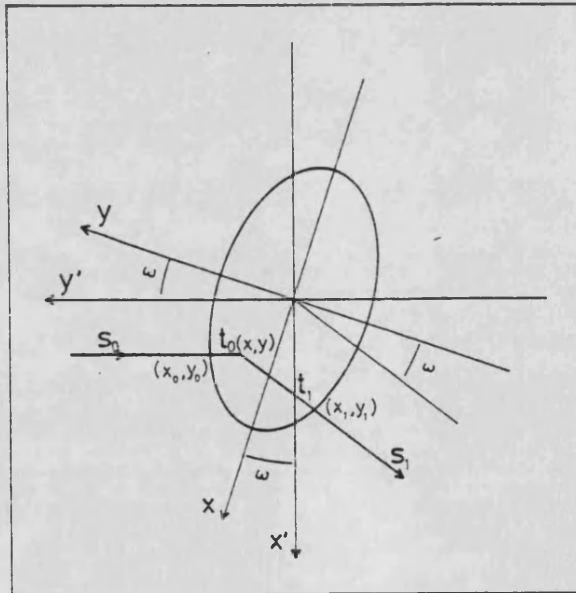


FIGURA 2.17. Orientación de la elipse cuando su eje se corresponde con el eje  $z'$  para  $\omega = 0$ .

donde  $S$  es la superficie de integración y  $t$  la trayectoria del haz dentro de la superficie. Debemos hallar  $t$  para cada punto de la superficie a integrar en función de  $\omega$  y  $\chi$  (un giro alrededor del eje  $\omega$  va a suponer un giro del cilindro sobre sí mismo en el caso en que la muestra esté orientada). Si  $\chi=0$  la intersección es un círculo independientemente de  $\omega$ , pero si  $\chi \neq 0$  la intersección es una elipse de ecuación:

$$x^2 \cos^2 \chi + y^2 = R^2 \quad (2.34)$$

referida a los ejes principales.  $R$  es el radio del cilindro. El ángulo entre el eje mayor de la elipse, el  $x$ , y el eje  $x'$  del sistema de laboratorio es  $\omega$ .

Refiramos las direcciones  $s_0$  y  $s_1$  de los haces incidente y reflejado a los ejes principales de la elipse. Tomando  $\omega = \vartheta$  y llamando  $\alpha = \pi/2 - \vartheta$  al ángulo entre  $x$  y  $s_0$  y  $\beta = 3\pi/2 + \vartheta$  al ángulo entre  $x$  y  $s_1$  (fig. 2.17). En función de estos ángulos las coordenadas de los puntos de entrada  $P(x_0, y_0)$  y salida  $P(x_1, y_1)$  del haz que es difractado por un punto  $P(x, y)$  de la elipse pueden escribirse como:

$$x_0 = x + t_0 \cos \alpha \quad x_1 = x + t_1 \cos \beta$$

$$y_0 = y + t_0 \sin \alpha \quad y_1 = y + t_1 \sin \beta$$

$t_0$  y  $t_1$  son las trayectorias del haz dentro de la elipse hasta y desde el punto  $P(x, y)$  respectivamente.

Si ahora imponemos que tanto  $P(x_0, y_0)$  como  $P(x_1, y_1)$

pertenecen a la elipse, obtenemos:

$$(x+t_0\cos\alpha)^2\cos^2\chi+(y+t_0\operatorname{sen}\alpha)^2=R^2$$

$$(x+t_1\cos\beta)^2\cos^2\chi+(y+t_1\operatorname{sen}\beta)^2=R^2$$

Desarrollando,

$$(\cos^2\alpha\cos^2\chi+\operatorname{sen}^2\alpha)t_0^2+2(x\cos\alpha\cos^2\chi+y\operatorname{sen}\alpha)t_0+x^2\cos^2\chi+y^2=R^2$$

$$(\cos^2\beta\cos^2\chi+\operatorname{sen}^2\beta)t_1^2+2(x\cos\beta\cos^2\chi+y\operatorname{sen}\beta)t_1+x^2\cos^2\chi+y^2=R^2$$

De las dos soluciones posibles solo es válida una ya que tanto  $t_0$  como  $t_1$  son positivos:

$$t_0 = \frac{\sqrt{(x\cos\alpha\cos^2\chi+y\operatorname{sen}\alpha)^2 + (\cos^2\alpha\cos^2\chi+\operatorname{sen}^2\alpha)(R^2-y^2-x^2\cos^2\chi)} - (x\cos\alpha\cos^2\chi+y\operatorname{sen}\alpha)}{(\cos^2\alpha\cos^2\chi+\operatorname{sen}^2\alpha)} \quad (2.35)$$

$$t_1 = \frac{\sqrt{(x\cos\beta\cos^2\chi+y\operatorname{sen}\beta)^2 + (\cos^2\beta\cos^2\chi+\operatorname{sen}^2\beta)(R^2-y^2-x^2\cos^2\chi)} - (x\cos\beta\cos^2\chi+y\operatorname{sen}\beta)}{(\cos^2\beta\cos^2\chi+\operatorname{sen}^2\beta)} \quad (2.35')$$

Podemos poner ahora  $\alpha$  y  $\beta$  en función de  $\vartheta$ .

$$\cos\alpha = \cos(\pi/2 - \vartheta) = \operatorname{sen}\vartheta \quad (2.36)$$

$$\operatorname{sen}\alpha = \operatorname{sen}(\pi/2 - \vartheta) = \cos\vartheta$$

$$\cos\beta = \cos(3\pi/2 + \vartheta) = \sin\vartheta$$

$$\sin\beta = \sin(3\pi/2 + \vartheta) = -\cos\vartheta$$

Tendremos entonces:

$$t_0 = \frac{\sqrt{(x\cos\vartheta\cos^2\chi + y\sin\vartheta)^2 + (\cos^2\vartheta\cos^2\chi + \sin^2\vartheta)(R^2 - y^2 - x^2\cos^2\chi)} - (x\cos\vartheta\cos^2\chi + y\sin\vartheta)}{(\cos^2\vartheta\cos^2\chi + \sin^2\vartheta)} \quad (2.37)$$

$$t_1 = \frac{\sqrt{(x\cos\vartheta\cos^2\chi - y\sin\vartheta)^2 + (\cos^2\vartheta\cos^2\chi + \sin^2\vartheta)(R^2 - y^2 - x^2\cos^2\chi)} - (x\cos\vartheta\cos^2\chi - y\sin\vartheta)}{(\cos^2\vartheta\cos^2\chi + \sin^2\vartheta)} \quad (2.37')$$

Los límites de integración van a ser:

$$-R/\cos\chi < x < R/\cos\chi$$

$$-\sqrt{R^2 - x^2\cos^2\chi} < y < \sqrt{R^2 - x^2\cos^2\chi}$$

Y la superficie de la elipse es  $S = \pi R^2 / \cos\chi$ , luego la expresión para el coeficiente de transmisión será:

$$A = (\cos\chi / \pi R^2) \int_{-R/\cos\chi}^{R/\cos\chi} dx \int_{-\sqrt{R^2 - x^2\cos^2\chi}}^{\sqrt{R^2 - x^2\cos^2\chi}} dy \exp\{-\mu[t_0(x,y) + t_1(x,y)]\} \quad (2.38)$$

donde  $t_0$  y  $t_1$  vienen dados en función de  $x$  e  $y$  por las expresiones anteriores.

Si queremos hacer una integración gaussiana [41] con  $n$  intervalos para  $x$  y  $m$  para  $y$  hemos de hacer el cambio de variable:

$$x = (R/\cos\chi) [(2i-1+Z_\mu)/n-1]$$

$$y = R\sqrt{1 - [(2i-1+Z_\mu)/n-1]^2} [(2j-1+Z_\nu)/m-1]$$

donde  $i$  y  $j$  serían los índices que varían entre 1 y  $n$  y 1 y  $m$  respectivamente.  $Z_\mu$  y  $Z_\nu$  son los ceros de los polinomios de Legendre, puntos en los cuales hay que calcular la función según el método de Gauss.

Llamando:

$$X(i, \mu) = (2i-1+Z_\mu)/n-1 \tag{2.39}$$

e  $Y(j, \nu) = (2j-1+Z_\nu)/m-1,$   
podemos escribir:

$$x = (R/\cos\chi) X \tag{2.40}$$

$$y = R\sqrt{1-X^2} Y$$

Si diferenciamos las ecuaciones anteriores,

$$dx = (R/\cos\chi) dX/n$$

$$dy = R \sqrt{1-x^2} \, dY/m$$

y denominando

$$A_{00} = \cos^2 \alpha \cos^2 \chi + \sin^2 \alpha$$

$$A_{01} = \cos^2 \beta \cos^2 \chi + \sin^2 \beta$$

$$A_{10} = \sin \alpha$$

$$A_{11} = \sin \beta$$

(2.41)

$$A_{20} = \cos \alpha \cos \chi$$

$$A_{21} = \cos \beta \cos \chi$$

$$XQR = 1 - x^2$$

$$YSQ = 1 - y^2$$

podemos escribir:

$$T_0 = [\sqrt{(A_{20}X + A_{10}Y \, XSQ)^2 + A_{00}XSQ \, YSQ} - (A_{20}X + A_{10}Y \, XSQ)] / A_{00}$$

$$T_1 = [\sqrt{(A_{20}X + A_{11}Y \, XSQ)^2 + A_{01}XSQ \, YSQ} - (A_{21}X + A_{11}Y \, XSQ)] / A_{01}$$

$$\mu R \equiv M \quad (2.42)$$

$$T = T_0 + T_1$$



y finalmente, la suma de integrales se va a convertir en:

$$A = (1/\pi n m) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \sum_{\mu, \nu=1}^s \sqrt{1-x^2} w_{\mu} w_{\nu} \exp(-MT)$$

(2.43)

donde  $s$  es el orden de la integración gaussiana y  $w_{\mu}$  y  $w_{\nu}$  los pesos correspondientes a los puntos  $z_{\mu}$  y  $z_{\nu}$ , ceros del polinomio de Legendre de orden  $s$ .

Consideremos ahora el caso en que la muestra no esté orientada inicialmente, es decir, el eje del cilindro tiene una dirección arbitraria cuando todos los ángulos del difractor son cero. Llamemos  $u_0$  a un vector unitario en la

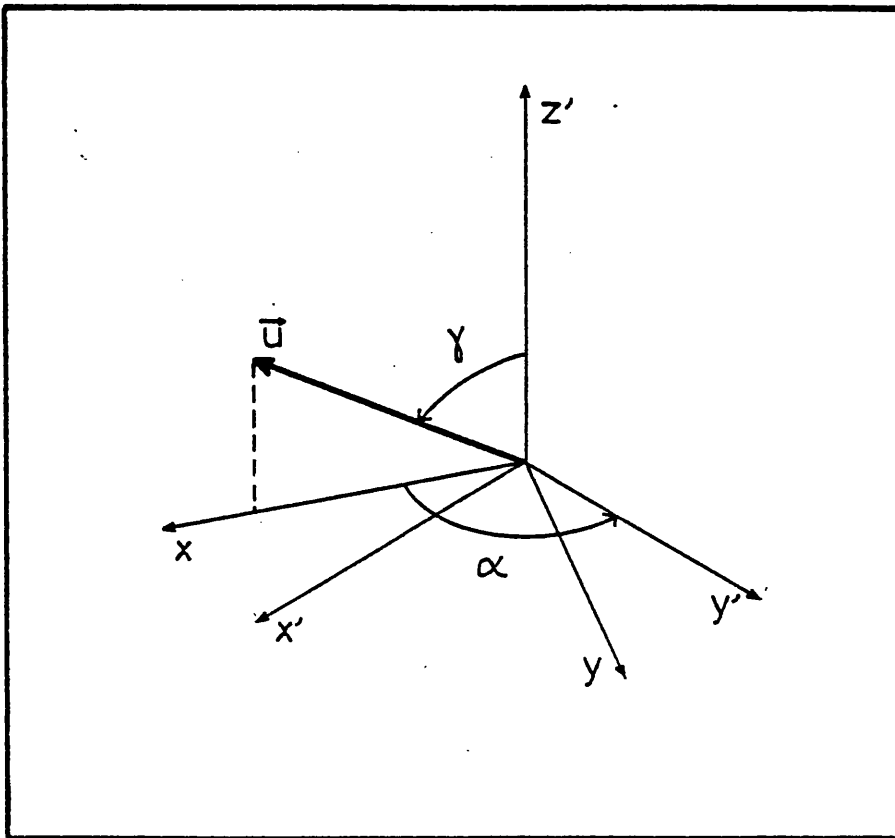


FIGURA 2.18. El vector unitario  $u$  en la dirección del eje del cilindro en una orientación arbitraria.

dirección inicial del cilindro; u puede ser calculado fácilmente si la dirección del cilindro coincide con uno de los ejes de la celdilla (lo que es habitual) a partir de la matriz de orientación. Fijémonos en que ahora la proyección del cilindro sobre el plano  $x,y$  va a depender de  $\varphi$ . Tomando  $X=0$  al ir girando  $\varphi$  la posición de los ejes principales van a ir cambiando.

Supongamos una posición arbitraria correspondiente a una reflexión cualquiera. Llamemos  $u$  al vector unitario en la dirección del eje del cilindro, que vendrá definido por los ángulos  $\gamma$  y  $\alpha$  (fig. 2.18). Las direcciones de los haces incidente y difractado vendrán definidas por  $\alpha$  y  $\beta$  y las expresiones de  $t_0$  y  $t_1$  serán similares a las del caso anterior con la única diferencia de que  $\alpha$  y  $\beta$  no están relacionados de forma simple con  $\omega$  (fig. 2.19), van a depender además

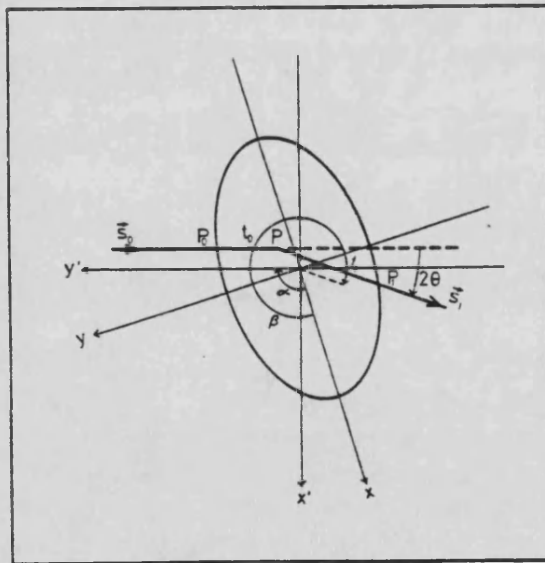


FIGURA 2.19. Disposición de la elipse respecto a los ejes del sistema laboratorio en el caso general en que el cilindro no está orientado inicialmente.

de  $\lambda$  y  $\varphi$ . Puesto que al ángulo que forman el eje de la elipse y el eje z lo llamamos ahora  $\gamma$ , la ecuación de la elipse va a ser ahora:

$$x^2 \cos^2 \gamma + y^2 = R^2 \tag{2.44}$$

y el ángulo  $\gamma$  va a substituir al  $\chi$  en la expresión (2.34).

A una reflexión particular hkl le van a corresponder unos ángulos  $\varphi$ ,  $\chi$  y  $\omega$ . Llevemos el cilindro a esa posición de reflexión.

$$u = M_\omega M_\chi M_\varphi u_0 \tag{2.45}$$

donde  $M_\varphi$ ,  $M_\chi$  y  $M_\omega$  son las matrices de rotación correspondientes:

$$M_\varphi = \begin{bmatrix} \cos\varphi & -\text{sen}\varphi & 0 \\ \text{sen}\varphi & \cos\varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad M_\chi = \begin{bmatrix} \cos\chi & 0 & \text{sen}\chi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\text{sen}\chi & 0 & \cos\chi \end{bmatrix} \quad M_\omega = \begin{bmatrix} \cos\omega & -\text{sen}\omega & 0 \\ \text{sen}\omega & \cos\omega & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{2.46}$$

El producto de las tres es:

$$\begin{bmatrix} \cos\omega \cos\chi \cos\varphi - \text{sen}\omega \text{sen}\varphi & -\cos\omega \cos\chi \text{sen}\varphi - \text{sen}\omega \cos\varphi & \cos\omega \text{sen}\chi \\ \text{sen}\omega \cos\chi \cos\varphi + \cos\omega \text{sen}\varphi & -\text{sen}\omega \cos\chi \text{sen}\varphi + \cos\omega \cos\varphi & \text{sen}\omega \text{sen}\chi \\ -\text{sen}\chi \cos\varphi & \text{sen}\chi \text{sen}\varphi & \cos\chi \end{bmatrix}$$

Sea  $u=(u_{x'},u_{y'},u_{z'})$ . La proyección de  $u$  sobre el plano  $x',y'$  nos va a dar la dirección del eje  $x$  de la elipse. Tendremos:

$$\gamma = \arccos u_{z'} \quad (2.47)$$

$$\alpha = \pi/2 - \arctg u_{y'}/u_{x'}$$

donde el arcotangente ha de calcularse teniendo en cuenta el cuadrante correspondiente, y

$$\beta = \pi + \alpha + 2\vartheta \quad (2.47')$$

El cálculo de las integrales es idéntico al de antes, pero conservando  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  ( $\gamma$  substituye a  $\chi$ ).

En el caso particular en que la muestra esté orientada,  $u=(0,0,1)$  y para una reflexión particular:

$$u=(\cos\omega \operatorname{sen}\chi, \operatorname{sen}\omega \operatorname{sen}\chi, \cos\chi)$$

luego  $\gamma = \arccos \cos\chi = \chi,$

$$\alpha = \pi/2 - \arctg \operatorname{tg}\omega = \pi/2 - \omega$$

y  $\beta = 3\pi/2 + \omega$

simplificándose al caso anterior.

### 2.4.3. Extinción secundaria.

Cuando el coeficiente de absorción es elevado, como se ha visto, el haz primario pierde energía al ir atravesando el cristal. Si el cristal está en posición de difracción, el haz difractado se lleva parte de la energía del haz primario y por consiguiente hay una pérdida adicional de energía llamada extinción secundaria.

Si consideramos el caso de una lámina plano paralela el problema tiene una solución exacta [42]; no así el problema general de una muestra con forma arbitraria, abordado primeramente por Hamilton [43]. Desde un punto de vista matemático, podemos incluir el efecto de la extinción secundaria en un coeficiente de absorción adicional que dependa naturalmente de la posición de difracción [42]:

$$\mu' = \mu + g^2(p_2/p_1^2)Q \quad (2.48)$$

$$\text{donde } g^N = \int W^N d(\vartheta - \vartheta_B),$$

siendo  $W$  la función de distribución que caracteriza el desalineamiento de los mosaicos,  $\vartheta$  el ángulo de difracción y  $\vartheta_B$  el ángulo de Bragg ideal,

$$p_n = (1 + \cos^2 2\vartheta_M \cos^2 n 2\vartheta) (1 + \cos^2 2\vartheta_M),$$

$$\text{y } Q(\varphi) = |Ne^2 F / mc^2| \lambda^3 / \sin^2 \vartheta \{ \cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi \cos^2 2\vartheta \}$$

donde  $\varphi$  es el ángulo de polarización del haz de rayos X.

Introduciendo el coeficiente de absorción en el factor de transmisión y desarrollando en serie (suponiendo que la corrección es pequeña) el factor de transmisión, se obtiene una corrección para los factores de estructura [42]:

$$F_{\text{corr}} = K F_{\text{obs}} \{1 + \beta(2\vartheta) C I_{\text{obs}}\} \quad (2.49)$$

donde K y C son factores de escala,  $\beta(2\vartheta)$  es una función que depende de los factores de polarización y de las derivadas de los factores de transmisión [42], y  $F_{\text{obs}}$  e  $I_{\text{obs}}$  son los factores de estructura y las intensidades ya corregidas de absorción.

En cristales con un alto coeficiente de absorción y afectados por tanto de extinción secundaria, no es suficiente sustituir las intensidades afectadas por sus valores calculados. Los errores de extinción secundaria pueden afectar tanto a los parámetros vibracionales como a los posicionales [44].

Larson [45,46] incluye la corrección de extinción secundaria en los programas de refinamiento por mínimos cuadrados. De esta forma se refinan conjuntamente con las posiciones o los factores de temperatura, los factores de escala que aparecen en la ecuación 2.49.

#### 2.4.4. Dispersión anómala.

En un cristal puede haber algún átomo que absorba los rayos X utilizados. Esta absorción provoca un cambio de fase

en los rayos X dispersados por este átomo respecto de los rayos X dispersados por los demás átomos de la estructura. Este efecto se encuentra cuando están presentes en el cristal átomos pesados y la longitud de onda de los rayos X utilizados está cerca de un borde de absorción de este átomo. La expresión de la dispersión Thomson (2.5) no es válida en este caso y es necesario hacer una corrección. El factor atómico corregido se escribe [23]:

$$f_0 = f_0 + \Delta f' + \Delta f'' \quad (2.50)$$

y las correcciones  $\Delta f'$  y  $\Delta f''$  están tabuladas, por ejemplo, en las Tablas Internacionales de Cristalografía [26] para átomos con número atómico menor que 83.

## 2.5. Métodos de resolución de estructuras.

### 2.5.1. El problema de las fases.

La amplitud de difracción es, salvo una constante, como vimos en el apartado 2.1,

$$F(s) = \int \rho(r) \exp(2\pi j s r) dV \quad (2.51)$$

luego  $F(s)$  es la transformada de Fourier de la densidad electrónica. Hallando la transformada de Fourier inversa y teniendo en cuenta que  $F$  sólo existe en los puntos de la red recíproca,

$$\rho(r) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp(-2\pi j s r)$$

o bien, a partir de la definición de  $s$ ,

$$\rho(r) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp\{-2\pi j (hx+ky+lz)\} \quad (2.52)$$

donde  $(x,y,z)$  son las coordenadas fraccionadas de un punto de la celdilla unidad. Si llamamos  $\phi = 2\pi(hx+ky+lz)$  y escribimos  $F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(j\alpha)$ ,

$$\rho(x,y,z) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \exp\{j(\alpha-\phi)\} \quad (2.53)$$

El conocimiento de la estructura implica saber cuál es la densidad electrónica en cada punto  $(x,y,z)$  y para esto necesitamos conocer, como vemos en la expresión 2.52, las fases  $\alpha(hkl)$  correspondientes a cada factor de estructura.

En el caso en que la estructura sea centrosimétrica, sabemos que  $|F_{hkl}| = |F_{-h-k-l}|$  y podemos simplificar la expresión 2.52 agrupando los términos equivalentes:

$$\rho(x,y,z) = (2/V) \sum_{hkl} |F_{hkl}| \cos(\alpha-\phi) \quad (2.54)$$

donde la suma se realiza sobre un semiespacio. El conocimiento de las fases se limita en este caso al conocimiento del signo de la reflexión, ya que el factor de estructura es real ( $\alpha = 0$  o  $\pi$ ).



### 2.5.2. Método de Patterson.

Lo que obtenemos de las medidas de difracción de rayos X es la intensidad integrada y por tanto no podemos construir un mapa de densidad electrónica. Puede sin embargo construirse otro mapa, llamado mapa de Patterson o de  $|F|^2$ , no tan útil como el primero, pero de gran valor en la determinación estructural. Es conveniente introducir la función de Patterson en términos de un cristal unidimensional. La figura 2.20a representa la densidad electrónica  $\rho(x)$  para un cristal unidimensional que contiene tres átomos A, B y C en la celdilla unidad. Por conveniencia hemos representado la densidad electrónica fuertemente concentrada en las posiciones  $x/a = 0$ ,

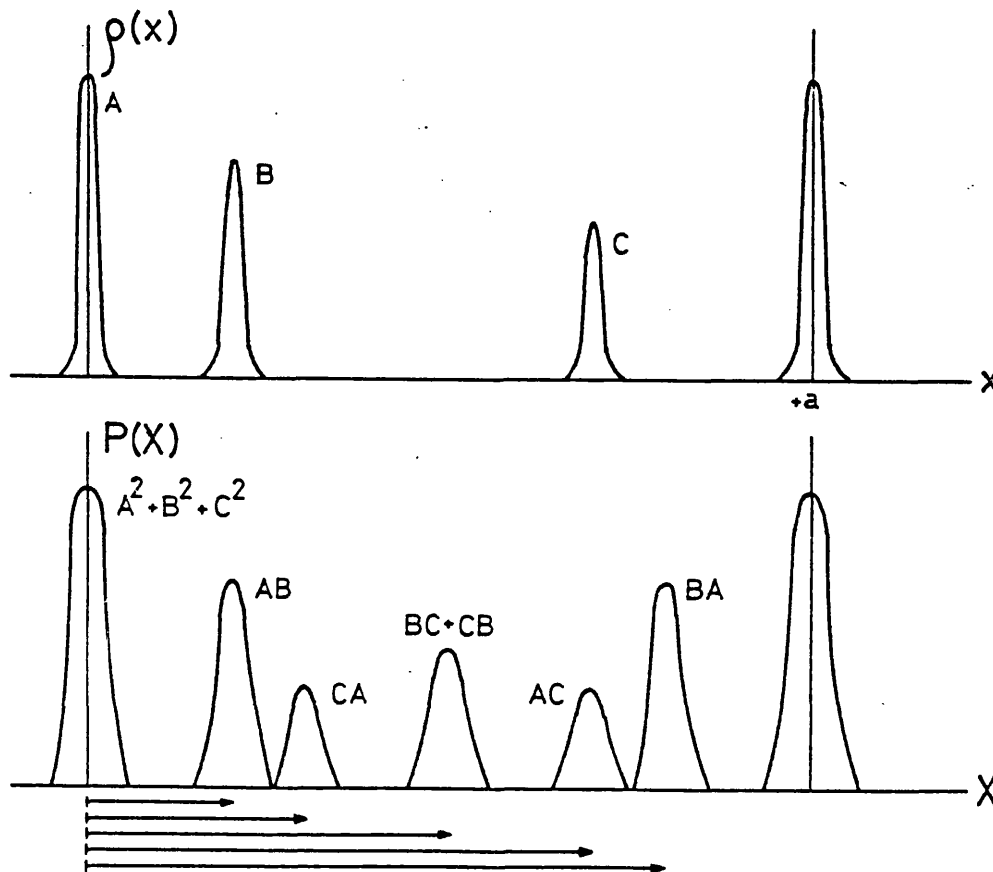


FIGURA 2.20. (a) Densidad electrónica para un cristal unidimensional. (b) Función de Patterson correspondiente.

0.2 y 0.7. Definamos la función de Patterson unidimensional:

$$P(X) = \int_0^a \rho(x)\rho(x+X)dx \quad (2.55)$$

La función de Patterson en una dimensión se representa en la figura 2.20b. Es evidente a partir de la ecuación 2.54 que  $P(X)$  solo va a ser diferente de cero en puntos tales que tanto  $\rho(x)$  como  $\rho(x+X)$  lo sean. El fuerte pico en  $X = 0$  representa el hecho de que los tres átomos están a distancia cero de ellos mismos. El pico en  $x/a = 0.2$  indica que hay un átomo desplazado 0.2 respecto a otro (el B respecto al A), el pico en 0.3 igualmente que hay dos átomos a distancia 0.3. Los máximos en el mapa de Patterson no representan posiciones atómicas sino distancias entre átomos medidas desde el origen.

Expresando la densidad electrónica por medio de su transformada de Fourier se puede redefinir la función de Patterson (ya en tres dimensiones) como [4]:

$$P(X,Y,Z) = (1/V) \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cos\{2\pi(hX/a+kY/b+lZ/c)\} \quad (2.56)$$

Un mapa de esta función puede obtenerse de los valores de las intensidades  $I_{hkl}$  sin necesidad de conocer las fases.

Aunque en primera instancia no podemos deducir las posiciones de un mapa de Patterson, debido a la existencia de elementos de simetría podemos deducir posiciones de ciertas secciones o líneas del mapa (secciones o líneas Harker-Patterson). Por ejemplo, supongamos que hay un plano de

reflexión perpendicular a  $a$ . Si tenemos un átomo en  $(x,y,z)$ , debe existir otro en  $(-x,y,z)$ . El vector  $(2x,0,0)$  debe estar en el Patterson, luego si buscamos la línea  $P(X,0,0)$ , los máximos que encontremos nos van a dar las coordenadas  $x$  de algunos átomos.

### 2.5.3. Métodos directos de resolución de estructuras.

En estructuras centrosimétricas el conocimiento de las fases se limita a conocer el signo. Sin embargo, si hemos observado  $N$  reflexiones, el número de mapas de densidad electrónica posibles es  $2^N$ . Sabemos que las reflexiones con gran factor de estructura con las que dominan el mapa de densidad, pero aún cogiendo sólo 10 reflexiones, el número de mapas posibles es  $2^{10} = 1024$ . Si la estructura es no centrosimétrica la fase puede variar entre  $0$  y  $360^\circ$ , por lo que habríamos de calcular un número muy grande de mapas para obtener una densidad electrónica aproximadamente correcta.

Es posible sin embargo derivar relaciones entre fases de diferentes reflexiones debido al hecho de que la densidad electrónica no puede ser negativa y es muy pequeña salvo en las proximidades de las posiciones atómicas. Para estructuras centrosimétricas, estas relaciones son entre signos.

Supongamos que  $F_{100}$  es grande para una estructura centrosimétrica. Si tiene signo positivo, entonces en un mapa de densidad electrónica esta reflexión constituye un máximo en  $x = 0$  y un mínimo en  $x = 1/2$  (figura 2.21, curva continua). Si tiene signo negativo los máximos y mínimos se invierten

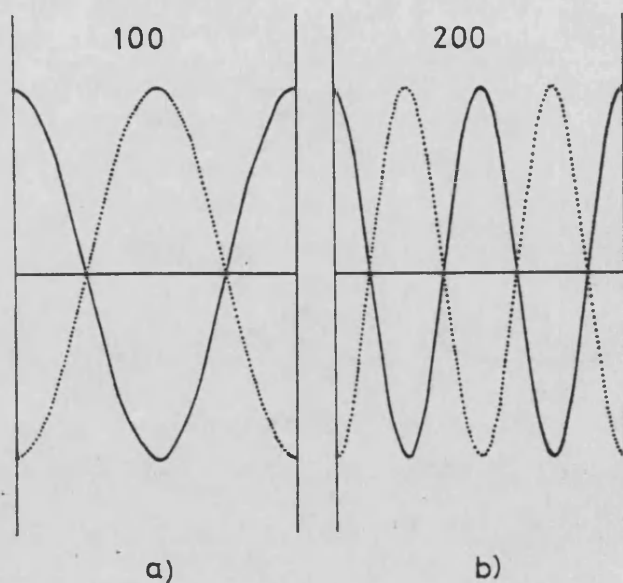


FIGURA 2.21. (a) Posibles situaciones para F(100). (b) Posibles situaciones para F(200). La línea continua se corresponde con F positivo (fase 0°), la línea punteada con F negativo (fase 180°).

tiene signo negativo los máximos y mínimos se invierten (figura 2.21, curva punteada). El hecho de que esta reflexión sea fuerte implica que debe haber un máximo en el mapa de densidad electrónica cerca de  $x = 0$  o  $x = 1/2$ . Consideremos ahora la reflexión F(200). Si tiene signo negativo aparecerán máximos en  $x = 1/4$  y  $x = 3/4$ , y si tiene signo positivo, los máximos estarán en  $x = 0$  y  $x = 1/2$ . Sólo esta última posición es consistente con el hecho de que F(100) sea fuerte. Así, si F(100) es fuerte probablemente F(200) sea positivo.

Extendiendo el razonamiento a tres dimensiones, se puede demostrar que [47]:

$$s(h_1, k_1, l_1) s(h_2, k_2, l_2) \approx s(h_1 + h_2, k_1 + k_2, l_1 + l_2)$$

donde  $s$  significa signo y suponemos que las tres reflexiones son fuertes. Estas relaciones no son exactas, sino estadísticamente probables.

En tres dimensiones, una vez elegimos el signo de tres reflexiones podemos obtener el signo de las restantes [47].

En estructuras no centrosimétricas hay una relación similar que relaciona las fases [48]:

$$\alpha(h_1, k_1, l_1) + \alpha(h_2, k_2, l_2) \approx \alpha(h_1+h_2, k_1+k_2, l_1+l_2)$$

La teoría sobre la determinación de las fases en varias estructuras no centrosimétricas fue desarrollada ya en 1956 [49] por Karle y Hauptman. La fórmula de la tangente, que relaciona las fases en estructuras no centrosimétricas y que fue introducida por Karle, es uno de los procedimientos más extendidos en la resolución de estructuras por métodos directos [50].

## 2.6. Cálculos adicionales.

### 2.6.1. Distribución probabilística de las intensidades y test de simetría.

Wilson [51] estudia la distribución de las intensidades de rayos X basándose en la teoría del movimiento browniano de Einstein [52], y concluye que los factores de estructura están distribuidos simétricamente en el plano complejo de acuerdo con una función gaussiana. Si llamamos  $P(I)dI$  a la

probabilidad de que una reflexión hkl tenga una intensidad comprendida entre I e I+dI, en el caso en que el cristal no contenga ningún elemento de simetría ésta tiene la expresión [51]:

$$P(I) dI = (1/\Sigma) \exp(-I/\Sigma) dI \quad (2.57)$$

donde

$$\Sigma = \sum_j f_j^2 \quad (2.58)$$

y es identificable con el valor medio de la intensidad calculada  $\langle I \rangle$ . En el caso en que exista un centro de simetría [52]:

$$P(I) dI = (2\pi\Sigma I)^{-1/2} \exp(-I/2\Sigma) dI \quad (2.59)$$

Llamando  $z = I/\langle I \rangle$ , podemos escribir:

$${}_1P(z) dz = \exp(-z) dz \quad (2.60)$$

$${}_1P(z) dz = (2\pi z)^{-1/2} \exp(-z/2) dz \quad (2.60')$$

y las fracciones  $N(z)$  de las reflexiones cuyas intensidades son menores que z son [53]:

$${}_1N(z) = 1 - \exp(-z) \quad (2.61)$$

$${}_1N(z) = \text{erf} (z/2)^{1/2} \quad (2.61')$$

Si hacemos una lista de nuestras intensidades experimentales en función de  $\text{sen}\vartheta/\lambda$ , las dividimos en varios grupos aproximadamente iguales, y hallamos para cada grupo las fracciones  $N(z)$  para  $z = 10, 20, \dots 100\%$ , una comparación con las curvas teóricas 2.61 nos permiten decidirnos respecto a la existencia o no del centro de simetría en nuestra estructura.

### 2.6.2. El factor de escala de las intensidades.

Las intensidades de difracción que se obtienen de un experimento de rayos X están habitualmente en escala arbitraria y es necesario, si queremos comparar con los valores calculados, hallar el factor de escala necesario. Hay varios procedimientos para hallar este factor de escala [23,54,55], pero el más extendido es el debido a Wilson [54].

El valor medio de las intensidades para un pequeño rango de  $\text{sen}\vartheta/\lambda$  podemos escribirlo como:

$$\langle I_{\vartheta} \rangle = K \sum_{\vartheta} \exp(-2B\text{sen}^2\vartheta/\lambda^2) \quad (2.62)$$

donde  $K$  es el factor de escala,  $\Sigma$  viene definido por la ecuación 2.58 y el término exponencial es el factor de Debye-Waller dado por la expresión 2.16. Esta expresión se puede escribir como:

$$\ln(\langle I_{\vartheta} \rangle / \Sigma_{\vartheta}) = \ln(K) - 2B\text{sen}^2\vartheta/\lambda^2 \quad (2.63)$$

Así, si dividimos las intensidades en pequeños rangos de  $\sin\theta/\lambda$  y representamos la función 2.63, podemos deducir el factor de escala K y el factor de temperatura B. Este procedimiento debido a Wilson se denomina diagrama de Wilson.

## 2.7. Refinamiento. Método de mínimos cuadrados.

Si disponemos de un conjunto de intensidades observadas  $F_{\text{Obs}}(hkl)$  y de coordenadas y parámetros de temperatura aproximados, llamaremos residual a la diferencia [56]:

$$\Delta_i F = |F_{\text{Obs}}(hkl)| - |F_{\text{Cal}}(hkl)| \quad (2.64)$$

Si los valores observados no estuvieran afectados de ningún error, la estructura correcta se correspondería con los valores de los parámetros que hicieran cero todos los residuales. El ajuste de los parámetros se realiza imponiendo la condición de mínimo a la función [57]:

$$R = \sum_i \omega_i \Delta_i^2 F \quad (2.65)$$

La suma se extiende al conjunto de reflexiones de que disponemos y  $\Delta_i$  son unos factores de pesado que hacen contribuir más a las reflexiones que tienen un error menor. Estos factores de pesado suelen ser empíricos. Los más conocidos son tomar  $\omega_i$  como [23]:

$$\omega_i = 1/\sigma^2 \quad (2.66)$$



donde  $\sigma$  es la desviación standard, y el de Cruickshank [58], que consiste en tomar:

$$\omega_i = (a + |F_{\text{obs}}(hkl)| + b|F_{\text{obs}}(hkl)|^2)^{-1} \quad (2.67)$$

donde  $a = 2F_{\text{min}}$  y  $b = 2/F_{\text{max}}$ .

Los  $\Delta_i F$  van a depender de una serie de parámetros (en general coordenadas, factores de temperatura y factor de escala) y el proceso de mínimos cuadrados va a consistir en la resolución de un sistema de ecuaciones que nos va a permitir calcular la diferencia entre los parámetros iniciales y los que hacen mínima la función R. En general es preciso realizar varios ciclos de refinamiento para obtener el mínimo valor de R.



**3. Propiedades ópticas y de  
transporte.**



### 3.1. Constantes ópticas en semiconductores.

#### 3.1.1. Clasificación óptica de los cristales.

Los fenómenos ópticos que surgen cuando una onda viaja por un cristal van a depender en general de la dirección en que viaje dicha onda.

Desde el punto de vista del comportamiento óptico de los cristales, éstos pueden clasificarse en tres grupos [59]. Llamemos  $(x,y,z)$  al sistema cartesiano que coincida con las componentes principales del tensor dieléctrico. En el primer grupo entrarían los cristales que tuvieran iguales las tres componentes del tensor dieléctrico ( $\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z$ ). Todas las direcciones en el espacio son equivalentes y el elipsoide

de las ondas normales sería una esfera. A este grupo pertenecen los cristales del sistema cúbico. Son cristales ópticamente isótropos.

En un segundo grupo entrarían los cristales que tuvieran dos componentes iguales del tensor dieléctrico ( $\epsilon_x = \epsilon_y \neq \epsilon_z$ ). En este grupo están los cristales pertenecientes al sistema hexagonal, trigonal y tetragonal. El eje z coincide con el eje senario, ternario y cuaternario respectivamente. Se dice que son ópticamente uniaxiales. Una onda que se propaga en la dirección del eje z tiene su vector campo eléctrico en el plano (x,y) y su amplitud es independiente de la polarización (a este eje se le llama eje óptico).

El tercer grupo de cristales lo forman los pertenecientes a los sistemas ortorrómbico, monoclinico y triclinico, y tienen las tres componentes principales del tensor dieléctrico diferentes. Ópticamente, estos cristales se llaman biaxiales (dos ejes ópticos). Los ejes ópticos no coinciden con ningún eje de simetría del cristal (las direcciones de los ejes ópticos son las perpendiculares a los planos cuya intersección con el elipsoide de las ondas normales es un círculo). Si no hay ningún elemento de simetría en el cristal que nos fije las direcciones del tensor dieléctrico, éstas cambian con la frecuencia de la luz (se dice entonces que hay dispersión de color). En el monoclinico hay dos ejes dispersivos y en el triclinico lo son los tres.

### 3.1.2. Constantes ópticas en un medio biaxial.

Estudiemus como se propaga una onda plana monocromática en el caso general de un medio anisótropo y absorbente. Las expresiones para los campos van a ser:

$$E = E_0 \exp[j(\omega t - kr)] \quad (3.1)$$

$$H = H_0 \exp[j(\omega t - kr)]$$

Sustituyendo en las ecuaciones de Maxwell las expresiones anteriores, obtenemos las ecuaciones equivalentes:

$$\begin{aligned} -jk_x E &= -j(\omega/c)\mu H \\ -jk_x H &= j(\omega/c)\epsilon E + \epsilon E \end{aligned}$$

Tomemos  $k_0 = \omega/c$  y definamos una constante dieléctrica compleja  $\epsilon$  de componentes  $\epsilon_1 = \epsilon$  y  $\epsilon_2 = -\sigma/k_0$ . Escribiremos entonces:

$$\begin{aligned} k_x E &= k_0 \mu H \\ k_x H &= -k_0 \epsilon E \end{aligned}$$

Multiplicando vectorialmente por  $k$  la primera ecuación y sustituyendo en la segunda, obtenemos, tras desarrollar el doble producto vectorial, la ecuación de ondas en un medio anisótropo [59]:

$$(\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{E} - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{k} = \frac{1}{\mu} \epsilon \mathbf{E} \quad (3.2)$$

El vector  $\mathbf{k}$  es imaginario,  $\mathbf{k} = k_1 + jk_2$  y en el caso de una onda homogénea  $k_1$  y  $k_2$  son paralelos [60]. En un medio transparente sabemos que  $\epsilon = n^2$ , donde  $n$  es el índice de refracción. En un medio absorbente podemos definir un índice de refracción complejo  $n+j$  tal que  $\epsilon = (n+j\kappa)^2$ . En un medio anisótropo habrán en general tres índices  $n$  y  $\kappa$ , uno por cada componente de  $\epsilon$ . A  $n$  se le sigue llamando índice de refracción y a  $\kappa$  se le llama coeficiente de extinción [61]. En función de estos índices, las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica son:

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (3.3)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \quad (3.3')$$

Si consideramos una onda que se propaga en la dirección  $z$  por ejemplo, ésta se va a atenuar (la atenuación de la intensidad es proporcional a  $E^2$ ):

$$\exp(-2K_z z)$$

Definamos el coeficiente de absorción en esa dirección  $K_z$  al factor que determina un amortiguamiento en un factor  $e$ , es decir, lo definimos a partir de la expresión

$$I = I_0 \exp(-K_z z)$$



Tenemos entonces que  $K = 4\pi k/\lambda$

Las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica son interdependientes a través de las relaciones de Kramers-Kronig [60]:

$$\begin{aligned}\epsilon_1(\omega) &= 1 + (2/\pi) \int \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \\ \epsilon_2(\omega) &= - (2/\pi) \int \frac{\epsilon_1(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}\end{aligned}\tag{3.4}$$

A partir de estas expresiones se deduce la siguiente relación entre la constante de absorción y el índice de refracción:

$$n(E) - 1 = (ch/2\pi^2) \int \frac{\alpha(E') dE'}{E'^2 - E^2}\tag{3.5}$$

lo que permite el cálculo de  $n$  cuando se conoce el espectro de absorción completamente.

### 3.1.3. Reflexión y transmisión de la luz en una lámina de espesor $d$ .

Consideremos una lámina conductora de espesor  $d$  y elijamos un sistema de coordenadas tal que el eje  $z$  sea perpendicular a las caras de la lámina (figura 3.1). Supongamos que incide una onda electromagnética de vector de ondas en el plano  $(y,z)$ . Si las expresiones para los campos son las 3.1, al imponer las condiciones de contorno en  $z=0$  y  $z=d$ , por

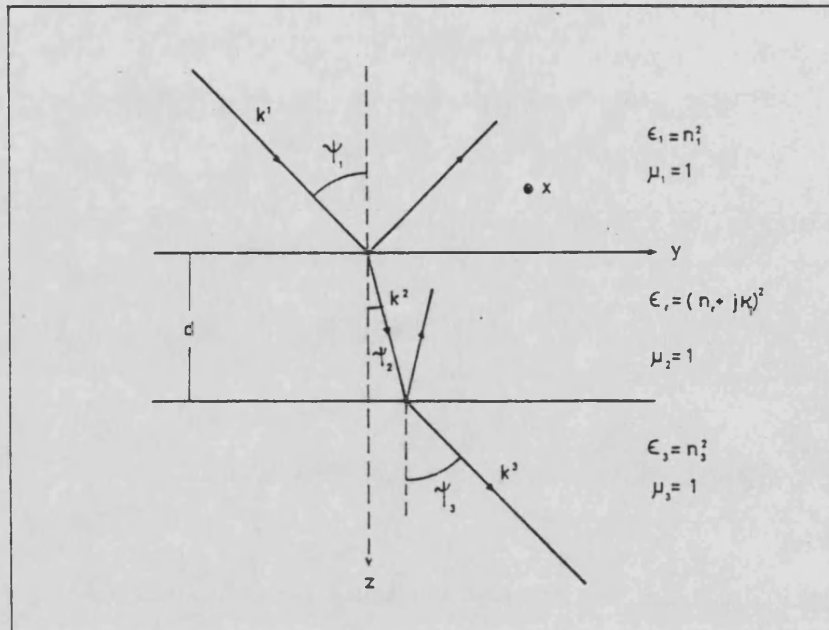


FIGURA 3.1. Ondas incidente, reflejada y transmitida en una lámina de espesor  $d$ .

igualdad de fases, no van a haber componentes  $x$  de los vectores de onda.

Estudiemos por separado los casos en que el vector campo eléctrico esté en el plano de incidencia y sea perpendicular a este.

### 3.1.3.1. Luz polarizada con E perpendicular al plano de incidencia.

El vector  $E$  va a tener solamente componente tangencial, mientras que  $H$  va a tener componentes tangencial y normal. Imponiendo las condiciones en la frontera vamos a obtener un sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas [59]. La

solución nos va a proporcionar los coeficientes de transmisión y reflexión, definidos como:

$$R_{\perp} = E_{\perp}^1 / E_{\perp}^1 \quad T_{\perp} = E_{\perp}^3 / E_{\perp}^1 \quad (3.4)$$

Introduciendo la siguiente notación:

$$\begin{aligned} r_{\perp} &= (\epsilon_Y k_{\perp}^1 - \epsilon_1 k_{\perp}^2) / (\epsilon_Y k_{\perp}^1 + \epsilon_1 k_{\perp}^2) \\ r'_{\perp} &= (\epsilon_3 k_{\perp}^2 - \epsilon_Y k_{\perp}^3) / (\epsilon_3 k_{\perp}^2 + \epsilon_Y k_{\perp}^3) \\ \delta_{\perp} &= (\epsilon_1 \mu_2 / \epsilon_Y \mu_1)^{1/2} (1 + r_{\perp}) \\ \delta'_{\perp} &= (\epsilon_Y \mu_3 / \epsilon_3 \mu_2)^{1/2} (1 + r'_{\perp}) \end{aligned}$$

los coeficientes de reflexión y transmisión tienen las siguientes expresiones [62]:

$$R_{\perp} = [r_{\perp} + r'_{\perp} \exp(-2jk_{\perp}^2 d)] / [1 + r_{\perp} r'_{\perp} \exp(-2jk_{\perp}^2 d)] \quad (3.5)$$

$$T_{\perp} = \delta_{\perp} \delta'_{\perp} \exp[-j(k_{\perp}^2 - k_{\perp}^3 d)] / [1 + r_{\perp} r'_{\perp} \exp(-2jk_{\perp}^2 d)] \quad (3.5')$$

Para obtener  $k_z$  necesitamos resolver la ecuación de ondas. En el caso que estamos considerando,  $E = (E, 0, 0)$  y  $k = (0, k_Y, k_Z)$  tendremos que:

$$k_Z^2 = \epsilon_Y k_0^2 - (\epsilon_Y / \epsilon_Z) k_Y^2 \quad (3.6)$$

ya que  $k_Y^1 = k_Y^2$  por igualdad de fases.

Puesto que  $k_Z^2$  es una magnitud compleja escribamos  $k_Z^2 = k_0(a - jb)$ . Igualando las partes real e imaginaria de la

ecuación anterior, obtenemos un sistema de dos ecuaciones para  $a_{\perp}$  y  $b_{\perp}$  (ecuaciones B.1), cuya solución sólo se simplifica en dos supuestos:

a) Si la incidencia es normal las expresiones de a y b tienen la forma sencilla:

$$a_{\perp} = n_y \quad (3.7)$$

$$b_{\perp} = k_y$$

b) En ausencia de absorción, es decir si  $\kappa = 0$ .

$$a_{\perp} = n_y [1 - \text{sen}^2 \psi / n_2^2]^{1/2} \quad (3.8)$$

$$b_{\perp} = 0$$

### 3.1.3.2. Luz polarizada con E paralelo al plano de incidencia.

En este caso el vector H va a tener solamente componente x, mientras que E va a tener componentes y y z.

Con la siguiente notación:

$$r_{\parallel} = (k_2^1 \mu_2 - k_2^2 \mu_1) / (k_2^1 \mu_2 + k_2^2 \mu_1)$$

$$r'_{\parallel} = (k_2^2 \mu_3 - k_2^3 \mu_2) / (k_2^2 \mu_3 + k_2^3 \mu_2)$$

$$\delta_{\parallel} = 1 + r_{\parallel}$$

$$\delta'_{\parallel} = 1 + r'_{\parallel}$$

se obtienen las siguientes expresiones para  $R_{\parallel}$  y  $T_{\parallel}$  :

$$R_{\parallel} = [r_{\parallel} + r'_{\parallel} \exp(-2jk_z^2 d)] / [1 + r_{\parallel} r'_{\parallel} \exp(-2jk_z^2 d)] \quad (3.9)$$

$$T_{\parallel} = \delta_{\parallel} \delta'_{\parallel} \exp[-j(k_z^2 - k_z'^2) d] / [1 + r_{\parallel} r'_{\parallel} \exp(-2jk_z^2 d)]$$

La ecuación de ondas da como resultado para  $k_z^2$ :

$$k_z^2 = \epsilon_x k_0^2 - k_y^2$$

Poniendo como en el caso anterior  $k_z^2 = k_0^2(a - jb)$  y particularizando para los dos supuestos sencillos:

a) incidencia normal con absorción:

$$a_{\parallel} = n_x \quad (3.10)$$

$$b_{\parallel} = \kappa_x$$

b) incidencia oblicua sin absorción:

$$a_{\parallel} = n_x [1 - \text{sen}^2 \psi / n_x^2]^{1/2} \quad (3.11)$$

$$b_{\parallel} = 0$$

### 3.1.3.3. Coeficientes de reflectancia y transmitancia.

Podemos escribir unas expresiones generales para  $R_{\perp}$  y  $T_{\perp}$  en función de las partes real e imaginaria de  $k_z$ , es

decir, de  $a$  y  $b$ :

$$R_{\perp} = [r_{\perp} + r'_{\perp} \exp(-2ja_{\perp}\eta) \exp(-2b_{\perp}\eta)] /$$

$$/[1 + r_{\perp} r'_{\perp} \exp(-2ja_{\perp}\eta) \exp(-2b_{\perp}\eta)]$$
(3.12)

$$T_{\perp} = \delta_{\perp} \delta'_{\perp} \exp(-ja_{\perp}\eta) \exp(-b_{\perp}\eta) \exp(j\cos\psi\eta) /$$

$$/[1 + r_{\perp} r'_{\perp} \exp(-2ja_{\perp}\eta) \exp(-2b_{\perp}\eta)]$$

donde  $\eta = k_0 d = 2\pi d / \lambda$ . Las expresiones para  $R_{\parallel}$  y  $T_{\parallel}$  son idénticas sin más que cambiar  $\perp$  por  $\parallel$ .

Las intensidades reflejada y transmitida se determinan hallando el módulo al cuadrado de estas expresiones. Podemos escribir en el caso general:

$$I_r = [Q \operatorname{Ch}(2\beta) + q \cos(2\alpha)] /$$

$$/[S \operatorname{Ch}(2\beta) + T \operatorname{Sh}(2\beta) + s \cos(2\alpha) + t \operatorname{sen}(2\alpha)] \quad (3.13)$$

$$I_t = D / [S \operatorname{Ch}(2\beta) + T \operatorname{Sh}(2\beta) + s \cos(2\alpha) + t \operatorname{sen}(2\alpha)]$$

donde  $\alpha = a \eta = a 2\pi d / \lambda$ ,  $\beta = b \eta = b 2\pi d / \lambda$  y los coeficientes  $Q$ ,  $S$ ,  $T$ ,  $q$ ,  $s$  y  $t$  están definidos en el apéndice B para los casos en que  $E$  sea perpendicular al plano de incidencia (ecuaciones B.4) y paralelo al plano de incidencia (ecuaciones B.5).

Estas ecuaciones pueden simplificarse en algunos supuestos que vamos a considerar ya que son de interés en la parte experimental.

En primer lugar consideremos el caso de una muestra transparente y calculemos los coeficientes de reflectancia y

transmitancia.

Si no hay absorción las intensidades transmitida y reflejada se obtienen hallando el módulo al cuadrado de las expresiones anteriores con  $a$  y  $b$  dados por las ecuaciones 3.8 y 3.11, adquiriendo la forma sencilla:

$$I_r = (1-r^2)^2 / (1+r-2r^2 \cos 2\alpha) \quad (3.14)$$

$$I_t = 2r^2(1-\cos 2\alpha) / (1+r-2r^2 \cos 2\alpha)$$

Los términos en coseno del denominador van a ser la causa de la aparición de interferencias cuando el espesor de la muestra sea comparable con la longitud de onda con que iluminemos.

Otro caso de particular interés es el de la intensidad reflejada si el coeficiente de absorción es elevado. En este caso los senos y cosenos hiperbólicos de la expresión 3.13 son mucho mayores que la unidad y la expresión para la intensidad reflejada se reduce a:

$$I_r = [(1-a)^2 + b^2] / [(1+a)^2 + b^2] \quad (3.15)$$

en ambos casos, paralelo y perpendicular.

Por último, cuando la absorción no es lo suficientemente elevada como para que  $b$  sea comparable a  $a$ , la intensidad transmitida a incidencia normal es:

$$I_t = (1-R^2) \exp(-2\beta) / [1+R^2 \exp(-4\beta) - 2R \exp(-2\beta) \cos(2\alpha)] \quad (3.16)$$

Para una muestra suficientemente gruesa comparada con la resolución de nuestro aparato de medida, hemos de promediar las interferencias, obteniendo la expresión bien conocida [59]:

$$I_r = (1-R^2)\exp(-2B)/[1-R^2\exp(-4B)] \quad (3.17)$$

### 3.2. Teoría cuántica del coeficiente de absorción.

#### 3.2.1. Absorción intrínseca. Transiciones directas e indirectas.

El hamiltoniano de un electrón sometido al campo periódico  $U(r)$  de un cristal y a un campo electromagnético exterior representado por su potencial vector  $A(r,t)$  es de la forma:

$$H = (p - eA)^2/2m + U(r) \quad (3.18)$$

Desarrollando el primer término,

$$H = -(\hbar^2/2m)\Delta + (i\hbar e/m)A\nabla + (i\hbar e/2m)\nabla A + e^2A^2/2m + U(r)$$

Para campos magnéticos débiles,  $A^2 \approx 0$  y teniendo en cuenta la condición de Lorentz  $\nabla A = 0$ , nos queda:

$$H = \{-(\hbar^2/2m)\Delta + U(r)\} + (i\hbar e/m) A\nabla = H_0 + W \quad (3.19)$$



El hamiltoniano del electrón se puede expresar como suma de un término  $H_0$  (correspondiente al electrón en el campo periódico) más un término  $W$  que trataremos como perturbación. El potencial vector para una onda electromagnética plana será de la forma:

$$A = A_0 \exp\{i(\omega t - kr)\} \quad (3.20)$$

siendo  $\omega$  la frecuencia y  $k$  el vector de onda. El hamiltoniano de la perturbación queda [63]:

$$W = (i\hbar e/m)A_0 \exp\{i(\omega t - kr)\} a_0 \quad (3.21)$$

donde  $a_0$  es el vector unitario que caracteriza la polarización de la onda.

Las funciones de onda del electrón propias del hamiltoniano no perturbado son funciones de Bloch de la forma:

$$\psi_{nk}(r, t) = \exp(ikr) \varphi_{nk}(r) \exp\{i(E_n(k_0)/\hbar)t\} \quad (3.22)$$

donde  $n$  indica la banda,  $k$  es el vector de ondas que indica la posición dentro de la banda y  $E_n(k)$  la energía del electrón dentro de dicha banda.

Como es sabido toda perturbación provoca transiciones entre los estados electrónicos no perturbados, estando determinada la probabilidad de dichas transiciones por los elementos de matriz del operador perturbación. La probabilidad de transición por unidad de tiempo es:

$$w(nk_1, n'k_2) = (2\pi/\hbar^2) |W_{nk_1, n'k_2}|^2 \delta(E_n(k_1) - E_{n'}(k_2) + \hbar\omega) \quad (3.23)$$

La función  $\delta$ , resultante de integrar la parte temporal del elemento de matriz, expresa la ley de conservación de la energía: la probabilidad de transición entre dos estados será diferente de cero solo si sus energías difieren en  $\hbar\omega$ , energía del fotón incidente.

Calculemos la parte espacial:

$$\begin{aligned} W_{nk_1, n'k_2} &= \\ &= \int \exp(-ik_1 r) \varphi_{nk_1}^* (iehA_0/m) \exp(-igr) a_0 \nabla \exp(ik_2 r) \varphi_{n'k_2} dV \\ &= (iehA_0/m) \int \exp\{-i(k_1+g-k_2)r\} (a_0 ik_2) \varphi_{nk_1}^* \varphi_{n'k_2} dV + \\ &\quad + (ieA_0/m) \int \exp\{-i(k_1+g-k_2)r\} \varphi_{nk_1}^* a_0 \nabla \varphi_{n'k_2} dV \quad (3.24) \end{aligned}$$

Por las condiciones de normalización de las funciones de onda  $\varphi_{nk}$ , estos términos solo pueden ser diferentes de cero para  $k_1 + g = k_2$  condición que expresa la conservación del cuasimomento total de la transición. Ahora bien, dado que el vector de ondas de los fotones es despreciable frente al de los electrones, la regla de selección es

$$k_1 = k_2 \quad (3.25)$$

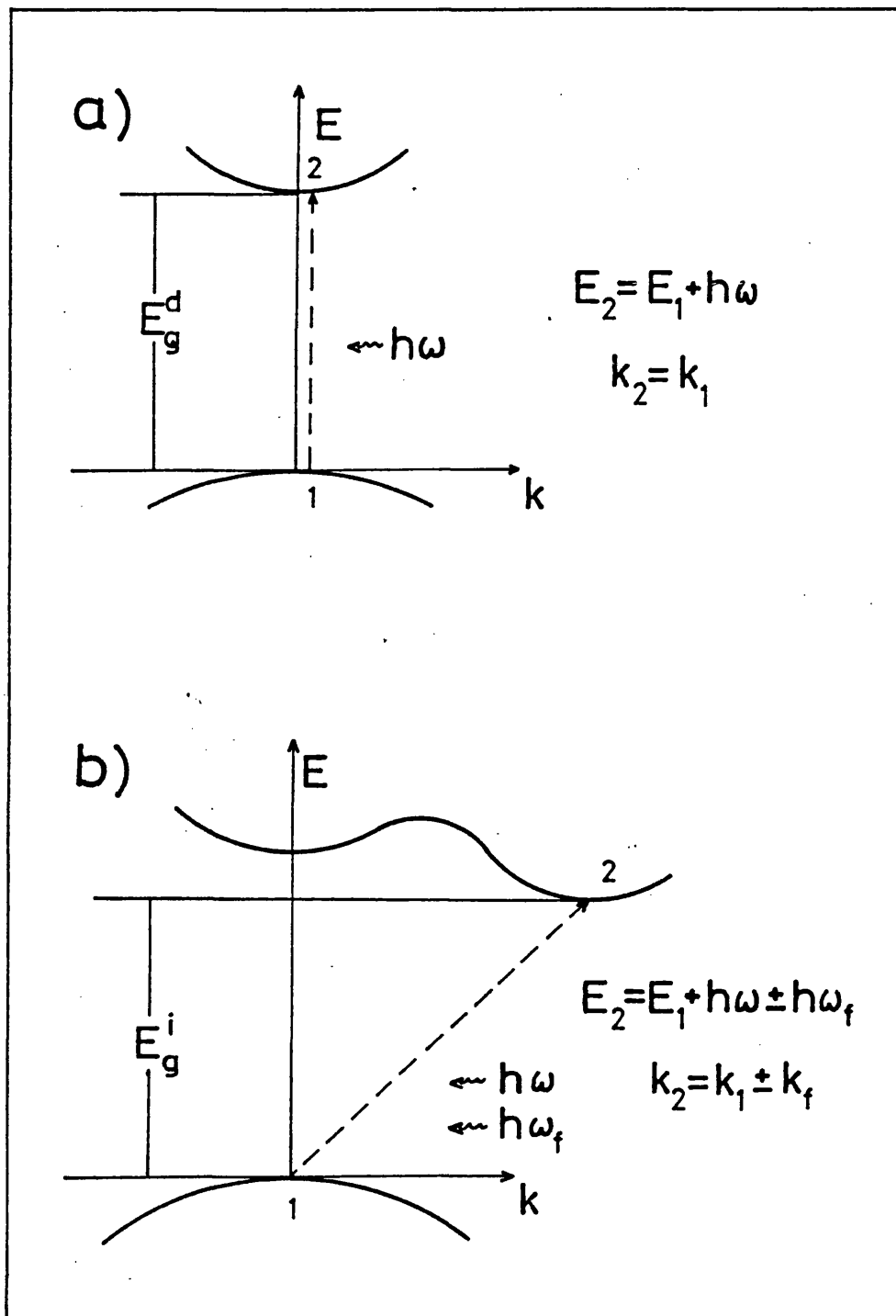


FIGURA 3.2. Esquema de las transiciones directas e indirectas en el diagrama  $E(k)$ . (a) Transiciones directas, (b) Transiciones indirectas.

A este tipo de transición en la que se conserva el momento se le llama transición vertical o directa (ver figura 3.2).

En este caso podemos escribir

$$W_{nk_1, n'k_2} = -(eA_0/m) \delta(k_1, k_2) P_{nn'}(k_2) \quad (3.26)$$

donde

$$P_{nn'}(k_2) = \int \varphi_{nk_2}^+ a_0(\hbar k_2 + p) \varphi_{n'k_2} dV \quad (3.27)$$

Y la probabilidad de transición queda:

$$w(nk_1, n'k_2) = (2\pi/\hbar) (e^2 A_0^2/m^2) |P_{nn'}(k_2)|^2 \delta(k_1, k_2) \delta(E_n(k_1) - E_{n'}(k_2) + \hbar\omega) \quad (3.28)$$

Si el máximo de energía se encuentra en el centro de la primera zona de Brillouin ( $k = 0$ ) se puede desarrollar  $P_{nn'}(k_2)$ :

$$P_{nn'}(k_2) = P_{nn'}(0) + \left\{ \frac{dP_{nn'}(k_2)}{dk_2} \right\} \Big|_0 k_2 \quad (3.29)$$

El número de fotones absorbidos por unidad de tiempo será:

$$\delta q = \iint w(k_1, k_2) (dV_{k_1}/4\pi^3) (dV_{k_2}/4\pi^3) \quad (3.30)$$

y el coeficiente de absorción

$$\alpha = \delta q/q \quad (3.31)$$

Si ponemos  $q$  (el flujo de fotones) en función del flujo energético,

$$\begin{aligned} q &= (1/h\omega)(1/2)(c/n)\epsilon E_0^2 = (1/h\omega)(1/2)(c/n)\omega^2 A_0^2 = \\ &= (1/2)(c\omega\epsilon/hn)A_0^2 \end{aligned} \quad (3.32)$$

tendremos

$$\begin{aligned} \alpha &= (2\pi/h)(e^2 A_0^2/m^2)(2hn/\alpha\omega\epsilon A_0^2) \times \\ &\times \iint |P_{nn'}(k_2)|^2 \delta(k_1, k_2) \delta(E(k_1) - E(k_2) + h\omega) (dV_{k_1}/4\pi^3) (dV_{k_2}/4\pi^3) \end{aligned} \quad (3.33)$$

Integrando sobre  $k_1$  la función  $(k_1, k_2)$ ,

$$\alpha = (e^2/4\pi^5 m^2 \alpha \omega n) \int |P_{nn'}(k_2)|^2 \delta(E_1(k_2) - E_2(k_2) - h\omega) dV_{k_2} \quad (3.34)$$

Se llaman transiciones permitidas a aquellas en que  $P_{nn'}(0) \neq 0$ ; en este caso el coeficiente de absorción será, en primera aproximación:

$$= (e^2/4\pi^5 m^2 \alpha \omega n) |P_{nn'}(0)|^2 \int \delta(E_1(k_2) - E_2(k_2) - h\omega) dV_{k_2} \quad (3.35)$$

Suponiendo que  $E_1(k)$  y  $E_2(k)$  son bandas esféricas en el centro de la zona de Brillouin, tendremos:

$$\begin{aligned}
 E_1(k_2) - E_2(k_2) &= E_1(0) - \hbar^2 k_2^2 / 2m_1^* - E_2(0) - \hbar^2 k_2^2 / 2m_2^* = \\
 &= -\Delta E_0 - \hbar^2 k_2^2 / 2m_{\text{red}}^* \quad (3.36)
 \end{aligned}$$

donde  $\Delta E_0$  es el valor de la banda prohibida. La integral de la ecuación 3.35 queda:

$$\begin{aligned}
 &\int \delta(E_1(k_2) - E_2(k_2) + \hbar\omega) dV_{k_2} = \\
 &= \int \delta\{(\hbar\omega - \Delta E_0) - \hbar^2 k_2^2 / 2m_{\text{red}}^*\} k_2^2 dk_2 = \\
 &= 2\pi (2m_{\text{red}}^* / \hbar^2)^{3/2} (\hbar\omega - \Delta E_0)^{1/2} \quad (3.37)
 \end{aligned}$$

Llegamos así a la forma típica del espectro de absorción en el caso de una transición directa permitida:

$$\alpha = B (\hbar\omega - \Delta E_0)^{1/2} \quad (3.38)$$

Se llaman transiciones prohibidas a aquellas en las que  $P_{nn'}(0) = 0$ . En este caso, para calcular  $\alpha$  hay que tomar el segundo término del desarrollo y llegaremos a una expresión de la forma:

$$\alpha = B' (\hbar\omega - \Delta E_0)^{3/2} \quad (3.39)$$

Nos hemos referido hasta ahora a las transiciones directas, en las que entran en juego un electrón y un fotón. Ahora bien, la experiencia demuestra que es posible otro tipo de transiciones, con intervención de un fonón de la red cristalina. Un electrón de centro de zona puede absorber la energía  $h\omega_f$  y el momento  $k_f$  de un fonón de la red, o bien excitar un fonón, pasando a un estado de borde de zona en el cual puede absorber un fotón de energía  $h\omega$  (figura 3.2). Las leyes de conservación de la energía y el momento para este tipo de transiciones serán:

$$E_2(k_2) = E_1(k_1) + h\omega \pm h\omega_f \quad (3.40)$$

$$k_2 = k_1 \pm k_f$$

El umbral de absorción no coincidirá, en este caso, con el valor de la banda prohibida sino que será inferior a este.

En el cálculo del coeficiente de absorción la probabilidad estará determinada por el producto del elemento de matriz de interacción electrón-fonón y del elemento de matriz electrón-campo. Dicho cálculo conduce a una expresión de la forma:

$$\alpha = \frac{(h\omega - \Delta E_0 + h\omega_f)^2}{\{\exp(h\omega_f/kT) - 1\}} + \frac{(h\omega - \Delta E_0 - h\omega_f)^2}{\{1 - \exp(h\omega_f/kT)\}} \quad (3.41)$$

en el caso de las transiciones indirectas permitidas (siendo

el exponente 3 para las prohibidas). El primer término corresponde a la absorción de un fonón y el segundo a la emisión.

Dado que en este tipo de transiciones entran en juego tres partículas, su probabilidad es netamente inferior, de ahí que los coeficientes de absorción correspondientes sean muy inferiores. A las transiciones directas permitidas le corresponden valores de del orden de  $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que en las indirectas es del orden de  $10^2$  e incluso inferior.

### 3.2.2. Interacción electrón-hueco.

Cuando hacemos incidir luz en un semiconductor se están generando electrones en la banda de conducción y al mismo tiempo huecos en la banda de valencia. Los electrones y los huecos son partículas con carga de diferente signo y por tanto van a sentir una interacción coulombiana. Wannier fue el primero en estudiar esta interacción en semiconductores [64] y predijo la existencia de unos estados ligados que se corresponden con unos niveles situados por debajo de la banda de valencia. El tratamiento cuántico es similar al del átomo de hidrógeno. Teniendo en cuenta que el cristal es un medio polarizable [65], la energía correspondiente a estos estados ligados es:

$$E_n(K) = E_0 - (\mu e^4 / 2h^2 \epsilon^2) / n^2 + h^2 K^2 / 2M^* \quad (3.42)$$



donde  $\mu$  es la masa reducida y  $M^*$  es la masa efectiva total del excitón. Así, la energía de enlace del estado de más baja energía es:

$$E_1 = 13.6 (\mu/\epsilon^2) \text{ eV} \quad (3.43)$$

donde  $\mu$  viene dado en unidades de masa electrónica y  $\epsilon$  es la constante dieléctrica relativa. El radio de Bohr correspondiente al nivel  $n$  es:

$$a_n = 0.52 (\epsilon/\mu)n^2 \quad (3.44)$$

La ecuación de Schödinger en un medio anisótropo fue desarrollada por Deverin [66,67] y obtiene para la energía de enlace del excitón, en primer orden, la expresión:

$$E_n^{lm} = -(\mu_z/\epsilon_x\epsilon_y)R_\infty/n^2 \quad (3.45)$$

La contribución al coeficiente de absorción debida a la interacción electrón-hueco se traduce en la aparición de unos picos de absorción a las energías correspondientes a los estados ligados más una contribución al continuo. Esta contribución fue estudiada por Elliot [68,69]. El coeficiente de absorción en el continuo varía, para una transición directa permitida, en la forma [68]:

$$\alpha = \alpha_0 \pi a \exp(\pi a)/\sinh(\pi a) \quad (3.46)$$

donde  $\alpha_0$  es el coeficiente de absorción sin interacción electrón-hueco (expresión 3.38) y

$$a^2 = E_1 / (h\omega - E_0) \quad (3.47)$$

En el límite en que  $a$  sea muy pequeña, es decir, cuando nos alejamos del gap, la expresión 3.46 se convierte en la 3.38. Para transiciones directas prohibidas la expresión que obtiene Elliot es:

$$\alpha = \alpha_0 \pi a \exp(\pi a) (1+a^2) / \sinh(\pi a) \quad (3.48)$$

donde nuevamente  $\alpha_0$  se corresponde con la expresión de una transición directa prohibida sin interacción (expresión 3.39). Elliot obtiene expresiones similares para las transiciones indirectas [68].

Debido a la interacción de los excitones con los fonones, los niveles excitónicos no son deltas de Dirac, sino que tienen una cierta forma. Toyozawa [70,71,72,73] calcula el ensanchamiento en la absorción de los picos excitónicos en dos casos particulares, cuando la interacción electrón-hueco es débil y cuando es fuerte. En el primer caso obtiene una expresión lorentziana asimétrica [71]:

$$\alpha = \alpha_0 \{ (h\Gamma/2) + 2A[h\omega - (E+\Delta)] \} / \{ [h\omega - (E+\Delta)]^2 + (h\Gamma/2)^2 \} \quad (3.49)$$

donde  $\alpha_0$  es una constante,  $\Gamma$  nos va a dar la anchura del pico,  $E$  es la energía de ligadura del excitón y  $\Delta$  es la

diferencia energética entre esta energía y la correspondiente al máximo.

Para fuerte interacción o a temperaturas altas, la forma del pico excitónico es una gaussiana [71]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp [-(h\omega - E)^2/D^2] \quad (3.50)$$

En este caso la posición del pico coincide con la energía de enlace del excitón. El parámetro D está relacionado con la anchura del pico.

### 3.2.3. Colas de absorción.

En la práctica los bordes de absorción no son abruptos, siendo un crecimiento exponencial lo más usual [74]. En un gran número de materiales se encuentra que:

$$d(\ln\alpha)/d(h\omega) \propto 1/kT \quad (3.51)$$

ley conocida como regla de Urbach [75]. Desde el año 1953 en que Urbach descubrió este comportamiento se han desarrollado varias teorías que lo explican [76,77,78,79], siendo las más aceptadas la de Dow y Redfield [76,80] y la de Toyozawa [77,81].

Ambas teorías resaltan diferentes aspectos del acoplamiento excitón-fonón. En la teoría de Dow y Redfield la cola es debida a la ionización de los estados excitónicos por los microcampos creados bien por las vibraciones de la red, bien

por impurezas cargadas. El salto del electrón fuera del hueco a través de la barrera coulombiana conduce a una densidad de estados que varía exponencialmente. La influencia del campo fonónico sobre el movimiento relativo del par electrón-hueco y por tanto el scattering interbanda del excitón es el mecanismo dominante.

La teoría de Sumi y Toyozawa [81] por otra parte discute el movimiento del centro de masas del excitón en el campo fonónico, y por tanto es el scattering intrabanda del excitón el mecanismo dominante. La regla de Urbach proviene del compromiso entre la naturaleza móvil del excitón y la tendencia de las vibraciones de la red a localizarlo momentáneamente.

#### 3.2.4. Absorción debida a estados localizados.

Los electrones o huecos que se encuentran en estados localizados pueden absorber fotones y pasar al estado libre o bien a otro estado localizado. Haciendo un tratamiento perturbativo similar al caso de absorción intrínseca, pero teniendo en cuenta que en este caso la función de ondas de partida tiene una energía bien definida, se llega a la siguiente expresión para el coeficiente de absorción [82]:

$$\alpha = \alpha_0 (h\omega - E_I) / \{h^2\omega^2 [h^2\chi^2 + 2m^*(h\omega - E_I)]^4\} \quad (3.52)$$

donde  $E_I$  es la energía de ionización del nivel y  $\chi$  nos indica el grado de localización del electrón.

### 3.3. Estadística de electrones y huecos en semiconductores.

#### 3.3.1. La densidad de estados.

El número de portadores libres, ya sean electrones en la banda de conducción o huecos en la banda de valencia, va a depender del número de estados disponibles así como de la probabilidad de que un estado con energía determinada sea ocupado por tales portadores.

La probabilidad de que un estado con energía  $E$  sea ocupado por un electrón viene dada, para una temperatura  $T$ , por la función de distribución de Fermi-Dirac:

$$f_{0n} = 1/\{\exp[(E-\mu)/kT]+1\} \quad (3.53)$$

para electrones, donde  $\mu$  es el potencial electroquímico o nivel de Fermi. La función de distribución para los huecos es:

$$f_{0p} = 1-f_{0n} = 1/\{\exp[-(E-\mu)/kT]+1\} \quad (3.54)$$

Estas funciones de distribución de electrones y huecos en equilibrio térmico se obtienen partiendo de los principios de indistinguibilidad de las partículas y el de exclusión de Pauli [83].

El número de electrones disponibles con energías comprendidas entre  $E$  y  $E+dE$  es

$$g(E)dE$$

Así, la concentración de portadores libres será la integral

$$n=(1/V) \int f(E)g(E)dE \quad (3.55)$$

Si las superficies de energía constante tienen la forma general elipsoidal, la densidad de estados para la banda de conducción es [82]:

$$g_c(E)=2(V/4\pi^2) (2m_{ed}^*/h^2)^{3/2}(E-E_c)^{1/2} \quad (3.56)$$

donde  $m_{ed}^*$  es la masa efectiva de la densidad de estados definida como

$$m_{ed}^* = m_1^* m_2^* m_3^*$$

siendo  $m_i$  las componentes principales del tensor de masa efectiva. Para la banda de valencia tendremos:

$$g_v(E)=2(V/4\pi^2) (2m_{hd}^*/h^2)^{3/2}(E_v-E)^{1/2} \quad (3.56')$$

### 3.3.2. Cálculo de las concentraciones de electrones y huecos.

Si sustituímos en 3.3 las expresiones correspondientes a la función de distribución 3.1 y a la densidad de estados 3.4, la concentración de electrones es

$$n = 2(1/4\pi^2) (2m_{ed}^*/h^2)^{3/2} \int (E-E_C)^{1/2} dE / \{\exp[(E-\mu)/kT] + 1\}$$

Haciendo el cambio de variable  $x=(E-E_C)/kT$  y llamando  $\mu_C = (\mu-E_C)/kT$  podemos escribir  $n$  como [84]:

$$n = N_C F_{1/2}(\mu_C) \quad (3.57)$$

donde  $N_C$  es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción:

$$N_C = 2(m_{ed}^*kT/2\pi h^2)^{3/2} \quad (3.58)$$

y  $F_{1/2}(\mu_C)$  es la integral de Fermi definida como:

$$F_j(\varphi) = (1/j!) \int x^j dx / [\exp(x-\varphi) + 1] \quad (3.59)$$

para  $j = 1/2$  y  $\varphi = \mu_C$ .

Para  $\varphi > 1.25$  la integral puede ser aproximada por:

$$F_{1/2}(\varphi) \approx (4/3\sqrt{\pi})\varphi + (\varphi^{3/2}/6)\varphi^{1/2}$$

Si  $\varphi < -4$  puede aplicarse la estadística clásica (Maxwell-Boltzmann) y  $F_j(\varphi)$  es

$$F_j(\varphi) = \exp(\varphi)$$

independientemente del valor de  $j$ .

En general es aplicable la estadística clásica y las concentraciones de electrones y huecos son:

$$n = N_C \exp[-(E_C - \mu)/kT] \quad p = N_V \exp[-(\mu - E_V)/kT] \quad (3.60)$$

Fijémonos en que el producto:

$$np = N_C N_V \exp(-\delta E_G/kT) \quad (3.61)$$

es independiente del nivel de Fermi, sólo depende de la anchura de la banda prohibida.

### 3.3.3. La ecuación de neutralidad de un semiconductor.

A partir de las ecuaciones 3.8 podemos conocer la concentración de electrones y huecos sin más que conocer el nivel de Fermi. El nivel de Fermi va a depender de la temperatura y de las concentraciones de impurezas. Las impurezas van a crear estados localizados en el interior del gap [85]. La existencia de estos estados, que van a ser ocupados por electrones y huecos van a provocar desplazamientos en el nivel de Fermi. La ecuación de neutralidad nos va a permitir calcular el nivel de Fermi una vez conozcamos las concentraciones de impurezas.

La ecuación de neutralidad es la imposición de la neutralidad de la carga en el sólido. Si llamamos  $N_D^+$  a la concentración de impurezas dadoras ionizadas y  $N_A^-$  a la de aceptoras, la ecuación de neutralidad se escribe:



$$(p+N_d^+)e^+ + (n+N_a^-)e^- = 0$$

La estadística de ocupación de los niveles dadores (o aceptores) es algo diferente de la estadística de Fermi [86] ya que una vez ocupemos un estado con un electrón, sea cual sea su spin, no puede ser ocupado por otro. Esto hace que la función de distribución de los niveles dadores sea:

$$f_d(E) = \frac{1}{2} / \{1 + \frac{1}{2} \exp[(E-\mu)/kT]\}$$

Si tenemos en cuenta que la degeneración de un nivel dador es 2, la concentración de electrones (concentración de impurezas dadoras sin ionizar) en el nivel dador va a ser

$$n_d = N_d / \{1 + \frac{1}{2} \exp[(E_d-\mu)/kT]\} \quad (3.62)$$

donde  $E_d$  es la energía asociada al nivel (energía que necesita superar un electrón para alcanzar la banda de conducción). Igualmente se demuestra que la concentración de huecos en un nivel aceptor es

$$p_a = N_a / \{1 + \frac{1}{2} \exp[(\mu-E_a)/kT]\} \quad (3.62')$$

Recurriendo a estas expresiones la ecuación de neutralidad puede escribirse en la forma:

$$n+n_a-p-p_a = N_d-N_a \quad (3.63)$$

En el caso general esto es una ecuación de cuarto grado en  $\exp(\mu/kT)$  pero en los casos particulares de interés puede simplificarse a una ecuación de segundo grado.

#### 3.3.4. El semiconductor intrínseco.

Un semiconductor intrínseco es aquél que no tiene impurezas. En este caso la ecuación de neutralidad se convierte en

$$n - p = 0$$

Sustituyendo  $n$  y  $p$  por sus expresiones,

$$N_C \exp[-(E_C - \mu)/kT] = N_V \exp[-(\mu - E_V)/kT] \quad (3.64)$$

Puesto que  $N_C$  y  $N_V$  se diferencian solamente en las masas efectivas,

$$N_C/N_V = (m_{ed}^*/m_{hd}^*) \quad (3.65)$$

y podemos despejar  $\mu$  en 3.64:

$$\mu_i = (E_C + E_V)/2 + (3/4)kT \ln m_{ed}^*/m_{hd}^* \quad (3.66)$$

donde el subíndice  $i$  se refiere a intrínseco. El nivel de Fermi se va a situar en el centro del gap a cero Kelvin y va a desplazarse linealmente con la temperatura al crecer ésta.

Teniendo en cuenta que  $n=p$  y recurriendo a la expresión 3.60, la concentración intrínseca  $n_i$  será:

$$n_i = 2 \left[ 2 (m_{ed}^* m_{hd}^*)^{1/2} kT/h^2 \right]^{3/2} \exp(-\delta E_g/2kT) \quad (3.67)$$

Si medimos la concentración de portadores de un semiconductor en la región intrínseca (3.1.5.b.) y representamos en papel logarítmico  $nT^{-3/2}$  frente a  $1/T$ , de la pendiente podemos deducir la anchura del gap del semiconductor (despreciando la variación de éste con la temperatura).

### 3.3.5. Semiconductor extrínseco.

Consideremos el caso general de un semiconductor con ambos tipos de impureza. A  $T=0$  los electrones van a ocupar los estados de energía más bajos, luego tanto las impurezas aceptoras como dadoras estarán ionizadas. Si  $N_d = N_a$  la ionización será completa, si  $N_d > N_a$  o  $N_a > N_d$ ,  $N_a$  y  $N_d$  estarán, respectivamente, completamente ionizados.

Vamos a suponer que el semiconductor está parcialmente compensado, es decir  $N_d > N_a$  (o  $N_a > N_d$ ). En este caso la ecuación de neutralidad la podemos escribir:

$$n + n_a - p - p_a = N_d^i \quad (3.68)$$

donde  $N_d^i = N_d - N_a$ .

i) a muy baja temperatura las primeras transiciones se van a producir entre niveles aceptores y dadores, por lo que

podemos despreciar  $n$  y  $p$  de la ecuación 3.25. Además, para  $T \rightarrow 0$  debe ser  $p_a = 0$ .

Resolviendo la ecuación para  $\mu$ , obtenemos [87]:

$$\mu = E_d + kT \ln[(N_d - N_a) / 2N_a] \quad (3.69)$$

Cuando  $T=0$  el nivel de Fermi se sitúa sobre el nivel dador. Igualmente en el caso en que  $N_a > N_d$ ,

$$\mu = E_a - kT \ln[(N_a - N_d) / 2N_d] \quad (3.69')$$

Al aumentar la temperatura,  $\mu$  va a aumentar o disminuir dependiendo de las concentraciones relativas de dadores y aceptores. Sustituyendo el valor de  $\mu$  en la expresión de  $n$ ,

$$n = (N_c N_d / 2N_a) \exp(-\delta E_d / kT) \quad (3.70)$$

La energía de activación es igual a la energía de ionización del nivel, mientras que en el caso en que hay sólo impurezas dadoras, la energía de activación era  $\delta E_d / 2$ .

ii) suponiendo nuevamente que  $N_d > N_a$ , al aumentar la temperatura el nivel aceptor va a estar prácticamente ionizado ( $p_a \sim 0$ ) y el nivel dador va a proporcionar una concentración aceptable de electrones en la banda de conducción de modo que no es posible despreciar  $n$ .

Tendremos

$$n + n_a = N_d \quad (3.71)$$

Obtenemos para el nivel de Fermi

$$\mu = (E_c + E_d)/2 + (kT/2) \ln(N_d/2N_c) \quad (3.72)$$

Sustituyendo en 3.60,

$$n = N_d N_c / 2 \exp(-\delta E_d / 2kT) \quad (3.73)$$

luego al aumentar la temperatura hay un cambio de pendiente en la energía de activación que pasa a ser de  $\delta E_d$  a  $\delta E_d/2$ .

### 3.4. La ecuación de transporte de Boltzmann en la aproximación del tiempo de relajación.

Los fenómenos físicos determinados por el movimiento de cargas eléctricas, bajo la acción de campos internos o externos o bajo la acción de una diferencia de temperaturas son llamados efectos de transporte.

El movimiento de un electrón bajo la influencia de campos externos pequeños puede ser descrito en términos del movimiento de una partícula clásica en estos campos. Ahora bien, en un sólido el número de partículas existentes es elevado y es necesario introducir un procedimiento estadístico ya que intentar obtener el movimiento detallado de cada una de las partículas es imposible. Por otra parte las corrientes macroscópicas son promedios sobre el movimiento de las partículas individuales; no tiene interés por tanto el conocimiento detallado del movimiento.

Un procedimiento aproximado de abordar el problema consiste en buscar una función de distribución estadística que especifique la probabilidad de encontrar una partícula del sistema con determinada posición y momento en un pequeño rango. Esta función de distribución juega un papel, fuera del equilibrio, análogo al de la función de distribución de Fermi en el equilibrio, y la ecuación que nos permite encontrar esta función de distribución es la ecuación de transporte de Boltzmann [88].

La función de distribución para un gas electrónico homogéneo puede ser escrita como [89]:

$$f(k) = f_0(k) + \Delta f(k) \quad (3.74)$$

donde  $f_0$  es la función de distribución en equilibrio. Para un semiconductor con superficies de energía esféricas, la ecuación de Boltzmann en presencia de un campo eléctrico es [90]:

$$-(eh/m^*)(\partial f_0/\partial \epsilon)kE = (\partial f/\partial t)_{col}. \quad (3.75)$$

siendo  $\epsilon$  la energía del electrón,  $E$  el campo eléctrico y el término  $(\partial f/\partial t)_{col}$  la integral de colisiones. Si la integral de colisiones es proporcional a  $\Delta f(k)$  la ecuación de Boltzmann tiene una solución exacta [89]:

$$(\partial f/\partial t)_{col} = -(1/\tau) \Delta f(k) \quad (3.76)$$

A  $\tau$  se le llama tiempo de relajación.

### 3.5. Mecanismos de dispersión.

#### 3.5.1. Dispersión por impurezas ionizadas.

Si los electrones son dispersados por un potencial tipo Yukawa,

$$V(r) = (Ze^2/4\pi\epsilon r) \exp(-k_0 r) \quad (3.77)$$

donde el parámetro de apantallamiento es [91]:

$$k_0^2 = (ne^2/\epsilon kT) [F_{-1/2}(E_F/kT)/F_{1/2}(E_F/kT)] \quad (3.78)$$

siendo  $n$  la concentración de electrones y  $F$  las funciones de Fermi, el tiempo de relajación obtenido integrando la sección eficaz es:

$$1/\tau = (NZ^2e^4/16V^2\pi\epsilon^2m^{*1/2}) E^{-3/2} [\ln(1+b) - b/(1+b)] \quad (3.79)$$

expresión determinada primeramente por Brook-Herring [92]. En ella,  $N$  es la concentración de impurezas ionizadas y  $b$  se define a partir del parámetro de apantallamiento:

$$b = 8m^*E/h^2k_0^2 \quad (3.80)$$

La aproximación de Born presupone que  $b \gg 1$ , por lo que el  $\ln(1+b)$  puede ser sustituido por  $\ln b$ .

### 3.5.2. Dispersión por fonones ópticos no polares.

Utilizando el método del potencial de deformación Fivaz y Schmid [93] deducen el tiempo de relajación para la dispersión por fonones homopolares. Las expresiones de estos tiempos son:

$$\begin{aligned} 1/\tau_+ &= (2/h)g^2(n+1)\sqrt{h\omega}(E-h\omega) & E > h\omega \\ &= 0 & E < h\omega \end{aligned} \quad (3.81)$$

$$1/\tau_- = (2/h)g^2n\sqrt{h\omega}(E-h\omega)$$

donde los signos + y - se refieren a la emisión y absorción de un fonón respectivamente y  $g^2$  es la constante de acoplo electrón-fonón:

$$g^2 = \epsilon^2 m^{3/2} / 2\sqrt{2} M N h (h\omega)^{3/2} \quad (3.82)$$

$\epsilon$  es el potencial de deformación por unidad de longitud y  $h$  es la energía del fonón que interviene en la dispersión.

La expresión para la autoenergía de los electrones debida a la interacción con los fonones es, en función de la constante de acoplo  $g^2$  y del radio de la zona de Brillouin  $Q$  es:

$$E = - (4 \ln 2 / \pi) g^2 (2n+1) \sqrt{h\omega h^2 Q^2 / 2m^*} \quad (3.83)$$

Esta disminución en la energía del electrón provoca un



aumento de su masa efectiva. La masa efectiva que tiene en cuenta la interacción se denomina masa efectiva renormalizada y tiene como valor [90]:

$$m^{**} = m^*(1-g^2/2)^{-1} \quad (3.84)$$



#### 4. Método Experimental.



#### 4.1. Obtención del material.

El sulfuro de bismuto utilizado en este trabajo fue obtenido por dos procedimientos diferentes y nos ha sido suministrado por el Dr. A. Chevy. En particular, los cristales usados en los experimentos de difracción de rayos X habían sido obtenidos por sublimación en un horno de dos zonas siendo la temperatura de evaporación de 620 °C y la de depósito de 400 °C. Dichos monocristales tenían forma de largas agujas de 2 a 3 cms. de longitud y de 100 a 200 micras de anchura, con forma irregular.

El material base que nos ha permitido realizar las medidas ópticas y de transporte ha sido crecido por el método de Bridgmann a partir de polvo policristalino fundido. La

temperatura del horno era de 560 °C y el gradiente de temperatura de 120 °C/cm. La velocidad de crecimiento fue de alrededor de 0.5 mm/hora. La pureza del material de origen era 3N para el S y 5N8 para el Bi.

#### 4.2. Preparación de las muestras.

##### a) Medidas de rayos X.

El monocristal utilizado en la determinación de la estructura, como se ha dicho antes, fue seleccionado entre las agujas obtenidas por sublimación y tenía unas dimensiones aproximadas de 0.057x0.092x25 mm<sup>3</sup>.

Por otro lado, y con el objeto de conocer la orientación de los cristales obtenidos por el método de Bridgmann, se ha cortado un cristal del lingote monocristalino y se buscó la matriz de orientación de la celdilla unidad en el difractómetro.

##### b) Medidas ópticas y de transporte.

A partir del lingote monocristalino obtenido por crecimiento Bridgmann y por exfoliación con una cuchilla hemos obtenido las muestras utilizadas tanto en las medidas ópticas como eléctricas. El plano de exfoliación era el perpendicular a la dirección a cristalográfica, sin embargo éste era fácilmente quebradizo en la dirección del eje b, por lo que hemos tenido gran dificultad al intentar obtener muestras delgadas,

imprescindibles para las medidas ópticas del coeficiente de absorción e índice de refracción en la región próxima a la banda prohibida. En las medidas ópticas el tamaño de las muestras oscilaba entre  $0.5 \times 0.5 \times 0.002 \text{ mm}^3$  y  $4 \times 4 \times 0.6 \text{ mm}^3$ . Las medidas eléctricas se han realizado sobre muestras del orden de  $6 \times 4 \times 0.1 \text{ mm}^3$ .

Los contactos metálicos necesarios para las medidas de efecto Hall y efecto Seebeck han sido depositados por evaporación al vacío en un sistema de evaporación Leybold con una bomba turbomolecular. La presión normal a la que hemos evaporado era del orden de 10 torr. El bismuto, que es el elemento utilizado como contacto, ha sido calentado y evaporado en un crisol de tungsteno y el espesor de la capa depositada lo hemos medido con un medidor de espesores INTEL, siendo del orden de 500 a 1000 Å.

El carácter ohmico de los contactos ha sido comprobado posteriormente con un trazador de características I(V).

#### 4.3. Medidas de Rayos-X.

Nos ha parecido conveniente, aunque no es necesario como ya dijimos en el capítulo 2, realizar un estudio previo del cristal en una cámara de Weissenberg. Este estudio, que en principio se podría utilizar simplemente para la selección del cristal adecuado para ser utilizado en el difractómetro automático, lo hemos ampliado hasta la determinación del grupo espacial.

#### 4.3.1. Métodos fotográficos.

En el estudio fotográfico se ha utilizado una cámara de Weissenberg standard y radiación  $k_{\alpha}$  de Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). La radiación  $k$  era eliminada con un filtro de Ni.

Se obtuvieron un diagrama oscilatorio, un Weissenberg del ecuador y un primer nivel por el método de equiinclinación. El ángulo de equiinclinación era de  $11^{\circ}$ .

#### 4.3.2. Difractómetro de 4 círculos.

En el difractómetro de 4 círculos utilizamos un tubo con anticátodo de Mo y la radiación  $k_{\alpha}$  ( $.71069 \text{ \AA}$ ) es seleccionada por medio de un monocromador de grafito (ángulo  $2\theta_M = 12.18895^{\circ}$ ). El equipo es el AED1 de Siemens, y es controlado a través de un ordenador Nova-3 de Data General.

Una vez hallada la matriz de orientación, se ha realizado una colección de datos limitada con el fin de comprobar el grupo espacial hallado a partir de los diagramas de Weissenberg (normalmente el grupo espacial se deduce de esta colección de datos).

Las reflexiones standards que fueron utilizadas durante el proceso de medida son la  $(0,1,3)$  y la  $(0,-1,3)$  y tienen los siguientes perfiles, obtenidos con un barrido en  $1^{\circ}$ :



i) reflexión 0 1 3

4 \*  
12 \*  
10 \*  
17 \*  
16 \*  
27 \*  
33 \*  
65 \*  
104 \*  
279 \*  
1187 \*  
2592 \*  
3245 \*  
2695 \*  
1193 \*  
195 \*  
120 \*  
42 \*  
26 \*  
15 \*  
11 \*  
7 \*  
10 \*  
5 \*  
11 \*

ii) reflexión 0 1 -3

10 \*  
12 \*  
19 \*  
18 \*  
62 \*  
109 \*  
222 \*  
363 \*  
666 \*  
1126 \*  
1641 \*  
1911 \*  
1843 \*  
1548 \*  
1158 \*  
988 \*  
710 \*  
568 \*  
223 \*  
41 \*  
22 \*  
17 \*  
11 \*  
7 \*  
12 \*

En la medida definitiva de las intensidades hemos tomado un intervalo angular de integración de  $1.2^\circ$ . El intervalo de ángulo de Bragg elegido ha sido  $8 < 2\theta < 50$ .

Se han medido 505 reflexiones independientes en un rango de  $\sin\theta/\lambda$  comprendido entre 0.0991 y 0.5932. Los valores de  $h$ ,  $k$  y  $l$  están comprendidos entre 0 y 13, 0 y 4 y 0 y 13 respectivamente, lo que corresponde a  $1/8$  de celdilla. 45 reflexiones tenía  $I/\Delta I$  menor que 2; estas reflexiones se han tomado como no observadas. Las medidas del fondo a un lado y otro de las reflexiones era similar, no habiendo ninguna reflexión con el fondo descompensado.

#### 4.3.3. Tratamiento de las intensidades.

Las intensidades han sido corregidas en primer lugar de los factores geométricos de Lorentz y de polarización.

Dado el elevado coeficiente de absorción que presenta el sulfuro de bismuto ( $675 \text{ cm}^{-1}$ ) se ha llevado a cabo una corrección de absorción. Debido a la forma de aguja que presentaba la muestra y su pequeño tamaño en la dirección perpendicular al eje, hemos preferido hacer una corrección de absorción para una muestra cilíndrica antes que dar las ecuaciones de los planos que limitan el cristal con un alto grado de incertidumbre. Se ha desarrollado para ello la teoría expuesta en el capítulo 2 y se ha hecho un programa en Fortran-V que nos permitiera utilizarla (apéndice A).

Como es bien sabido, cuando el coeficiente de absorción es elevado, las reflexiones se ven afectadas significativa-

mente por extinción secundaria (capítulo 2). La corrección de extinción secundaria la hemos llevado a cabo según el procedimiento de Larson [46] en el refinamiento de mínimos cuadrados.

Por último hemos hecho una corrección de dispersión anómala debido sobre todo al alto valor de  $\Delta f'$  y  $\Delta f''$  que presenta el bismuto ( $\Delta f' = -4.6$ ,  $\Delta f'' = 11.4$ ).

El refinamiento se ha realizado con factores de temperatura anisotrópicos y se ha finalizado con un factor de acuerdo de 0.08.

#### 4.4. Medidas de transporte.

##### 4.4.1. Medidas de efecto Hall a baja temperatura.

Se han preparado muestras paralelepípedicas por exfoliación a partir del lingote monocristalino. Los contactos óhmicos de bismuto se han depositado por evaporación según la disposición que muestra la figura 4.1.a. No hemos utilizado la configuración de van der Pauw debido a la gran anisotropía observada en el plano de exfoliación. En la figura 4.1.b se observa con detalle el portamuestras utilizado. Cada muestra ha sido montada definitivamente en un portamuestras, con lo que hemos evitado el deterioro de éstas en su manipulación. Los hilos eléctricos han sido unidos con laca de plata a los contactos de la muestra. Los portamuestras de aluminio disponían de unos pines de conexión de circuito integrado, lo que ha permitido la una fácil conexión y desconexión.

Los portamuestras son aprisionados por una chapita de aluminio y atornillados para asegurar un buen contacto térmico. La resistencia de control de la temperatura está situada debajo de la muestra.

Las medidas a baja temperatura se han llevado a cabo con un criogenerador Leybold de dos etapas, que nos ha permitido alcanzar temperaturas de 30 K aproximadamente. En las medidas de resistividad se ha utilizado un voltímetro Fluke de alta impedancia de entrada; en las de efecto Hall hemos llevado la salida del voltímetro a un osciloscopio digital Textronix que nos ha permitido promediar el ruido.

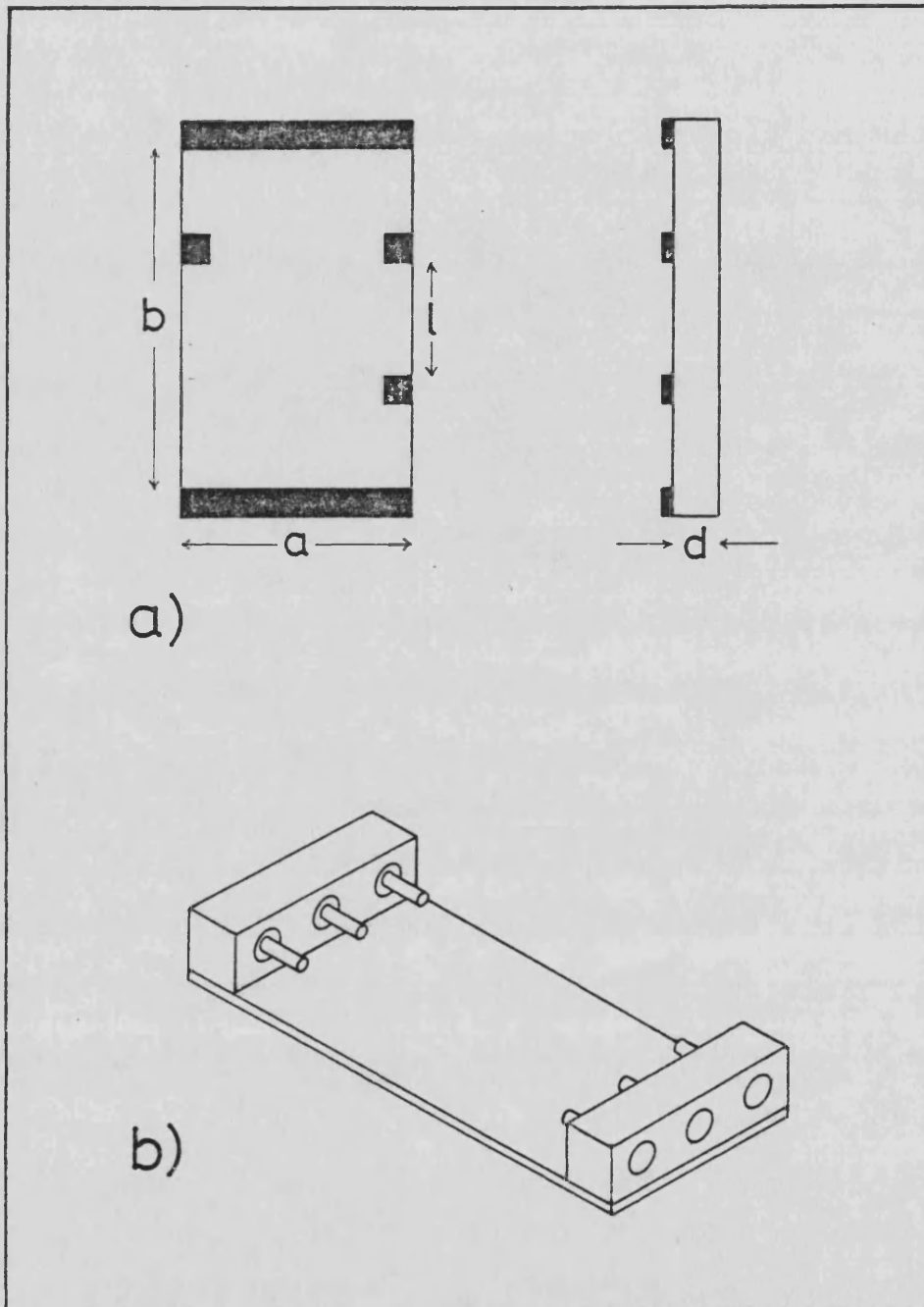


FIGURA 4.1. (a) Portamuestras utilizados en las medidas de efecto Hall. (b) disposición de los contactos.

El electroimán usado en las medidas de efecto Hall a baja temperatura proporciona un campo magnético de 0.64 T.

#### 4.4.2. Efecto Hall a alta temperatura.

El criogenerador Leybold no permite la realización de medidas por encima de 40°C por lo que hemos utilizado un criostado que fue diseñado y construido en el laboratorio. El portamuestras es una barra de cobre en donde va incrustada la resistencia de calefacción de unos 80 W de potencia. La muestra se coloca directamente sobre éste y se sujeta con una lámina de cobre y dos tornillos, estando aislada por dos láminas de mica.

El control de la temperatura se efectúa con un controlador también diseñado en el laboratorio, que permite un control de la temperatura en un rango de 0.1 °C alrededor de la temperatura seleccionada, margen suficiente para nuestro propósito.

La corriente de la muestra ha sido suministrada por una fuente de corriente y las tensiones de Hall y de resistividad medidas con un electrómetro Keithley.

#### 4.4.3. Efecto Seebeck.

Las medidas de poder termoeléctrico se han hecho utilizando el criogenerador para mantener constante la temperatura de uno de los extremos de la muestra (el foco frío). La del otro extremo se ha ido variando al ir calentando con una

resistencia de calefacción y hemos deducido el valor de  $\alpha$  a partir de la pendiente obtenida representando la f.e.m. termoeléctrica en función del incremento de temperatura [94].

#### 4.5. Propiedades ópticas.

##### 4.5.1. Índice de refracción.

Las medidas del índice de refracción se han desarrollado en dos sistemas de medida diferentes. El estudio en el infrarrojo cercano, entre 900 y 2500 nm se ha hecho utilizando una lámpara con filamento de tungsteno de 150 W, focalizada sobre un monocromador Jobin-Yvon H25 con una red de difracción de 600 trazas por mm. La señal del detector, una célula de PbS o una fotocélula de Si, ha sido filtrada con un amplificador sintonizado PAR. La señal medida por el amplificador se ha recogido en papel continuo en un registrador x-t W+W. En las medidas con luz polarizada se ha utilizado una lámina dicroica como polarizador. Estas medidas se han realizado a temperatura ambiente y a baja temperatura, utilizando en este caso el sistema criogénico Leybold mencionado en el apartado anterior. Un esquema del dispositivo de medida se detalla en la figura 4.2.

Las medidas de transmisión variando el ángulo de incidencia se han realizado utilizando un rotador de precisión movido por un motor síncrono (ver figura 4.3). En la realización de cada espectro se ha utilizado del orden de 3 metros de papel con lo que hemos obtenido en la medida del ángulo



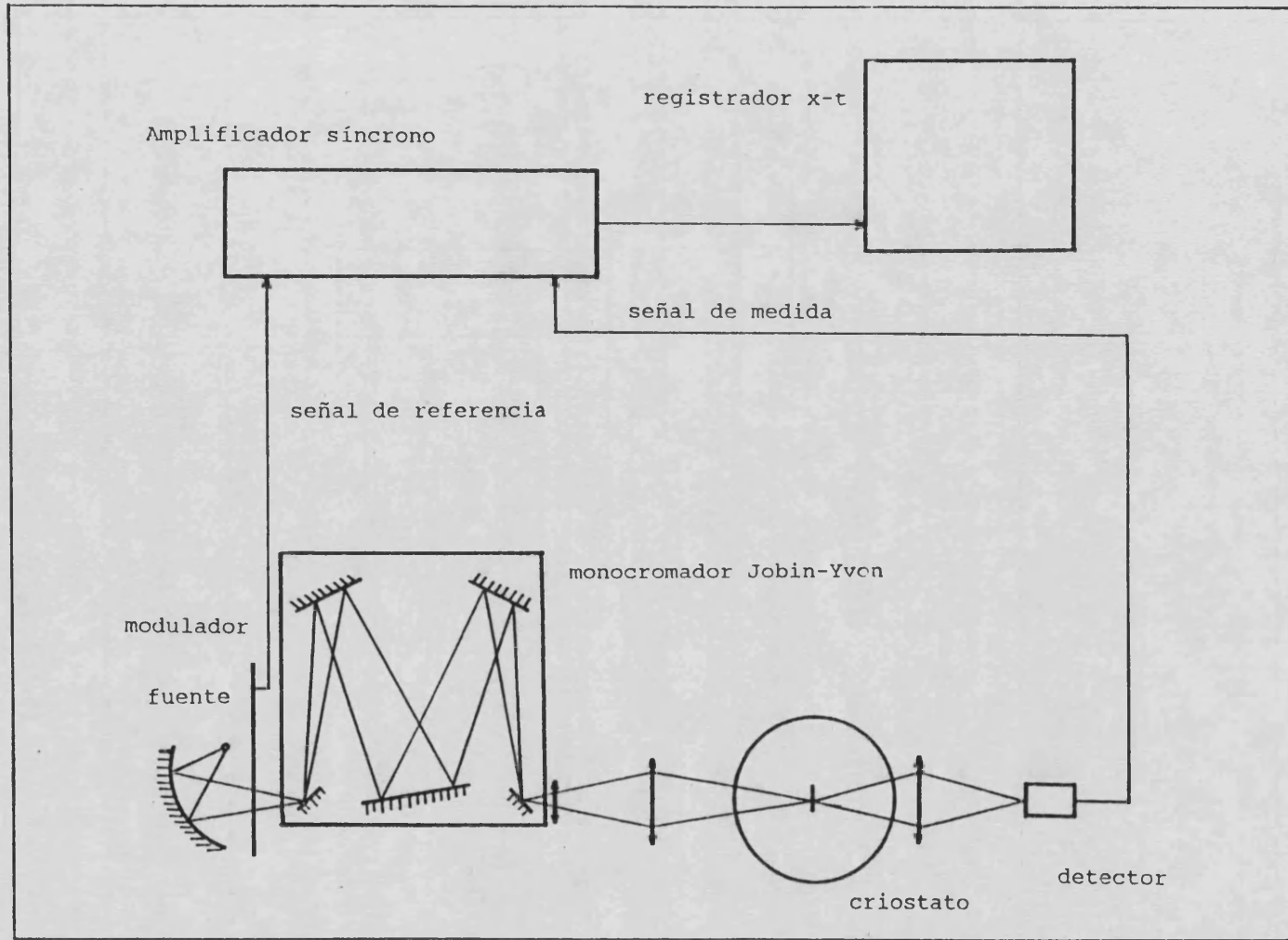


FIGURA 4.2. Dispositivo óptico utilizado en los espectros del índice de refracción.

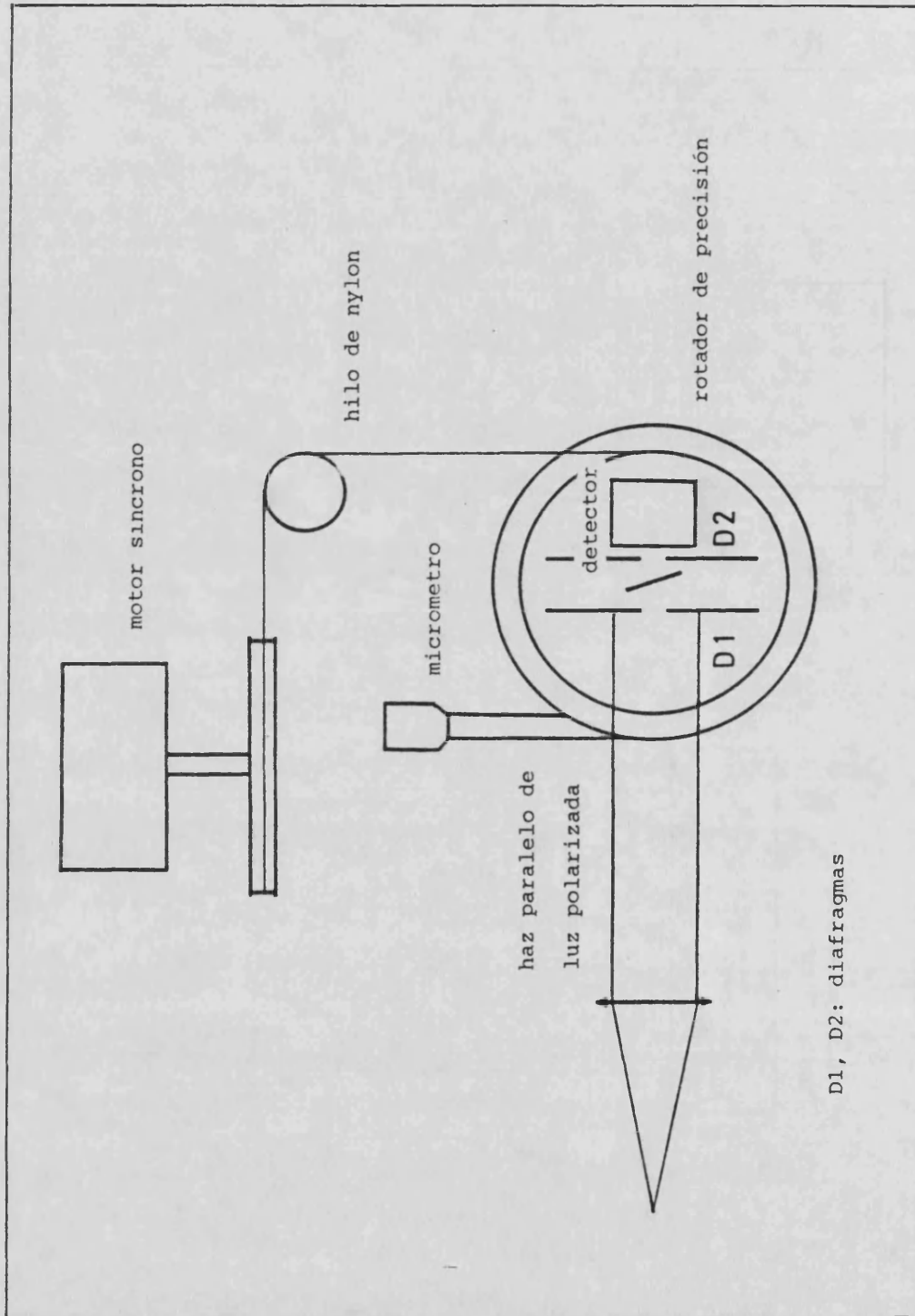


FIGURA 4.3. Disposición de los elementos utilizados en la medida del espectro de transmisión al variar el ángulo de incidencia.

una precisión de centésimas de grado. Debido a la simetría que presentan dichos diagramas, la determinación del cero se realiza de una manera muy precisa.

En la zona del espectro comprendida entre 2.5 y 50  $\mu\text{m}$  se ha utilizado un espectrofotómetro Philips con una fuente Nerst y se ha medido el índice de refracción medio entre los ejes b y c cristalográficos, ya que no se disponía de un polarizador adecuado.

Se han llevado a cabo tres tipos de medida para determinar la dispersión y anisotropía del índice de refracción.

i) espectros de transmisión en muestras delgadas (de 2 a 7  $\mu\text{m}$ ) y gruesas (de 60 a 140  $\mu\text{m}$ ) con luz polarizada en las direcciones cristalográficas b y c en función de la longitud de onda e incidencia perpendicular.

ii) espectros de transmisión en función del ángulo de incidencia con luz polarizada en la dirección del eje de rotación (coincidente con un eje cristalográfico) a longitudes de onda fijas.

iii) espectros de transmisión en función del ángulo de incidencia con luz polarizada en la dirección perpendicular al eje de rotación a longitudes de onda fijas.

Como vimos en el capítulo 3, cuando la luz polarizada con el vector campo eléctrico paralelo al eje de rotación (perpendicular al plano de incidencia) llega a una muestra orientada de tal manera que b es paralelo a x y c es paralelo a y, la transmisión presenta máximos y mínimos en función de la longitud de onda y el ángulo de incidencia según la expresión 3.11:

$$2n_b d / \lambda_{k,i} (1 - \sin^2 i / n_b^2)^{1/2} = k$$

donde  $n_b$  es el índice de refracción para E paralelo al eje b, d es el espesor de la muestra, k es el orden de interferencia, i es el ángulo de incidencia y  $\lambda_{k,i}$  es la longitud de onda correspondiente al máximo de interferencia k y al ángulo de incidencia i.

Esta ecuación se puede escribir en la siguiente forma:

$$k^2 = 4n_b^2 d^2 / \lambda_{k,i}^2 - 4d^2 \sin^2 i / \lambda_{k,i}^2$$

Al cambiar el ángulo de incidencia, variamos el espesor efectivo de la muestra, con lo que van apareciendo los órdenes sucesivos k-1, k-2, etc.

Si es posible determinar sin ambigüedad el orden k a partir del espectro de transmisión en el infrarrojo lejano, esta ecuación nos permite conocer tanto el espesor como el índice de refracción a esa longitud de onda con mucha precisión. Desafortunadamente, el orden de interferencia exacto solo se puede obtener para muestras delgadas y en estas no es posible obtener el orden k-1 al variar el ángulo de incidencia, debido al alto valor del índice en el sulfuro de bismuto. En muestras gruesas que ofrecen buenos diagramas de interferencia por rotación, no es posible determinar el orden.

Para resolver este problema hemos adoptado el siguiente procedimiento. Se ha medido el espectro de transmisión para

una muestra gruesa de forma que pudiéramos numerar los máximos de interferencia desde  $2.5 \mu\text{m}$  hasta  $1 \mu\text{m}$ , referido a uno que se toma como origen. Se han realizado unos diez diagramas rotatorios de interferencia a las longitudes de onda correspondientes a los máximos  $(k,0)$ ,  $(k+n,0)$ ,  $(k+2n,0)$ , etc., donde  $n$  es un número entero (típicamente 50). Un ajuste por mínimos cuadrados nos proporciona el valor de  $k$  que nos da la mínima dispersión para los valores de  $d$  calculados a partir de los diagramas rotatorios. En este ajuste se han utilizado también los ángulos correspondientes a los mínimos, que corresponden a un orden de interferencia semientero. La precisión es inferior a un uno por mil. Una vez conocemos el orden  $k$ , podemos determinar el índice de refracción a partir del espectro obtenido para incidencia normal. En la figura 4.4 se ha dibujado uno de los diagramas obtenido, diagrama que ha sido contraído en la escala de ángulos.

El procedimiento descrito anteriormente ha sido utilizado para obtener los índices en las direcciones cristalográficas  $b$  y  $c$ , ejes contenidos en el plano de exfoliación. El tercer índice se ha obtenido previo el conocimiento de estos dos de la siguiente manera. Al hacer girar la muestra tomando el eje  $c$  como eje de rotación, y polarizando la luz con el vector campo eléctrico contenido en el plano de incidencia (el plano  $a$ - $b$ ), en la expresión del espectro de transmisión aparecen los dos índices  $a$  y  $b$ . Según la ecuación 3.8:

$$2n_b d / \lambda_{k,i} (1 - \text{sen}^2 i / n_g^2)^{1/2} = k$$

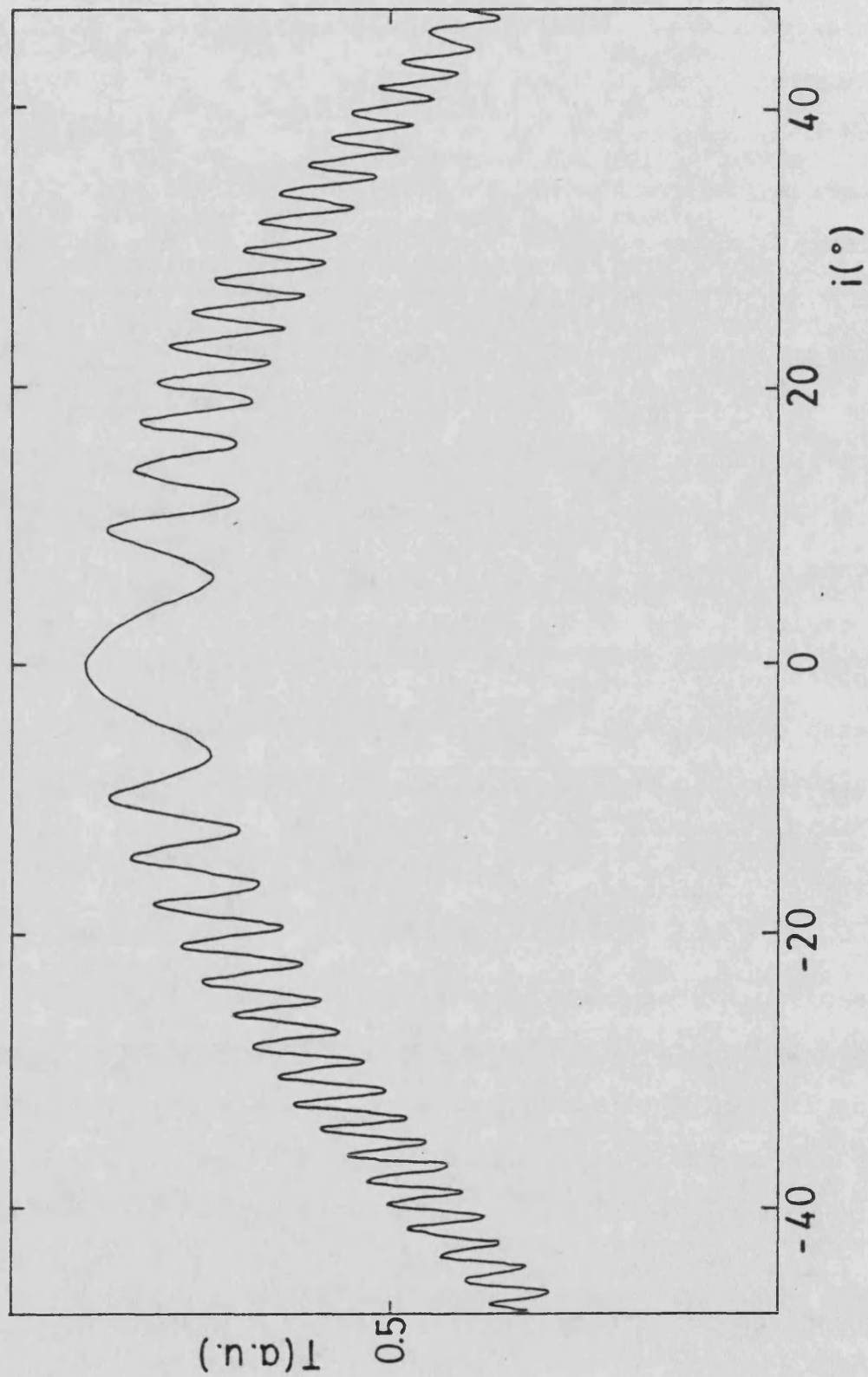


FIGURA 4.4. Espectro de rotación correspondiente a una muestra de 130  $\mu\text{m}$ .

Nuevamente podemos recomponer esta ecuación como sigue:

$$k^2 = 2n_b^2 d / \lambda_{k,i}^2 - 2(n_b^2 / n_a^2) d^2 \text{sen}^2 i / \lambda_{k,i}^2$$

En este caso, la pendiente obtenida al representar  $\text{sen}^2 i$  frente a  $k^2$  nos permite calcular  $n_a$ , ya que el resto de los parámetros son conocidos.

En la región de 2.5 a 50  $\mu\text{m}$  podemos obtener el índice de refracción medio en el plano b-c a partir de los espectros de transmisión con luz no polarizada e incidencia normal y reflectividad de dos maneras:

i) a partir de la posición de los máximos de interferencia en muestras delgadas (del orden de 3  $\mu\text{m}$ ) cuyo primer orden está en torno a 21  $\mu\text{m}$  (el espesor de estas muestras ha sido determinado a partir del diagrama de interferencias producido en la zona de 1 a 2.5  $\mu\text{m}$ ).

ii) de la transmitancia de muestras gruesas con gran superficie, que viene dada por la expresión 3.16:

$$T = (1-R)^2 / (1-R^2)$$

Dado que el espectro que medimos en el espectrofotómetro nos da únicamente la intensidad relativa, hemos de corregir este espectro fijado T a un valor teórico conocido (por ejemplo a 2.5  $\mu\text{m}$  donde los índices son conocidos). A partir de R, calculamos el índice de la expresión:

$$n = (1 + \sqrt{R}) / (1 - \sqrt{R})$$

#### 4.5.2. Coefficiente de absorción.

El coeficiente de absorción ha sido obtenido a partir de los espectros de transmisión de diversas muestras, de diferentes espesores y los de reflexión en algún caso particular.

La transmitancia de una muestra de espesor  $d$  (promediando las interferencias) es [74]:

$$T = \{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)\} / \{1-R^2 \exp(-2\alpha d)\}$$

donde  $d$  es el espesor de la muestra. A partir de esta expresión podemos despejar en función de  $R$  y  $T$ :

$$\alpha = (1/d) \ln \{(1-R)^2 / 2T + (1-R)^4 / 4T^2 + R^2\}$$

El índice de refracción es conocido, luego conocemos  $R$ . En la zona de absorción nula el coeficiente de transmisión absoluto viene dado por:

$$T = (1-R)^2 / (1-R^2)$$

lo que permite determinar el factor de escala necesario para obtener la transmisión en valor absoluto.

En la región correspondiente a la banda prohibida no ha sido posible determinar el índice de refracción y se ha tomado el último valor de que se disponía (a longitudes de onda más bajas). El error que se comete es despreciable si



tenemos en cuenta que una vez pasado el escalón en el coeficiente de absorción, la variación de  $n$  vuelve a ser suave debido a las relaciones de Kramers-Kronig, y por tanto el valor de  $R$  no va a cambiar apreciablemente en el intervalo de energías que estamos midiendo y  $\alpha$  va a venir determinado fundamentalmente por la rápida variación de  $T$ .

En algunos casos, las medidas de reflectancia permiten obtener valores más precisos de pequeñas variaciones de como por ejemplo cuando en el frente de absorción existe una débil banda debida a niveles de impureza. Dicha banda se traduce en el espectro de transmisión sólo como un cambio de pendiente mientras que en el espectro de reflexión se observa un pico bien definido.

Promediando nuevamente las interferencias, ésta es:

$$I_r = \{R + R(1-2R)\exp(-2\alpha d)\} / \{1-R^2\exp(-2\alpha d)\}$$

De esta expresión puede despejarse también :

$$\alpha = (1/2d) \ln \{[I_r R^2 + R(1-2R)]\} / (I_r - R)$$

Las medidas de transmisión y reflexión se han llevado a cabo en el criogenerador Leybold y con el controlador de temperatura Oxford. La disposición era idéntica a la utilizada en las medidas del índice de refracción salvo en las medidas de reflectividad en las que se ha utilizado un espejo de aluminio para desviar la luz procedente de la muestra al detector de forma que el ángulo que formase la muestra fuera

el menor posible.

La fuente luminosa era una lámpara de filamento de tungsteno de 150 W. El rayo luminoso es focalizado sobre la rendija de entrada del monocromador de infrarrojo próximo Jobin-Yvon H20IR, provisto de una red holográfica cóncava de 600 trazos/mm, cuyo poder de resolución es de 25 Å. La dispersión en el plano de la rendija de salida es de 80 Å/mm.

Las anchuras de banda dependen pues de la rendija utilizada. En nuestro caso ha sido de 40 Å ya que la rendija era de 0.5 mm. El dispositivo de trabajo utilizado en las medidas de absorción es idéntico al de la figura 4.2, salvo que el monocromador utilizado no es el H25 sino el H20IR como se ha dicho.

## 5. Análisis Estructural.



## 5.1. Resultados.

### 5.1.1. Celdilla unidad y grupo espacial.

En la tabla 5.1 se han resumido los resultados obtenidos en el estudio previo del cristal que hicimos por métodos fotográficos. Las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 se corresponden con los diagramas oscilatorio, Weissenberg del ecuador y Weissenberg del primer nivel respectivamente.

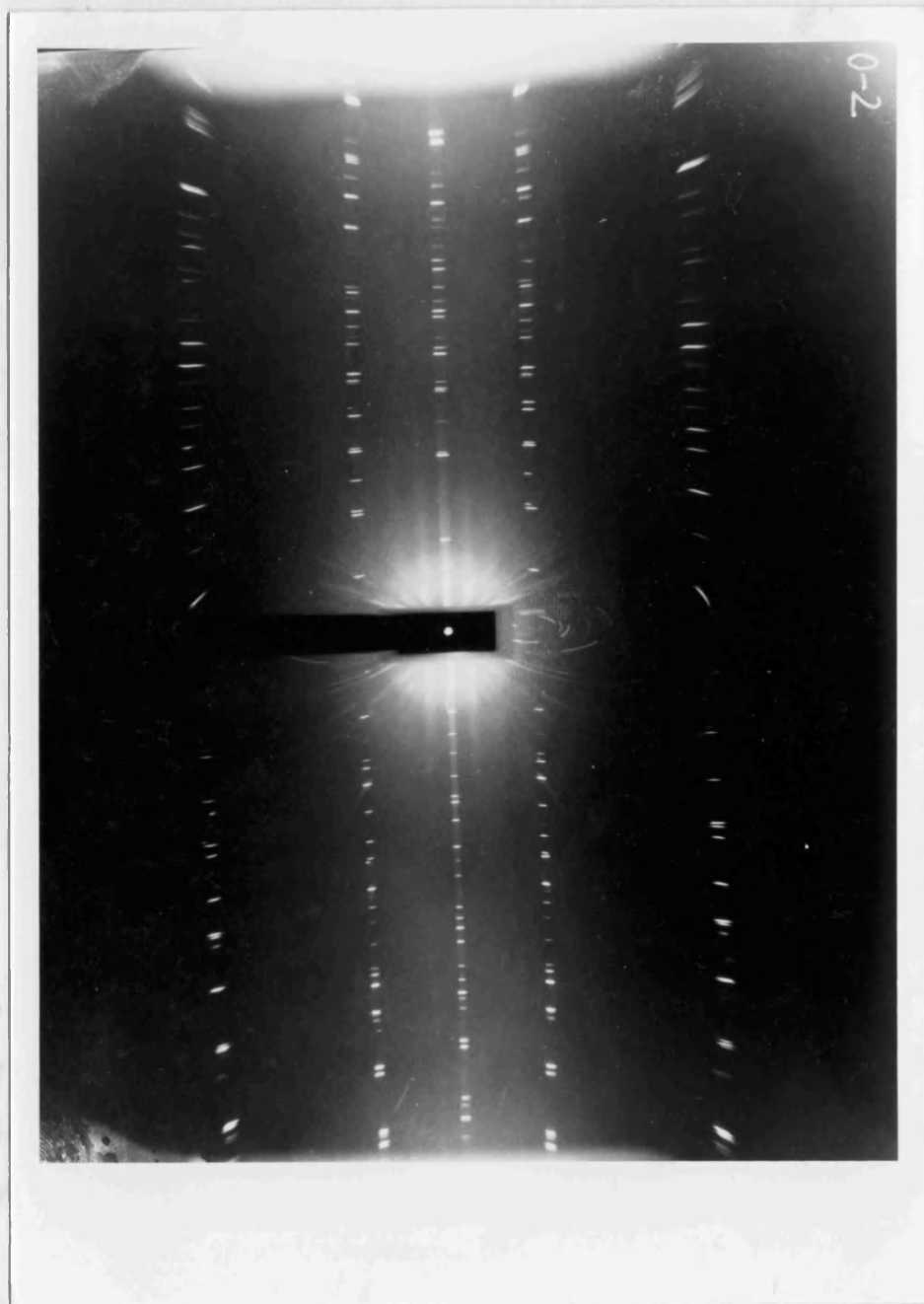


FIGURA 5.1. Diagrama oscilatorio de rayos X.

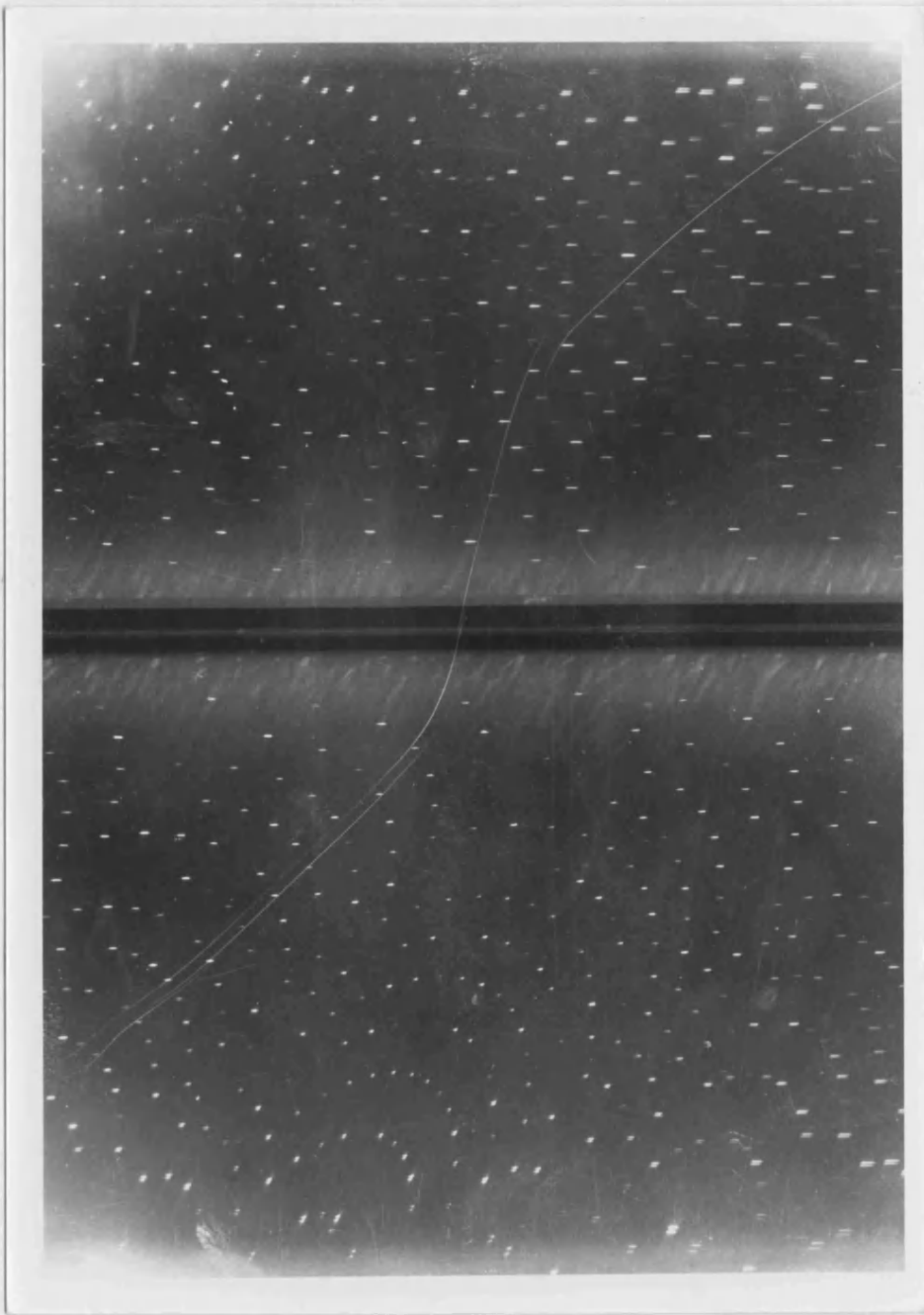


FIGURA 5.2. Diagrama de Weissenberg correspondiente al

Nota: valores sin corrección ecuador.



FIGURA 5.3. Diagrama de Weissenberg correspondiente al primer nivel.



TABLA 5-1

Parámetros determinados en el estudio del cristal por métodos  
fotográficos.

1. Diagrama oscilatorio.

$$t = 4.03 \text{ \AA}$$

2. Diagrama de Weissenberg normal.

$$a^* = 0.0877 \text{ \AA}^{-1}$$

$$c^* = 0.0894 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\beta^* = 89.6^\circ$$

3. Grupo espacial.

$$Pnma \text{ \textcircled{O}} Pna2_1$$

4. Celdilla unidad.

$$a = 11.41 \text{ \AA}$$

$$b = 4.05 \text{ \AA}$$

$$c = 11.19 \text{ \AA}$$

Nota: valores sin corrección de encogimiento de película.

a) Celdilla unidad.

La celdilla unidad hallada con el difractómetro, invirtiendo la matriz de orientación como se ha dicho antes, tiene las siguientes dimensiones:

$$a = 11.309 \pm .003 \text{ \AA}$$

$$b = 3.978 \pm .001 \text{ \AA}$$

$$c = 11.162 \pm .002 \text{ \AA}$$

Los errores han sido sobreestimados con la intención de compensar un posible error sistemático en el equipo experimental.

El volumen de la celdilla unidad es de  $502.190 \text{ \AA}^3$ . La densidad del cristal calculada a partir de este volumen tomando  $Z = 4$ , es de  $6.797 \text{ gr./cm}^3$ . No nos ha sido posible determinar la densidad experimentalmente ya que carecemos del equipo necesario para la determinación de densidades tan elevadas, por lo que hemos recurrido al valor dado en la bibliografía. El valor dado por Swanson [95] es de  $6.808 \text{ gr/cm}^3$  a  $26 \text{ }^\circ\text{C}$  y se diferencia del nuestro en menos de un dos por mil.

b) Grupo espacial.

Las simetrías en el espectro de difracción, junto con las condiciones de extinción existentes son concordantes con los grupos espaciales  $Pnma$  y  $Pnb2_1$ , correspondientes a los

a) Celdilla unidad.

La celdilla unidad hallada con el difractómetro, invirtiendo la matriz de orientación como se ha dicho antes, tiene las siguientes dimensiones:

$$a = 11.309 \pm .003 \text{ \AA}$$

$$b = 3.978 \pm .001 \text{ \AA}$$

$$c = 11.162 \pm .002 \text{ \AA}$$

Los errores han sido sobreestimados con la intención de compensar un posible error sistemático en el equipo experimental.

El volumen de la celdilla unidad es de  $502.190 \text{ \AA}^3$ . La densidad del cristal calculada a partir de este volumen tomando  $Z = 4$ , es de  $6.797 \text{ gr./cm}^3$ . No nos ha sido posible determinar la densidad experimentalmente ya que carecemos del equipo necesario para la determinación de densidades tan elevadas, por lo que hemos recurrido al valor dado en la bibliografía. El valor dado por Swanson [95] es de  $6.808 \text{ gr/cm}^3$  a  $26 \text{ }^\circ\text{C}$  y se diferencia del nuestro en menos de un dos por mil.

b) Grupo espacial.

Las simetrías en el espectro de difracción, junto con las condiciones de extinción existentes son concordantes con los grupos espaciales  $Pnma$  y  $Pnb2_1$ , correspondientes a los

TABLA 5-1

Parámetros determinados en el estudio del cristal por métodos  
fotográficos.

1. Diagrama oscilatorio.

$$t = 4.03 \text{ \AA}$$

2. Diagrama de Weissenberg normal.

$$a^* = 0.0877 \text{ \AA}^{-1}$$

$$c^* = 0.0894 \text{ \AA}^{-1}$$

$$\beta^* = 89.6^\circ$$

3. Grupo espacial.

$$Pnma \text{ \textcircled{O}} Pna2_1$$

4. Celdilla unidad.

$$a = 11.41 \text{ \AA}$$

$$b = 4.05 \text{ \AA}$$

$$c = 11.19 \text{ \AA}$$

Nota: valores sin corrección de encogimiento de película.

a) Celdilla unidad.

La celdilla unidad hallada con el difractómetro, invirtiendo la matriz de orientación como se ha dicho antes, tiene las siguientes dimensiones:

$$a = 11.309 \pm .003 \text{ \AA}$$

$$b = 3.978 \pm .001 \text{ \AA}$$

$$c = 11.162 \pm .002 \text{ \AA}$$

Los errores han sido sobreestimados con la intención de compensar un posible error sistemático en el equipo experimental.

El volumen de la celdilla unidad es de  $502.190 \text{ \AA}^3$ . La densidad del cristal calculada a partir de este volumen tomando  $Z = 4$ , es de  $6.797 \text{ gr./cm}^3$ . No nos ha sido posible determinar la densidad experimentalmente ya que carecemos del equipo necesario para la determinación de densidades tan elevadas, por lo que hemos recurrido al valor dado en la bibliografía. El valor dado por Swanson [95] es de  $6.808 \text{ gr/cm}^3$  a  $26 \text{ }^\circ\text{C}$  y se diferencia del nuestro en menos de un dos por mil.

b) Grupo espacial.

Las simetrías en el espectro de difracción, junto con las condiciones de extinción existentes son concordantes con los grupos espaciales  $Pnma$  y  $Pnb2_1$ , correspondientes a los

números 64 y 33 de las tablas Internacionales de Cristalografía. El grupo espacial  $Pnb2_1$  tiene 4 posiciones equivalentes, pero el  $Pnma$  tiene 8, luego si el grupo espacial es el centrosimétrico, los átomos deben estar en posiciones especiales de forma que  $Z = 4$ . La única posición especial que no añade condiciones de extinción a las reflexiones generales  $h k l$  es la que incluye la totalidad de la molécula en un plano especular.

Medidas realizadas con luz polarizada nos han permitido comprobar que el  $Bi_2S_3$  no desvía el plano de polarización de la luz, el material debe ser centrosimétrico y por consiguiente, el grupo espacial ser el  $Pnma$ . Las posiciones equivalentes en este grupo, y en nuestro caso particular son:

$$\begin{aligned}
 & x, 1/4, z \\
 & 1/2 + x, 1/4, 1/2 - z \\
 & -x, 3/4, -z \\
 & 1/2 - x, 3/4, 1/2 + z
 \end{aligned}$$

#### 5.1.2. Coordenadas atómicas y factores de temperatura.

En la tabla 5.2 se dan las coordenadas fraccionadas del sulfuro de bismuto que se han obtenido después del proceso de refinamiento. En esta misma tabla y a efectos de comparación, se incluyen las correspondientes coordenadas dadas por Scavnicar [2], después de haber sido transformadas por nosotros al grupo espacial en el que hemos resuelto la estructura (Scavnicar y Hofmann.[1] utilizaron el grupo espacial  $Pbnm$ ).

TABLA 5.2.

Coordenadas fraccionadas de los átomos de Sb y S (2) comparadas con las deducidas por nosotros.

	x	y	z		x	y	z
Sb(1)	.149	3/4	.964	Bi(1)	.15962	3/4	.96561
Sb(2)	.470	3/4	.174	Bi(2)	.48367	3/4	.17437
S(1)	.214	3/4	.311	S(1)	.28446	3/4	.30630
S(2)	.120	3/4	.555	S(2)	.12423	3/4	.55743
S(3)	.441	3/4	.631	S(3)	.44944	3/4	.62799

TABLA 5-3

(Coeficientes anisotrópicos de temperatura  $U_{ij}$  [ $\text{\AA}^2$ ] ( $\times 10^4$ )).

<u>Atomo</u>	$U_{11}$	$U_{13}$	$U_{22}$	$U_{33}$
Bi(1)	470(20)	-15(5)	50(10)	300(20)
Bi(2)	500(20)	-24(10)	23(10)	270(20)
S(1)	445(10)	-4(10)	.1(7)	245(10)
S(2)	470(10)	10(7)	153(9)	223(19)
S(3)	475(50)	-38(15)	120(10)	255(6)



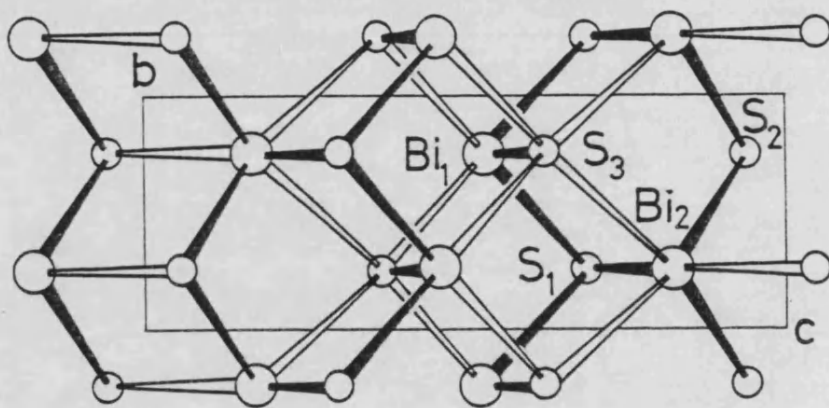


FIGURA 5.4. Proyección de los átomos en el plano perpendicular al eje  $a$  cristalográfico.

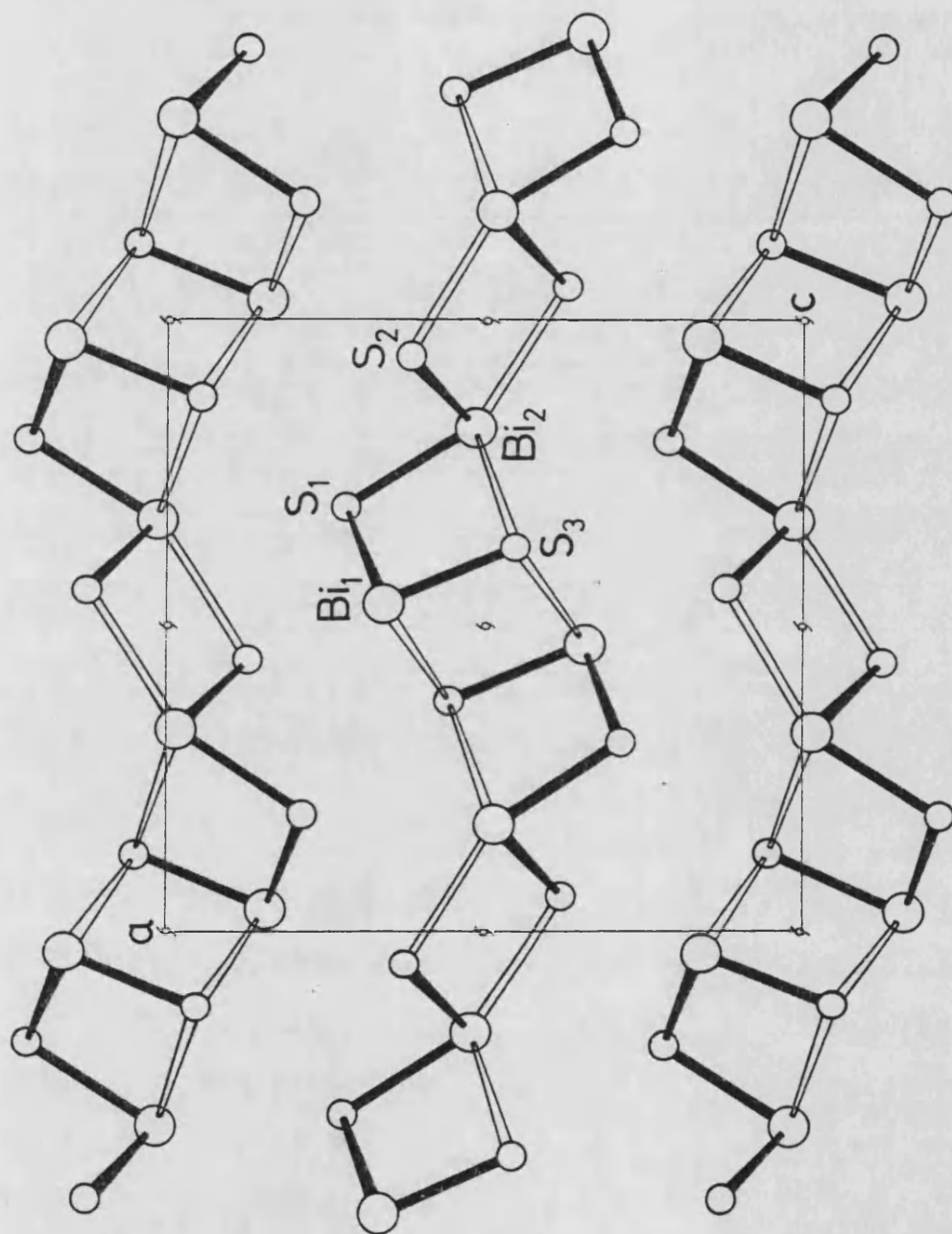


FIGURA 5.5. Proyección de los átomos en el plano perpendicular al eje b cristalográfico.

TABLA 5.4.

Distancias interatómicas (Å)

Sb(1) - S(1)	2.68(2)	Bi(1) - S(1)	2.743(1)
Sb(1) - S(1)	2.49(1)	Bi(1) - S(1)	2.593(1)
Sb(1) - S(2)	3.33(2)	Bi(1) - S(2)	3.314(2)
Sb(1) - S(3)	2.82(2)	Bi(1) - S(3)	2.958(1)
Sb(2) - S(1)	2.58(1)	Bi(2) - S(1)	2.691(1)
Sb(2) - S(1)	3.60(1)	Bi(2) - S(1)	3.408(2)
Sb(2) - S(2)	2.57(2)	Bi(2) - S(2)	2.673(1)
Sb(2) - S(2)	3.20(1)	Bi(2) - S(2)	3.036(2)
Sb(2) - S(3)	3.15(2)	Bi(2) - S(3)	3.065(2)

Angulos de enlace (°)

S(1)-Sb(1)-S(1)	91.50	S(1)-Bi(1)-S(1)	93.02
S(1)-Sb(1)-S(3)	93.83	S(1)-Bi(1)-S(3)	90.32
S(3)-Sb(1)-S(1)	90.17	S(3)-Bi(1)-S(1)	87.13
S(3)-Sb(1)-S(3)	83.55	S(3)-Bi(1)-S(3)	82.25
S(3)-Sb(1)-S(3)	85.70	S(3)-Bi(1)-S(3)	84.45
S(2)-Sb(2)-S(1)	87.72	S(2)-Bi(2)-S(1)	83.42
S(2)-Sb(2)-S(2)	96.57	S(2)-Bi(2)-S(2)	96.15
Sb(1)-S(1)-Sb(1)	91.50	Bi(1)-S(1)-Bi(1)	93.02
Sb(1)-S(1)-Sb(2)	99.37	Bi(1)-S(1)-Bi(2)	99.32
Sb(2)-S(2)-Sb(2)	96.57	Bi(2)-S(2)-Bi(2)	96.15
Sb(1)-S(3)-Sb(1)	96.45	Bi(1)-S(3)-Bi(1)	97.75
Sb(1)-S(3)-Sb(1)	85.70	Bi(1)-S(3)-Bi(1)	84.45

La matriz de paso entre coordenadas en los dos grupos espaciales sería:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix}$$

siendo (x,y,z) las coordenadas en nuestro grupo espacial, el Pnma, y (x',y',z') las correspondientes al grupo Pbnm.

Asimismo, en la tabla 5.3 se dan los factores de temperatura  $U_{ij}$  expresados en la forma:

$$\exp\{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)\}$$

donde  $a^*$ ,  $b^*$  y  $c^*$  son los parámetros de la celdilla recíproca.

### 5.1.3. Distancias y ángulos de enlace.

En la figura 5.4 podemos apreciar la distribución de los átomos en la dirección perpendicular a b. En ella aparecen dentro de la celdilla unidad, los dos planos  $y=1/4$  e  $y=3/4$ . Se ha dibujado en la figura 5.5 la disposición de los átomos de una de las cadenas que se ven en la figura 5.4 desarrollada en la dirección del eje b.

Las distancias y ángulos de enlace más importantes están contenidos en la tabla 5.3. A título comparativo mos-

tramos nuevamente las distancias y los ángulos de enlace en el  $S_3Sb_2$  dados en la referencia 2.

Las líneas más delgadas que aparecen en ambas figuras indican que la distancia interatómica es mayor que 2.75 Å; así podemos apreciar las direcciones en las que son más fuertes los enlaces.

## 5.2. Discusión de los resultados.

En la figura 5.5 hemos representado la celdilla unidad del sulfuro de bismuto proyectada sobre el plano (b,c). Puede observarse en ella que los átomos forman cadenas poliméricas en la dirección del eje b. Esto podría ser la causa del crecimiento en forma de estalactitas que posee el material sublimado.

En el plano (a,c), proyección representada en la figura 5.4, también parece estar formado por cadenas, sin embargo la fuerza de los enlaces no es regular a lo largo de esa dirección.

La relación entre los parámetros a, b y c del  $Bi_2S_3$  y del  $Sb_2S_3$  es de .998, 1.036 y .992 (parámetros del sulfuro de bismuto / parámetro del sulfuro de antimonio); esto parece indicar que hay un mayor empaquetamiento en el  $Bi_2S_3$  en las direcciones a y c (el radio atómico del Bi es de 1.70 Å y el del Sb es de 1.59 Å). Este empaquetamiento es real y se pone de manifiesto lógicamente en las longitudes de enlace. En la tabla 5.4 vemos como distancias interatómicas que podríamos considerar de enlace son aproximadamente 0.1 Å más grandes,

lo que se explica atendiendo a la diferencia de radios entre el Bi y el Sb, pero las distancias que en el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  son mayores de 3 Å, son sensiblemente menores en el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Por ejemplo de 3.60 Å pasamos a 3.40 Å o de 3.20 Å pasamos a 3 Å. Luego enlaces que en el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  eran muy débiles, en el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  presentan una interacción considerable (el enlace iónico Bi-S se corresponde con una distancia interatómica del orden de 3 Å [96]).

En la figura 5.6 vemos la configuración de los dos átomos de bismuto. El Bi(1) forma con dos azufres S(1) (a 2.74 Å de distancia), dos S(3) (a 2.96 Å) y un azufre S'(3) (a 2.59 Å) una pirámide de base prácticamente cuadrada (3.98 x 4.05 Å<sup>2</sup>), estando el bismuto ligeramente descentrado (a 3.69° de la normal) y a una distancia de 0.255 Å por debajo de la base. El azufre S'(3) del vértice de la pirámide también está a una distancia equidistante de los S(3) y S(1) (3.66 y 3.68 Å respectivamente). Todos estos átomos están contenidos en la misma cadena.

La configuración del Bi(2) es de un octaedro deformado. Tiene seis azufres, dos S(3) a 3.06 Å, dos S(2) a 2.67 Å, un azufre S(1) a 2.96 y un S(2) a 3.03 Å, a su alrededor. El Bi(1) también tiene un S(2) por debajo de la pirámide (ver figura 5.4), pero está a una distancia de 3.31 Å, distancia que se corresponde con una débil interacción de van der Waals. El ángulo entre el S(1)-Bi(2)-S(2) de 154.74° nos hace ver el grado de distorsión del octaedro. Los ángulos entre el Bi(2) y el S(1) y el Bi(2) y el S(2) son de 79.2 y 83.4° respectivamente.

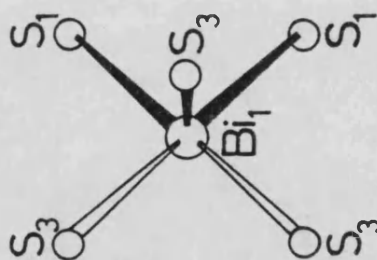
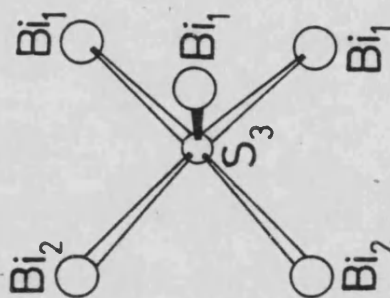
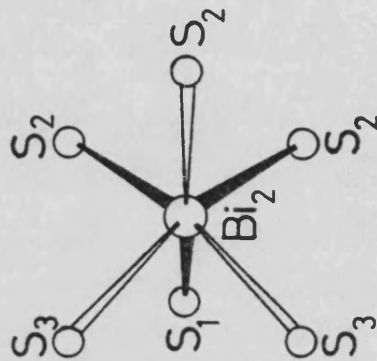


FIGURA 5.6. Configuración alrededor de los átomos  $Bi_1$ ,  $Bi_2$  y

$S_3$ .

La configuración del S(3) es similar a la del Bi(1) desde un punto de vista geométrico. Las distancias con los bismutos más próximos sin embargo, son del orden de 3 Å, salvo el del vértice de la pirámide, que está a una distancia de enlace (2.59 Å). La misión de los azufres S(1) y S(2) es la de conjunción de las cadenas. Los ángulos que forman con los bismutos están dados en la tabla 5.3.

Intentemos dar una explicación formal a las distancias interatómicas. La configuración piramidal y la octaédrica es debida, según Pauling [97], a la hibridación de orbitales d y s vacíos con los orbitales p ( $dsp^3$  y  $d^2sp^3$ ). Las estructuras electrónicas del Bi y el azufre son:



En orden creciente de energías, el Bi tiene a continuación los orbitales 7s y 6d y el S el 4s y 3d, por tanto tienen la disposición idónea para la hibridación. Para una estructura  $dsp^3$  el Bi necesita 2 electrones, mientras que el S sólo necesita 1 y para una estructura  $d^2sp^3$  el Bi necesita 3. Si en principio suponemos que los enlaces que van a formar bismutos y azufres son covalentes, los bismutos compartirían en total cinco electrones, un azufre compartiría uno y los otros dos azufres dos cada uno. Desde este punto de vista podríamos tener el siguiente esquema de reparto. El Bi(1) comparte un electrón con el S(3) y un electrón con los dos azufres S(1). Como el reparto es equitativo, el bismuto Bi(1)



ya tiene los dos electrones que necesita, el enlace Bi(1)-S(3) es covalente y el Bi(1)-S(2) sería algo más largo puesto que comparten solo medio electrón. El S(3) al compartir un electrón con el Bi(1) ya tiene los cinco que necesita para la configuración  $dsp^3$ . Asimismo, el Bi(2) comparte un electrón con dos azufres S(2) y otro con el S(1). Los otros enlaces tendrían un carácter iónico. Ahora bien, si nos fijamos en las distancias reales vemos que son algo mayores que las covalentes (2.5 Å según la referencia 96) y las distancias de enlace iónico algo menores en general. Esto puede deberse a una deslocalización de la carga con el fin de minimizar la interacción coulombiana. Esta argumentación es quizá sencilla y no pretende ser rigurosa, pero nos ayuda a entender la construcción de las cadenas. Una teoría sería que aborde el problema de la configuración electrónica de estos materiales es solamente abordable por cálculos de teoría de bandas, ya que no es del todo correcto hablar de orbitales atómicos, sino que tendríamos que hablar de bandas distribuidas por todo el cristal.

La configuración de los bismutos es bastante común en compuestos con Bi y S [98-105]. Comentemos algunos hechos importantes. La configuración piramidal de los azufres alrededor de los bismutos es un hecho que se repite con una enorme frecuencia. Las distancias interatómicas son del orden de 2.55 a 2.65 Å para el S del vértice, de 2.7 a 2.8 Å para una pareja de azufres de la base y de 2.9 a 3 Å para la otra pareja. Nuestras distancias entran en estos márgenes de valores. En casi todos los compuestos los átomos de Bi y S

están contenidos en dos planos especulares, de forma que las pirámides entremezcladas se van sucediendo en la dirección perpendicular a dichos planos, con parámetro de celdilla del orden de 4 Å. La aptitud del Bi por este tipo de disposición se revela en un compuesto de BiSBr [98], donde mantiene esta configuración incluso con dos azufres sustituidos por dos bromos. La otra configuración posible, que igualmente se da en nuestro compuesto es la de octaedro deformado, similarmente al Bi(2).

En la tabla 5.5 hemos resumido las diferentes distancias Bi-S encontradas en la bibliografía comparadas con las distancias halladas en nuestro compuesto.

TABLA 5-5

<u>Referencia</u>	<u>Grupo 1</u>	<u>Grupo 2</u>	<u>Grupo 3</u>
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2.59	2.67-2.74	2.95-3.03
[98]	2.55-2.57	2.70-2.79	2.91-3.03
[96]	2.60	2.72	
[104]		2.69-2.77	3.00
[103]	2.62	2.75	2.91
[101]	2.61	2.70	
[100]	2.63	2.81	2.88
[99]	2.60-2.61	2.70-2.75	3.05
[105]	2.60	2.66-2.74	2.87-3.04
[102]		2.75-2.79	2.91-2.95

Nota: Los tres grupos se refieren a las tres situaciones comentadas en el texto. Las distancias correspondientes al Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> son las dadas en esta Memoria. Todas las distancias están expresadas en Å.

## 6. Propiedades Ópticas.



## 6.1. Índice de refracción.

### 6.1.1. Resultados.

En la figura 6.1 se presentan las tres componentes del índice de refracción, medidas a temperatura ambiente. Los índices  $n_b$  y  $n_c$  se han calculado a partir de los espectros de transmisión de muestras delgadas obtenidos con incidencia normal una vez determinados los valores de  $d$  y  $k$  de los espectros de rotación según el método descrito en la sección 4.2.1. La tercera componente se ha obtenido a partir de la expresión 4.10 realizando los espectros de interferencia a ángulo de incidencia variable y con luz polarizada con E

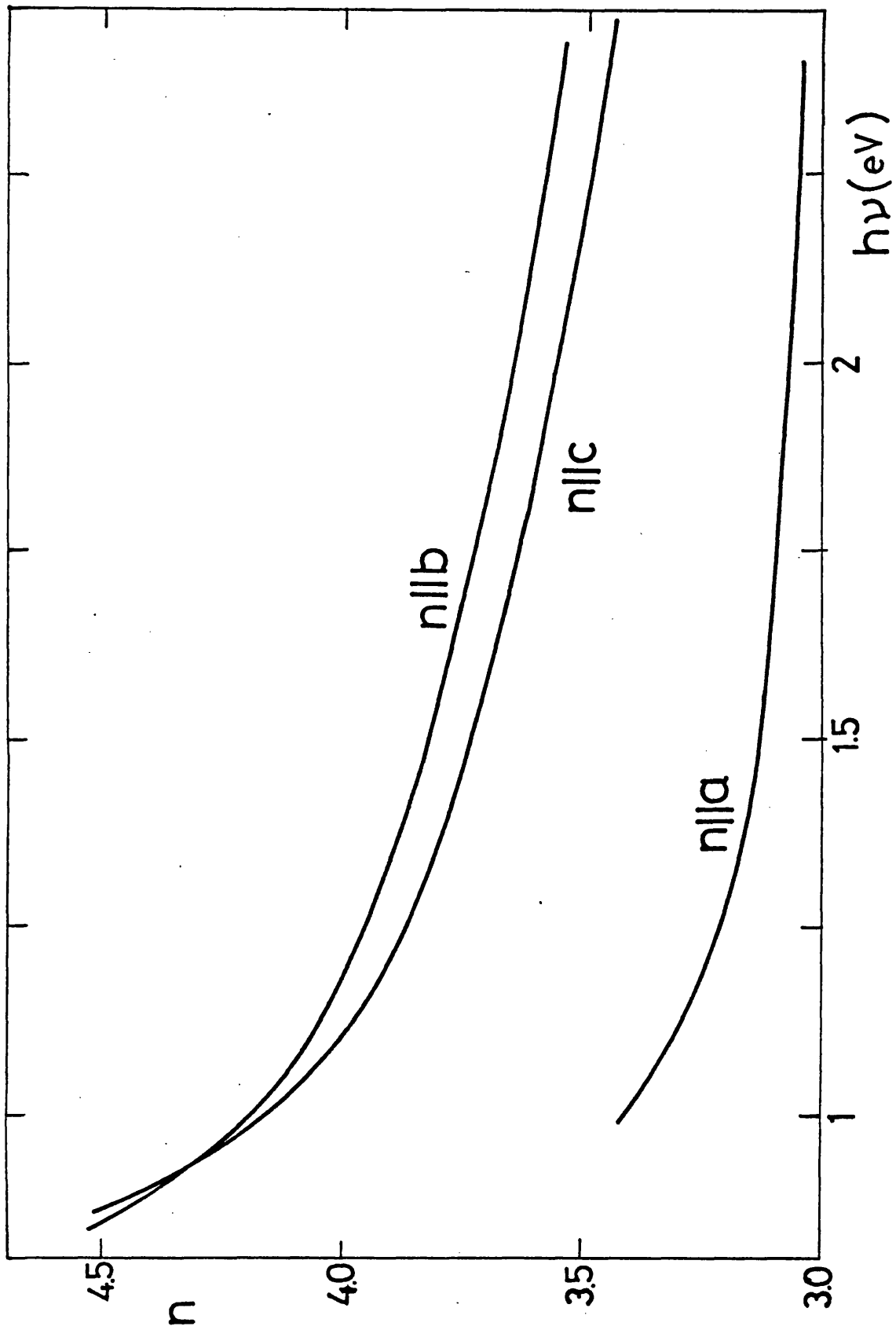


FIGURA 6.1. Componentes del índice de refracción a temperatura ambiente.

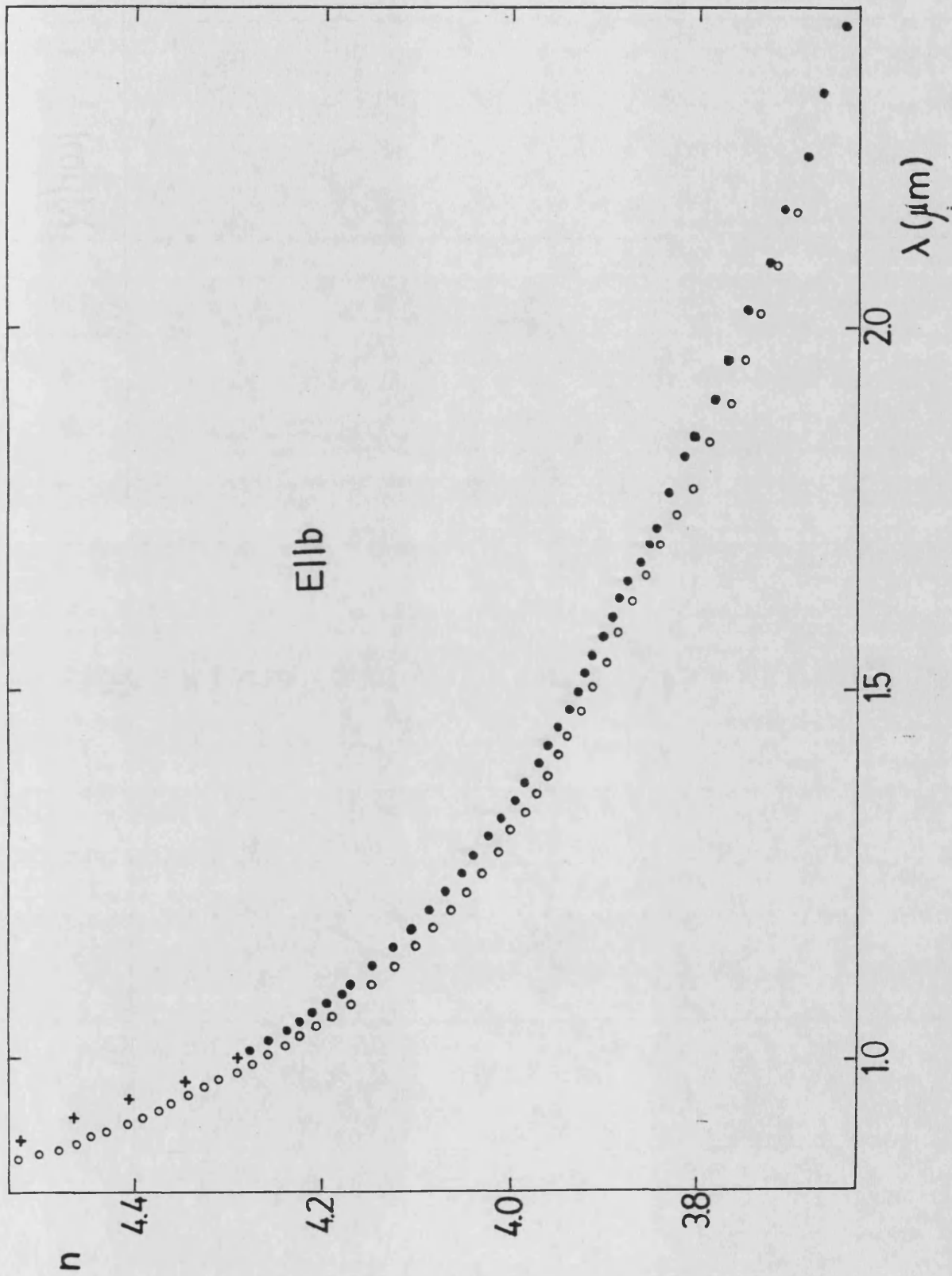


FIGURA 6.2. Variación del índice  $n_b$  con la temperatura.



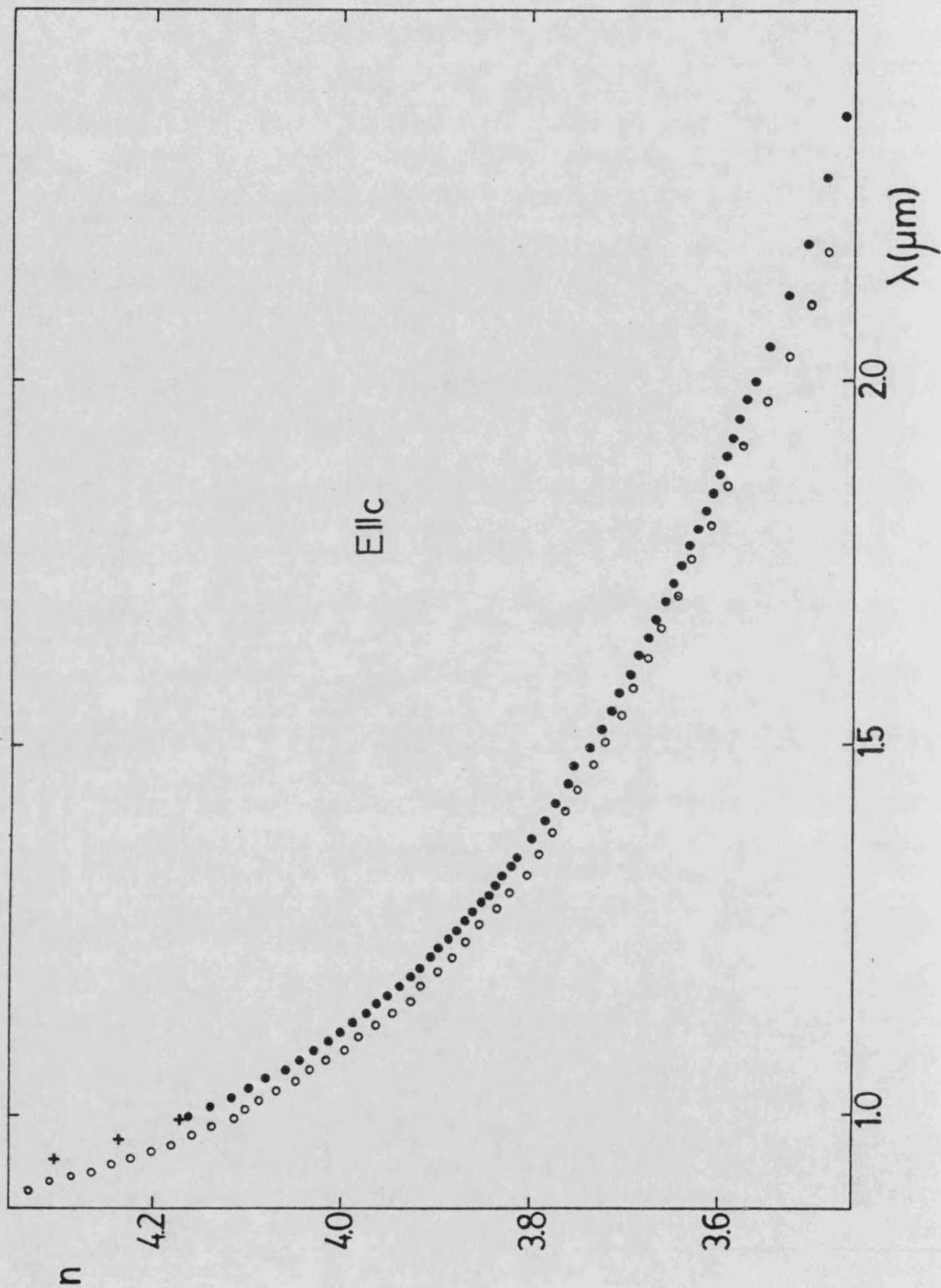


FIGURA 6.3. Variación del índice  $n_c$  con la temperatura.

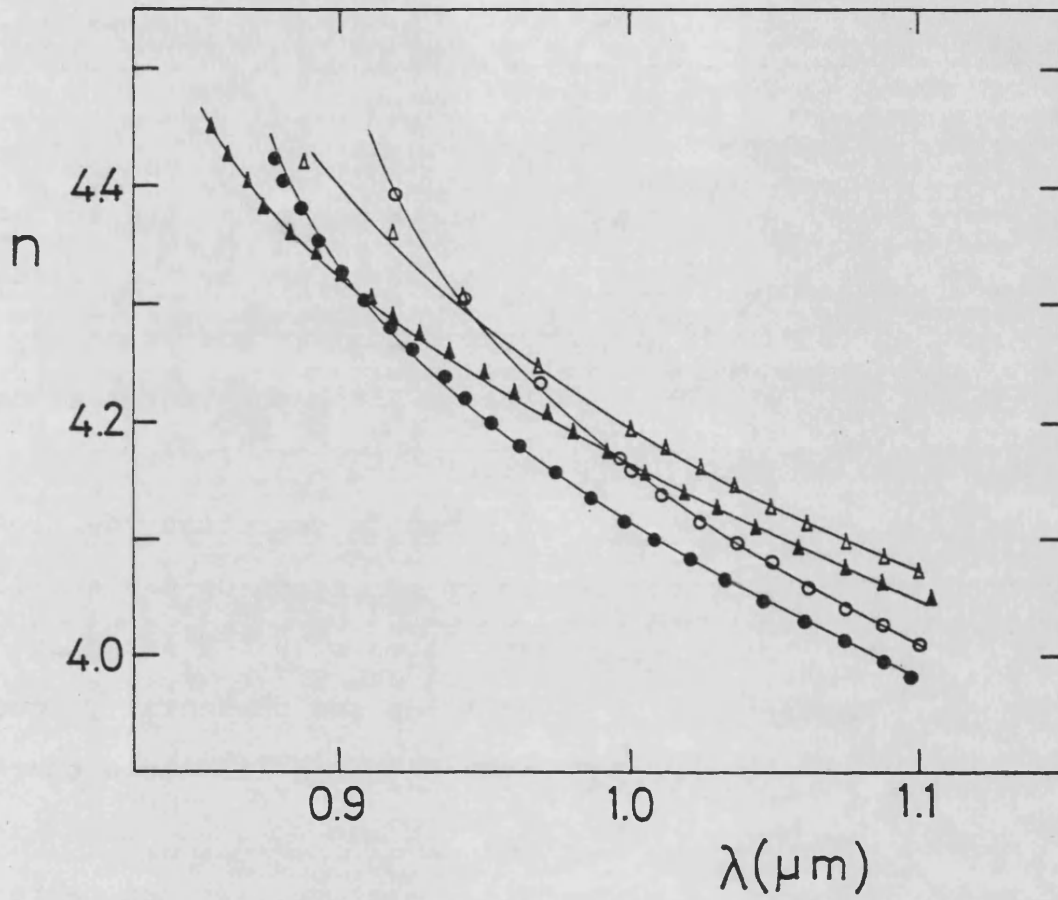


FIGURA 6.4. Detalle de la variación de los índices de refracción en la región del gap. ▲, △ : índice paralelo a b a 30 y 300 K respectivamente. ●, ○ : índice paralelo a c a 30 y 300 K respectivamente.

contenido en el plano de incidencia.

Se puede observar la anisotropía existente en el índice de refracción, anisotropía que es más acentuada en la dirección del eje cristalográfico a. La diferencia entre índices:

$$n_b - n_c \approx 0.09$$

$$n_b - n_a \approx 0.70$$

La diferencia entre  $n_b$  y  $n_c$  permanece constante en la región entre 2.5 y 1.2  $\mu\text{m}$  pero en la región de la banda prohibida la pendiente de  $n_c$  crece mucho más que la de  $n_b$ , llegando incluso a cruzarse las curvas correspondientes a los dos índices en las direcciones b y c.

En las figuras 6.2 y 6.3 vemos la variación de los índices  $n_b$  y  $n_c$  con la temperatura en la región de 0.9 a 2.5  $\mu\text{m}$ . Sólo hemos representado los índices a 30 K y a temperatura ambiente debido a la poca variación que presentan y que se traduce en un ligero desplazamiento hacia las altas energías.

En la figura 6.4 y a título comparativo, se han representado los índices  $n_b$  y  $n_c$  a 30 y 300 K en la región del gap, observándose el cambio de pendiente del índice  $n_c$  que conduce a que se crucen ambas curvas.

En la figura 6.5 se ha representado el coeficiente de transmisión en la región del espectro entre 2.6 y 30  $\mu\text{m}$ . El cristal es transparente hasta la región de absorción por fonones salvo en una pequeña zona alrededor de 3.9  $\mu\text{m}$  (318 meV) donde hay una pequeña absorción. En la figura se ha

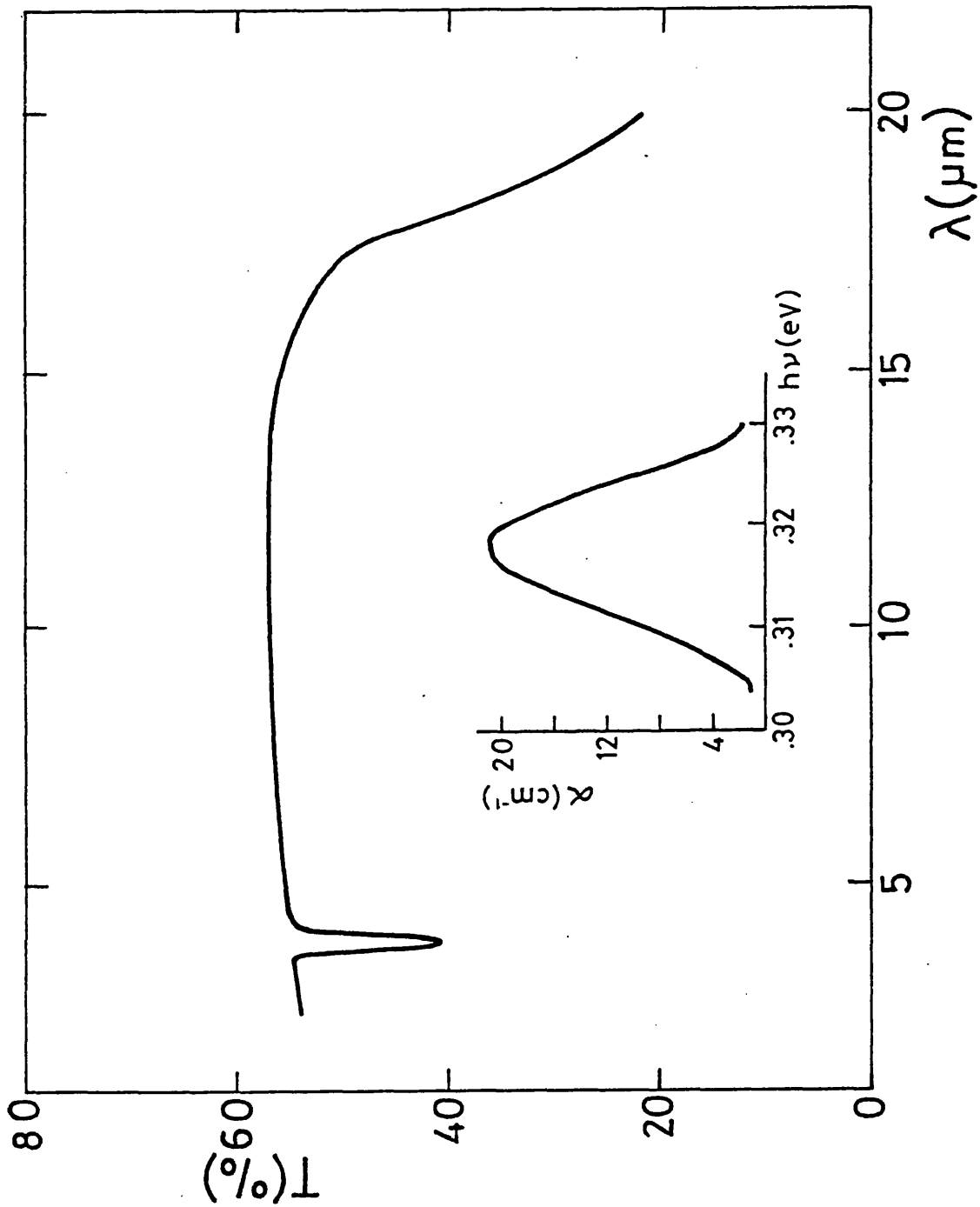


FIGURA 6.5. Coeficiente de transmisión de una muestra gruesa entre 2.6 y 30  $\mu\text{m}$ . Se inserta el coeficiente de absorción en la banda que aparece en 318 meV.

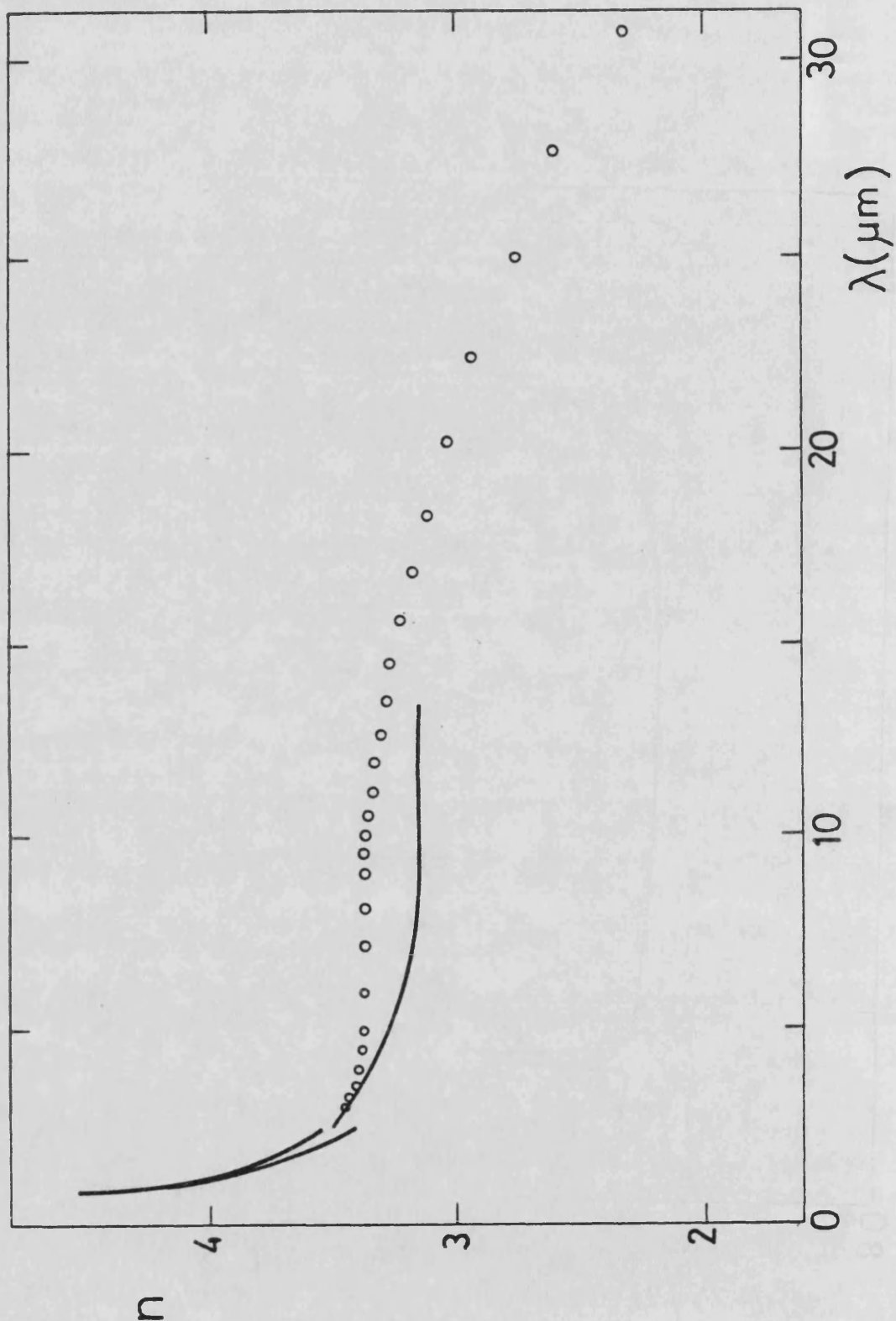


FIGURA 6.6. Índice medio  $n_{b-c}$ . La línea continua se corresponde con el obtenido a partir del espectro de transmisión de una muestra gruesa y los puntos con el índice obtenido del espectro de interferencias de una muestra delgada.

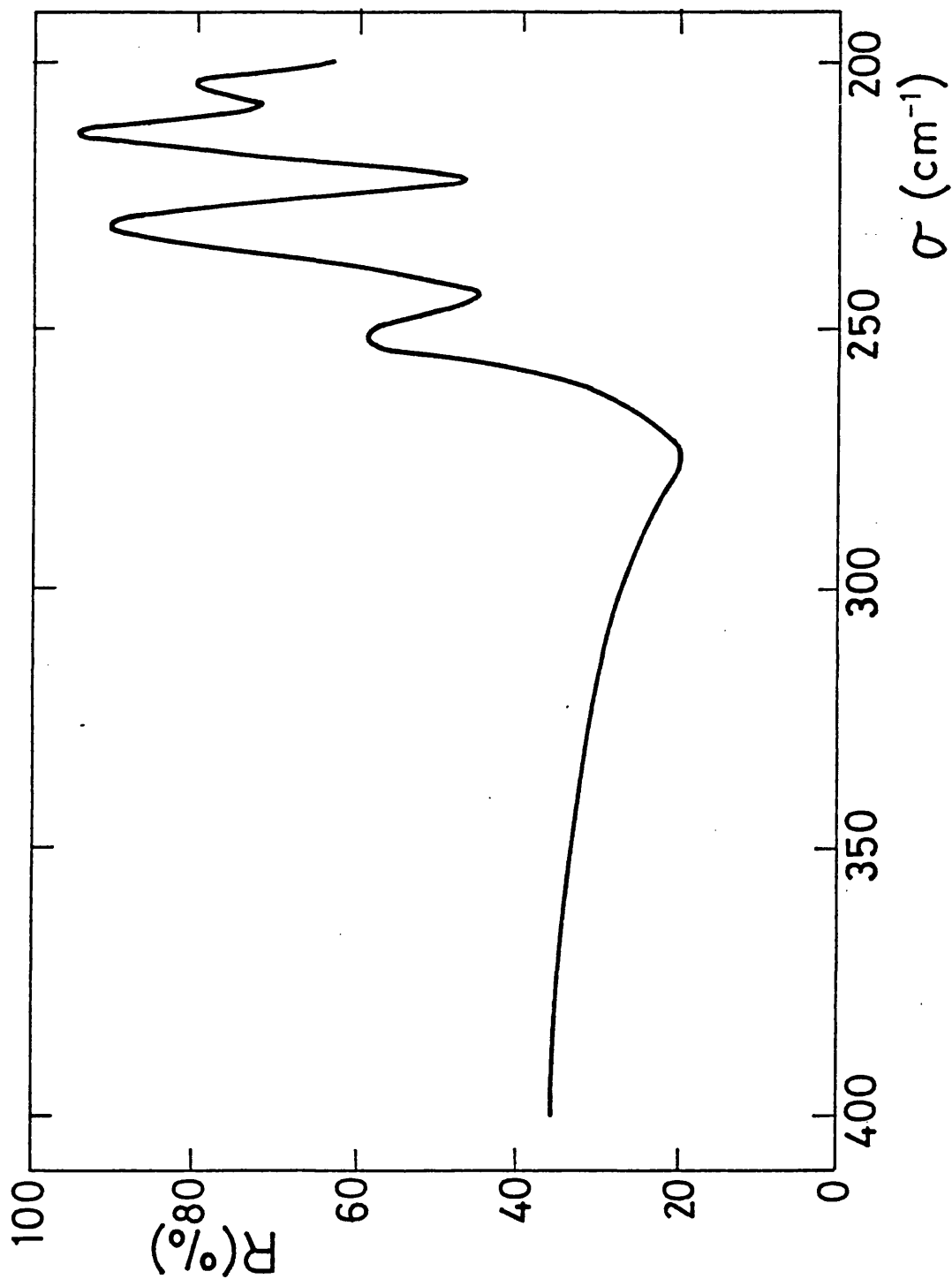


FIGURA 6.7. Espectro de reflectividad en la región correspondiente a la absorción por fonones.

insertado con detalle la variación del coeficiente de absorción en esta zona. La semianchura de esta banda de absorción es del orden de 15 meV.

En la figura 6.6 se representan los índices  $n_b$  y  $n_c$  hasta  $2.5 \mu$  y el valor medio del índice de refracción en el plano b-c en la región de  $2.5$  a  $30 \mu\text{m}$  obtenido de los espectros de transmisión de una muestra gruesa (línea discontinua) y de los diagramas de interferencia producidos en la transmisión por una muestra delgada (puntos). Este estudio se ha realizado con luz sin polarizar. De ambas curvas se deduce que el índice de refracción es casi constante desde  $3$  a  $12 \mu\text{m}$ , zona en la que empieza a caer. Este valor constante es de:

$$n_{b-c} = 3.3 \pm 0.1$$

A partir de este valor puede estimarse el de la constante dieléctrica a alta frecuencia:

$$\epsilon_{\infty} = n_{b-c}^2 = 10.9 \pm 0.6$$

En la figura 6.7 se ha representado el espectro de reflectancia obtenido con luz no polarizada en la región de absorción por fonones (de  $400$  a  $200 \text{ cm}^{-1}$ ). No hemos intentado un análisis de Kronig-Kramers debido a la mezcla de polarizaciones. Se observa la existencia de varios modos, el primero de los cuales, el longitudinal óptico de mayor energía aparece a  $275 \text{ cm}^{-1}$ .

### 6.1.2. Discusión.

En la figura 6.1 se observaba el desigual comportamiento de los índices  $n_b$  y  $n_c$  en la región del gap. La diferencia de ambos espectros en la zona del gap corresponde a la anisotropía del coeficiente de absorción, que, como veremos, es mucho más grande para  $E_{llc}$ . La fuerte subida del coeficiente de absorción no nos ha permitido observar la singularidad de los índices (de acuerdo con las relaciones de Kramers y Kronig a un escalón en la parte imaginaria de la constante dieléctrica, proporcional al coeficiente de absorción, debe corresponderle un máximo a la parte real y por tanto al índice) al no ser posible determinarlos por encima del gap, quedándonos únicamente en la parte de baja energía del máximo (cambio de pendiente). Nuestro resultado está en buen acuerdo cualitativo con las medidas de reflectividad realizadas por Sobolev [9] en el  $Bi_2S_3$ . La reflectividad en la región de la banda prohibida aumenta más rápidamente cuando la luz está polarizada en la dirección del eje c que cuando lo está en la dirección del eje b. Ambas curvas sin embargo no se cruzan, y además la reflectividad paralela a b es siempre mayor que la paralela a c. Los valores que obtiene Sobolev para el índice (deducidos por nosotros de sus curvas de reflectividad) en la región de la banda prohibida es de 3.8 para  $n_b$  y de 3.3 para  $n_c$ , valores que están por debajo de los encontrados por nosotros (del orden de 4.3 para ambos índices). Hay que tomar muchas precauciones para realizar medidas absolutas de reflectividad y siempre es más fiable obtener el índice de



refracción a partir de los diagramas de interferencia que a partir de la reflectividad.

El cambio del índice de refracción con la temperatura (figuras 6.2 y 6.3) aparece simplemente como un ligero desplazamiento hacia las altas energías debido al aumento de la energía de la banda prohibida al disminuir la temperatura.

La banda de absorción que aparece en la figura 6.5 creemos que es debida a la existencia de un nivel profundo, dador, de 318 meV. Como veremos al estudiar las propiedades de transporte el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  es siempre de tipo n por lo que un nivel aceptor situado a esta distancia (318 meV) de la banda de valencia estaría siempre lleno, no siendo posible la transición electrónica, por lo que resulta más razonable asignar este pico a una transición entre un nivel dador profundo y la banda de conducción.

El valor medio del índice de refracción  $n_b$ -c (figura 6.6) nos ha permitido estimar la constante dieléctrica a altas frecuencias  $\epsilon_\infty$ . Este valor ha sido necesario en la interpretación del espectro de absorción como veremos más adelante.

Riede [106] realizó un análisis de Kramers-Kronig de los modos ópticos polares en el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Este análisis muestra la existencia de varios modos fonónicos activos en la región comprendida entre 350 y 70  $\text{cm}^{-1}$  (dos modos para  $E_{||b}$  y 4 para  $E_{||c}$ ). Debido a la mayor masa del átomo de Bi (respecto al de Sb), estos modos deben desplazarse en nuestro material hacia las bajas energías. En nuestro espectro aparecen 4 mínimos de reflectividad en la región comprendida entre 300 y 200  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 6.7). El primer mínimo puede ser tomado como una esti-

mación de la energía del modo polar LO más energético aparece localizado en  $271 \text{ cm}^{-1}$ . El mínimo correspondiente a este fonón aparece en  $320 \text{ cm}^{-1}$  en el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Una interpretación de los demás mínimos en base a relaciones comparativas entre ambos materiales no es aconsejable dado que no conocemos los átomos que intervienen en cada uno de los posibles modos y por tanto las relaciones entre las masas.

La existencia de tantos modos fonónicos en esta región del infrarrojo obliga a un estudio del espectro a más baja energía si se quiere determinar la constante dieléctrica estática  $\epsilon_0$  del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ .

## 6.2. Coefficiente de absorción.

### 6.2.1. Resultados.

En la figura 6.8 aparecen los coeficientes de absorción  $\alpha_{||b}$  a 30 y 240 K representado en escala logarítmica. Este ha sido obtenido a partir de los espectros de transmisión de diferentes muestras. Podemos distinguir tres regiones claramente diferenciadas en el espectro correspondiente a 30 K. En primer lugar, la zona de bajo coeficiente de absorción ( $\alpha < 1000 \text{ cm}^{-1}$ ) tiene un claro comportamiento exponencial (tramo lineal en la figura). Este comportamiento se observa no solo a 30 K sino en todo el rango de temperaturas medido ( $30 < T < 300 \text{ K}$ ). La pendiente de este tramo exponencial disminuye al aumentar la temperatura.

Una segunda zona que podríamos separar es la correspondiente a la absorción excitónica. El excitón, que se observa en esta figura, deja de observarse a partir de 140-150 K. La tercera zona sería la correspondiente a energías superiores al pico excitónico, en la que se observa que el coeficiente de absorción aumenta suavemente con E.

En la figura 6.9 se representan, ya en escala lineal, los coeficientes de absorción  $\alpha_{||b}$  y  $\alpha_{||c}$  a 30 K. Puede verse que el coeficiente  $\alpha_{||c}$  sube más rápidamente alcanzando los valores máximos medibles con las muestras de que disponíamos para una energía inferior a la del excitón, por lo que no ha sido posible estudiar  $\alpha$  en dicha dirección.

En la figura 6.10 se han representado los coeficientes

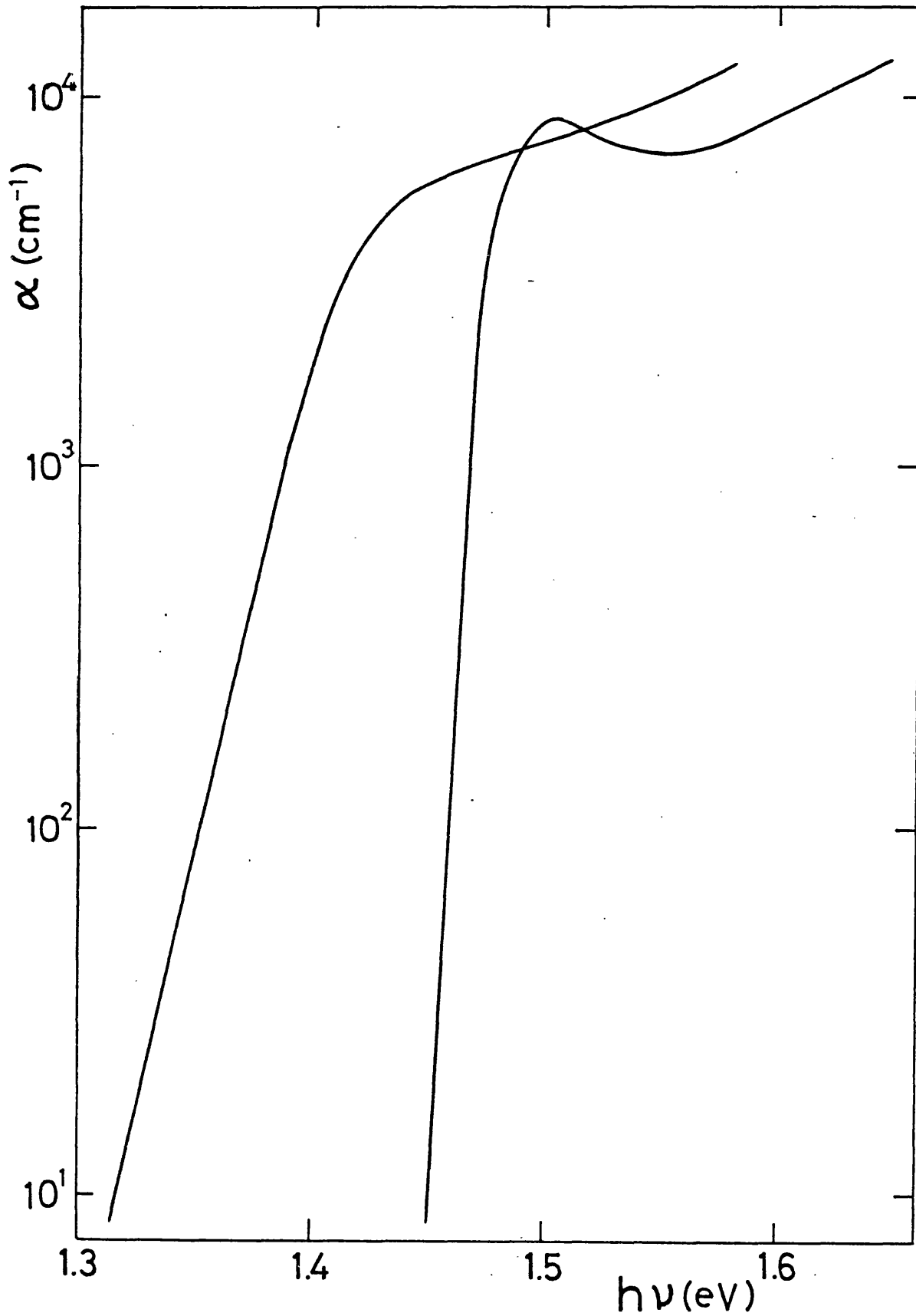


FIGURA 6.8. Coeficiente de absorción paralelo a b a 30 K (curva 1) y 240 K (curva 2).

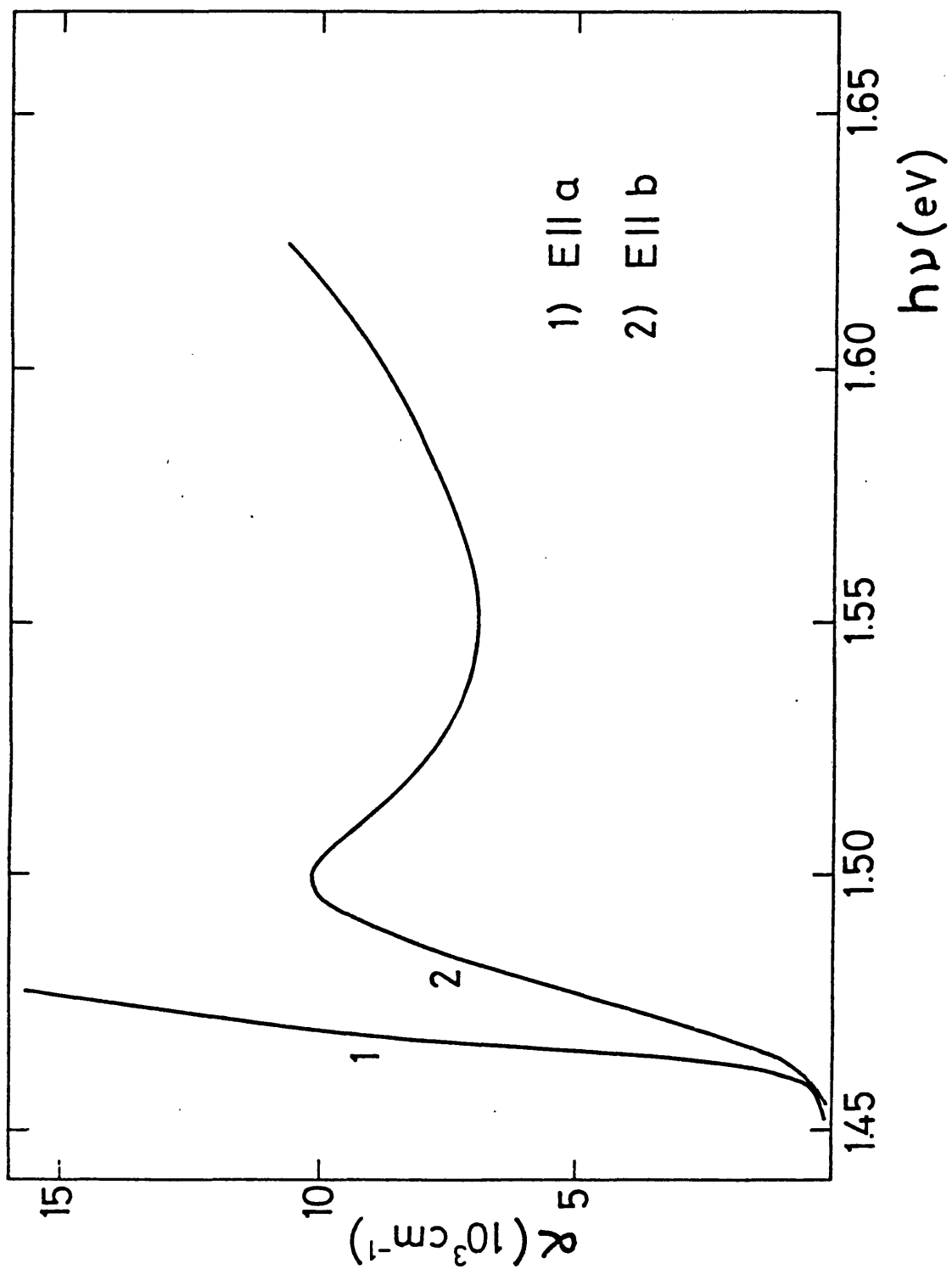


FIGURA 6.9. Coeficientes de absorción paralelo a b (curva 1) y paralelo a c (curva 2) a 30 K.

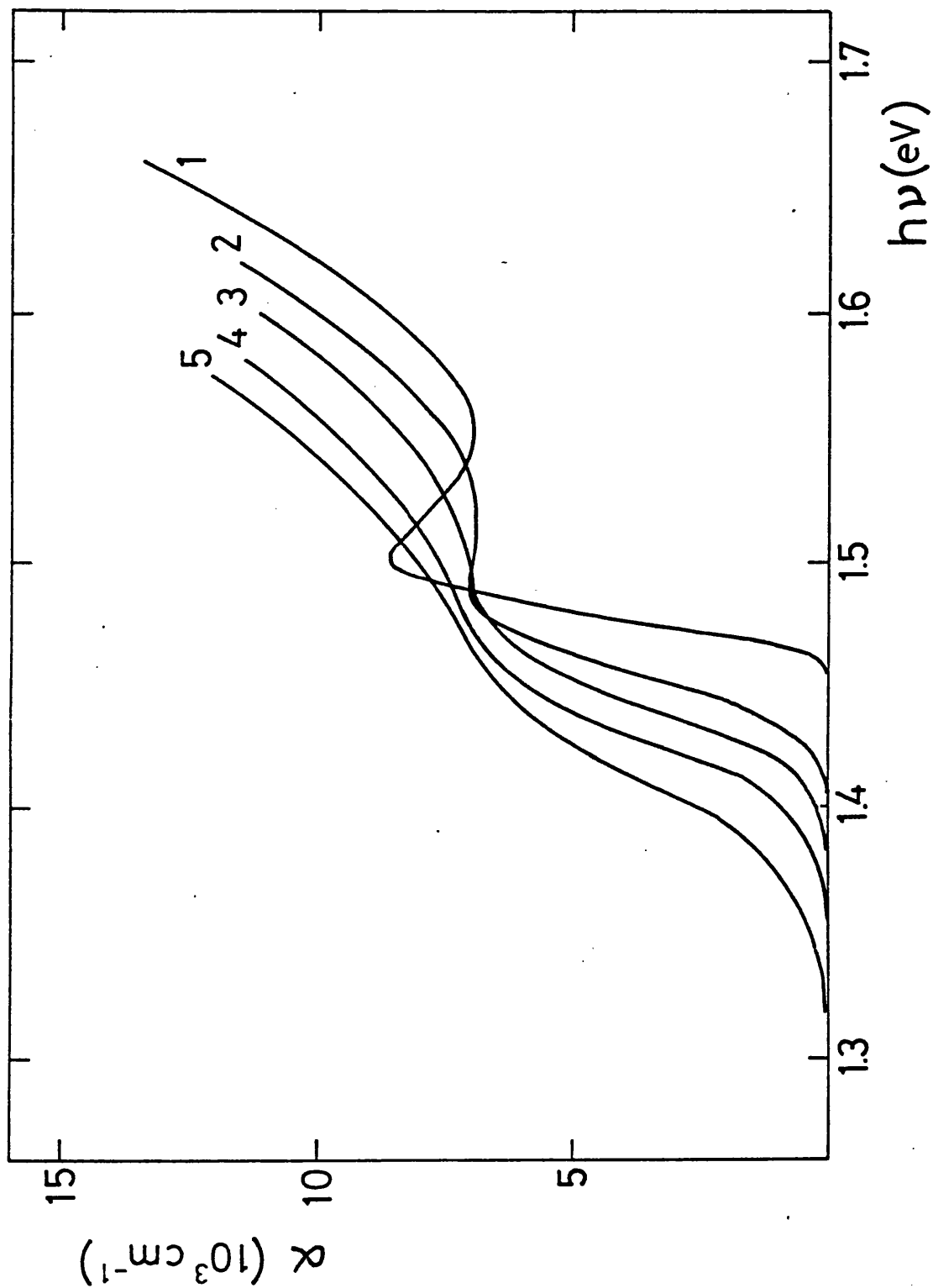


FIGURA 6.10. Evolución del coeficiente de absorción paralelo a b con la temperatura. Curva 1, 29 K, curva 2, 137 K, curva 3, 173 K, curva 4 214 K y curva 5, 269 K.

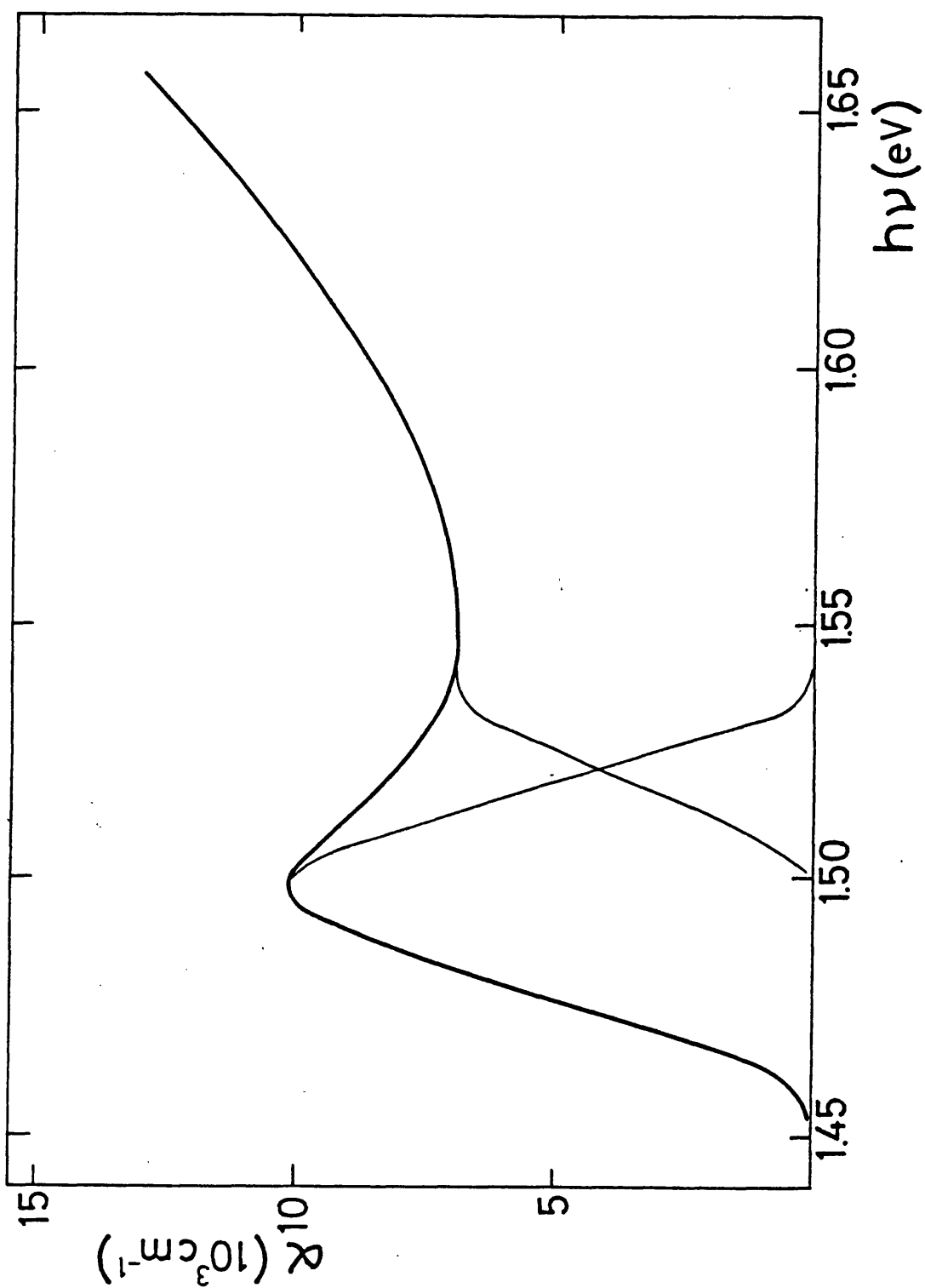


FIGURA 6.11. Coeficiente de absorción paralelo a b como composición de la transición fundamental más el pico correspondiente al excitón.

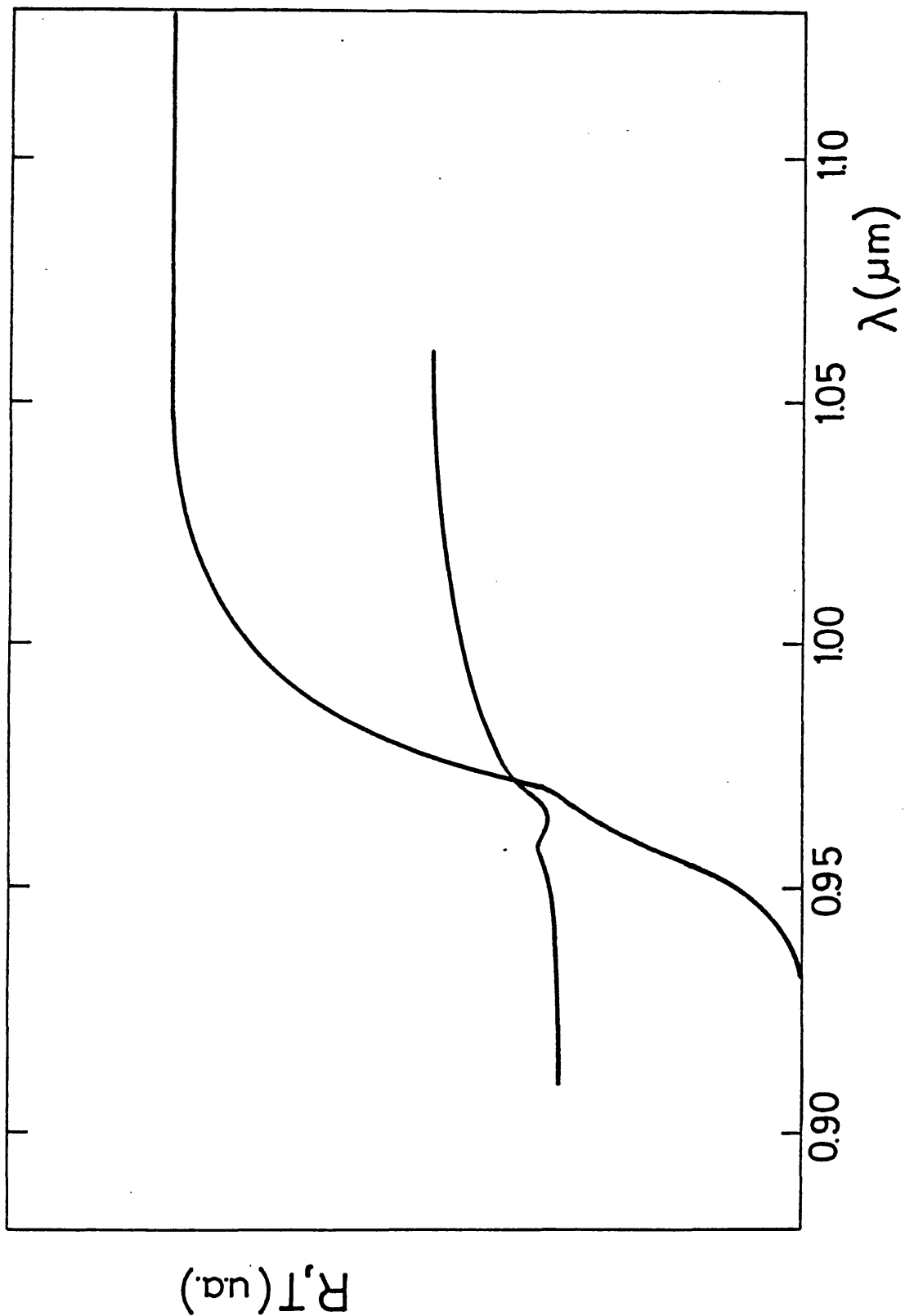


FIGURA 6.12. Espectros de transmisión y reflectividad de dos muestras de 300 y 230  $\mu\text{m}$  respectivamente a temperatura ambiente en la región del frente de absorción.



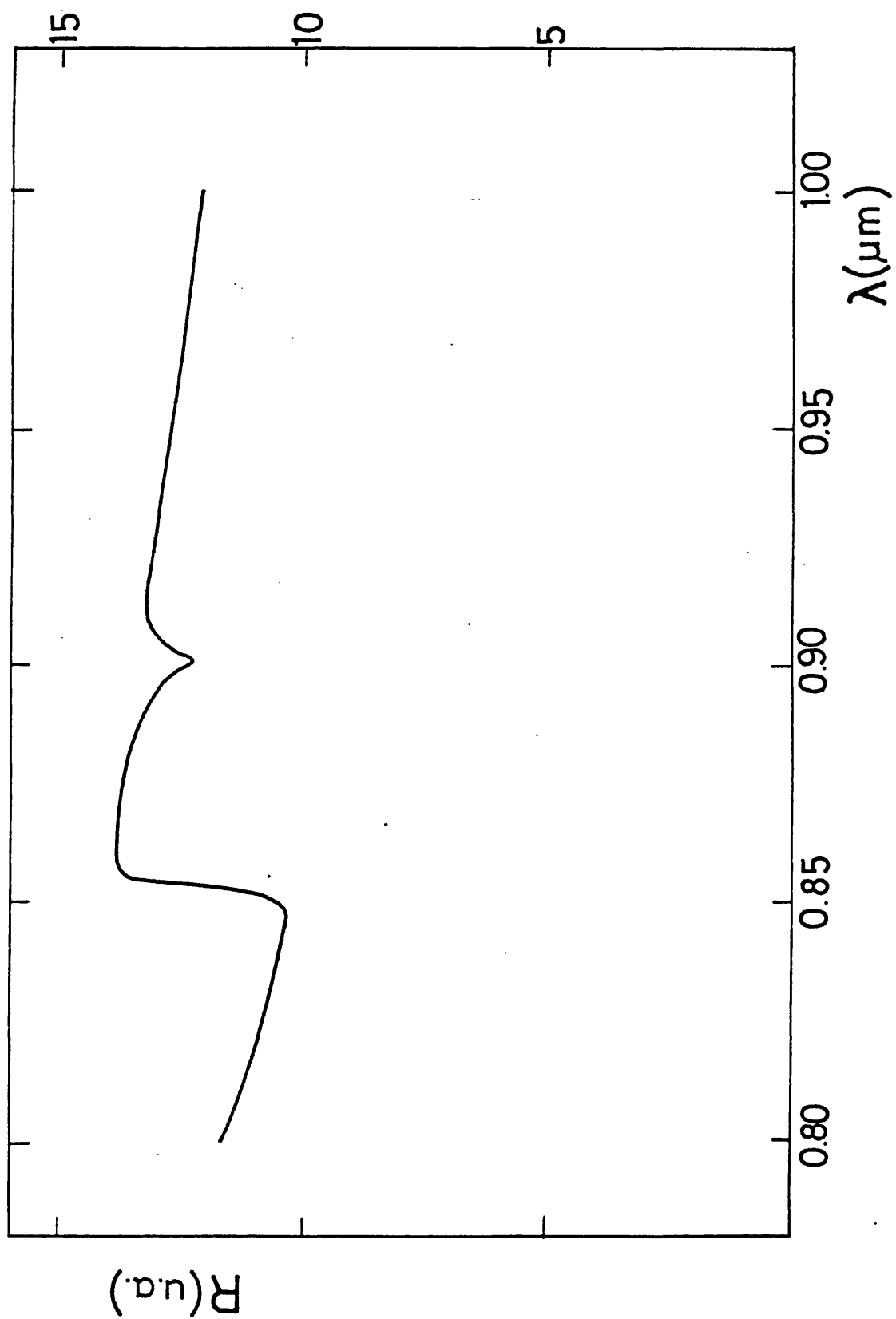


FIGURA 6.13. Espectro de reflectividad de una muestra de 230  $\mu\text{m}$  a 30 K.

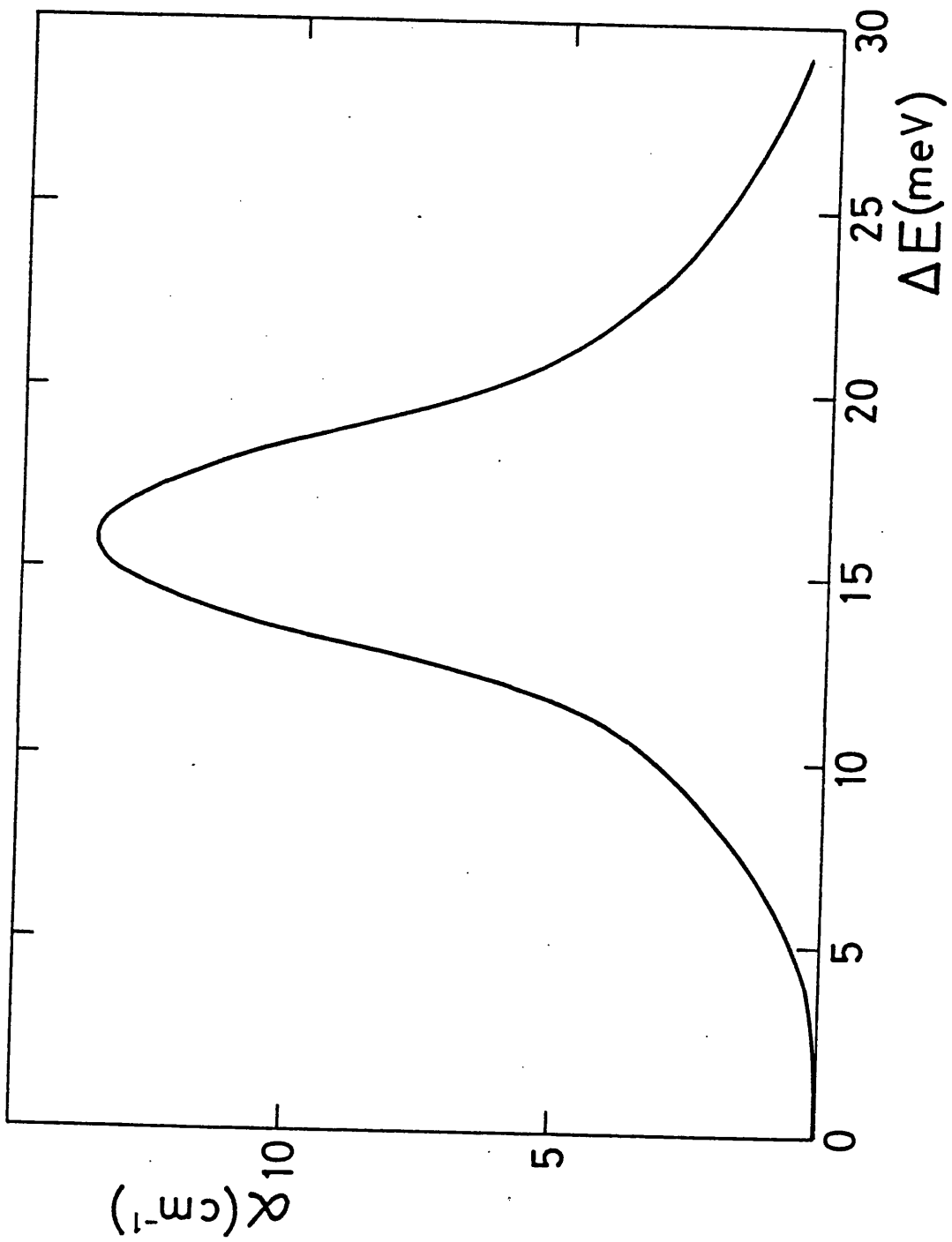


FIGURA 6.14. Coeficiente de absorción del nivel de 1.3 eV.

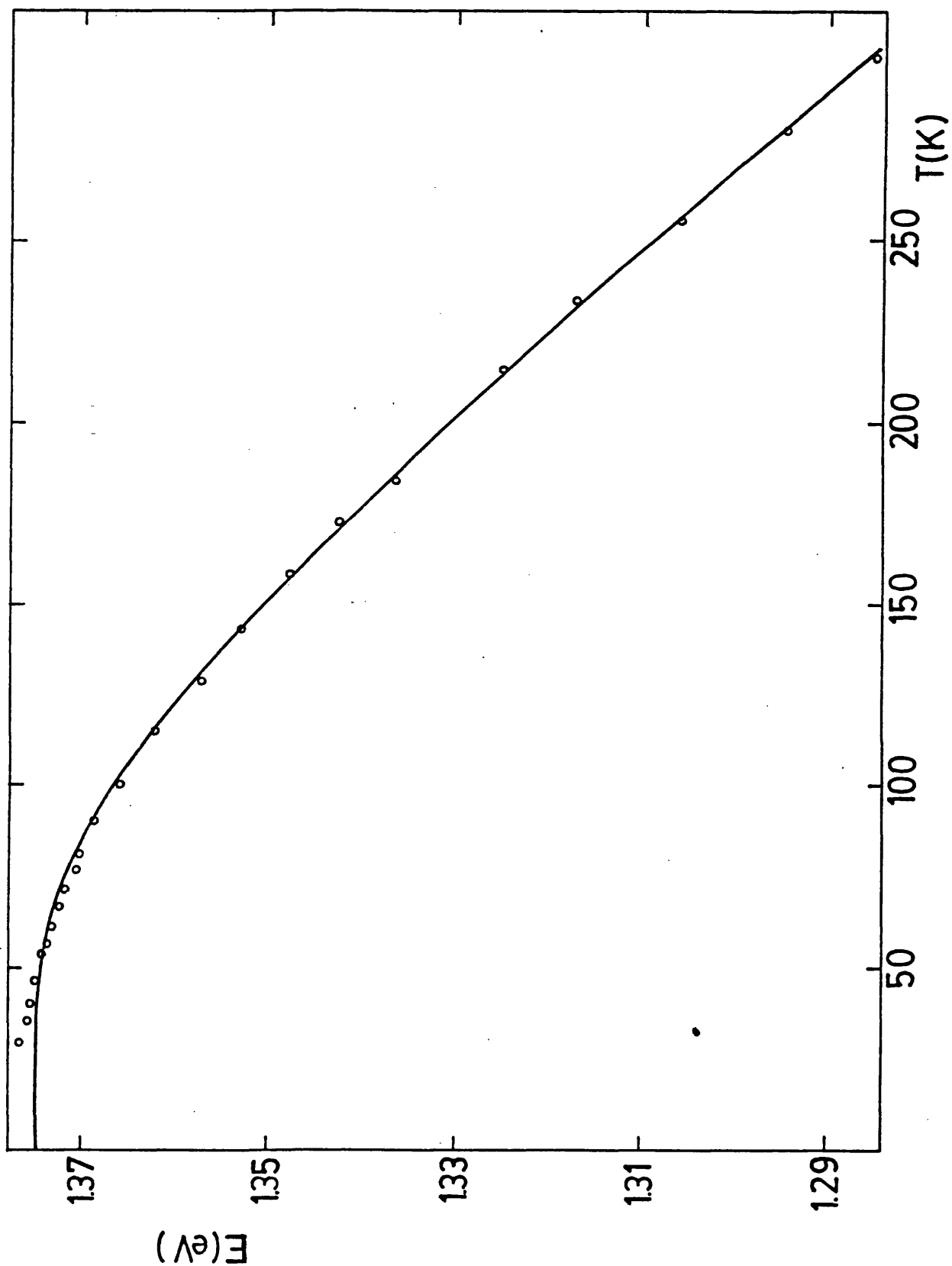


FIGURA 6.15. Evolución con la temperatura de la energía del nivel de 1.3 eV.

de absorción para algunos valores de la temperatura con el objeto de ver la evolución del frente de absorción y el aumento de la anchura del excitón con la temperatura.

En la figura 6.11 aparece el coeficiente de absorción  $\alpha$  paralelo a b considerado como composición del pico excitónico (supuesto simétrico) y de la absorción fundamental (obtenida sustrayendo la contribución excitónica). De aquí hemos deducido la energía del gap a 30 K, tomando esta como la energía correspondiente al punto de máxima curvatura. El valor de la energía de la banda prohibida a 30 K es por tanto:

$$E_g = 1.535 \pm 0.005 \text{ eV}$$

En el frente de absorción en muestras gruesas se observa una singularidad que es más claramente perceptible en el espectro de reflectividad (figura 6.12). Dicha singularidad se observa aún mejor a baja temperatura, ya que al disminuir la anchura del excitón queda claramente diferenciada (figura 6.13), lo que permite seguir su evolución con T. En la figura 6.14 se ha representado el coeficiente de absorción de esta banda a 300 K. La forma del mínimo no cambia con la temperatura, pero sí se desplaza con esta, variación que se ha representado en la figura 6.15. En esta figura hemos representado la energía correspondiente a la posición del mínimo y no la energía correspondiente al nivel de impureza que representa debido a la perfecta localización del mínimo, mientras que en la localización de la energía del nivel cometeríamos un error innecesario.

### 6.2.2. Discusión.

Empecemos por comentar la primera zona. El comportamiento exponencial del coeficiente de absorción con la energía de los fotones y la dependencia de la pendiente exponencial con la temperatura fueron puestos de manifiesto por primera vez por Urbach [75] en los haluros de plata. La pendiente de estas colas de absorción, según Urbach, depende de la temperatura según una ley bien definida. El coeficiente de absorción

$$\alpha = \alpha_0 \exp\{-\sigma(h\nu - h\nu_0)\} \quad (6.1)$$

donde  $\alpha_0$  es un parámetro que varía débilmente con la temperatura [107],  $h\nu_0$  es una constante,  $h\nu$  es la energía de los fotones y

$$\sigma = \sigma_0/kT F(2kT/h\nu) \quad (6.2)$$

siendo  $F(x) = x \coth(x)$ ,  $\sigma_0$  un parámetro del orden de la unidad y  $T$  la temperatura absoluta.

La ley de variación con la temperatura o ley de Urbach la cumplen también los haluros alcalinos como el KBr [108], algunos compuestos II-VI como el TeCd [109] así como el Se amorfo [110]. También se ha observado este comportamiento en semiconductores laminares como el InSe [111,112] y en  $Sb_2S_3$  [113], aunque en este último el comportamiento con la temperatura no se corresponde en todo el rango de temperaturas.

Dow y Riedfeld [76,80] atribuyen las colas de absorción en semiconductores a la interacción de los excitones con los microcampos creados por las impurezas. Esto nos lleva a una semirregla de Urbach en la cual el parámetro  $\sigma$  tiene un comportamiento diferente con la temperatura e incluso puede variar de una muestra a otra. Por otra parte Toyozawa [77,77,81] atribuye las colas de absorción a la interacción excitón-fonón. Esto conduce a una ley de variación exponencial. Según Harbeke [60], en semiconductores que presentan un frente de absorción excitónico debe aplicarse la teoría de Toyozawa.

Dados los resultados experimentales hay dos hechos importantes que nos hacen tomar el modelo de Toyozawa. En primer lugar, el comportamiento con la temperatura concuerda magníficamente con la expresión 6.2. En segundo lugar este comportamiento es independiente de la muestra utilizada.

En la figura 6.16 hemos representado en un diagrama logarítmico el coeficiente de absorción determinado a partir de dos muestras, una de 406  $\mu\text{m}$  y otra de 37  $\mu\text{m}$ , en función de la energía para varias temperaturas. El comportamiento es exponencial al menos en dos órdenes de magnitud por lo que podemos observar en la figura. El no haber dispuesto de muestras de mayor espesor no nos ha permitido comprobar si este comportamiento continua a más bajos coeficiente de absorción. No se han dibujado los puntos experimentales de más alto coeficiente de absorción por claridad en el dibujo. Además de tener un comportamiento exponencial, los puntos experimentales correspondientes a las distintas temperaturas

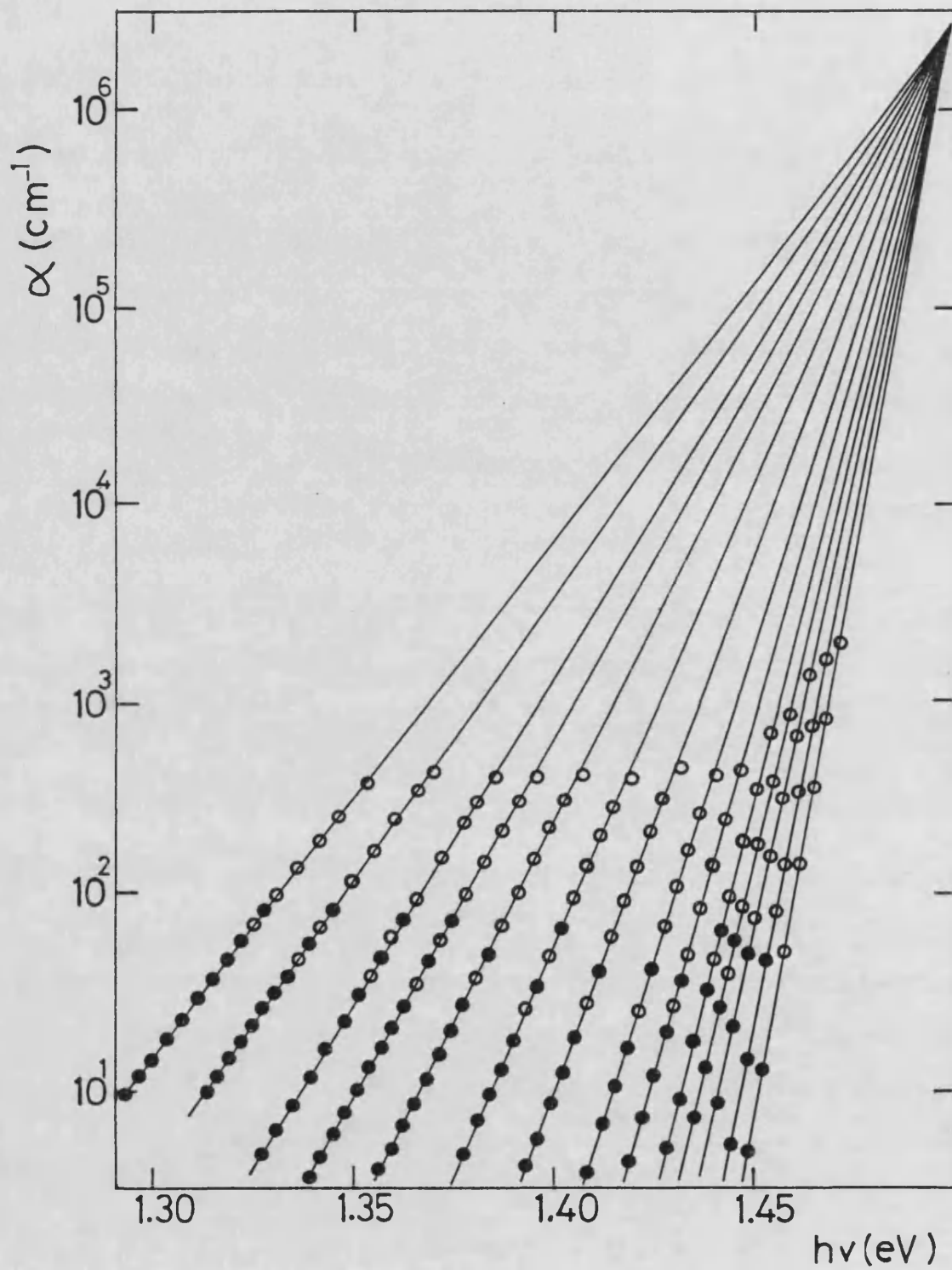


FIGURA 6.16. Ajuste de la ley de Urbach utilizando la expresión 6.1.

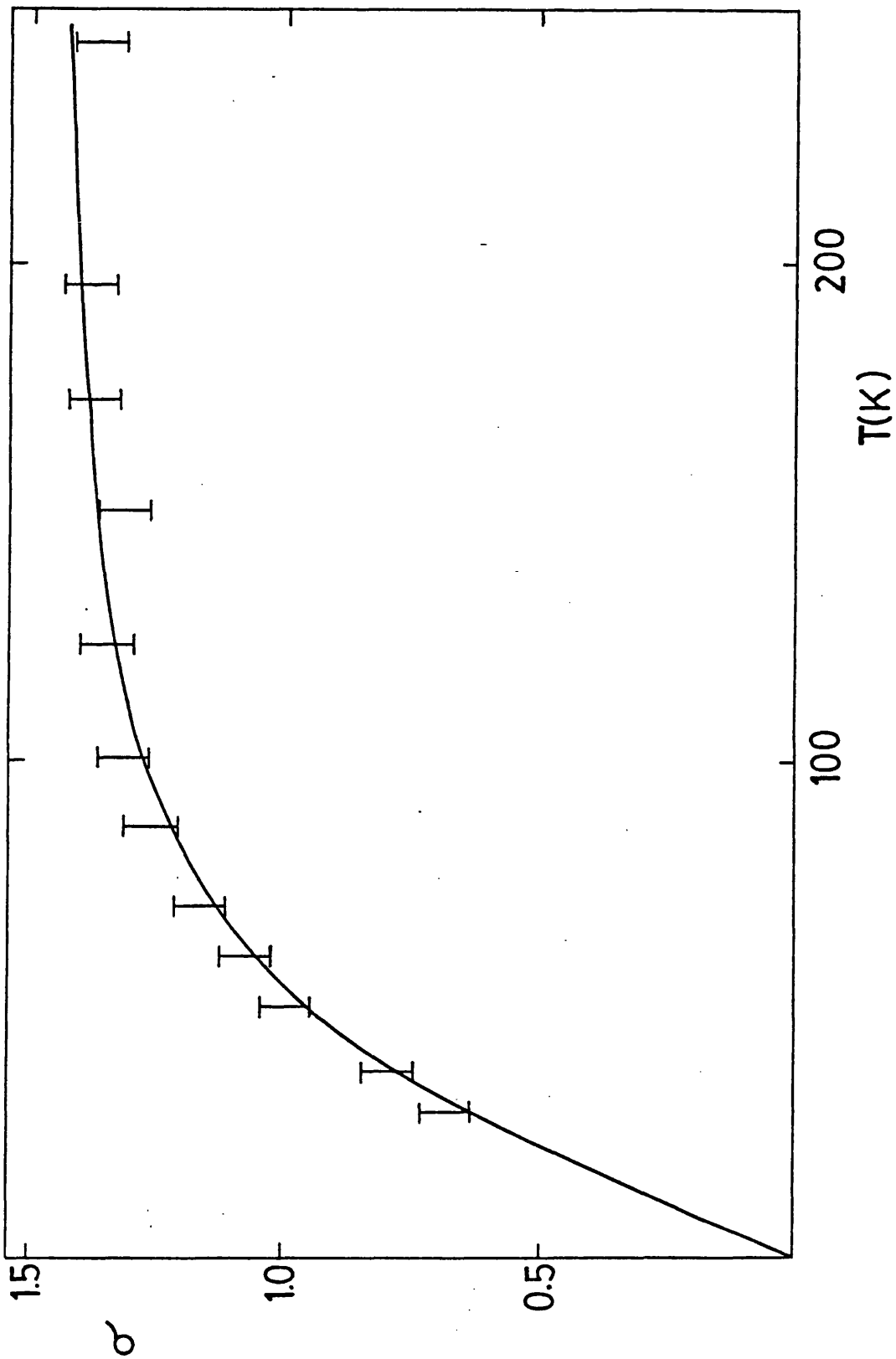


FIGURA 6.17. Variación del parámetro  $\sigma$  con la temperatura.



cambian según la ley de Urbach 6.2. Las líneas continuas de la figura 6.16 se corresponden con un ajuste por un procedimiento  $\chi^2$  en el que se han incluidos todos los puntos experimentales y los correspondientes valores de la temperatura, siendo los parámetros de ajuste  $h\omega_f$ ,  $h\omega_0$ ,  $\alpha_0$  y  $\sigma_0$ . Los valores proporcionados por el ajuste están dados en la tabla 6.1.

El valor de  $h\omega_0$  debe corresponderse con el pico del excitón en el límite  $T \rightarrow 0$  [71,107]. De hecho y puesto que la posición del pico del excitón no cambia hasta 50 o 60 K, el valor dado a partir del ajuste de la cola de Urbach concuerda extraordinariamente con el correspondiente al pico del excitón a 30 K (1.50 eV).

TABLA 6-1

$\sigma_0$	$h\omega_f$ (meV)	$h\omega_0$ (eV)	$\alpha_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
1.4	11.57	1.499	6500

La energía del fonón óptico longitudinal  $h\omega_f$  es de 11.57 meV. La asignación de esta energía a un modo particular resulta imposible por no existir ningún estudio sobre la dinámica de la red en el  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , estudio que necesariamente

revestirá gran complejidad dada la abundancia de modos ópticos (57).

En la figura 6.17 hemos representado la variación del parámetro  $\sigma$  con la temperatura. La línea continua se ha obtenido con los parámetros del ajuste anteriores y los puntos corresponden a los valores experimentales de para las diferentes temperaturas.

La segunda zona a estudiar es la correspondiente al excitón. Como ya dijimos en la sección 3.2.2. la absorción excitónica tiene una cierta anchura debido a la interacción excitón-fonón. La forma del pico excitónico depende de la magnitud de la interacción excitón-fonón y de la temperatura. Si la constante de acoplamiento es débil o la temperatura es baja, la forma más usual del pico excitónico es una lorentziana asimétrica [71]:

$$\alpha \propto \frac{(h\Gamma/2) + 2A[h\omega - (E + \Delta)]}{[h\omega - (E + \Delta)]^2 + (h\Gamma/2)^2} \quad (6.3)$$

donde  $E$  es la energía del excitón,  $\Delta$  la diferencia entre ésta y el máximo,  $\Gamma^{-1}$  el tiempo de vida del excitón y  $A$  el factor de asimetría.

$\Gamma$  está relacionado con la semianchura  $H$  del pico de absorción mediante la expresión:

$$H = h\Gamma \quad (6.4)$$

En varios semiconductores III-VI la forma del coeficiente de absorción en la región del excitón es una lorentziana. En el GaSe [114] el coeficiente de absorción se ajusta perfectamente a una lorentziana desde coeficientes de  $100 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $70000 \text{ cm}^{-1}$ , siendo la anchura de unos pocos meV. El elevado coeficiente de absorción (tiempo de vida de los fotones pequeño) junto con el corto tiempo de vida del excitón hace que se cumpla la relación [71]:

$$\Gamma\tau/2 \ll 1$$

y que sea válida la aproximación lorentziana. En el InSe, otro compuesto III-VI, también es válida la aproximación lorentziana [115,116], aunque en un rango más pequeño, debido probablemente a una cola de Urbach. El frente excitónico se ajusta perfectamente desde valores del coeficiente de absorción de  $500 \text{ cm}^{-1}$  a  $5000 \text{ cm}^{-1}$  (a  $1.6 \text{ K}$  [115]).

Cuando la constante de acoplo excitón-fonón es grande o bien a altas temperaturas, la forma del frente excitónico deja de ser una lorentziana y pasa a ser una gaussiana:

$$\alpha \propto \exp\{(E-h\omega)^2/D^2\} \quad (6.5)$$

donde  $E$  es nuevamente la energía correspondiente al excitón, que en este caso coincide con la energía del máximo, y  $D$  un parámetro relacionado con la semianchura de la gaussiana en la forma:

$$H = 2\sqrt{2}\ln(2) D \quad (6.6)$$

y cuya inversa es proporcional a la vida media del excitón. La condición de acoplamiento fuerte se corresponde con un parámetro  $D$  mucho mayor que la anchura de la banda excitónica [71].

En el sulfuro de bismuto no es válida la aproximación lorentziana. En la figura 6.18 se ha representado la inversa del coeficiente de absorción frente al cuadrado de la energía de los fotones para dos muestras de sulfuro de bismuto (de 2.6 y 4.7  $\mu\text{m}$ ) en la región excitónica. Una lorentziana en esta representación sería una línea recta. Se aprecia claramente que a partir de 30-40  $\text{meV}^2$  la curva experimental se separa de una recta. Hemos representado por otra parte (figura 6.19) el logaritmo del coeficiente de absorción frente al cuadrado de la energía para comprobar si es correcta la aproximación gaussiana que se correspondería con una línea recta. El acuerdo es bueno hasta energías del orden de 80-100  $\text{meV}^2$  del pico excitónico, y luego se desvía de la aproximación gaussiana. Pero estas energías se corresponden con coeficientes de absorción de 1200-1500, valores que pertenecen a la cola de Urbach.

El criterio que permite elegir una aproximación u otra es el cociente entre semianchuras. De las curvas antes representadas podemos deducir esta información. Si llamamos  $a$  y  $b$  a la ordenada en el origen y la pendiente respectivamente, de la figura 6.18 podemos obtener la semianchura de la lorentziana como:

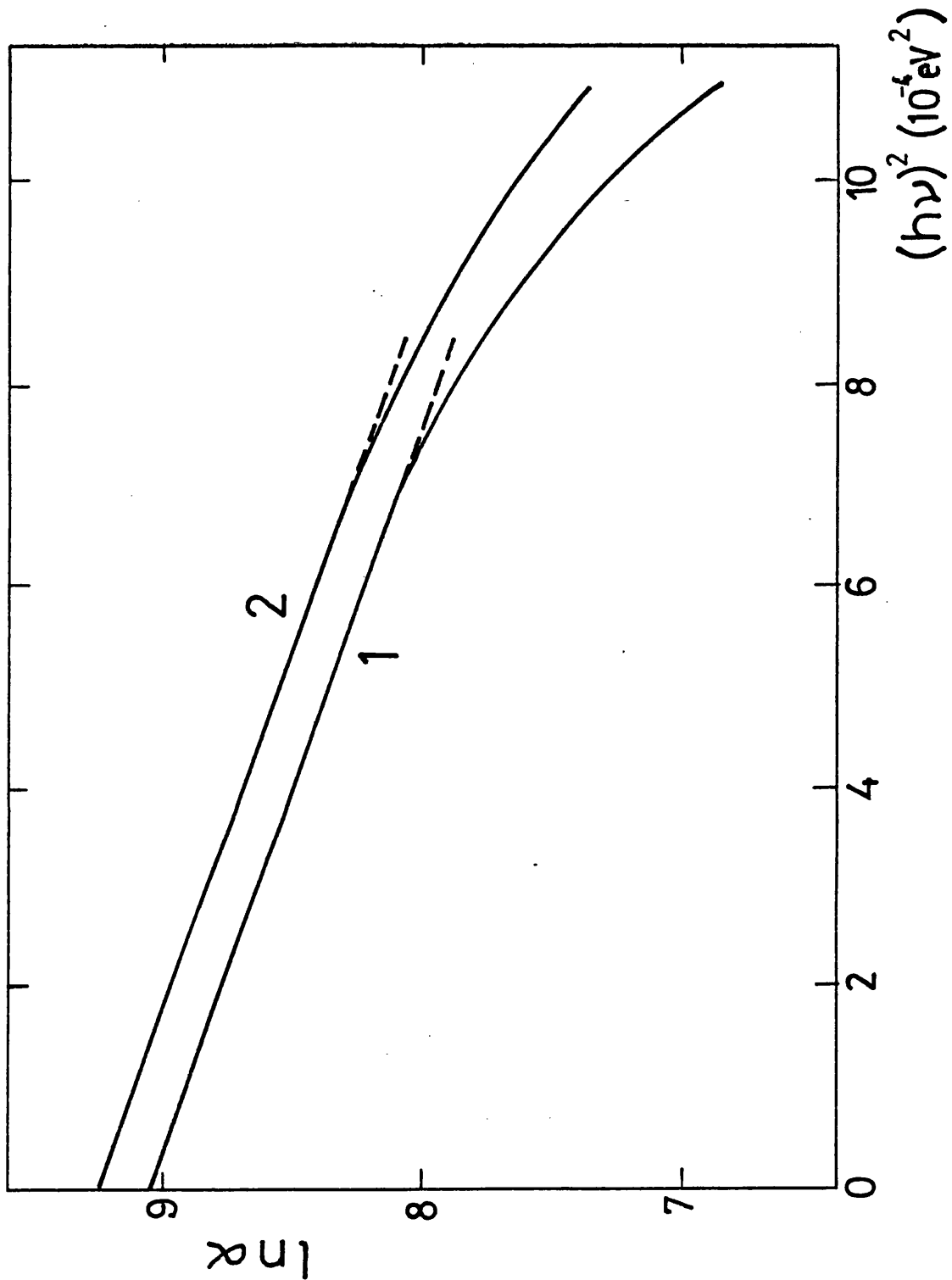


FIGURA 6.18. Representación del  $\ln\alpha$  en función de la energía tomando como origen la correspondiente al pico del excitón.  $\alpha$  viene dado en  $\text{cm}^{-1}$ . Las curvas 1 y 2 se corresponden con el coeficiente de absorción determinado a partir de dos muestras, una de  $4.7 \mu\text{m}$  (curva 1) y otra de  $2.6 \mu\text{m}$  (curva 2).

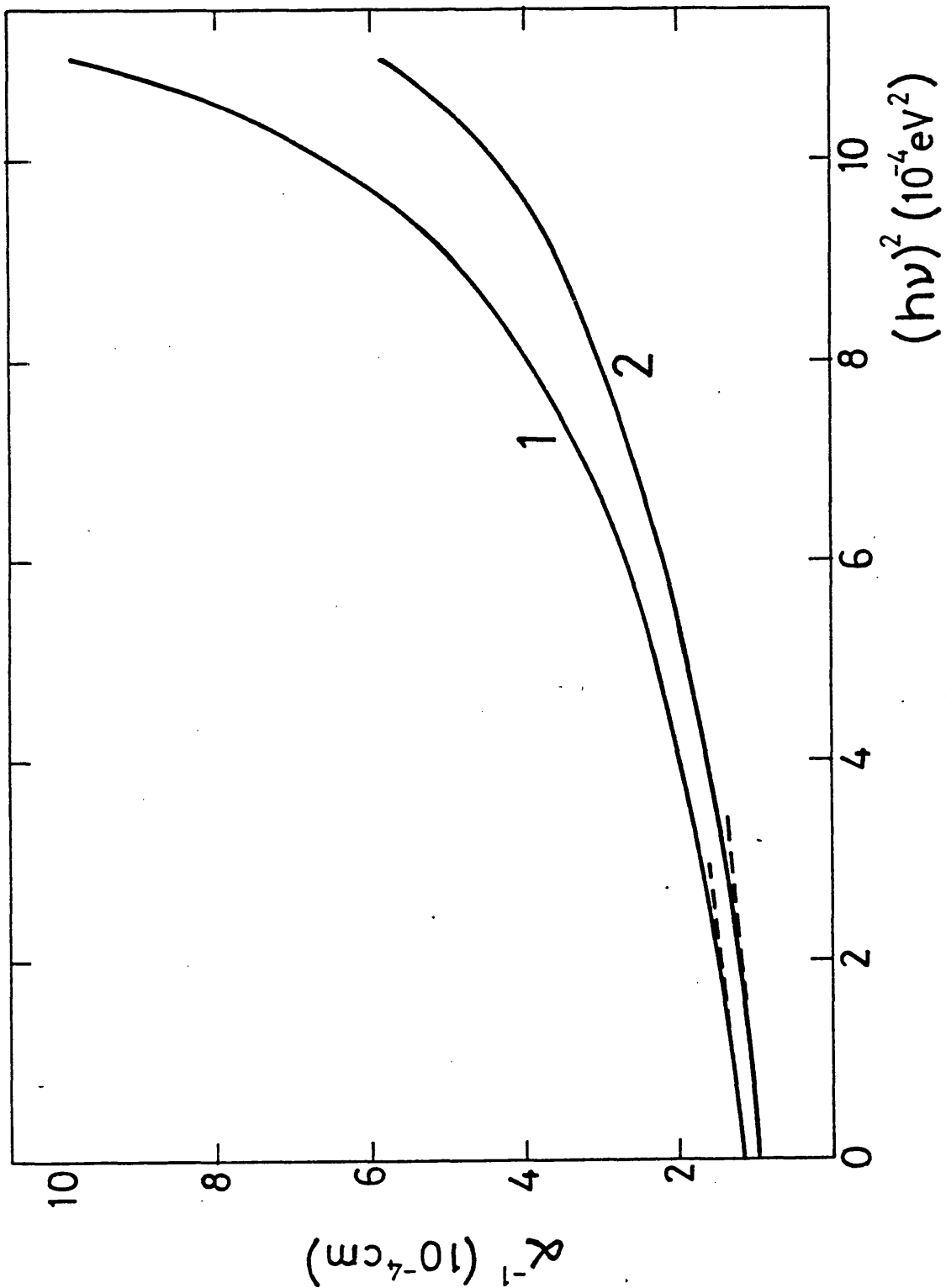


FIGURA 6.19. Representación de  $1/\alpha$  en función de la energía tomando como origen la correspondiente al pico del excitón. Las curvas 1 y 2 se corresponden con el coeficiente de absorción determinado a partir de dos muestras, una de  $4.7 \mu\text{m}$  (curva 1) y otra de  $2.6 \mu\text{m}$  (curva 2).

$$H_L = 2 \sqrt{a/b} \quad (6.8)$$

que en este caso concreto es

$$H_L = 0.4848 \text{ eV}$$

y la semianchura de la gaussiana,

$$H_G = 2 \ln(2)/\sqrt{b} \quad (6.9)$$

valor que deducimos de la pendiente de la curva 6.18:

$$H_G = 0.0376 \text{ eV}$$

Por tanto el cociente  $r$  entre  $H_L$  y  $H_G$  es:

$$r = 12.9$$

Este valor es mucho mayor que la unidad y por tanto es válida la aproximación gaussiana según la teoría de Toyozawa [71].

El parámetro  $D$  puede escribirse como una suma:

$$D^2 = \sum_{\mu \omega} g_{\mu}(\omega)^2 (2n_{\mu}(\omega) + 1) \quad (6.10)$$

donde  $\mu$  indica el modo y  $\omega$  el número de onda de los fonones que intervienen en la interacción. El factor  $g^2$  es la constante de acoplo excitón-fonón. Si solo interviene un fonón en

la interacción,  $D^2$  tiene la misma variación que el parámetro del tail de Urbach:

$$D^2 = D_0^2 \coth (h\omega/2kT) \quad (6.11)$$

Si intervienen varios fonones o una rama acústica, solo puede obtenerse la aproximación de alta temperatura (la de baja temperatura es simplemente  $D_0^2$ ), que es proporcional a  $T$  y de la pendiente deducir la energía media de los fonones que intervienen.

En la figura 6.20 representamos la variación de la anchura  $D^2$  con la temperatura y el ajuste teórico utilizando la expresión 6.12. El valor de la energía del fonón que se obtiene de este ajuste es:

$$h\omega_f = 7\text{meV}$$

energía inferior a la obtenida para la cola de Urbach, coherentemente con el hecho de que corresponde a una zona de energías más próximas al pico excitónico. De acuerdo con la figura 6.11 el gap a 30 K se sitúa aproximadamente a 1.535 eV, lo que corresponde a una constante Rydberg del excitón:

$$R_{ex} = 35 \text{ meV}$$

Para cristales biaxiales, la constante Rydberg efectiva puede expresarse en función de la constante  $R$ , en primera aproximación, como [66]:



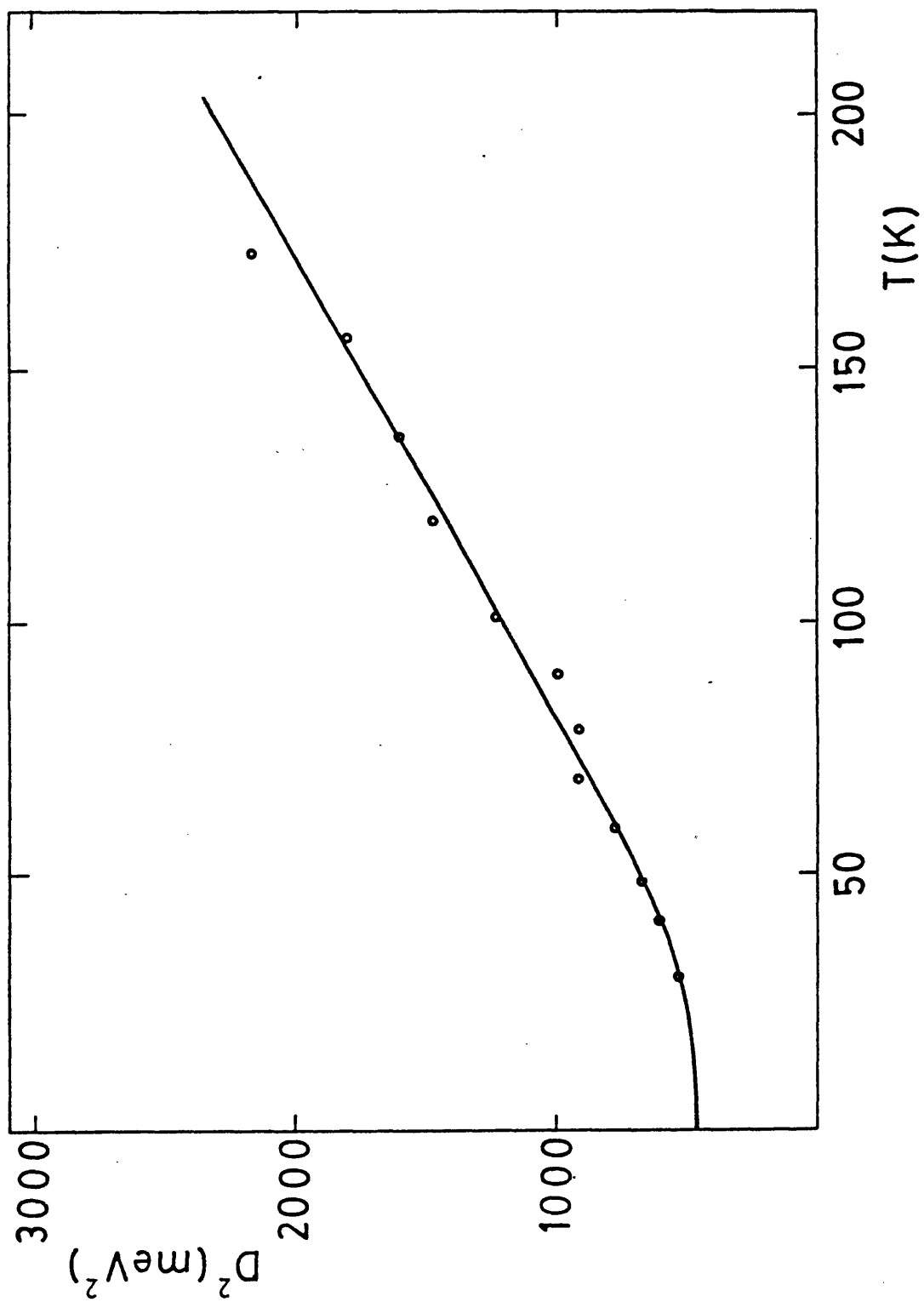


FIGURA 6.20. Variación de la anchura del excitón con la temperatura.

$$R = (m_{\text{red}}^* / \epsilon_b \epsilon_c) R_\infty \quad (6.12)$$

De acuerdo con el tratamiento perturbativo de Deverin, la expresión exacta de  $R$  se obtiene sumando a 6.12 unas correcciones dependientes de los factores de anisotropía de  $m_{\text{red}}^*$  y  $\epsilon$ , factores que no son conocidos por contener el tensor de masa efectiva de electrones y huecos. De la primera aproximación 6.12 e intercambiando  $\epsilon_a$ ,  $\epsilon_b$ ,  $\epsilon_c$ , obtendríamos:

$$m_{\text{red}}^* = 0.31 m_0$$

que es inferior al valor obtenido para la masa efectiva de la densidad de estados en la banda de conducción, lo que indica que los huecos tienen una masa efectiva del mismo orden que la de los electrones.

En la figura 6.11 puede observarse que el coeficiente de absorción varía en tres órdenes de magnitud en solamente 30 meV. La brusca subida de  $\alpha$  junto con su alto valor indican que la transición es directa. Ahora bien, dado que  $\alpha_c$  alcanza un valor mucho más elevado, es posible que la transición en la dirección paralela a  $b$  sea parcialmente prohibida, mientras que en la dirección paralela  $c$  es permitida.

La tercera zona correspondiente a valores de energía mayores que la del excitón puede verse en la figura 6.11. La pendiente es mayor que la predicha por Elliot para el continuo en una transición directa y que viene dada por la expresión 3.46. Hay dos posibles explicaciones:

- a) esta subida suave del coeficiente de absorción se

debe a una contribución de la cola de absorción de una transición superior. De hecho en las medidas de reflectividad realizadas por Sobolev [9] se observa una transición a 1.65 eV a temperatura ambiente. Suponiendo que el cambio de esta banda con la temperatura sea similar al obtenido por nosotros para el gap, la transición se produciría aproximadamente a 1.73 eV a 30 K. El GaP por ejemplo presenta un desdoblamiento de la banda de valencia [117].

b) la mayor pendiente en el coeficiente de absorción es debida a la no parabolicidad de las bandas [117,118]. El efecto de no parabolicidad se produce en semiconductores con una masa efectiva grande, como en nuestro caso. La primera corrección a la no parabolicidad es [118]:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - \frac{1}{E_g} \left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right]^2 \quad (6.13)$$

E varía menos rápidamente en función de k, por lo que la densidad de estados es mayor en el caso de bandas parabólicas y por tanto el coeficiente de absorción aumenta más rápidamente.

A partir de los espectros de reflectividad (figura 6.13), se puede observar la existencia de un nivel de impurezas localizado en 1.367 eV a 30 K. Esta transición puede deberse bien a la existencia de un nivel dador situado a 168 meV de la banda de conducción o de un nivel aceptor situado a la misma distancia de la banda de valencia (figura 6.21). Un nivel dador con esa energía de ionización sería neutro a 30 K, mientras que un nivel aceptor estaría totalmente ionizado

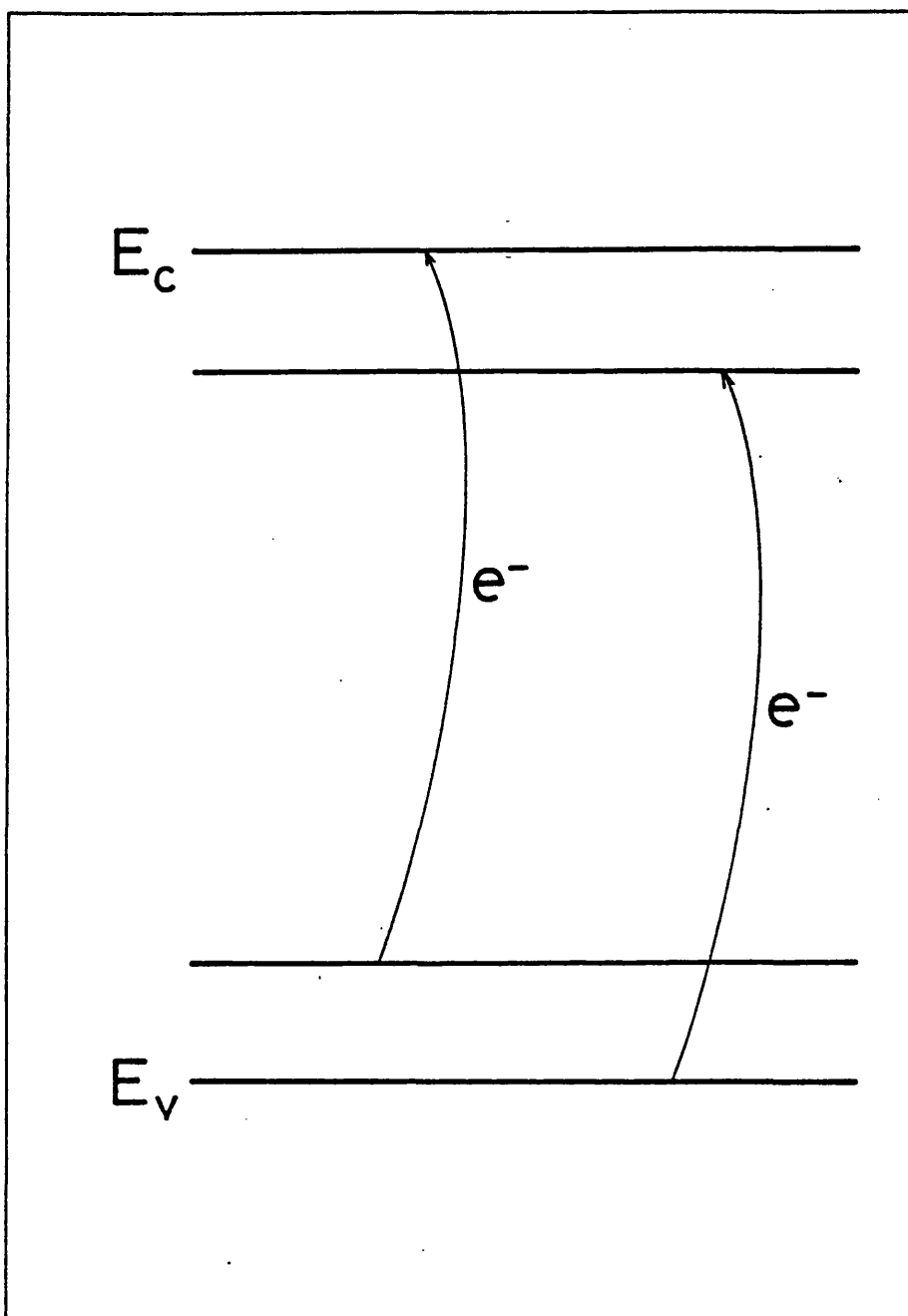


FIGURA 6.21. Posibles niveles causantes de la banda de absorción situada a 1.37 eV.

ya que los electrones se van a situar en los estados de menor energía. Atribuimos por tanto esta transición a la existencia de un nivel aceptor de energía de ionización:

$$E_i = 168 \text{ meV}$$

medida a partir de la banda de valencia. En la figura 6.14 se ha representado el coeficiente de absorción de esta banda, tomando como origen de energías la correspondiente al nivel.

El coeficiente de absorción de un nivel localizado varía según la expresión 3.52:

$$\alpha = \alpha_0 x / (a+x)^4 \quad (6.14)$$

donde  $x$  es la energía y el parámetro  $a$  indica el grado de localización del nivel. En nuestro caso obtenemos:

$$\alpha_0 = 1.79 \times 10^{-3}$$

$$a = 3.45 \times 10^{-2}$$

lo que se corresponde con un radio de localización del orden de 25 Å. Ni la anchura ni la profundidad del nivel cambian con la temperatura, solamente se desplaza. De este desplazamiento podemos obtener la variación del gap con la temperatura. En la figura 6.15 hemos representado la evolución del nivel de 1.367 eV con la temperatura. La expresión 3.83 para la variación de la energía con la temperatura podemos escribirla como:

$$E = E_0 - B/\{\exp(h\omega/kT)-1\} \quad (6.15)$$

y haciendo un ajuste por mínimos cuadrados, obtenemos para los parámetros  $E_0$ ,  $B$  y  $h\omega$  los siguientes valores:

$$E_0 = 1.3747 \text{ eV}$$

$$B = -0.14782 \text{ eV}$$

$$h\omega = 25.33 \text{ meV}$$

Si tomamos la misma variación para el gap que para este nivel, a temperatura ambiente  $E_g = 1.44 \text{ eV}$ , valor bastante próximo al hallado por Goriunova [5] de  $1.4 \text{ eV}$ .



7. Propiedades de transporte.





## 7.1. Resultados.

### 7.1.1. Movilidad, resistividad y concentración de portadores.

En la figura 7.1 se ha representado la variación de la resistividad con la temperatura en el rango comprendido entre 30 y 300 K en varias muestras de sulfuro de bismuto. En la ordenada expresamos el logaritmo de la resistividad y en abcisas la inversa de la temperatura (diagrama de Arrhenius). Las características de las diferentes muestras (sus dimensiones y la dirección cristalográfica en la que medimos la resistividad) se resumen en la tabla 7.1. En una de las muestras, la Bi-8/N se han prolongado las medidas de resistividad hasta una temperatura superior a 500 K. Estos resulta-

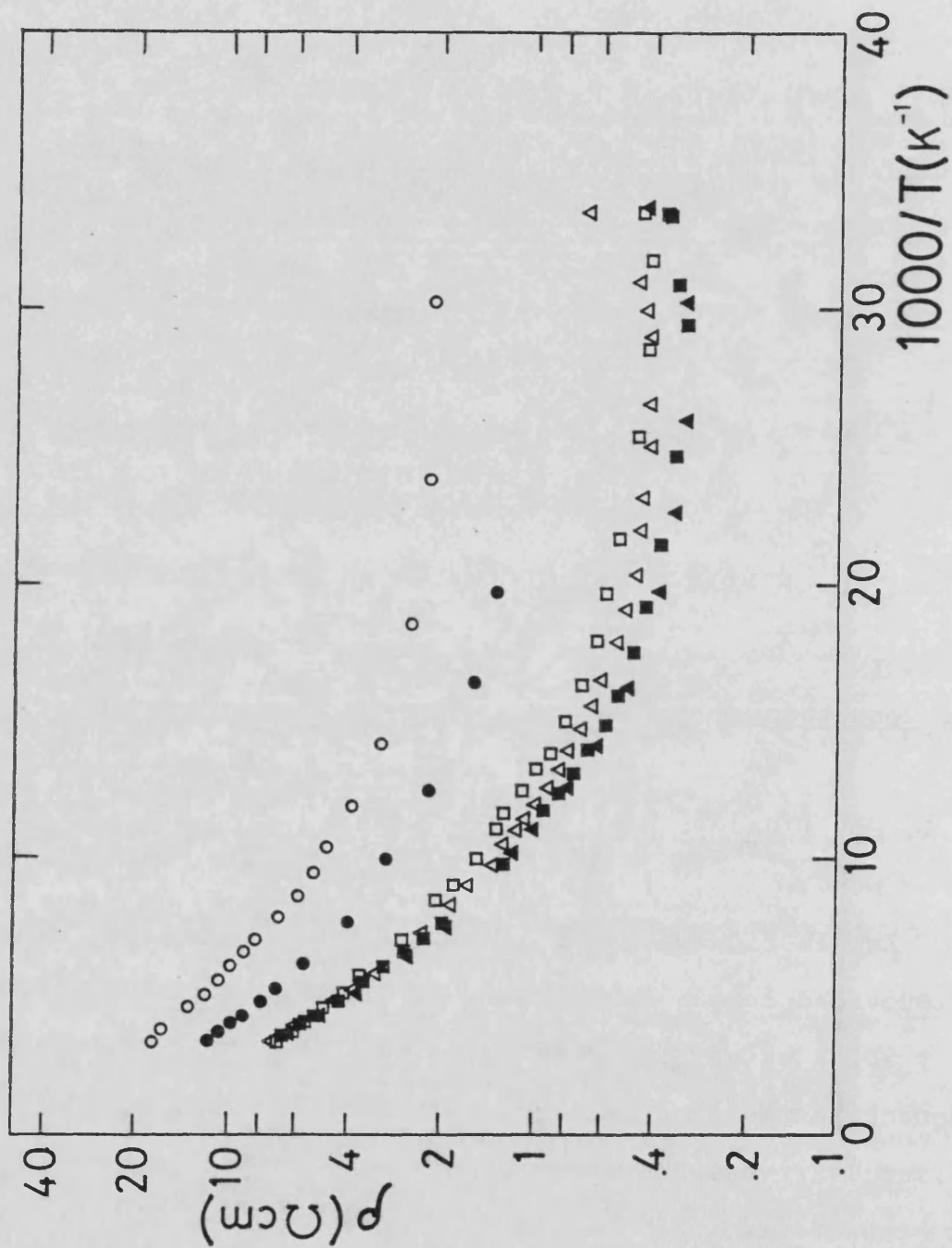


FIGURA 7.1. Resistividad de 6 muestras de sulfuro de bismuto.

○ muestra Bi-2, ● muestra Bi-1, □ muestra Bi-1/N, Δ muestra Bi-8/N, ■ muestra Bi-6/n y ▲ muestra Bi-4/N.

Tabla 7-1

Muestra	Referencia	a (u.a.)	l (u.a.)	d ( $\mu\text{m}$ )
Bi-1	825/2	22.4	10.6	87.5
Bi-2	825/2	49	13	105
Bi-6/N	825/2	31	28	71
Bi-4/N	825/2	39	20	126
Bi-1/N	825/2	46	10	140
Bi-8/N	825/2	28	32	126.2

1ua = 1 / 17 mm

dos se representan también en la figura 7.1. Se ha observado que el calentamiento a temperaturas superiores a 500 K produce cambios irreversibles en la resistividad, probablemente debidos a la exodifusión del azufre, por lo que nos hemos limitado al rango de temperaturas inferior a 500 K.

Las medidas de efecto Hall proporcionan la concentración de portadores y la movilidad (conocida la resistividad). La evolución de la concentración de portadores con la temperatura en el rango mencionado anteriormente viene dada en la figura 7.2. Los valores de n que se dan para temperaturas superiores a la ambiente se han deducido extrapolando los valores de la movilidad dados por la teoría y utilizando los obtenidos para la resistividad, ya que que nivel de ruido no

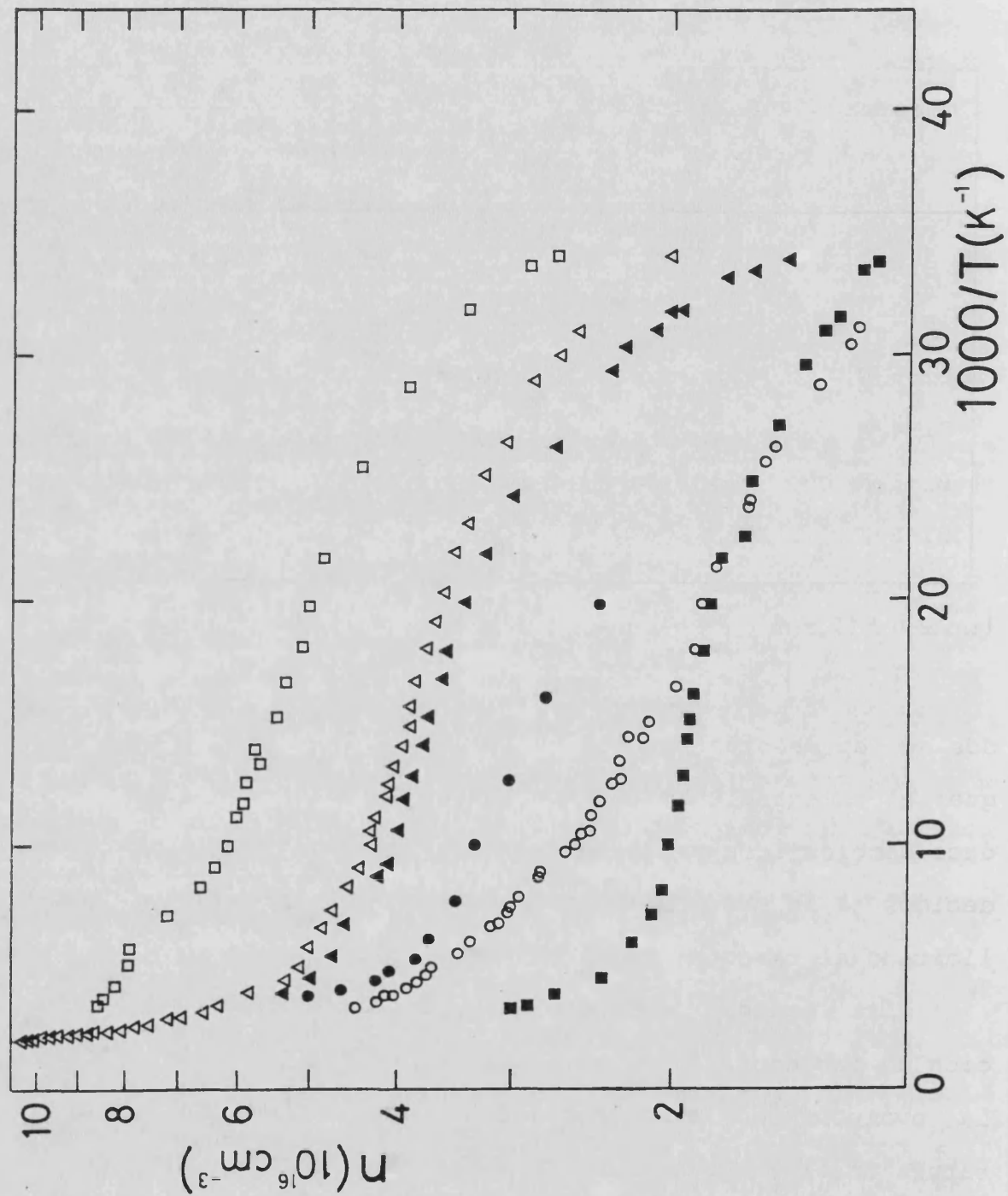


FIGURA 7.2. Concentración de portadores en 6 muestras de sulfuro de bismuto. ○ muestra Bi-2, ● muestra Bi-1, □ muestra Bi-1/N, △ muestra Bi-8/N, ■ muestra Bi-6/n y ▲ muestra Bi-4/N.

ha permitido una medida fiable del efecto Hall a alta temperatura. Los valores de  $n$  han sido calculados a partir del coeficiente de Hall  $R_H$  con la expresión:

$$n = 1/eR_H \quad (7.1)$$

Cuando el mecanismo de dispersión predominante es el de fonones ópticos no polares, el factor de Hall  $A$  es la unidad a baja temperatura ( $kT \ll h\omega_f$ ). A altas temperaturas tales que  $kT \gg h\omega_f$  el factor  $A$  tiende a 1.18. El cambio que esta corrección nos introduce en el diagrama doble logarítmico de la movilidad respecto a la temperatura es tan pequeño que puede despreciarse sin ninguna pérdida de información física.

Puede observarse en la figura 7.2 como la concentración varía sensiblemente entre 29 y 50 K, a partir de esta temperatura la variación es prácticamente nula, hasta alcanzar la temperatura de 100-120 K, a partir de la cual aumenta bruscamente con la temperatura, no observándose ningún tramo lineal que permita determinar una energía de activación en todo el rango de temperaturas medido. Las temperaturas de "transición" entre diferentes comportamientos no varían de una muestra a otra.

La concentración de portadores a temperatura ambiente varía entre  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  y  $8.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  en las muestras medidas, concentraciones inferiores a las obtenidas por otros autores. En la tabla 7.2 se dan los valores de  $n$ ,  $\rho$  y  $\mu$  a temperatura ambiente y a 30 K para las diferentes muestras.

En la figura 7.3 se representan las movilidades halla-

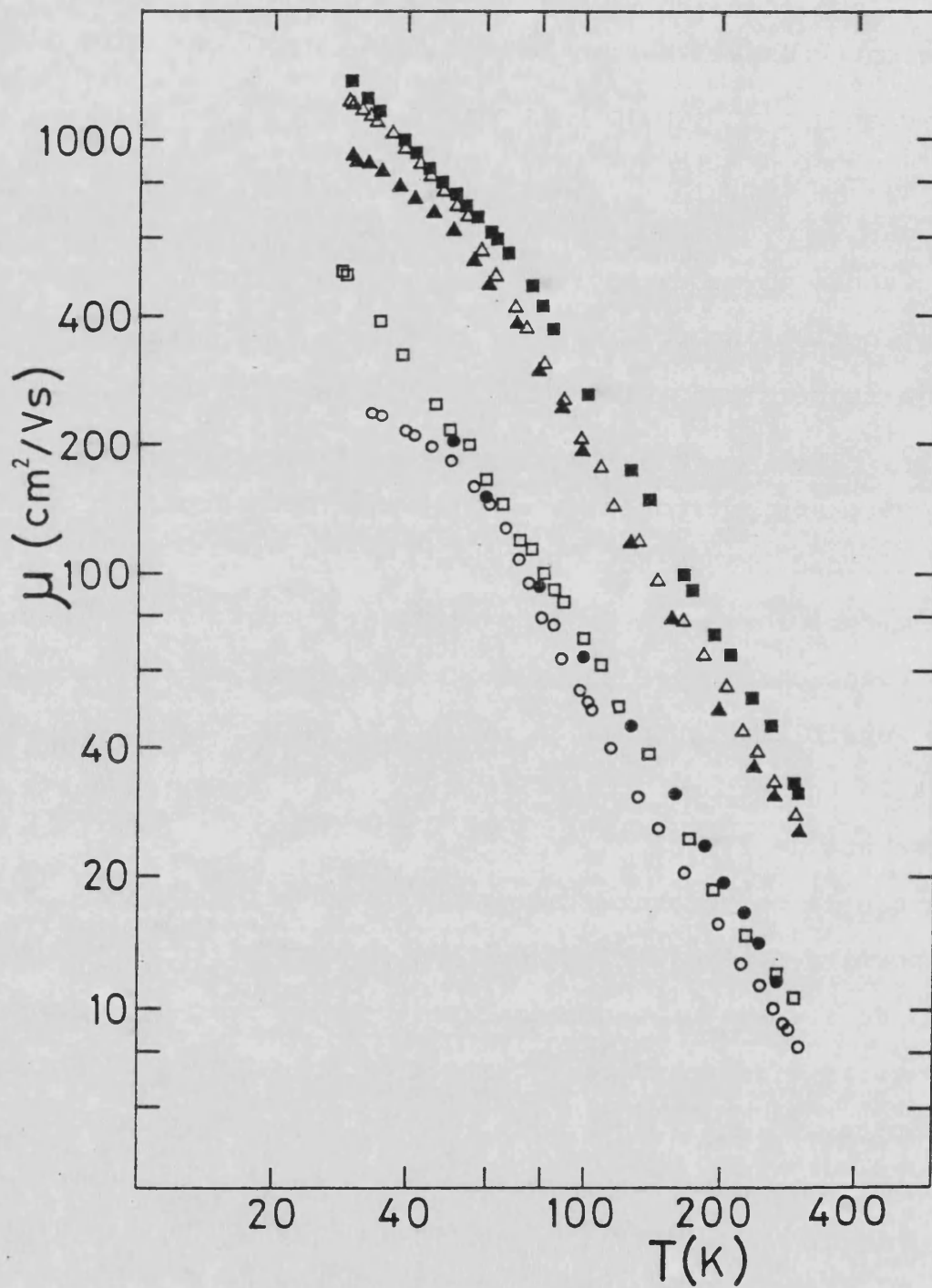


FIGURA 7.3. Movilidad de 6 muestras de sulfuro de bismuto.  
 ○ muestra Bi-2, ● muestra Bi-1, □ muestra Bi-1/N, △ muestra Bi-8/N, ■ muestra Bi-6/N y ▲ muestra Bi-4/N.

TABLA 7-2

T = 300 K

Muestra	Dirección	$\rho$ (ohm.cm)	n (cm <sup>-3</sup> )	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	m
Bi-1	a	11.5	6.35x10 <sup>16</sup>	8.6	1.80
Bi-2	a	17.8	4.46x10 <sup>16</sup>	7.9	1.55
Bi-6/N	b	6.6	3.03x10 <sup>16</sup>	31.2	1.81
Bi-4/N	b	6.5	3.85x10 <sup>16</sup>	25.0	1.63
Bi-1/N	a	6.7	8.47x10 <sup>16</sup>	11.0	1.82
Bi-8/N	b	7.0	6.34x10 <sup>16</sup>	28.0	1.77

T = 30 K

Muestra	Dirección	$\rho$ (ohm.cm)	n (cm <sup>-3</sup> )	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	m
Bi-1	a				
Bi-2	a	2.2	1.23x10 <sup>16</sup>	239	0.60
Bi-6/N	b	0.43	1.44x10 <sup>16</sup>	1001	1.11
Bi-4/N	b	0.44	1.61x10 <sup>16</sup>	889	0.57
Bi-1/N	a	0.45	2.68x10 <sup>16</sup>	516	1.54
Bi-8/N	b	0.60	1.98x10 <sup>16</sup>	1058	0.76



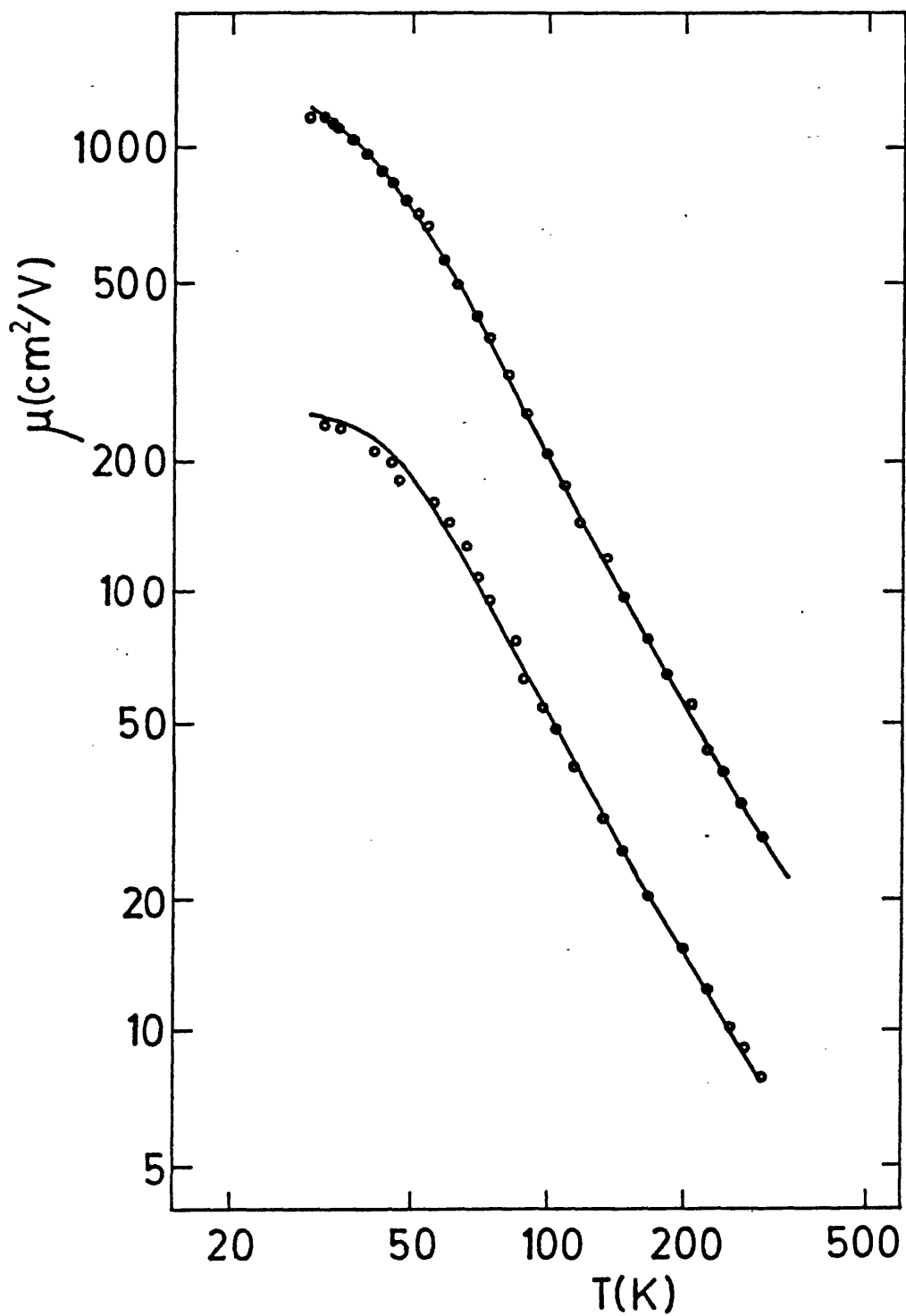


FIGURA 7.4. Ajuste de las curvas de movilidad utilizando los modelos de Fivaz-Schmid y Brooks-Herring.

das experimentalmente en las direcciones cristalográficas b y c (correspondientes a las componentes  $m_b$  y  $m_c$  del tensor de masa efectiva). Si suponemos que la movilidad varía, en torno a una temperatura dada, en la forma:

$$\mu = \mu_0(T/T_0)^{-m} \quad (7.2)$$

podemos ver en estas figuras como m aumenta al bajar la temperatura entre 1.8 a temperatura ambiente y 2.1 a 70 K y luego vuelve a bajar hasta ser del orden de 1 a 30 K. En la tabla 7.2 también se dan los valores de m para las distintas muestras a 300 y 30 K.

El ajuste teórico de estas expresiones se ha realizado utilizando el tiempo de relajación:

$$1/\tau = 1/\tau_{BH} + 1/\tau_{FS} \quad (7.3)$$

donde  $\tau_{BH}$  es el tiempo de relajación dado por Brooks-Herring y que corresponde al scattering por impurezas ionizadas (expresión 3.30) y  $\tau_{FS}$  es el tiempo de relajación cuando el mecanismo de dispersión es el de fonones no polares (expresión 3.31), según el modelo de Fivaz-Schmid. La movilidad de Hall ha sido calculada a partir de la expresión [90]:

$$\mu = (4e/3\pi m^*) \int \tau(u) u^{3/2} \exp(-u) du \quad (7.4)$$

donde  $u = E/kT$ , siendo E la energía del electrón y  $\tau(u)$  es el tiempo de relajación dado por la expresión 7.2. En el ajuste

se ha introducido la concentración de portadores a partir de un ajuste polinómico de los valores medidos y la concentración de impurezas ionizadas se ha tomado como la suma de las impurezas dadoras que suministran esta concentración de electrones más una concentración de impurezas aceptoras, necesaria para poder explicar los valores de movilidad obtenidos, así como los de concentración de portadores. Dos de estos ajustes están representados en la figura 7.4. La curva teórica concuerda con los puntos experimentales en todo el rango de temperaturas medido. La tabla 7.3 contiene los parámetros utilizados en el ajuste.

Tabla 7-3

Parámetros utilizados en los ajustes de la movilidad.

Muestra	Dirección	$g^2 m^*$ ( $m_0$ )	$h\omega_F$ (meV)	$N_a$ ( $cm^{-3}$ )	$\epsilon_0/m^*$
Bi-2	a	0.876	14.0	$8.5 \times 10^{15}$	7.31
Bi-8/N	b	0.240	14.0	$5.0 \times 10^{15}$	26.67

### 7.11.2. Poder termoeléctrico.

Se han realizado medidas de poder termoeléctrico a temperatura ambiente. Asimismo se ha determinado la concentración de portadores en estas muestras a partir de medidas del efecto Hall. En la tabla 7.4 se muestran los valores del coeficiente Seebeck obtenidos para las diferentes muestras, junto con la concentración de portadores y en la figura 7.5 se representan estos puntos y el ajuste con pendiente  $e/k$ .

Las medidas del coeficiente Seebeck que se muestran en la tabla 7.4 nos han permitido obtener un valor para la masa efectiva de la densidad de estados. Según la expresión 3.40,

$$\alpha = (1/eT) \{ \langle \tau E \rangle / \langle \tau \rangle + kT \ln N_C/n \} \quad (7.5)$$

Si multiplicamos esta expresión por  $e$  y dividimos por  $k$ , obtenemos:

$$e\alpha/k = \langle \tau x \rangle / \langle \tau \rangle + \ln N_C - \ln n \quad (7.6)$$

— donde hemos llamado  $x$  a  $E/kT$ . El término dependiente del mecanismo de dispersión prácticamente no varía ni con la concentración de portadores ni con la masa efectiva de la densidad de estados, y lo hemos tomado constante e igual a 1.887 (la ecuación 7.2 es adimensional). Este valor se ha deducido a partir de las ecuaciones integrales del tiempo de relajación (teniendo en cuenta los mismos mecanismos de dispersión que para la movilidad).

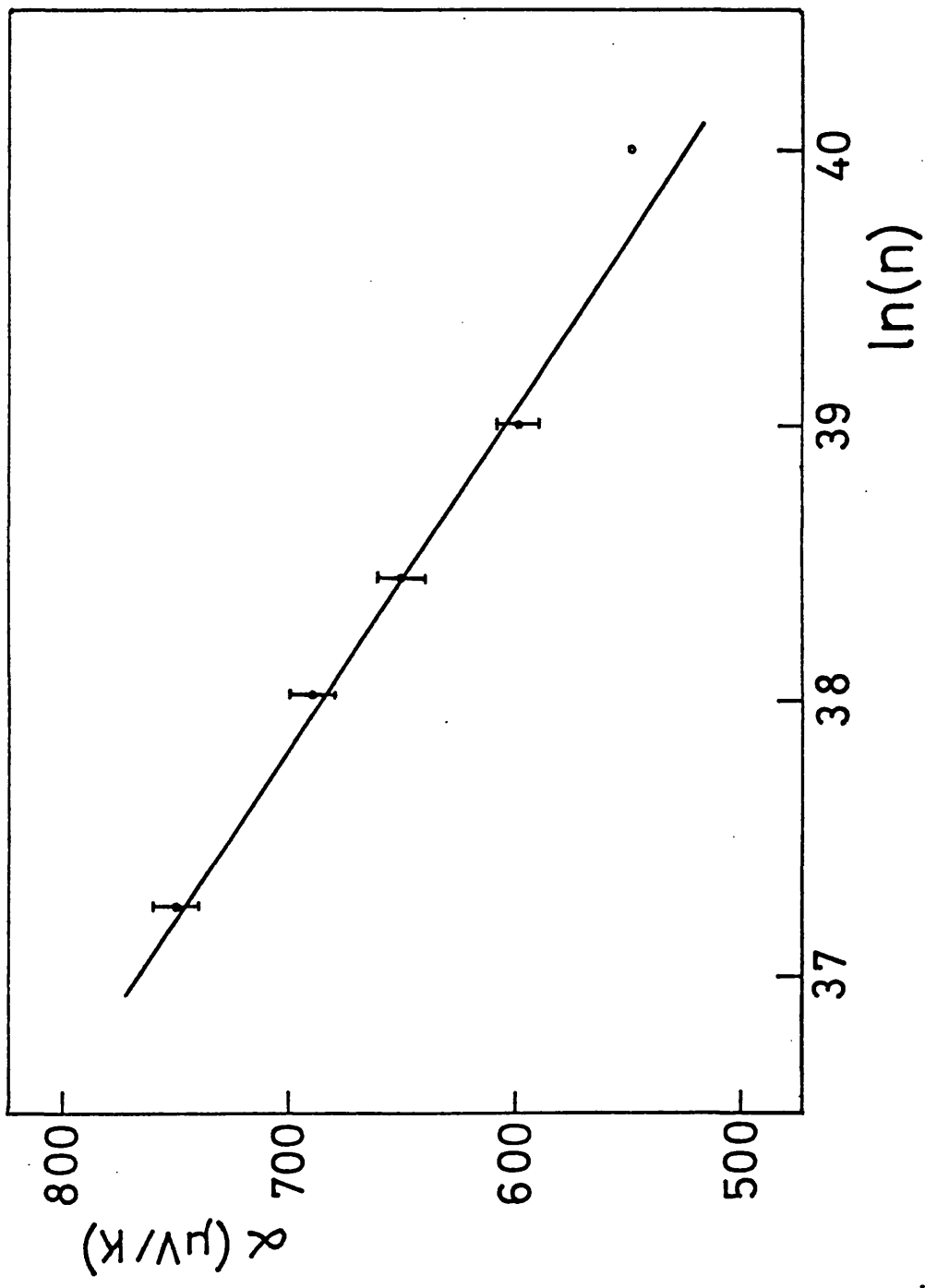


FIGURA 7.5. Poder termoeléctrico en el sulfuro de bismuto medido en varias muestras con diferentes concentraciones.

Promediando todos estos valores deducimos que la masa efectiva de la densidad de estados es:

$$m_d^* = (0.68 \pm 0.05)m_0 \quad (7.7)$$

Tabla 7-4

Poder termoeléctrico para diferentes concentraciones a temperatura ambiente.

Muestra	n (cm <sup>-3</sup> )	(μV/K)
(1)	2.5x10 <sup>17</sup>	550
Bi-1	8.5x10 <sup>16</sup>	600
Bi-4	5x10 <sup>16</sup>	650
Bi-8/N	4x10 <sup>16</sup>	690
Bi-9/V	1.5x10 <sup>16</sup>	750

## 7.2. Discusión.

### 7.2.1. Concentración de portadores.

Es de resaltar en la figura 7.2 el hecho de que no haya ningún tramo lineal en todo el rango de temperaturas. Esto implica que los niveles de impureza que contiene el sulfuro de bismuto o bien no están ionizados, o bien ya están completamente ionizados en este rango, es decir tienen muy alta o muy baja energía de ionización. El tramo de baja temperatura se corresponde con la saturación de un nivel de muy baja energía de ionización (probablemente menor que 10 meV). El tramo de alta temperatura se corresponde con el comienzo en la ionización de un nivel de más de 100 meV. No se ha llevado a cabo un ajuste de la concentración en función de la temperatura en términos de la ecuación de neutralidad ya que, aunque no introduzcamos un nivel aceptor, tendríamos cuatro parámetros (las concentraciones y energías de activación de los dos niveles observados) que permitirían ajustar los valores experimentales con unos márgenes de valores para los parámetros muy amplios por lo que el resultado sería muy poco significativo.

Se observa en la tabla 7.2 que sistemáticamente las muestras que presentan más movilidad a baja temperatura tienen una concentración de portadores más pequeña. Esto puede explicarse si existe un nivel aceptor compensador, lo que hace que la concentración de impurezas ionizadas no se corresponde con la de electrones. La existencia de este nivel

aceptor ionizado hace que la concentración de electrones sea menor que la correspondiente a solo un nivel dador. Recurriendo a la ecuación de neutralidad,

$$n = N_d^+ - N_a^- \quad (7.8)$$

La concentración total de impurezas ionizadas es entonces:

$$N_i = n + 2N_a \quad (7.9)$$

La existencia de este nivel aceptor ha sido observada en las medidas ópticas y la energía de ionización es de 170 meV por encima de la banda de valencia.

De las medidas ópticas se obtiene una energía de enlace del excitón de 35 meV y puesto que la masa de un átomo de impureza es mucho mayor que la del hueco, esperaríamos la existencia de un nivel dador con una energía algo mayor, pero del orden de 35 meV, sin embargo el nivel que encontramos tiene una energía de ionización menor de 10 meV. Este hecho tiene dos interpretaciones:

i) Podríamos atribuir esta disminución en la energía de ionización a la alta concentración de impurezas. La energía de ionización varía en función de la concentración de impurezas en la forma:

$$E = E_0 - (e^2/4\pi\epsilon_0)(4\pi N/3)^{1/3} \quad (7.10)$$



donde  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica a baja frecuencia y  $N$  es la concentración de impurezas.

Esto conduciría como máximo a una corrección de 8 meV tomando como constante dieléctrica  $\epsilon_\infty$ . Esta corrección sería aún menor si tenemos en cuenta que  $\epsilon_0 > \epsilon_\infty$ , por lo que este fenómeno no puede explicar totalmente la disminución de la energía de ionización de las impurezas.

ii) Otro factor que haría disminuir la energía del nivel es la creación de pares aceptor-dador, que tienden a formarse durante el crecimiento del cristal debido a la atracción electrostática entre las impurezas dadoras y aceptoras ionizadas. En este caso la disminución de la energía del nivel debida a la repulsión entre los electrones y las impurezas dadoras ionizadas es

$$E_d = E_{d0} - e^2/4\pi\epsilon_0 d \quad (7.11)$$

donde  $d$  es la distancia media entre el ion dador y el ion aceptor.

De acuerdo con esta expresión la distancia media entre los iones que componen el par debe ser menor de 65 Å.

Este segundo efecto puede aportar la contribución principal en la disminución de la energía de ionización de los niveles dadores.

El nivel dador de alta energía de ionización podría corresponderse con el determinado, también a partir de medidas ópticas en el infrarrojo, de 315 meV por debajo de la banda de conducción. La configuración de niveles de impureza

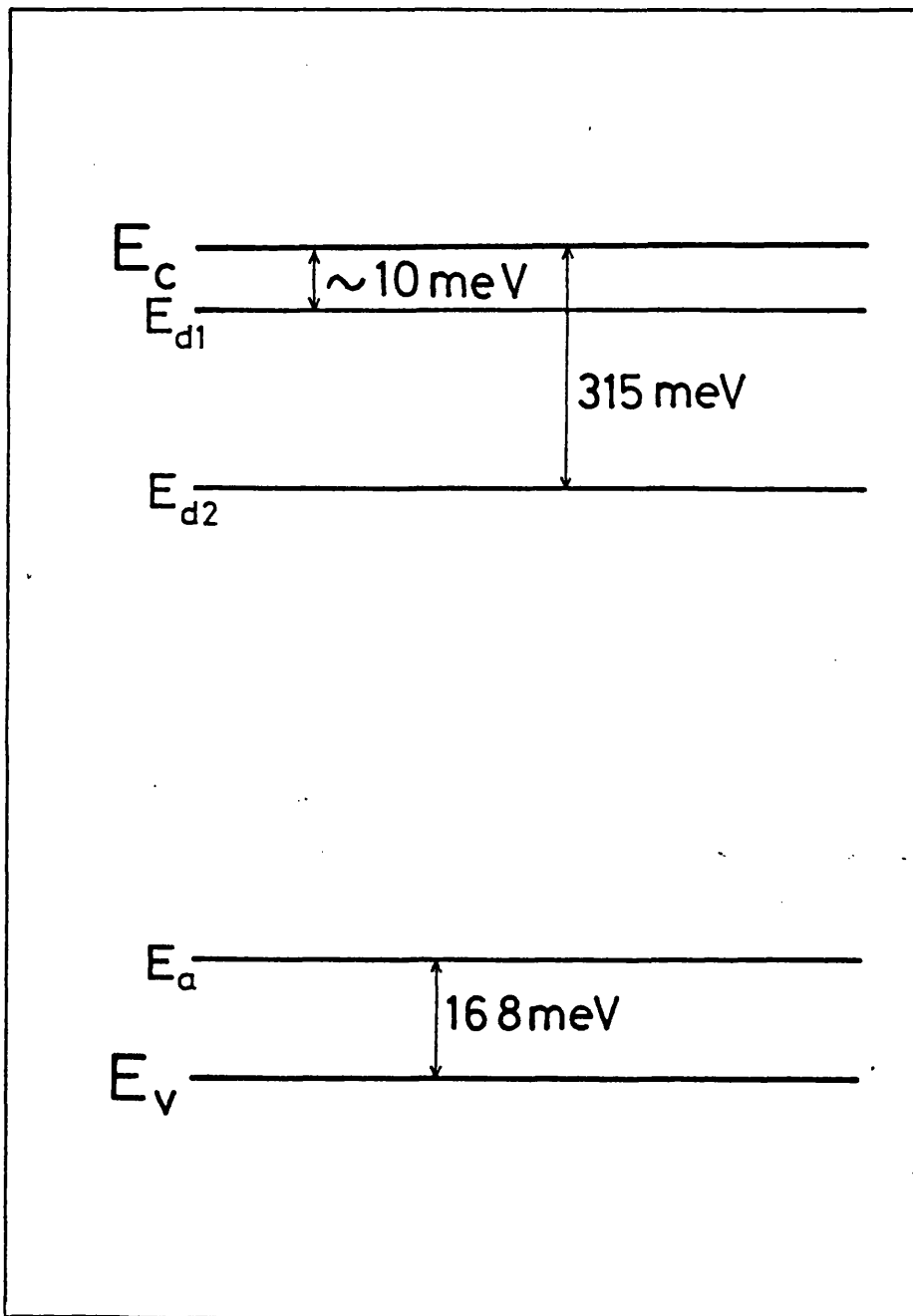


FIGURA 7.6. Configuración de niveles de impureza en el sulfuro de bismuto.

en el sulfuro de bismuto se representa en la figura 7.6.

### 7.2.2. Movilidad de los electrones.

Normalmente la dispersión de los electrones por fonones ópticos no polares es un débil efecto de segundo orden en semiconductores covalentes con alta simetría estructural. En tales semiconductores, el alargamiento de un enlace particular requiere, por condiciones de simetría, la contracción de otro equivalente. De esta manera el potencial de dispersión que surge de movimientos en contrafase se promedia a cero en primer orden [89], por lo que solo quedan efectos de segundo orden. Por el contrario los efectos lineales son importantes en semiconductores de baja simetría. En estos compuestos son posibles deformaciones con grandes asimetrías en los desplazamientos relativos de los átomos. En estos casos existen grandes variaciones del potencial atómico, de forma que en la dispersión de los electrones por la red dominan los fonones ópticos.

Se ha comprobado que la dispersión por fonones ópticos homopolares es el mecanismo más importante en los semiconductores laminares (GaS, GaSe, InSe), en compuestos VIA-VIB ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ) y IV-VI ( $\text{SnS}_2$ ,  $\text{SnSe}_2$ ). Todos ellos son romboédricos o hexagonales. Puesto que nuestro compuesto tiene menos simetría, hemos de suponer que con más razón este será el mecanismo de dispersión dominante.

Un observable físico que trae información directa sobre los procesos de dispersión de los electrones es evidentemente

la movilidad. La variación de la movilidad con la temperatura va a ser diferente para cada mecanismo de dispersión considerado. Si escribimos la movilidad en función de la temperatura (alrededor de una temperatura  $T_0$ ) conforme la expresión 7.2, el conocimiento del exponente  $m$  nos va a dar la información que queremos.

En materiales no degenerados, es la red el principal mecanismo de dispersión a alta temperatura. La pendiente  $m$  en el caso de fonones acústicos es 1.5, claramente inferior a los valores obtenidos. Esta posibilidad queda rechazada. Por otra parte, debido al carácter iónico que se ha comentado en la parte estructural, podríamos pensar en los fonones ópticos polares como elementos de dispersión. No es plausible esta interpretación ya que esto exigiría un valor de 0.5 para la pendiente  $m$ . La dispersión por fonones ópticos homopolares es el único mecanismo que permite interpretar los resultados experimentales. El modelo de Fivaz-Schmid preve una variación en la pendiente  $m$  que depende de la energía de los fonones que intervienen en el proceso y un aumento de ésta con la temperatura. Este es nuestro caso. A baja temperatura la pendiente de la curva de movilidad vuelve a bajar debido a la dispersión por impurezas ionizadas, por lo que hay que tenerlas en cuenta.

Los parámetros necesarios para el ajuste, en el modelo de Fivaz-Schmid son la componente del tensor de masa efectiva en la dirección correspondiente ( $m_D^*$  o  $m_C^*$  según el caso) y la constante de acoplo electrón-fonón  $g^2$ . Para aplicar el modelo de Brooks-Herring necesitamos conocer como antes la masa

efectiva y además la constante dieléctrica.

Dado que las curvas  $\mu(T)$  ( $\mu = e\tau/m^*$ ) en el rango de altas temperaturas son idénticas para ambas direcciones y que en ambas domina la dispersión por vibraciones de la red hasta los 30 K, podemos inferir que la diferencia de movilidades corresponde a una diferencia en las masas efectivas. Del cociente entre las movilidades a temperatura ambiente deducimos la relación:

$$m_C^*/m_B^* = 3.0 \pm 0.5$$

De las medidas ópticas se ha determinado el valor de la constante dieléctrica

$$\epsilon_\infty = 10.9 \pm 0.3$$

sin embargo no hemos podido realizar medidas en el infrarrojo lejano necesarias para el conocimiento de  $\epsilon_0$ . El conocimiento de  $\epsilon_\infty$  nos permite dar una cota superior para los valores de  $m_C^*$  y  $m_B^*$ , dado que  $\epsilon_0 > \epsilon_\infty$ . Podemos afirmar pues que:

$$m_C^* < 2.19 m_0$$

$$m_B^* < 0.6 m_0$$

El ajuste de la zona comprendida entre 80-90 y 300 K es más sensible a los parámetros que intervienen en la expresión de Fivaz-Schmid y de este tramo se pueden extraer más conclusiones. En primer lugar, al hallar la movilidad utilizando

la expresión 3.81, vemos que  $m^*$  y  $g^2$  se multiplican, luego sólo podemos deducir el producto de nuestro ajuste. Este es:

$$g^2(m_C^*/m_0) = 0.876$$

$$g^2(m_B^*/m_0) = 0.240$$

y puesto que tenemos una cota superior para  $m_C^*$  y  $m_B^*$ , podemos dar una cota inferior para  $g^2$ :

$$g^2 > 0.4$$

Este alto valor de  $g^2$  indica un fuerte acoplamiento electrón-fonón debido a un alto valor del potencial de deformación (expresión 3.82). Suponiendo el valor más pequeño de  $g^2$  la masa efectiva renormalizada,  $m^{**}$  [90]:

$$m^{**} = m^*/(1-g^2/2)$$

varía en un 20 % respecto a  $m^*$ , lo que nos da una idea de la intensidad de la interacción electrón-fonón.

La pendiente  $m$  en la expresión de la movilidad es muy sensible a la energía del fonón que interviene en el proceso de dispersión. Esta es la presentada en la tabla 7.3:

$$h\omega_f = 14 \text{ meV}$$

El material con el que hemos contado en la realización de estas medidas es de baja resistividad, debido principal-

mente a la alta concentración de portadores. La masa efectiva, propiedad intrínseca del material, es muy elevada, la componente más pequeña es probablemente  $m_b$  y es del orden de 0.6 veces la masa del electrón. Los altos valores de la masa efectiva y la constante de acoplo  $g^2$  son la principal causa de la baja movilidad que presenta el material, más que la configuración de defectos.

### 7.2.3. Poder termoeléctrico.

Las medidas del poder termoeléctrico del  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nos han permitido el conocimiento de la masa efectiva de la densidad de estados, una de las constantes fundamentales del material. El coeficiente Seebeck es elevado debido principalmente a la alta masa efectiva que presenta este compuesto y depende muy poco del mecanismo de dispersión. El término correspondiente al mecanismo de dispersión tiene un valor de 1.87, mientras que los otros términos son del orden de 50.

Como en todos los materiales presentan una masa efectiva de la densidad de estados elevada, ha sido propuesto para ser utilizado como generador termoeléctrico.

## 8. Conclusiones y aportaciones.





I) Estructura cristalina.

1) Se ha hecho por primera vez un estudio estructural por difracción de rayos X de un monocristal de sulfuro de bismuto.

2) El estudio previo realizado por métodos fotográficos proporciona una celdilla unidad posteriormente refinada en el difractor automático y que resulta ser ortorrómbica de dimensiones  $a = 11.309$ ,  $b = 3.978$  y  $c = 11.162$  Å, estando el grupo espacial indeterminado entre el Pnma y el Pna<sub>2</sub><sub>1</sub>.

3) Se elige el grupo espacial centrosimétrico debido a que se comprueba experimentalmente que no existe desviación en el plano de polarización de la luz.

4) Las intensidades medidas son corregidas además de los efectos habituales, de absorción y extinción secundaria, efectos que son importantes en este caso.

5) Se ha refinado la estructura tridimensional primero isotrópica y luego anisotrópicamente hasta un factor de acuerdo final de 0.08.

6) La estructura puede describirse como un conjunto de cadenas poliméricas en la dirección  $[0,0,1]$ . Este eje concuerda con la dirección de crecimiento de las agujas que se obtienen por el método de sublimación.

7) La configuración de los dos bismutos no equivalentes (en cada unidad  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) es diferente. Uno de ellos tiene una configuración piramidal de base cuadrada, mientras que el otro tiene una configuración más bien octaédrica.

8) Las cadenas poliméricas están entramadas en la dirección del eje c por enlaces sensiblemente más débiles.

9) Los entramados de cadenas están separados en la dirección del eje a; los planos están unidos por débiles fuerzas de tipo Van der Waals, lo que permite una fácil exfoliación del material.

10) Los valores de las longitudes de enlace Bi-S son simi-

lares a las encontradas en otros compuestos, así como la configuración de los átomos de Bi.

## II) Propiedades ópticas.

1) Se ha determinado el espectro de índice de refracción para luz polarizada en las tres direcciones cristalográficas entre 0.9 y 2.5  $\mu\text{m}$  a temperatura ambiente y a 30 K.

2) Se ha determinado el índice de refracción medio en el plano b-c en la región entre 2.5 y 30  $\mu\text{m}$ , obteniéndose un valor 3.3 en la zona en que es constante.

3) Se ha determinado la constante dieléctrica en el plano b-c, siendo su valor de 10.9.

4) Se ha medido el espectro de reflexión en la zona de los fonones polares estimándose la frecuencia del modo polar LO de más alta energía.

5) Se ha medido el frente de absorción en la zona del gap en más de cuatro órdenes de magnitud, estudiándose su anisotropía y su evolución con la temperatura, comprobándose que la transición fundamental es directa permitida.

6) Se ha observado y medido la banda de absorción excitónica, comprobándose que se trata de un excitón fuertemente acoplado

y midiendo su energía de enlace así como la energía del fonón responsable del ensanchamiento del pico de absorción.

7) Se ha estudiado la cola de absorción para bajos valores de comprobándose que obedece a la ley de Urbach y obteniéndose la energía del fonón correspondiente.

8) Se ha determinado el valor del gap a 30 K y su variación con la temperatura, observándose que esta variación puede explicarse mediante la interacción entre los electrones y modo fonónico de 25 meV.

9) Se ha detectado la existencia de dos niveles de impureza ópticamente activos, uno dador y otro aceptor.

### III) Propiedades de transporte.

1) Se ha medido la resistividad, concentración de portadores y movilidad en función de la temperatura entre 30 y 300 K. Se han interpretado cualitativamente las curvas  $n(T)$  mediante la existencia de dos niveles dadores de baja ( $E_i < 10$  meV) y alta ( $E_i > 100$  meV) energías de ionización.

2) A partir de las medidas de movilidad se ha comprobado que existe una anisotropía explicable por la diferencia de masas efectivas ( $m_c^*/m_p^* \approx 3$ ).

3) Se han interpretado cuantitativamente y en todo el rango de temperaturas explorado las curvas  $\mu(T)$ , verificándose que el mecanismo de dispersión predominante es por fonones ópticos no polares, con una contribución de las impurezas ionizadas, especialmente a baja temperatura. El modelo de Fivaz-Schmid ha permitido obtener la energía del modo fonónico que dispersa los electrones (14 meV) así como la constante de acoplo electrón-fonón, comprobándose que la baja movilidad electrónica es una característica intrínseca de este material. El modelo de Brooks-Herring permite calcular la concentración de impurezas aceptoras dando una explicación coherente a los valores de  $n$  y  $\mu$  a temperatura ambiente.

4) Se han realizado medidas de poder termoeléctrico a temperatura ambiente, lo que unido a las medidas de efecto Hall y a la determinación de los mecanismos de dispersión ha permitido determinar la masa efectiva de densidad de estados.



**Referencias.**





[11] HOFMANN, W., Die Struktur der Minerale der Antimonitgruppe, Zeit. für Kristall. 86, 225-245 (1933).

[22] SCAVNICAR, S., The Crystal Structure of Stibnite. A Redetermination of Atomic Positions, Zeit. für Kristall. 114, 855-97 (1960).

[33] GLUSKER, J. P and TRUEBLOOD, K. N., Crystal Structure Analysis, Oxford University Press, 1972.

[41] MOOSER, E. and PEARSON, W. B., The Crystal Structure and Properties of the Group VB to VIIB Elements and of Compounds Formed Between Them, J. Phys. Chem. Solids 7, 65-77 (1958).

[51] GORIUNOVA, N. A., KOLOMIETS, B. T. and MAL'KOVA, A. A., Properties and Structure of Ternary Semiconductive Systems, Soviet Physics, Technical Physics 1, 1583-1590 (1956).

[61] BLACK, J., CONWELL, E. M., SEIGLE, L. and SPENCER, C. W., Electrical and Optical Properties of some  $M_2(V-B)N_3(VI-B)$  Semiconductors, J. Phys. Chem. Solids 2, 240-251 (1957).

[71] KREBS, H., Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry, McGraw-Hill, London, 1968.

[81] GUILDART, L, KLINE, J. M. and MATTOX, D. M., Some Semiconducting Properties of Bismuth Trisulfide, J. Phys. Chem. Solids 18, 286-289 (1961).

[9] SOBOLEV, V. V., SYRBU, N. N., NIKITINA, V. K. and LUBANOVA, YU. K., Reflectivity Spectra of the Orthorhombic Crystal  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , Phys. Stat. Solidi 42, K85-K87 (1970).

[10] KONOROV, P. P., The Electrical Properties of Compounds of Bismuth with Elements of the S-Se-Te Groups, J. Tech. Phys. 26, 1100-1102 (1956).

[11] VINOGRADOVA, M. N., GOLIKOVA, O. A., EFIMOVA, B. A., KUTASOV, V. A., STAVITSKAYA, T. S., STIL'BANS, L. S. and SYSOEVA, L. M., Investigation of the Scattering Mechanism of Carriers in some Semimetals, Fizika Tverdogo Tela, 1224-1233 (1959).

[12] HECKMAN, R. C. and MATTOX, D. M., Electrical Properties of single crystal  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , J. Phys. Chem. Solids 24, 973-975 (1963).

[13] GLATZ, A. C. and MEIKLEHAM, V. F., The Preparation and Electrical Properties of Bismuth Trisulfide, J. of Electr. Society 110, 1231-1234 (1963).

[14] GARIFULLIN, M. M., ZUBENKO, YU. V. and YAGODKIN, V. M., Determination of the Work Function of Bismuth and Bismuth Sulfide by a Field-Emission Method, Radio Eng. and Electron. Phys. 21, 145-146 (1976).

[15] RAU, H., Range of Homogeneity and Defect Model for

$\text{Bi}_{22}\text{S}_3$ , J. Phys. Chem. Solids 42, 257-262 (1981).

[166] KASTAL'SKII, A. A., LISKER, I. S. and YAGODKIN, V. M., Electrical Properties of Quantized Multilayer Bi-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Structures, Sov. Phys. Solid State 16, 2348-2349 (1975).

[177] KRISHNA, P. A. and SHIVAKUMAR, G. K., Analysis of Various Growth Procedures for the Deposition of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Semiconducting Films, Thin Solid Films 121, 151-158 (1984).

[188] KRISHNA, P. A., Formation of Stoichiometric Bismuth Trisulphide Compound Films, J. of Mat. Sci. Letters 3, 837-839 (1984).

[199] PRAMANIK, P. and BHATTACHARYA, R. N., A Chemical Method for Deposition of Thin Film of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, J. Electrochem. Soc. 127, 2087 (1980).

[20] BARANSKI, A. S. and FAWCETT, W. R., The Electrodeposition of Metal Chalcogenides, J. Electrochem. Soc. 127, 766-767 (1980).

[21] BARANSKI, A. S., FAWCETT, W. R. and GILBERT, C. M., The Structural and Compositional Characterization of Bismuth Sulfide Films Grown by Cathodic Deposition, J. Electrochem. Soc. 130, 2423-2427 (1983).

[22] POLYAKOV, S. M., LAVERKO, E. N., LISKER, I. S.,

PUKSHANSKII, A. L. and YAGODKIN, V. M., Structure of Epitaxial Films of Bismuth on Mica and of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  Films Obtained by Reactive Vacuum Diffusion in Sulfur Vapor, Sov. Phys. Solid State 17, 386-387 (1975).

[23] WOOLFSON, M. M., An Introduction to X-Ray Crystallography, Cambridge University Press, 1970.

[24] BROWN, P. J. and FORSYTH, J. B., The Crystal Structure of Solids, Arnold Publishers, 1973.

[25] WARREN, B. E., X-ray Diffraction Theory, Addison-Wesley, 1969.

[26] INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, Intern. Union of Cryst., 1974.

[27] FREEMAN, A. J., Atomic Scattering Factors for Spherical and Aspherical Charge Distributions, Acta Cryst. 12, 261-279 (1959).

[28] BUERGUER, M. J., X-Ray Crystallography, John Wiley, New York, 1942.

[29] BUSING, W. R. and LEVY, H. A., Angle Calculations for 3- and 4- Circle X-ray and Neutron Diffractometers, Acta Cryst. 22, 457-464 (1967).

[300] KERR, J. A. and ASHMORE, J. P., Systematic Errors in Polarization Corrections for Crystal-Monochromatized Radiation, Acta Cryst. A30, 176-179 (1974).

[311] ALCOCK, N. W., Crystal Measurements for Absorption Correction, Acta Cryst. A26, 437-439 (1970).

[322] BERMUDEZ POLONIO, J., Teoría y Práctica de la Espectrografía de Rayos X, Editorial Alhambra S. A., 1967.

[333] SRIVASTAVA, R. C. and LINGAFELTER, E. C., The Effect of Absorption Errors in a Crystal Structure Refinement, Acta Cryst. 20, 918-919 (1966).

[344] HOWELLS, R. G., A Graphical Method of Estimating Absorption Factors for Single Crystals, Acta Cryst. 3, 366-369 (1950).

[355] BUSING, W. R. and LEVY, H. A., High-Speed Computation of the Absorption Correction for Single Crystal Diffraction Measurements, Acta Cryst. 10, 180-182 (1957).

[365] MEULENAER, J. de and TOMPA, H., The Absorption Correction in Crystal Structure Analysis, Acta Cryst. 19, 1014-1018 (1965).

[377] WUENSCH, B. J. and PREWITT, C. T., Corrections for X-Ray Absorption by a Crystal of Arbitrary Shape, Zeit. für Kris-

tall. 122, 24-59 (1965).

[38] KOPFMANN, G. and HUBER, R., A Method of Absorption Correction by X-Ray Intensity Measurements, Acta Cryst. A24, 348-351 (1968).

[39] HUBER, R. and KOPFMANN, G., Experimental Absorption Correction: Results, Acta Cryst. A25, 143-152 (1969).

[40] WALKER, N. and STUART, D., An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects, Acta Cryst. A39, 158-166 (1983).

[41] CARNAHAN, B., LUTHER, H. A. and WILKES, J.O., Cálculo Numérico, Editorial Rueda, 1979.

[42] ZACHARIASEN, W. H., The Secondary Extinction Correction, Acta Cryst. 16, 1139-1144 (1963).

[43] HAMILTON, W. C., The Effect of Crystal Shape and Setting on Secondary Extinction, Acta Cryst. 10, 629-634 (1957).

[44] ÅSBRINK, S. and WERNER, P. E., The Secondary Extinction Correction Applied to a Crystal of Arbitrary Shape, Acta Cryst. 20, 407-410 (1966).

[45] CROMER, D. T., LARSON, A. C. and ROOF JR., R. B., The Crystal Structure of  $UMoC_2$ , Acta Cryst. 17, 272-276 (1964).

[416] LARSON, A. C., Inclusion of Secondary Extinction in Least-Square Calculations, *Acta Cryst.* 23, 664-665 (1967).

[417] WOOLFSON, M. M., *Direct Methods in Crystallography*, Clarendon Press, 1961.

[418] COCHRAN, W., Relations between the Phases of Structure Factors, *Acta Cryst.* 8, 473-478 (1955).

[419] KARLE, J. and HAUPTMAN, H., A Theory of Phase Determination for the Four Types of Non-Centrosymmetric Space Groups  $1P222$ ,  $2P22$ ,  $3P12$ ,  $3P22$ , *Acta Cryst.* 9, 635-651 (1956).

[50] HULL, S. E. and IRWIN, M. J., On the Application of Phase Relationships to Complex Structures. XIV. The Additional Use of Statistical Information in Tangent-Formula Refinement, *Acta Cryst.* A34, 863-870 (1978).

[51] WILSON, A. J. C., The Probability Distribution of X-Ray Intensities, *Acta Cryst.* 2, 318-321 (1949).

[52] EINSTEIN, A., *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, Dover Publ., New York, 1956.

[53] HOWELLS, E. R., PHILLIPS, D. C. and ROGERS, D., The Probability Distribution of X-Ray Intensities. II. Experimental Investigation and the X-Ray Detection of Centres of



Symmetry, Acta Cryst. 3, 210-214 (1950).

[54] WILSON, A. J. C., Determination of Absolute from Relative X-Ray Intensity Data, Nature 150, 151-152 (1942).

[55] KROGH-MOE, J., A Method for Converting Experimental X-Ray Intensities to an Absolute Scale, Acta Cryst. 9, 951-953 (1956).

[56] SANZ, F., Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 1969.

[57] HAMILTON, W. C., Statistics in Physical Science, Ronald Press Company, New York, 1964.

[58] CRUIKSHANK, D. W. J., PILLING, D. E., BUJOSA, A., LOVELL, F. M. and TRUTER, M. R., Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis, Pergamon Press, Oxford, 1961.

[59] BORN, M. and WOLF, E., Principles of Optics, Pergamon Press, 1970.

[60] HARBEKE, G., Optical Properties of Solids, Cap. 2, F. Abelès Editor, North-Holland, Amsterdam, 1972.

[61] HODGSON, J. N., Optical Absorption and Dispersion in Solids, Chapman and Hall Ltd., 1970.

[[62] SCHOPPER, H., Zur Optik dünner doppelbrechender und dichroitischer Schichten, Zeit. für Physik, 132, 146-170 ((1952)).

[[63] SEGURA, A., Tesis Doctoral, Universidad de Valencia, Valencia, 1979.

[[64] HAKEN, H., Quantum Field Theory of Solids, North-Holland, Amsterdam, 1983.

[[65] HAKEN, H., On the Theory of Excitons in Solids, J. Phys. Chem. Solids 8, 166-171 (1959).

[[66] DEVERIN, J. A., Contribution à la Théorie des Excitons de Wannier dans les Cristaux Anisotropes, H. P. A., vol. 42, 3397-419 (1969).

[[67] DEVERIN, J. A., The Effective-Mass Approximation for Excitons in Anisotropic Crystals, Il Nuovo Cimento 63B, 1-9 ((1969)).

[[68] ELLIOT, R. J., Intensity of Optical Absorption by Excitons, Phys. Rev. 108, 1384-1389 (1957).

[[69] ELLIOT, R. J., Theory of Fine Structure on the Absorption Edge in Semiconductors, J. Phys. Chem. Solids 8, 382-388 ((1959)).

[70] TOYOZAWA, YU., The Exciton-Lattice Interaction and the Line Shape of the Exciton Absorption Band, Prog. Theor. Phys. 19, 214-216 (1958).

[71] TOYOZAWA, YU., Theory of Line-Shapes of the Exciton Absorption Bands, Prog. Theor. Phys. 20, 53-81 (1958).

[72] TOYOZAWA, YU., Exciton-Lattice Interaction and a Theory of the Line Shape of Exciton Absorption Bands, J. Phys. Chem. Solids 8, 289-290 (1959).

[73] TOYOZAWA, YU., Further Contribution to the Theory of the Line-Shape of the Exciton Absorption Band, Prog. Theor. Phys. 27, 89-104 (1962).

[74] PANKOVE, J. I., Optical Processes in Semiconductors, Dover Publications, Inc., New York, 1971.

[75] URBACH, F., Phys. Rev. 92, 1324 (1953).

[76] DOW, J. D. and REDFIELD, D., Theory of Exponential Absorption Edges in Ionic and Covalent Solids, Phys. Rev. Letters 26, 762-764 (1971).

[77] TOYOZAWA, YU., A Proposed Model for the Explanation of the Urbach Rule, Progress of Theor. Phys. 22, 455-457 (1959).

[78] SKETTRUP, T., Urbach's Rule Derived from Thermal

Fluctuations in the Band-Gap Energy, Phys. Rev. B18, 2622-2631 (1978).

[79] SCHMITT-RINK, S., HAUG, H. and MOHLER, E., Derivation of Urbach's Rule in Terms of Exciton Interband Scattering by Optical Phonons, Phys. Rev. B24, 6043-6049 (1981).

[80] DOW, J. D. and REDFIELD, D., Toward a Unified Theory of Urbach's Rule and Exponential Absorption Edges, Phys. Rev. B5, 594-610 (1972).

[81] SUMI, H. and TOYOZAWA, YU., J. Phys. Soc. Jpn. 31, 342 (1971).

[82] KIREEV, P., La Physique des Semiconducteurs, Ediciones Mir, Moscú, 1975.

[83] COHEN, M. M., Introduction to the Quantum Theory of Semiconductor, Gordon and Brach Science Publishers, London, 1972.

[84] SEEGER, K., Semiconductor Physics, Springer Series in Solid State Sciences, vol. 40, 1982.

[85] SEITZ, F., The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1940.

[86] GOLDSMID, H. J., Problemas de Física del Estado Sólido,

Editorial Reverté, 1975.

[87] MC KELVEY, J. P., Solid State and Semiconductor Physics, Robert E. Krieger Publishing Company. Malabar, Florida, 1982.

[88] SMITH, A. C., JANAK, J. F. and ADLER, R. B., Electronic Conduction in Solids, Mc Graw-Hill Book Comp., New York, 1967.

[89] ZIMAN, J. M., Electrons and Phonons, Clarendon Press, Oxford, 1979.

[90] SCHMID, PH., Electron-Lattice Interaction in Layered Semiconductors, Il Nuovo Cimento, 21, 258-270 (1974).

[91] CHATTOPADHYAY, D. and QUEISSER, H. J., Electron Scattering by Ionized Impurities in Semiconductors, Rev. Modern Phys. 53, 745-768 (1981).

[92] BROOKS-HERRING, Phys. Rev. 83, 879 (1951).

[93] FIVAZ, R. C. and SCHMID, PH. E., Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Vol. 4, Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1976.

[94] CASANOVAS, A., CANTARERO, A., SEGURA, A. and CHEVY, A., Thermoelectric Power in n-InSe, Phys. Stat. Sol. (a) 92, K155-K159 (1985).

[95] SWANSON, H. E., FUYAT, R. K. and UGRINIC, G. M., Nat. Bur. Stand. Circ. Nr. 539, Bd. 4, 1/75, 23 (1955).

[96] VOUTSAS, G. P. and RENTZEPERIS, P. J., The Crystal Structure of Bismuth Sulfide Bromide, BiSBr, Zeit. für Kristall. 166, 153-158 (1984).

[97] PAULING, L., The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Oxford, 1948.

[98] AURIVILLIUS, B., The Crystal Structures of Two Forms of BaBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Acta Chemica Scandinava A37, 399-407 (1983).

[99] MARIOLACOS, K., The Crystal Structure of Bi(Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>9</sub>Br<sub>3</sub>, Acta Cryst. B32, 1947-1949 (1976).

[100] MUMME, W. G. and WATTS, J. A., HgBi<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: Crystal Structure and Relationship with the Pavonite Homologous Series, Acta Cryst. B36, 1300-1304 (1980).

[101] LEMOINE, P., CARRE, D. and GUITTARD, M., Structure Cristalline du Sulfure d'Europium et de Bismuth Eu<sub>2</sub>BiS<sub>4</sub>, Acta Cryst. B38, 727-729 (1982).

[102] TAKEUCHI, Y., OZAWA, T. and TAKAGI, J., Tropochemical Cell-Twinning and the 60 Å Structure of Phase V in the PbS-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> System, Zeit. für Kristall. 150, 75-84 (1979).

[103] KRÄMER, V., Structure of Bismuth Indium Sulphide  $\text{Bi}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$ , Acta Cryst. B36, 1922-1923 (1980).

[104] KRÄMER, V., Lead Indium Bismuth Chalcogenides. I. Structure of  $\text{Pb}_{1.6}\text{In}_8\text{Bi}_4\text{S}_{19}$ , Acta Cryst. C39, 1328-1329 (1983).

[105] TOMEOKA, K., OHMASA, M. and SADANAGA, R., Crystal Chemical Studies on some Compounds in the  $\text{Cu}_2\text{S}$ - $\text{Bi}_2\text{S}_3$  System, Miner. Journal 10, 57-70 (1980).

[106] RIEDE, Von V., Reflexionsvermögen von Natürlichem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  im Infraroten Spektralbereich, Ann. Phys. 25, 415-416 (1970).

[107] MAHR, H., Absorption Band Shape and Urbach's Rule of Localized Excitons, Phys. Rev. 132, 1880-1884 (1963).

[108] MARTIENSSEN, W., J. Phys. Chem. Solids 8, 294 (1959).

[109] MARPLE, D. T. F., Phys. Rev. 112, 785 (1966).

[110] SIEMSEN, K. J. and FENTON, E. W., Phys. Rev. 161, 632 (1967).

[111] ANDRIYASHIK, M. V., SAKHNOVSKII, M. Yu., TIMOFEEV, V. B. and YAKIMOVA, A. S., Optical Transitions in the Spectra of Fundamental Absorption and Reflection of InSe Single Crystals, Phys. Stat. Sol. 28, 277-285 (1968).

[112] PIACENTINI, M., DONI, E., GIRLANDA, R., GRASSO, V. and BALZAROTTI, A., Electronic Properties of the III-VI Layer Compounds GaS, GaSe and InSe. IV: Low Energy Absorption and Reflectivity of InSe., *Il Nuovo Cimento* 54, 269-293 (1979).

[113] AUDZIONIS, A. I. and KARPUS, A. S., Optical Properties of Antimony Trisulfide Single Crystals in the Region of Phase-Transition Temperatures, *Sov. Phys. Sol. State* 11, 859-860 (1969).

[114] LE TOULLEC, R., PICCIOLI, N. and CHERVIN, J. C., Optical Properties of the band-edge exciton in GaSe crystals at 10 K., *Phys. Rev.* B22, 6162-6170 (1980).

[115] CAMASSEL, J., MERLE, P. and MATHIEU, H., Excitonic Absorption Edge of Indium Selenide, *Phys. Rev.* B17, 4718-4725 (1978).

[116] PICCIOLI, N., LE TOULLEC, R., BERTRAND, F. and CHERVIN, F. C., Constantes Optiques de InSe entre 10500  $\text{cm}^{-1}$  (1.30 eV) et 22500  $\text{cm}^{-1}$  (2.78 eV), *J. Physique* 42, 1129-1135 (1981).

[117] SELL, D. D. and LAWAEZT, P., New Analysis of Direct Exciton Transitions: Application to GaP, *Phys. Review Letters* 26, 311-314 (1971).

[118] MAVROIDES, J. G., *Magneto-Optical Properties, Optical Properties of Solids*, Ed. by F. Abeles, North Holland, 1972.





Apéndice A.



i) Reflexiones utilizadas en el cálculo estructural.

h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	
0	0	4	55.4	49.2	
0	0	6	206.3	195.5	
0	0	8	154.3	158.2	
0	0	10	70.7	74.4	
0	0	12	24.6	24.3	
1	0	2	75.1	64.7	
1	0	3	228.3	195.7	
1	0	4	117.3	101.8	
1	0	5	107.9	99.1	
1	0	6	154.9	149.2	
*	1	0	7	8.7	9.4
1	0	8	104.9	103.2	
1	0	9	116.9	122.8	
1	0	10	86.2	87.2	
1	0	11	116.1	128.3	
1	0	12	52.7	56.6	
1	0	13	37.0	37.7	
2	0	1	92.1	101.0	
2	0	2	145.4	155.7	
2	0	3	125.7	120.7	
2	0	4	152.7	144.5	
2	0	5	162.5	155.9	
2	0	6	140.5	134.5	
2	0	7	181.8	186.6	

	h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>
	2	0	8	61.3	69.4
	2	0	9	77.9	76.1
	2	0	10	16.9	6.0
	2	0	11	40.9	41.2
	2	0	12	87.0	97.3
	2	0	13	29.2	29.7
	3	0	1	180.4	198.4
	3	0	2	99.8	111.0
	3	0	3	55.4	53.1
	3	0	4	90.0	86.0
	3	0	5	187.3	199.6
*	3	0	6	10.7	9.8
	3	0	7	34.4	33.2
*	3	0	8	9.0	8.4
	3	0	9	134.2	141.5
	3	0	10	46.2	45.3
	3	0	11	35.1	36.6
*	3	0	12	7.8	7.0
	4	0	0	48.1	59.6
	4	0	1	12.9	15.2
	4	0	2	176.8	205.1
	4	0	3	100.6	111.9
	4	0	4	131.4	137.1
	4	0	5	130.5	135.3
	4	0	6	126.9	131.1
	4	0	7	55.2	55.1

h	k	l	Fobs	Fcal
4	0	8	69.8	71.8
4	0	9	98.6	103.3
4	0	10	54.3	56.3
4	0	11	74.4	76.9
4	0	12	88.5	98.6
5	0	1	12.9	12.7
5	0	2	124.0	143.8
5	0	3	139.6	164.3
5	0	4	37.8	39.0
5	0	5	61.1	59.9
5	0	6	110.8	112.5
5	0	7	50.7	49.9
5	0	8	132.5	142.0
5	0	9	60.1	61.5
5	0	10	50.1	50.6
5	0	11	77.3	80.0
5	0	12	55.9	57.8
6	0	0	213.0	222.0
6	0	1	64.1	77.8
6	0	2	69.8	77.8
6	0	3	83.0	91.5
6	0	4	61.2	63.2
6	0	5	96.8	99.9
6	0	6	124.5	128.7
6	0	7	54.9	53.6
6	0	8	85.5	86.8

	h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>
	6	0	9	76.0	76.7
	6	0	10	53.3	52.6
	6	0	11	23.6	22.7
	7	0	1	26.3	28.4
	7	0	2	41.8	44.4
	7	0	3	158.9	184.6
	7	0	4	136.5	157.2
	7	0	5	28.8	28.5
	7	0	6	77.5	77.2
*	7	0	7	9.9	2.7
	7	0	8	30.5	29.6
	7	0	9	46.6	45.4
	7	0	10	79.7	78.1
	7	0	11	75.7	73.1
	8	0	0	67.1	66.8
	8	0	1	82.4	84.7
	8	0	2	48.2	51.7
	8	0	3	60.0	62.0
	8	0	4	24.4	23.6
	8	0	5	51.1	51.0
	8	0	6	57.8	52.6
	8	0	7	140.0	143.3
	8	0	8	63.8	60.7
	8	0	9	53.3	50.2
*	8	0	10	8.2	6.5
	9	0	1	141.4	139.4

h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>
9	0	2	69.0	67.3
9	0	3	24.7	24.6
9	0	4	94.8	96.1
9	0	5	57.3	53.1
* 9	0	6	7.8	3.2
9	0	7	29.1	24.7
* 9	0	8	4.8	4.9
9	0	9	69.0	60.6
10	0	0	42.3	37.0
10	0	1	81.6	72.6
10	0	2	103.1	97.3
10	0	3	39.9	36.9
10	0	4	50.2	47.6
10	0	5	81.1	76.7
10	0	6	21.7	20.7
10	0	7	37.1	31.1
10	0	8	36.6	31.3
11	0	1	20.4	15.3
11	0	2	96.2	78.8
11	0	3	57.7	48.8
11	0	4	14.8	13.5
11	0	5	23.0	19.9
11	0	6	88.0	76.6
11	0	7	20.5	16.4
12	0	0	67.3	49.0
12	0	1	57.2	41.8



h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>
12	0	2	50.9	37.2
12	0	3	26.9	19.5
12	0	4	38.4	28.1
12	0	5	74.1	58.9
13	0	1	62.9	41.4
13	0	2	32.2	21.1
13	0	3	69.7	47.1
0	1	1	179.2	138.4
0	1	3	236.7	191.2
0	1	5	273.2	240.7
0	1	7	27.0	24.9
0	1	9	183.0	191.0
0	1	11	95.2	103.0
1	1	1	153.7	137.9
1	1	2	236.9	190.6
1	1	3	171.9	142.3
1	1	4	151.8	128.3
1	1	5	89.6	76.9
1	1	6	109.6	98.6
1	1	7	38.9	36.5
1	1	8	162.9	158.4
1	1	9	42.6	41.5
1	1	10	44.1	44.5
1	1	11	47.5	49.6
1	1	12	70.3	77.2
2	1	0	90.5	143.3

	h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>
	2	1	1	138.4	145.2
	2	1	2	196.6	193.8
	2	1	3	26.0	24.1
	2	1	4	160.7	143.4
	2	1	5	52.0	45.2
	2	1	6	21.2	16.4
	2	1	7	194.8	189.5
	2	1	8	24.0	22.7
*	2	1	9	4.9	1.5
	2	1	10	75.3	78.0
	2	1	11	39.0	40.6
	2	1	12	68.6	72.2
	3	1	1	24.3	27.3
	3	1	2	113.9	123.7
	3	1	3	60.6	58.3
	3	1	4	234.2	235.4
	3	1	5	101.4	95.8
	3	1	6	107.9	100.4
*	3	1	7	7.9	5.3
	3	1	8	52.3	51.2
	3	1	9	34.7	34.0
	3	1	10	160.2	175.6
	3	1	11	43.7	46.5
*	3	1	12	7.4	0.8
	4	1	0	156.8	194.0
	4	1	1	147.9	181.3

	h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>
	4	1	2	96.9	108.2
	4	1	3	61.7	63.7
	4	1	4	44.3	40.6
	4	1	5	13.9	12.0
	4	1	6	89.7	85.4
	4	1	7	195.5	210.9
	4	1	8	28.5	27.6
*	4	1	9	2.8	7.8
	4	1	10	56.1	56.9
*	4	1	11	8.0	9.8
	4	1	12	29.1	30.8
	5	1	1	104.3	132.7
	5	1	2	123.8	139.6
	5	1	3	142.8	161.0
	5	1	4	60.2	59.5
	5	1	5	17.4	16.5
	5	1	6	75.8	74.3
	5	1	7	23.5	21.9
	5	1	8	104.2	105.7
	5	1	9	32.6	32.4
	5	1	10	58.1	61.2
	5	1	11	89.0	90.3
	6	1	0	155.9	184.7
	6	1	1	69.9	86.5
	6	1	2	19.1	17.8
	6	1	3	90.5	100.8

	h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>
	6	1	4	16.1	14.8
	6	1	5	169.3	182.5
	6	1	6	85.6	83.5
	6	1	7	28.0	25.8
	6	1	8	70.9	70.3
	6	1	9	103.4	104.5
	6	1	10	11.9	11.2
	6	1	11	77.3	80.1
	7	1	1	120.6	135.9
	7	1	2	104.0	119.7
*	7	1	3	6.2	5.3
	7	1	4	49.8	52.9
	7	1	5	98.4	102.1
	7	1	6	114.6	116.1
	7	1	7	13.2	9.3
	7	1	8	106.1	103.7
	7	1	9	87.3	87.6
	7	1	10	18.2	18.5
	8	1	0	41.9	45.2
	8	1	1	78.2	82.3
	8	1	2	124.3	141.1
*	8	1	3	6.9	1.8
	8	1	4	100.9	108.4
	8	1	5	66.8	63.5
	8	1	6	37.8	33.9
	8	1	7	62.6	59.4

	h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>
	8	1	8	22.5	18.3
*	8	1	9	8.0	4.4
	8	1	10	28.1	25.5
	9	1	1	72.3	68.7
	9	1	2	25.2	24.8
	9	1	3	51.6	53.5
	9	1	4	109.1	114.5
	9	1	5	82.1	79.5
	9	1	6	75.0	70.5
	9	1	7	15.9	15.0
	9	1	8	42.7	36.8
	9	1	9	52.9	47.0
	10	1	0	134.9	120.3
	10	1	1	81.2	72.6
	10	1	2	19.8	16.3
	10	1	3	45.1	42.5
*	10	1	4	4.9	9.3
	10	1	5	16.2	15.8
	10	1	6	82.7	75.7
	10	1	7	90.5	83.0
	10	1	8	53.1	46.6
	11	1	1	65.7	52.7
	11	1	2	30.7	26.8
	11	1	3	125.8	112.8
	11	1	4	25.3	22.9
*	11	1	5	7.4	2.3

	h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>
	4	2	2	178.9	199.5
	4	2	3	97.8	99.3
	4	2	4	129.1	125.3
	4	2	5	126.6	124.9
	4	2	6	122.7	120.5
	4	2	7	49.3	49.0
	4	2	8	64.6	67.4
	4	2	9	91.6	93.9
	4	2	10	48.1	50.8
	4	2	11	66.8	70.8
*	5	2	1	6.2	7.8
	5	2	2	118.7	132.4
	5	2	4	31.6	34.2
	5	2	5	56.3	53.8
	5	2	6	102.5	103.2
	5	2	7	45.3	44.8
	5	2	8	126.3	131.2
	5	2	9	53.4	57.7
	5	2	10	42.2	44.9
	6	2	0	191.2	215.2
	6	2	1	56.1	71.3
	6	2	2	58.8	67.6
	6	2	3	75.8	79.8
	6	2	4	53.6	55.0
	6	2	5	89.6	90.4
	6	2	6	119.8	118.8

h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>	
6	2	7	52.8	49.7	
6	2	8	78.3	79.7	
6	2	9	71.6	70.5	
6	2	10	49.1	48.4	
7	2	1	23.0	25.5	
7	2	2	37.7	40.1	
7	2	3	149.0	173.6	
7	2	4	130.5	145.4	
7	2	5	28.2	27.2	
7	2	6	71.0	68.5	
*	7	2	7	5.4	2.7
7	2	8	26.0	26.3	
7	2	9	42.4	42.0	
8	2	0	60.5	60.4	
8	2	1	72.1	77.1	
8	2	2	41.4	47.4	
8	2	3	51.5	55.8	
8	2	4	20.3	22.0	
8	2	5	46.2	45.0	
8	2	6	49.0	48.9	
8	2	7	131.1	132.9	
8	2	8	59.3	55.1	
8	2	9	45.6	46.1	
9	2	1	125.9	127.6	
9	2	2	61.3	61.3	
9	2	3	21.8	21.7	

	h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>
	4	2	2	178.9	199.5
	4	2	3	97.8	99.3
	4	2	4	129.1	125.3
	4	2	5	126.6	124.9
	4	2	6	122.7	120.5
	4	2	7	49.3	49.0
	4	2	8	64.6	67.4
	4	2	9	91.6	93.9
	4	2	10	48.1	50.8
	4	2	11	66.8	70.8
*	5	2	1	6.2	7.8
	5	2	2	118.7	132.4
	5	2	4	31.6	34.2
	5	2	5	56.3	53.8
	5	2	6	102.5	103.2
	5	2	7	45.3	44.8
	5	2	8	126.3	131.2
	5	2	9	53.4	57.7
	5	2	10	42.2	44.9
	6	2	0	191.2	215.2
	6	2	1	56.1	71.3
	6	2	2	58.8	67.6
	6	2	3	75.8	79.8
	6	2	4	53.6	55.0
	6	2	5	89.6	90.4
	6	2	6	119.8	118.8



	h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>
	6	2	7	52.8	49.7
	6	2	8	78.3	79.7
	6	2	9	71.6	70.5
	6	2	10	49.1	48.4
	7	2	1	23.0	25.5
	7	2	2	37.7	40.1
	7	2	3	149.0	173.6
	7	2	4	130.5	145.4
	7	2	5	28.2	27.2
	7	2	6	71.0	68.5
*	7	2	7	5.4	2.7
	7	2	8	26.0	26.3
	7	2	9	42.4	42.0
	8	2	0	60.5	60.4
	8	2	1	72.1	77.1
	8	2	2	41.4	47.4
	8	2	3	51.5	55.8
	8	2	4	20.3	22.0
	8	2	5	46.2	45.0
	8	2	6	49.0	48.9
	8	2	7	131.1	132.9
	8	2	8	59.3	55.1
	8	2	9	45.6	46.1
	9	2	1	125.9	127.6
	9	2	2	61.3	61.3
	9	2	3	21.8	21.7

	h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>
	9	2	4	88.9	89.0
	9	2	5	49.5	48.7
*	9	2	6	6.1	2.8
	9	2	7	26.4	22.9
*	9	2	8	10.8	4.9
	10	2	0	37.6	32.1
	10	2	1	72.4	66.9
	10	2	2	94.1	89.3
	10	2	3	35.9	34.3
	10	2	4	46.2	44.0
	10	2	5	73.9	71.4
	10	2	6	20.9	19.6
	11	2	2	86.9	72.6
	11	2	3	51.2	44.8
	11	2	4	12.4	11.4
	11	2	5	21.8	18.9
	12	2	0	58.1	45.8
	12	2	1	53.3	38.7
	0	3	1	147.0	129.4
	0	3	3	208.2	169.6
	0	3	7	26.3	25.4
	0	3	9	159.3	167.9
	1	3	1	149.5	127.0
	1	3	2	232.5	180.7
	1	3	3	143.4	119.5
	1	3	4	129.8	107.5

	h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>
	1	3	5	68.4	59.6
	1	3	6	81.7	84.2
	1	3	7	29.9	29.0
	1	3	8	138.4	137.5
	1	3	9	34.3	35.4
	1	3	10	36.2	41.7
	2	3	0	79.0	121.8
	2	3	1	129.6	135.3
	2	3	2	199.4	175.4
	2	3	3	18.9	19.0
	2	3	4	136.3	118.7
	2	3	5	43.6	40.1
*	2	3	6	3.8	12.6
	2	3	7	174.2	167.2
	2	3	8	18.1	15.0
*	2	3	9	5.0	1.8
	2	3	10	60.7	64.5
	3	3	1	20.1	27.1
	3	3	2	102.2	100.5
	3	3	3	49.0	46.6
	3	3	4	240.9	221.5
	3	3	5	81.4	77.1
	3	3	6	81.7	80.5
*	3	3	7	8.2	5.0
	3	3	8	37.9	40.1
	3	3	9	29.0	29.6

	h	k	l	Fobs	Fcal
	4	3	0	127.0	174.7
	4	3	1	136.2	163.0
	4	3	2	78.3	86.0
	4	3	3	47.7	46.5
	4	3	4	32.4	33.1
*	4	3	5	14.1	5.3
	4	3	6	70.5	70.3
	4	3	7	185.9	188.1
	4	3	8	23.4	24.4
*	4	3	9	8.6	5.8
	5	3	1	89.0	109.3
	5	3	2	108.6	118.2
	5	3	3	127.9	140.9
	5	3	4	50.6	51.7
*	5	3	5	8.3	12.7
	5	3	6	60.9	59.6
*	5	3	7	13.9	15.6
	5	3	8	88.5	90.3
	6	3	0	132.6	160.4
	6	3	1	57.5	71.6
	6	3	2	18.8	17.6
	6	3	3	73.3	82.8
*	6	3	4	12.8	11.3
	6	3	5	155.5	159.6
	6	3	6	69.9	71.8
	6	3	7	22.4	18.7

	h	k	l	Fobs	Fcal
	6	3	8	60.2	60.3
	7	3	1	97.0	114.3
	7	3	2	87.9	103.2
*	7	3	3	11.0	3.4
	7	3	4	42.7	45.3
	7	3	5	84.4	86.0
	7	3	6	95.7	99.0
*	7	3	7	7.0	6.4
	8	3	0	29.1	35.6
	8	3	1	64.2	39.0
	8	3	2	102.2	120.0
*	8	3	3	5.1	1.1
	8	3	4	87.0	90.8
	8	3	5	55.2	52.2
	8	3	6	35.7	29.6
	9	3	1	57.8	58.7
	9	3	2	20.7	18.3
	9	3	3	42.3	46.3
	9	3	4	91.0	96.8
	9	3	5	70.3	67.9
	10	3	0	110.6	105.3
	10	3	1	65.3	61.5
	10	3	2	16.3	14.3
	0	4	0	263.3	293.8
	0	4	2	45.8	40.0
	0	4	4	30.8	31.6

	h	k	l	Fobs	Fcal
	0	4	6	163.7	158.9
*	1	4	1	21.7	9.3
	1	4	2	43.9	43.4
	1	4	3	214.9	179.0
	1	4	4	78.4	72.7
	1	4	5	78.3	69.5
	1	4	6	109.7	108.9
	2	4	0	68.0	89.0
	2	4	1	68.8	68.7
	2	4	2	144.4	127.5
	2	4	3	89.1	78.4
	2	4	4	115.5	102.0
	2	4	5	116.7	105.7
	2	4	6	106.0	100.7
	3	4	1	164.4	178.2
	3	4	2	71.9	67.3
	3	4	3	42.7	41.1
	3	4	4	62.1	61.9
	3	4	5	169.2	158.0
*	3	4	6	12.1	8.4
	4	4	0	37.6	49.3
*	4	4	1	9.9	7.4
	4	4	2	153.1	166.0
	4	4	3	72.9	72.9
	4	4	4	101.0	97.0
	4	4	5	96.3	99.1

	h	k	l	F <sub>obs</sub>	F <sub>cal</sub>
*	5	4	1	13.6	4.4
	5	4	2	92.9	103.2
	5	4	3	118.3	124.3
	5	4	4	21.2	25.0
	5	4	5	45.3	42.1
	6	4	0	145.9	182.8
	6	4	1	44.1	59.1
	6	4	2	41.7	48.1
	6	4	3	56.4	58.4
*	7	4	1	16.3	19.0

Nota: las reflexiones señaladas con un asterisco son consideradas como no observadas.

ii) Programa utilizado en la corrección de absorción y desarrollado a partir de la teoría expuesta en el capítulo 2, sección 2.4.2.

1) Programa principal.

C Este programa calcula los coeficientes de transmisión para  
C una muestra cilíndrica medida en un difractor de 4  
C círculos

C

```
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,M-Z)
```

C

```
DIMENSION A0(2),A1(2),A2(2),LINE(10),OM(3,3),OR(3,3)  
1 ,R0(3),L(3),A(3)
```

C

```
PARAMETER PI=3.141592654D0,RAD=5.729577951D1
```

C

```
EQUIVALENCE (LINE(1),L1)
```

C

```
COMMON/MAT/ OM,R0,R00,B1,B2,B3
```

```
COMMON/ABS/ MR,A0,A1,A2
```

C

C lee nombre del fichero de datos

C

```
READ (9,98) LINE(1)
```

```
OPEN 1,LINE,ATT="IB"
```

C

C lee nombre del fichero de salida



```

C
      READ (9,98) LINE(1)
      OPEN 2,LINE,ATT="AP"
C
C lee coeficiente de absorción por el radio de la aguja
      READ FREE (9) MR
C
C matrix de orientación
      READ FREE (9) ((OM(I,J),J=1,3),I=1,3)
C
C eje de orientación del cilindro
      READ (9,99) (LINE(I),I=1,8)
      IF (L1.EQ." A") IAXIS=1
      IF (L1.EQ." B") IAXIS=2
      IF (L1.EQ." C") IAXIS=3
      WRITE (12,100) MR
      WRITE (12,101) ((OM(I,J),J=1,3),I=1,3)
C
      DO 1 I=1,3
      DO 1 J=1,3
          OR(I,J)=OM(I,J)
1      CONTINUE
C
C calcula la inversa de la matriz de orientación
      DETER=INVER(3.OR,A,1.D-6,-1,3)
      WRITE(12,102) ((OR(I,J),J=1,3),I=1,3)
C
C calcula vector unitario de orientación inicial

```

```

DO 2 I=1,3
    R0(I)=OR(IAXIS,I)
22    CONTINUE
    R00=0.D0
    DO 4 I=1,3
        R00=R00+R0(I)**2
44    CONTINUE
    R00=DSQRT(R00)
CC
CC lee reflexión
33    READ FREE (1,END=22) (L(I),I=1,3),Y0,SG
CC calcula la orientación del cilindro para la reflexión
    CALL MATRIX (L,A)
    A0(1)=(DCOS(A(2))*DCOS(A(1)))**2+DSIN(A(2))**2
    A0(2)=(DCOS(A(3))*DCOS(A(1)))**2+DSIN(A(3))**2
    A1(1)=DSIN(A(2))
    A1(2)=DSIN(A(3))
    A2(1)=DCOS(A(2))/DCOS(A(1))
    A2(2)=DCOS(A(3))/DCOS(A(1))
C
C calcula coeficiente de transmisión
    CALL GAUSS(S)
C
C corrige Fobs y Sigma de Fobs
    Y0=Y0*DSQRT(S)
    SG=SG*DSQRT(S)
    WRITE(2,103)(L(I),I=1,3),Y0,SG
    WRITE(12,104)(L(I),I=1,3),(A(I)*RAD,I=1,3),B1*RAD,

```

```

1  B2*RAD,B3*RAD,S
    GOTO 3
22  WRITE (2,105)
    WRITE (12,105)
    STOP
98  FORMAT(S18)
99  FORMAT(8R1)
103  FORMAT(1X,3I4,2F11.2,Z)
104  FORMAT(1X,3I5,7F11.3,Z)
    END

```

## 2) Subrutina MATRIX

C esta subrutina calcula los ángulos del difractor para  
C cada reflexión hkl

C

```

SUBROUTINE MATRIX(L,AN)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION OM(3,3),AN(3),X(3),A(3,3),R(3),R0(3),L(3)
COMMON/MAT/ OM,R0,R00,A1,A2,A3
PARAMETER PI=3.141592654D0,WL=0.71069

```

C

```

DO 1 I=1,3
X(I)=0.D0
1  CONTINUE
XSQ=DSQRT(X(1)**2+X(2)**2+X(3)**2)
A1=ARSIN(WL*XQR/2.D0)

```

```

DO 2 I=1,3
    R0(I)=OR(IAXIS,I)
2    CONTINUE
    R00=0.D0
    DO 4 I=1,3
        R00=R00+R0(I)**2
4    CONTINUE
    R00=DSQRT(R00)
C
C lee reflexión
3    READ FREE (1,END=22) (L(I),I=1,3),Y0,SG
C calcula la orientación del cilindro para la reflexión
    CALL MATRIX (L,A)
    A0(1)=(DCOS(A(2))*DCOS(A(1)))**2+DSIN(A(2))**2
    A0(2)=(DCOS(A(3))*DCOS(A(1)))**2+DSIN(A(3))**2
    A1(1)=DSIN(A(2))
    A1(2)=DSIN(A(3))
    A2(1)=DCOS(A(2))/DCOS(A(1))
    A2(2)=DCOS(A(3))/DCOS(A(1))
C
C calcula coeficiente de transmisión
    CALL GAUSS(S)
C
C corrige Fobs y Sigma de Fobs
    Y0=Y0*DSQRT(S)
    SG=SG*DSQRT(S)
    WRITE(2,103)(L(I),I=1,3),Y0,SG
    WRITE(12,104)(L(I),I=1,3),(A(I)*RAD,I=1,3),B1*RAD,

```

```

1  B2*RAD,B3*RAD,S
    GOTO 3
22  WRITE (2,105)
    WRITE (12,105)
    STOP
98  FORMAT(S18)
99  FORMAT(8R1)
103  FORMAT(1X,3I4,2F11.2,Z)
104  FORMAT(1X,3I5,7F11.3,Z)
    END

```

## 2) Subrutina MATRIX

C esta subrutina calcula los ángulos del difractor para  
C cada reflexión hkl

C

```

SUBROUTINE MATRIX(L,AN)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION OM(3,3),AN(3),X(3),A(3,3),R(3),R0(3),L(3)
COMMON/MAT/ OM,R0,R00,A1,A2,A3
PARAMETER PI=3.141592654D0,WL=0.71069

```

C

```

DO 1 I=1,3
X(I)=0.D0
1  CONTINUE
XSQ=DSQRT(X(1)**2+X(2)**2+X(3)**2)
A1=ARSIN(WL*XQR/2.D0)

```

```

A2=DATAN(X(3)/DSQRT(X(1)**2+X(2)**2))
A3=PI/2.D0-DATAN2(X(1),-X(2))
A(1,1)=DCOS(A1)*DCOS(A2)*DCOS(A3)-DSIN(A1)*DSIN(A3)
A(1,2)=-DCOS(A1)*DCOS(A2)*DCOS(A3)-DSIN(A1)*DCOS(A3)
A(1,3)=DCOS(A1)*DSIN(A2)
A(2,1)=DSIN(A1)*DCOS(A2)*DCOS(A3)+DCOS(A1)*DSIN(A3)
A(2,2)=-DSIN(A1)*DCOS(A2)*DSIN(A3)+DCOS(A1)*DCOS(A3)
A(2,3)=DSIN(A1)*DSIN(A2)
A(3,1)=-DSIN(A2)*DCOS(A3)
A(3,2)=DSIN(A2)*DSIN(A3)
A(3,3)=DCOS(A2)
DO 2 I=1,3
    R(I)=0.D0
2: CONTINUE
DO 3 J=1,3
    R(J)=R(J)/R00
3: CONTINUE
AN(1)=ARCOS(R(3))
AN(2)=PI/2.D0-DATAN2(R(2),R(1))
IF(AN(2).LT.0.D0)AN(2)=2.D0*PI+AN(2)
AN(3)=AN(2)+PI+2.D0*A1
RETURN
END

```

### 3) Función F(X,Y)

C Esta función calcula la trayectoria del haz dentro del

C cilindro conocidos los ángulos alfa, beta y gama dados por  
C la subrutina MATRIX y devuelve a la subrutina GAUSS el  
C valor de la función de integración.

C

```
DOUBLE PRECISION FUNCTION F(X,Y)
```

C

```
COMMON/ABS/ MR,A0,A1,A2
```

```
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
```

```
DIMENSION A0(2),A1(2),A2(2)
```

C

```
XSQ=DABS(1.D0-X**2)
```

```
YSQ=DABS(1.D0-Y**2)
```

```
T0=A2(1)*X+A1(1)*Y*DSQRT(XSQ)
```

```
T1=A2(2)*X+A1(2)*Y*DSQRT(XSQ)
```

```
T0=(DSQRT(DABS(T0**2+A0(1)*XSQ*YSQ))-T0)/A0(1)
```

```
T1=(DSQRT(DABS(T1**2+A0(2)*XSQ*YSQ))-T1)/A0(2)
```

```
T=T0+T1
```

```
F=DEXP(-MR*T)
```

```
F=F*DSQRT(XSQ)
```

```
RETURN
```

```
END
```

Las demás subrutinas utilizadas no tienen un origen personal y no se detallan en el apéndice. La subrutina GAUSS es una subrutina de integración en dos dimensiones y se ha desarrollada a partir de la referencia 46. La subrutina INVER es asimismo una subrutina de inversión matricial dada en la referencia 46 (método de gauss y pivotado).

## Apêndice B





i) Ecuaciones que determinan  $k_z$ :

$$a^2 - b^2 = n_x^2 - \kappa_x^2 - \text{sen}^2\psi \quad (\text{B.1})$$

$$2a b = 2n_x \kappa_x$$

y

$$a^2 - b^2 = (n_y^2 - \kappa_y^2)A - 2n_y\kappa_y B \quad (\text{B.2})$$

$$2a b = 2n_y \kappa_y A + (n_y^2 - \kappa_y^2)B$$

donde

$$A = 1 - \text{sen}^2\psi (n_z^2 - \kappa_z^2) / (n_z^2 + \kappa_z^2)^2 \quad (\text{B.3})$$

$$B = \text{sen}^2\psi 2n_z \kappa_z / (n_z^2 + \kappa_z^2)^2$$

iii) Coeficientes con E perpendicular al plano de incidencia.

$$Q = (\cos^2\psi + a^2 + b^2)^2 - 4\cos^2\psi a^2$$

$$S = (\cos^2\psi + a^2 + b^2)^2 + 4\cos^2\psi a^2$$

$$T = 4a (\cos^2\psi + a^2 + b^2)$$

$$D = 8\cos^2\psi (a^2 + b^2) \quad (\text{B.4})$$

$$q = -(\cos^2 \psi - a^2 - b^2)^2 - 4\cos^2 \psi b^2$$

$$s = -(\cos^2 \psi - a^2 - b^2)^2 + 4\cos^2 \psi b^2$$

$$t = -4b \cos^2 \psi (\cos^2 \psi - a^2 - b^2)$$

iii) Coeficientes si E es paralelo al plano de incidencia.

$$Q = [(A^2 + B^2)/\cos^2 \psi + a^2 + b^2]^2 - 4(a A + b B)^2/\cos^2 \psi$$

$$S = [(A^2 + B^2)/\cos^2 \psi + a^2 + b^2]^2 + 4(a A + b B)^2/\cos^2 \psi$$

$$T = 4(a A + b B)[(A^2 + B^2)/\cos^2 \psi + a^2 + b^2]/\cos \psi$$

$$D = 8(a^2 + b^2)(A^2 + B^2)/\cos^2 \psi \quad (B.5)$$

$$q = -[(A^2 + B^2)/\cos^2 \psi - a^2 - b^2]^2 - 4(b A - a B)^2/\cos^2 \psi$$

$$s = -[(A^2 + B^2)/\cos^2 \psi - a^2 - b^2]^2 + 4(b A - a B)^2/\cos^2 \psi$$

$$t = -4(b A - a B)[(A^2 + B^2)/\cos^2 \psi - a^2 - b^2]/\cos \psi$$

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

FACULTAD DE CIÈNCIES FÍSQUES

Reunit el Tribunal que subscriu, en el dia de la data,  
acordà d'atorgar, per unanimitat, a aquesta Tesi Doctoral

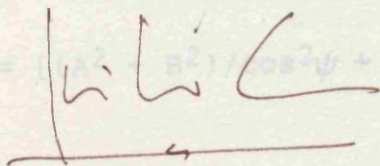
d'En/ Na/ N' ANDRES CANTARERO JAEZ

la qualificació d' APTE CUM LAUDE PER UNANIMITAT

València a 26 d' Setembre de 1986

El Secretari,

El President,



$$D = 3(a^2 + b^2)(A^2 + B^2)/\cos^2\psi \quad (B.5)$$

$$q = -[(A^2 + B^2)/\cos^2\psi - a^2 - b^2]^2 - 4(bA - aB)^2/\cos^2\psi$$

$$s = -[(A^2 + B^2)/\cos^2\psi - a^2 - b^2]^2 + 4(bA - aB)^2/\cos^2\psi$$

$$r = -4(bA - aB)[(A^2 + B^2)/\cos^2\psi - a^2 - b^2]/\cos\psi$$