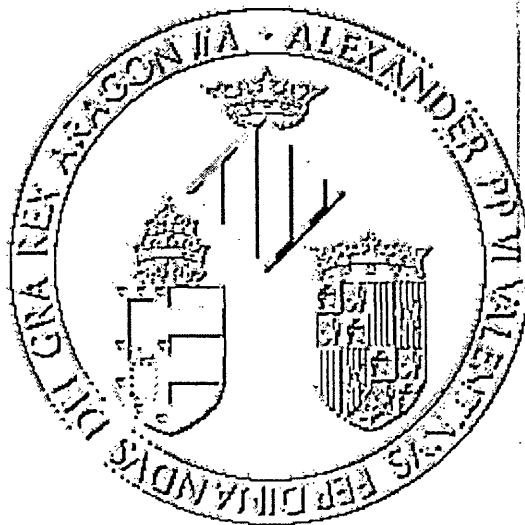




Universitat de València  
Departament de Física Aplicada



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA  
REGISTRE GENERAL  
ENTRADA

30 JUN. 1999

N.º 89.434

HORA .....

OFICINA AUXILIAR NÚM. 16

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

## Propiedades ópticas y estructurales de semiconductores III-VI bajo presión

TESIS DOCTORAL  
Julio Pellicer Porres  
1999

UMI Number: U607753

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 U607753

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

TESIS DOCTORAL N°

17-9-1999



Universitat de València **FÍSICAS**  
Departament de Física Aplicada

T.D

368



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Propiedades ópticas y estructurales de  
semiconductores III-VI bajo presión

TESIS DOCTORAL  
Julio Pellicer Paredes  
1999

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA  
BIBLIOTECA CIÈNCIES

Nº Registre .....13.545.....

DATA .....29.X.1999.....

SIGNATURA T.D.368 (FISICAS)

Nº LIBIS: *j 201 27650*

*30 cm.*



DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA  
UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

Edificio de Investigación

C/ Dr. Moliner, 50

46100 BURJASSOT (VALENCIA) SPAIN

Tels. 96 386 43 45 - 96 386 43 00

Fax 96 398 31 46



D. Alfredo Segura García del Río, Catedrático de Física Aplicada de la Universitat de València

y

D. Alfonso San Miguel Fuster, profesor titular de la Universidad Lyon-I de Lyon,

INFORMAN:

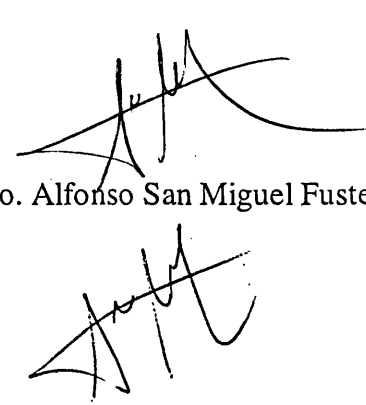
Que la presente memoria: "Propiedades ópticas y estructurales de semiconductores III-VI bajo presión" ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departament de Física Aplicada de la Universitat de València, por el licenciado Julio Pellicer Porres, y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Física.

Y para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente, presenta en la Universitat de València la referida Tesis Doctoral, firmando el presente certificado en

Burjassot, a 28 de junio de 1999



Fdo. Alfredo Segura García Del Río



Fdo. Alfonso San Miguel Fuster





*A Marta*







# Agradecimientos

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Física Aplicada de la Universitat de València, del cual ha sido director D. Amando García Rodríguez y actualmente lo es D. Alfredo Segura García Del Río.

En mi primer lugar quiero agradecer a mis directores de tesis, D. Alfredo Segura García Del Río y D. Alfonso San Miguel Fuster el haber aceptado dirigir este proyecto y todo el apoyo que me han mostrado en todo momento.

A Vicente quiero agradecerle el haberme facilitado las muestras de GaTe e InSe analizadas en este trabajo y el interés que en todo momento demuestra hacia mí.

Me gustaría tener unas palabras de agradecimiento para todos los compañeros del tanto del Departamento de Física Aplicada, Cándid, Lluís, Javier, Antonio, Juan Francisco, Iván, Domingo, Benito, Chantal, Carmen...: como del Département de Physique des Milieux Condenses, Jean Claude, Ludmila, Alain, Bernard (los dos), Michel... Quiero también agradecer al resto del Departamento y en especial a la Secretaria la atención que siempre me han mostrado. No quiero olvidar la amistad sincera de Vicente, Enrique, José, Luis, Javier... y de todos los compañeros de promoción Pedro, Javier, Roberto, David, Guillermo...

Por último, quiero expresar mi agradecimiento a toda mi familia y a Marta. que también me han sabido comprender, ayudar y apoyar incluso en los meses que he tenido que pasar alejado de ellos. A mi padre en concreto su especial dedicación y esfuerzo en subsanar mis constantes despistes, a mi madre su amplia visión de la vida y a mi abuela María su constante ejemplo. A Marta todo su cariño.



# Índice.

<i>Introducción</i> .....	1
<i>Capítulo I. Estructura y propiedades de los semiconductores laminares III-VI</i> .....	5
1. Estructura cristalina .....	6
1.1 InSe .....	9
1.2 GaS .....	12
1.3 GaSe .....	14
1.4 GaTe .....	16
2. Estructura de bandas.....	20
3. Propiedades ópticas.....	26
Constantes dieléctricas .....	29
4. Propiedades vibracionales. ....	31
5. Propiedades de transporte.....	35
<i>Capítulo II. Fundamentos teóricos</i> .....	37
1. XAFS.....	38
1.1 EXAFS.....	39
1.2 EXAFS dispesivo.....	43
1.3 XAFS bajo presión.....	47
Posibilidad de transferencia de fases y amplitudes.....	48
Efecto de una compresión isótropa sobre el pseudo factor de Debye- Waller.....	49
2. Coeficiente de absorción para energías cercanas al gap.....	51
2.1 Transiciones directas.....	52
2.2 Transiciones indirectas.....	56
2.3 Interacción electrón-hueco. Excitones.....	59
3. Índice de refracción.....	64
3.1 Modelo de Phillips-Van Vetchen.....	64
3.2 Modelo de Drude-Lorentz.....	66
4. Ecuación de estado de Murnaghan.....	67

*Capítulo III. Métodos experimentales*.....69

1. Celda de yunques de diamante.....	70
1.1. Diamantes.....	72
1.2. Asientos de los diamantes.....	73
1.3. Junta.....	73
1.4. Medio transmisor de presión.....	75
1.5. Medida de la presión.....	76
1.6. Celda de diamante de tipo membrana (MDAC) .....	77
1.7. Carga de la celda con argón.....	80
2. Radiación sincrotrón. Línea de XAFS dispersiva del ESRF.....	82
2.1. Radiación sincrotrón.....	82
Anillo de almacenamiento.....	83
Características de la radiación sincrotrón.....	84
“Wigglers” y onduladores.....	88
2.2. Características básicas de la línea de EXAFS dispersivo del ESRF.....	90
Fuente de rayos X.....	91
Óptica de acoplamiento.....	92
Condiciones de la línea en las experiencias realizadas.....	95
3. Medida del índice de refracción en la dirección perpendicular a las capas.....	96
4. Estudio del índice de refracción del GaTe bajo presión en el infrarrojo lejano.....	99
5. Estudio del frente de absorción y del índice de refracción del GaTe bajo presión ..	101
6. Medida del coeficiente de absorción e índice de refracción.....	102
Medida del coeficiente de absorción.....	103
Medida del índice de refracción bajo presión.....	105

*Capítulo IV. Cambios estructurales en semiconductores laminares III-VI bajo presión*..... 107

1. Condiciones experimentales.....	108
2. XAFS bajo presión en el InSe.....	110
2.1 XANES.....	110
2.2 EXAFS.....	112
2.3 Cambios estructurales.....	115
2.4 Mecanismo de la transición y posibles efectos precursores.....	118
3. XAFS bajo presión en el GaSe.....	122
3.1 XANES.....	122
3.2 EXAFS.....	124
3.3 Cambios estructurales hasta 15 GPa.....	126
3.4 Cambios estructurales cerca de la transición.....	129
4. XAFS bajo presión en el GaTe.....	131
4.1 XANES.....	131
4.2 EXAFS.....	134
4.3 Microfotografías.....	143
4.4 Cambios estructurales.....	145

<i>Capítulo V. Propiedades ópticas del GaTe bajo presión.....</i>	149
1. Condiciones experimentales.....	150
1.1 Índice de refracción perpendicular a las capas a presión ambiente.....	150
1.2 Índice de refracción en el infrarrojo medio bajo presión.....	151
1.3 Medidas en el rango de longitudes de onda cercano al <i>gap</i> .....	151
Índice de refracción en el rango de longitudes de onda cercano al <i>gap</i> .....	152
Coeficiente de absorción.....	153
2. Índice de refracción.....	153
Índice de refracción perpendicular a las capas a presión ambiente.....	153
Variación del índice con la presión en el infrarrojo medio.....	156
Variación del índice de refracción con la presión para longitudes de onda cercanas al <i>gap</i> .....	168
3. Coeficiente de absorción.....	170
3.1 Análisis de los espectros.....	170
3.2 Dependencia con la presión de las transiciones directa e indirecta.....	175
3.3 Variación del Rydberg excitónico bajo presión.....	181
3.4 Evolución del elemento de matriz con la presión.....	183
3.5 Aumento de la anchura del excitón con la presión.....	186
<i>Capítulo VI. Conclusiones.....</i>	191
Espectroscopia fina de absorción de rayos X.....	191
Estudio de las propiedades ópticas del GaTe.....	195
<i>Bibliografía.....</i>	199



# Introducción

Este trabajo tiene dos objetivos fundamentales. El primero de ellos es el estudio de la evolución de la estructura de los semiconductores laminares III-VI bajo presión. Por otra parte se han estudiado las propiedades ópticas del GaTe bajo presión y de ellas se ha inferido la máxima información posible acerca de la estructura de bandas del GaTe.

Las experiencias de esta memoria han sido realizadas y analizadas gracias a la colaboración con diferentes grupos e institutos de investigación:

- Grupo de Semiconductores y Fibras Ópticas del Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València (ICMUV), dirigido por el catedrático A. Segura. Dentro de este grupo se realizaron las medidas del índice de refracción perpendicular a las capas del GaTe y las de la evolución de su frente de absorción bajo presión. Las muestras fueron preparadas en el Laboratorio de Crecimiento Cristalino, dirigido por el profesor V. Muñoz.
- Département de Physique de Matériaux, Université Claude Bernard, Lyon-1, del que es miembro el profesor A. San Miguel. Durante una estancia realizada en este departamento se analizaron los datos de XAFS bajo presión en el GaTe e InSe.
- Département de Physique des Milieux Condenses, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, del que es director Php. Pruzan. Bajo la dirección de J.C. Chervin, en este centro se realizaron las medidas de índice de refracción del GaTe bajo presión. Los datos de XAFS (X-ray absorption fine structure) bajo presión del GaSe fueron proporcionados por A. San Miguel, A. Polian, J.P. Itié y M. Gauthier.

- European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Las experiencias de XAFS bajo presión en el GaTe e InSe fueron realizadas en esta institución.

El trabajo que aquí se presenta está organizado de la siguiente manera:

- En el **Capítulo I** presentamos una selección de los resultados obtenidos en trabajos anteriores acerca de las propiedades de los semiconductores laminares III-VI. Hemos compilado toda la información a nuestro alcance acerca del GaTe. La información disponible sobre el GaSe, GaS o InSe es muy amplia, por lo que principalmente nos centraremos en sus propiedades estructurales o sobre otras propiedades que proporcionen indicios sobre cambios estructurales al aumentar la presión. Como la estructura de bandas del GaTe no es conocida, también resultará interesante describir las características más sobresalientes de la estructura de bandas de los restantes miembros de la familia de semiconductores laminares.
- El **Capítulo II** está dedicado a la exposición de los principios generales que rigen las técnicas experimentales que hemos utilizado. En primer lugar estudiaremos los principios del XAFS y en concreto del EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure). A continuación desarrollaremos las expresiones para la dispersión del índice de refracción, absorción excitónica y absorción asociada a procesos indirectos que hemos utilizado para analizar los espectros de transmitancia bajo presión.
- En el **Capítulo III** describiremos los diversos sistemas experimentales utilizados, incluyendo una reseña de las características de la celda de yunques de diamantes, de la línea de haz del ESRF utilizada y de los sistemas ópticos utilizados en las medidas del coeficiente de absorción e índice de refracción.
- En el **Capítulo IV** se desarrolla el análisis de las experiencias XAFS realizadas en el InSe, GaTe y GaSe. La variación de distancias catión-anión obtenidas y la comparación con los resultados de experiencias anteriores permiten obtener abundante información sobre la evolución de la estructura de estos materiales con la presión y en particular de la evolución de las distancias intra e intercapa. En el caso del InSe o GaSe, donde la simetría es mayor, se deduce, bajo



hipótesis admisibles, la variación de los parámetros internos de la celda unidad. También se estudian los diferentes mecanismos que pueden originar la transición.

- El **Capítulo V** está dedicado al análisis e interpretación de tres tipos de experiencias: determinación del índice de refracción perpendicular a las capas a presión ambiente en la zona del infrarrojo (IR) próximo, estudio del comportamiento bajo presión del índice de refracción en el IR medio y determinación del coeficiente de absorción e índice de refracción en el IR próximo. Se ha prestado un especial interés en todos los datos y analogías que pudieran proporcionar información acerca de la estructura de bandas del GaTe.
- Por último, en el **Capítulo VI** resumiremos las conclusiones más importantes que hemos obtenido en este trabajo.



# Capítulo I

## Estructura y propiedades de los semiconductores laminares III-VI

La familia de semiconductores laminares III-VI está formada por los compuestos InSe, GaS, GaSe y GaTe. En el laboratorio se distinguen fácilmente: el GaS es de color amarillo, el GaSe rojo oscuro y el InSe y GaTe presentan un aspecto metálico. El InSe y el GaTe se diferencian porque en los cristales de GaTe suelen haber trazas de un plano secundario de cizalladura.

El carácter laminar de esta familia de semiconductores viene dado por la existencia de dos tipos de enlace. Dentro de las láminas los enlaces son de tipo covalente con una cierta componente iónica, mientras que el enlace entre las capas es de tipo van der Waals, más débil. Dado su carácter laminar todos ellos se exfolian con facilidad, lo que facilita la preparación de muestras con grosores arbitrarios.

En este capítulo efectuaremos una descripción general del GaTe, centrándonos sobre todo en sus propiedades estructurales y ópticas. La información disponible sobre el GaSe, GaS e InSe es muy amplia, por lo que principalmente compilaremos los resultados obtenidos sobre propiedades estructurales o sobre otras propiedades que proporcionen indicios sobre cambios estructurales al aumentar la presión. Como la estructura de bandas del GaTe no es conocida, también resultará interesante describir las características más sobresalientes de la estructura de bandas de los restantes miembros de la familia de semiconductores laminares.

## 1. Estructura cristalina

La descripción de la estructura de los miembros de los semiconductores laminares III-VI, a excepción del GaTe, admite un tratamiento sistemático, comenzando por la estructura común de las capas para luego construir el cristal mediante su adecuada combinación. La estructura del GaTe, aun siendo más compleja, presenta muchas similitudes con el resto de semiconductores de la familia.

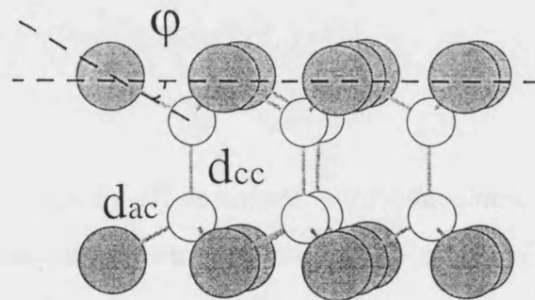


Fig. 1. 1. Esquema de la estructura interna de una capa. Los círculos rellenos representan aniones y los huecos cationes.

La estructura interna de las capas se ha esquematizado en la Fig. 1. 1. Podemos considerar cada capa como formada por dos subcapas en cada una de las cuales tanto los aniones como los cationes forman redes hexagonales mediante traslaciones  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  (Fig. 1. 2) . La red de cationes está desplazada con respecto a la de aniones tanto en el plano de las capas como en la dirección de apilamiento,  $\mathbf{c}$ . El desplazamiento en el plano de las capas viene dado por el vector  $\mathbf{t}=(\mathbf{a}-\mathbf{b})/3$ ; la traslación correspondiente en la dirección de  $\mathbf{c}$  tiene por módulo  $d_{ac}\sin(\varphi)$ , donde  $d_{ac}$  es la longitud de enlace anión-cation y  $\varphi$  es el ángulo entre los planos de aniones y el enlace anión-cation, tal como ha sido representado en la Fig. 1. 1. Las subcapas están unidas entre sí mediante enlaces entre los cationes. De este modo dentro de cada capa se aprecia una secuencia anión-cation-cation-anión según la dirección  $\mathbf{c}$ . El grosor de la capa,  $d_{intra}$ , viene dado por la distancia entre los aniones a ambos lados de la capa.

Cada anión forma enlace con tres cationes y cada cation se enlaza a tres aniones y a un cation, resultando en una configuración próxima a la  $sp^3$ . El anión captura dos electrones del cation para completar su octeto. El cation emplea el electrón restante en formar el enlace covalente con el otro cation. El anión resulta pues con un par de electrones no enlazantes que repelen a los que forman los enlaces anión-cation, siendo esta repulsión la causante de que los planos de aniones y cationes en una subcapa no sean coplanarios. El par no enlazante de electrones esta dirigido hacia las capas vecinas y es el responsable de la interacción que confiere carácter tridimensional a estos semiconductores.

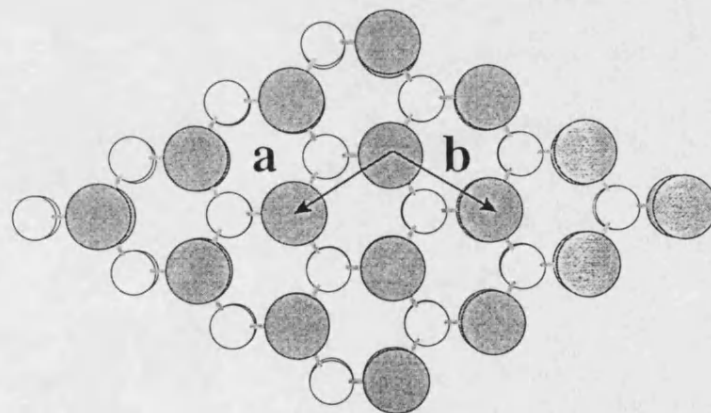


Fig. 1. 2. Proyección de una capa según la dirección de apilamiento. Los círculos rellenos representan aniones y los huecos cationes.

El enlace de van der Waals que liga las capas es más débil, dando lugar a la existencia de varias formas de apilamiento que explican la existencia de cuatro politipos. En todos ellos el apilamiento de las capas es compacto, situándose las capas unas respecto de las otras de modo que cada anión está rodeado de otros tres aniones de la capa vecina situados a igual distancia ( $d_{aa}$ ). La secuencia de apilamiento en cada politipo viene dada por diferentes combinaciones de traslaciones  $t$  o  $-t$  y rotaciones  $R_{180}$  de 180 grados respecto de un eje situado en el centro de uno de los hexágonos de la Fig. 1. 2.

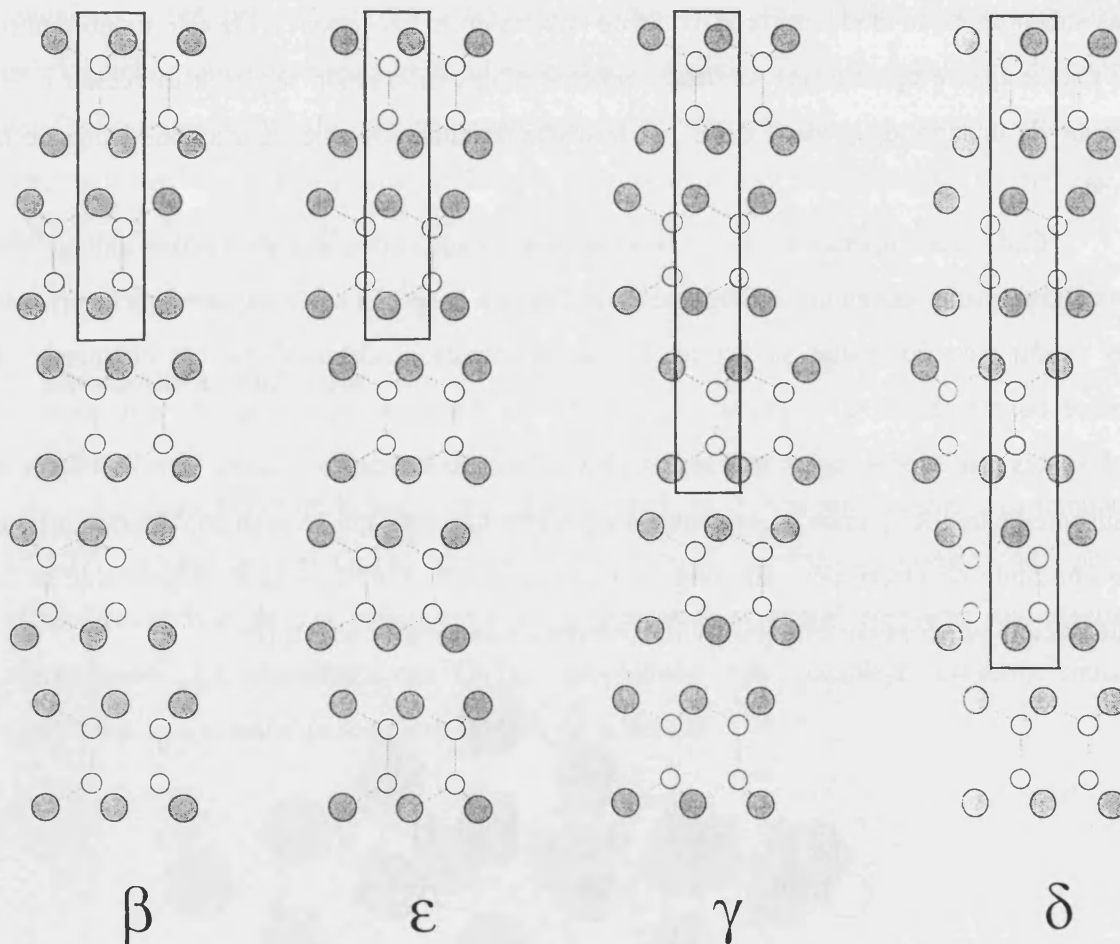


Fig. 1. 3. Representación esquemática del modo de apilamiento para los diferentes politipos. También se ha esquematizado la celda unidad, salvo en el caso del politipo  $\gamma$ , donde lo que aparece representado es la celda no primitiva correspondiente a la descripción hexagonal. Los círculos rellenos representan aniones y los huecos cationes.

En el caso del apilamiento  $\gamma$  el paso de una capa a la siguiente se realiza mediante una traslación  $t$ . El apilamiento resultante es del tipo ABCABC... La celda unidad es romboédrica y contiene una sola capa. En la Fig. 1. 3 se ha representado la celda no primitiva correspondiente a la descripción hexagonal. Esta celda comprende tres capas.

Al igual que ocurría en el apilamiento  $\gamma$ , en el apilamiento  $\epsilon$  una capa y la contigua están relacionadas mediante una traslación, pero en este caso alternado traslaciones  $t$  y  $-t$  dando lugar a una secuencia de apilamiento ABAB...(Fig. 1. 3). La celda unidad es hexagonal y comprende dos capas.

El apilamiento  $\beta$  se construye mediante la aplicación sucesiva de rotaciones  $R_{180}$  (Fig. 1. 3). La celda unidad también es hexagonal y contiene dos capas.

Por último, el politipo  $\delta$  responde en su formación a la secuencia  $t, R_{180}, -t, R_{180}$ . Este politipo comprende cuatro capas y una celda unidad hexagonal (Fig. 1. 3).

Resultará útil tanto en el estudio de las propiedades estructurales como en el de las propiedades ópticas definir la distancia  $d_{inter}$  como la distancia entre las capas según la dirección del eje  $c$ .

## 1.1 InSe

La determinación del politipo al que pertenece el InSe provocó controversia<sup>1</sup> por la dificultad que conlleva la realización de experiencias de difracción de rayos X con estos materiales. Por un lado no resulta fácil la obtención de monocristales y por otro la estructura laminar de los compuestos no permite la obtención de un polvo sin orientaciones preferentes. Sin embargo, a pesar de que en un principio se pensó que el InSe cristalizaba según el politipo  $\beta^{2-3}$ , actualmente está bien establecido que el InSe sigue un apilamiento  $\gamma^{4-5}$ , aunque mezclado en una pequeña proporción con politipo  $\epsilon$ . La presencia de este tipo de politipo se entiende como un defecto de apilamiento favorecido por la similitud entre ambos politipos, en los que el paso de una capa a la siguiente se realiza mediante una traslación.

El InSe pertenece al grupo espacial R3m ( $C_{3v}^5$ )<sup>4-5</sup>. Este grupo espacial admite dos descripciones, una basada en una celda unidad romboédrica y otra basada en una celda hexagonal no primitiva. Como se dijo anteriormente la celda romboédrica contiene una sola capa, mientras que la hexagonal (Fig. 1. 4) comprende tres. Los cuatro átomos independientes, dos de Se y dos de In, están situados en posiciones (a) de la celda hexagonal, con simetría 3m. Los parámetros atómicos<sup>5</sup> correspondientes aparecen en la Tabla 1. 1.

Átomo	Posición de Wyckoff	Parámetro atómico z
In <sub>1</sub>	3(a)	0
In <sub>2</sub>	3(a)	0.11102(2)
Se <sub>1</sub>	3(a)	0.82834(4)
Se <sub>2</sub>	3(a)	0.61666(4)

Tabla 1. 1. Parámetros posicionales del InSe en la descripción hexagonal.

En la Tabla 1. 2 hemos compendiado algunos valores de distancias y ángulos que serán relevantes en la discusión de los resultados experimentales de capítulos posteriores. La distancia  $\bar{d}_{ac}$  y el ángulo  $\bar{\varphi}$  que aparecen en dicha tabla son los valores medios de las distancias In<sub>1</sub>-Se<sub>2</sub> (2.6259Å) y In<sub>2</sub>-Se<sub>1</sub> (2.6335Å) y los ángulos  $\varphi_1$  (28.37) y  $\varphi_2$  (28.67) respectivamente.

a(Å)	c(Å)	c/3(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	$\bar{d}_{ac}$ (Å)
4.002	24.946	8.315	346	2.63
d <sub>cc</sub> (Å)	$\bar{\varphi}$ (°)	d <sub>aa</sub> (Å)	d <sub>intra</sub> (Å)	d <sub>inter</sub> (Å)
2.770	28.5	3.814	5.281	3.034

Tabla 1. 2. Compendio de los principales parámetros estructurales del InSe. V es el volumen de la celda hexagonal. El resto de parámetros están definidos en el texto.

Las soluciones sólidas de sustitución catiónica Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se mantienen la estructura del InSe<sup>6</sup> para valores de x comprendidos entre 0 y 0.2. La evolución de los parámetros de



red al efectuar esta sustitución ha sido estudiada mediante microscopía electrónica, mostrando una variación lineal para el eje  $a$  y sublineal para el eje  $c$ .

El comportamiento del InSe bajo presión ha sido estudiado mediante experiencias de difracción de rayos X (XRD)<sup>7</sup>. La estructura romboédrica es estable hasta  $10.3 \pm 0.5$  GPa. A esa presión ocurre un cambio de fase de primer orden con un cambio de volumen de un 14.8%. La fase de alta presión es del tipo NaCl y se mantiene hasta al menos 30GPa. Las medidas de reflectividad<sup>7</sup> manifiestan que la fase NaCl es de carácter metálico. La transición de fase es irreversible y no se vuelve a la fase laminar al disminuir la presión.

En el InSe, como en el resto de materiales de la familia III-VI, la fase de baja presión es altamente anisótropa, mostrando por un lado una compresibilidad moderada y prácticamente lineal para el eje  $a$  y por otro una compresibilidad alta y marcadamente no lineal para el eje  $c$ . Justo antes de la transición  $a/a_0$  vale 0.952 mientras que  $c/c_0$  disminuye hasta 0.922. La variación de volumen en la fase de baja y alta presión está dada por  $B_0=36.5 \pm 0.1$  GPa  $B_0'=4.05 \pm 0.30$  y  $B_0=51.2 \pm 2.4$  GPa  $B_0'=4.0$  (fijo), respectivamente.

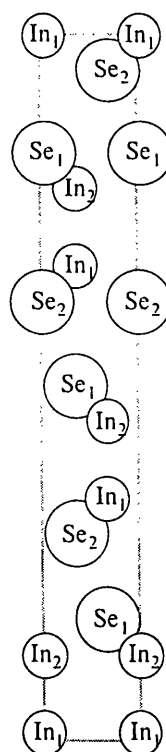


Fig. 1. 4. Celda hexagonal del InSe vista según la dirección [010]. Los subíndices 1 y 2 hacen referencia a los átomos no equivalentes.

La combinación de la alta presión con un calentamiento origina una transformación de fase<sup>8</sup> en el InSe. En concreto, muestras recuperadas tras un proceso de calentamiento a temperaturas del orden de 250-350°C bajo presiones de 4-5 GPa durante periodos de dos a tres días manifiestan una estructura monoclinica<sup>9</sup>, denominada InSe II. Los autores de la Ref. 9 asignan a esta estructura el grupo espacial P2/m ( $C_{2h}^1$ ). Sin embargo, en la Ref. 10, partiendo de la distribución espacial de átomos dada en la Ref. 9 y reconsiderando todos los elementos de simetría, llegan a la conclusión de que el grupo espacial correcto es el B2/m ( $C_{2h}^3$ ). El InSe II sigue siendo laminar aunque las capas no están orientadas de igual modo que en la fase de presión ambiente (InSe I). La estructura de las láminas se puede considerar intermedia entre la del InSe I y la del GaTe.

## 1.2 GaS

El GaS tiene una estructura hexagonal centrosimétrica (Fig. 1. 5). Su grupo espacial es el  $P6_3/mmc$  ( $D_{6h}^4$ )<sup>11</sup>. La forma de apilamiento es la correspondiente al politipo  $\beta$ . La estabilidad de este politipo, que se pone de manifiesto por la ausencia de defectos de apilamiento, es debida a la mayor componente iónica en los enlaces intercapa, tendiéndose a apilar las capas de manera que los aniones quedan enfrentados a los cationes.

En la celda unidad hay cuatro moléculas, generadas mediante las operaciones de simetría del grupo espacial a partir de un átomo de Ga y otro de S situados en posiciones (f) con simetría  $3m$  y con las coordenadas atómicas<sup>12</sup> que aparecen en la Tabla 1. 3. Las principales distancias y ángulos están recopilados en la Tabla 1. 4.

Átomo	Posición de Wyckoff	Parámetro atómico z
Ga <sub>1</sub>	4(f)	0.1714(4)
S <sub>1</sub>	4(f)	0.6035(9)

Tabla 1. 3. Parámetros posicionales del GaS.

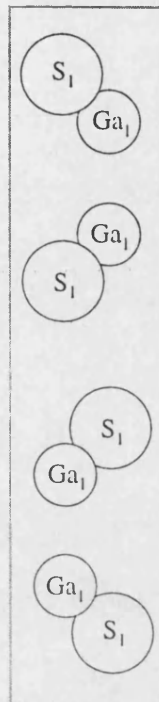


Fig. 1. 5. Celda unidad del GaS vista según la dirección [010].

El GaS es el único material de la familia de laminares III-VI en el que se ha podido determinar experimentalmente (por XRD<sup>12</sup>) la evolución bajo presión de los parámetros posicionales. Este logro se debe en parte a la ausencia de politipos y en parte a la existencia de una única molécula independiente. A una presión comprendida entre 1.4 y 1.6 GPa el GaS sufre una transformación de fase consistente en un desplazamiento de cada una de las capas respecto de la siguiente. El apilamiento resultante no se corresponde con ninguno de los politipos descritos anteriormente. El grupo espacial y la posición de Wyckoff de los aniones se conservan en la transición, pero los cationes pasan de ocupar posiciones 4(f) a ocupar posiciones 4(e). Los ejes *a* y *c* siguen con la presión variaciones análogas a las del InSe, aunque comprimiéndose un poco menos el eje *a* y un poco más el eje *c*.

El sistema GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> da lugar a muestras bien cristalizadas en todo el rango de composiciones intermedias<sup>6</sup>, observándose tan solo un cambio de politipo al aumentar la composición de azufre.

$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$c/2(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	$\bar{d}_{uc}(\text{Å})$
3.585	15.53	7.765	172.8	2.32
$d_{cc}(\text{Å})$	$\varphi(^{\circ})$	$d_{aa}(\text{Å})$	$d_{intra}(\text{Å})$	$d_{inter}(\text{Å})$
2.44	26.9	3.82	4.55	3.21

Tabla 1. 4. Compendio de los principales parámetros estructurales del GaS.

### 1.3 GaSe

En el GaSe se conoce la existencia de los cuatro politipos  $\beta^{13}$ ,  $\epsilon^{10,14-16}$ ,  $\gamma^{14,17}$  y  $\delta^{18}$ . La obtención de un politipo u otro depende del método de crecimiento. Los cristales crecidos según el método Bridgman son del politipo  $\epsilon$ , con simetría  $P\bar{6}m2$  ( $D_{3h}^1$ ). La celda unidad (Fig. 1. 6) comprende dos capas, es decir, ocho átomos. De esos ocho átomos, cuatro no son equivalentes. Su posición está descrita en la Tabla 1. 5. Las principales distancias y ángulos están compiladas en la Tabla 1. 6.

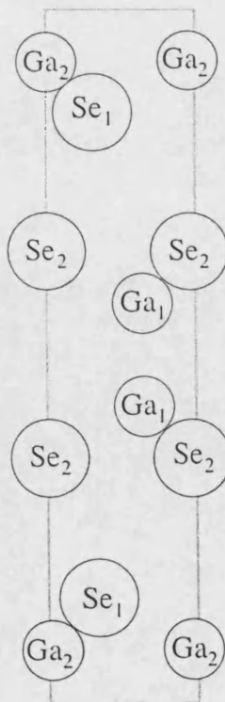


Fig. 1. 6. Celda unidad del GaSe vista según la dirección [010]. Los subíndices 1 y 2 hacen referencia a los átomos no equivalentes.

Átomo	Posición de Wyckoff	Parámetro atómico z
Se <sub>1</sub>	2(i)	0.150(1)
Ga <sub>1</sub>	2(h)	0.425(1)
Ga <sub>2</sub>	2(g)	0.075(1)
Se <sub>2</sub>	2(g)	0.350(1)

Tabla 1. 5. Parámetros posicionales de los átomos no equivalentes del GaSe.

Como se acaba de comentar en el apartado anterior, el sistema  $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$  da lugar a muestras bien cristalizadas en todo el rango de composiciones intermedias. Por el contrario, la solución sólida  $\text{GaSe}_x\text{Te}_{1-x}$  sólo mantiene la estructura del GaSe para valores<sup>6</sup> de  $x$  comprendidos entre 0.7 y 1 debido a la gran diferencia estructural entre el GaSe y el GaTe. Por su parte, el sistema  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}$  presenta<sup>6</sup> la estructura del GaSe sólo en el rango  $0.9 < x \leq 1$ . El hecho de que a pesar de tener estructuras muy parecidas la solución sólida  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}$  no exista en todo el rango de composiciones se puede interpretar como debida a la dificultad para formar enlaces In-Ga.

a(Å)	c(Å)	c/2(Å)	V(Å <sup>3</sup> )	$\bar{d}_{ac}$ (Å)
3.743	15.919	7.96	193.1	2.47
d <sub>cc</sub> (Å)	$\varphi$ (°)	d <sub>aa</sub> (Å)	d <sub>intra</sub> (Å)	d <sub>inter</sub> (Å)
2.39	29.0	3.85	4.78	3.18

Tabla 1. 6. Compendio de los principales parámetros estructurales del GaSe.

El GaSe no ha sido objeto de estudios de XRD bajo presión. Únicamente se ha realizado una determinación de la variación de la longitud del eje  $c$  con la presión mediante técnicas microfotográficas<sup>19,29</sup>. La variación relativa de su longitud es intermedia entre la del InSe y la del GaS. El eje  $c$  sigue un comportamiento irreversible si se aumenta la presión por encima de  $16 \pm 2$  GPa. También se aprecia que el tamaño de las muestras en la dirección perpendicular al eje  $c$  es más grande a  $24 \pm 2$  GPa que a presión ambiente. De las medidas microfotográficas se infiere que la densidad de las muestras recuperadas es del orden de 2.5 a  $3.5 \text{ g/cm}^3$ , más pequeña que la densidad de los compuestos conocidos de Ga y Se (del

orden  $5 \text{ g/cm}^3$  para el GaSe,  $\text{Ga}_2\text{Se}_2$  y  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ). Las medidas de resistencia<sup>20</sup> en función de la presión evidencian una caída brusca de la resistencia a partir de  $20 \pm 3 \text{ GPa}$ , que llega a su valor mínimo a  $25 \pm 3 \text{ GPa}$ . Este hecho se ha interpretado como un indicio del inicio de la transición de fase.

#### 1.4 GaTe

El GaTe cristaliza en el grupo espacial B2/m ( $C_{2h}^3$ ). Este grupo admite varias elecciones de los vectores base. En este trabajo hemos elegido los ejes de modo que la celda unidad tenga un centrado B y el eje de simetría de orden dos se corresponda con el eje c. La celda unidad contiene doce átomos. La estructura se puede generar a partir de los seis átomos referidos en la Tabla 1. 7.

Átomo	Posición de Wyckoff	Parámetro atómico x	Parámetro atómico y
Te <sub>1</sub>	4(i)	0.15828(4)	0.17774(8)
Te <sub>2</sub>	4(i)	0.45971(5)	0.17264(8)
Te <sub>3</sub>	4(i)	0.15659(5)	0.55126(8)
Ga <sub>1</sub>	4(i)	0.86261(9)	0.0809(1)
Ga <sub>2</sub>	4(i)	0.75885(8)	0.1994(1)
Ga <sub>3</sub>	4(i)	0.43676(9)	0.4173(1)

Tabla 1. 7. Parámetros posicionales del GaTe.

En la Fig. 1. 7 hemos representado la estructura del GaTe. La diferencia principal con el resto de semiconductores de la familia es que un tercio de los enlaces Ga-Ga están dispuestos casi paralelamente a las capas (Fig. 1. 8). Estos enlaces definen planos de cizalla, por lo que las muestras de GaTe, además de exfoliarse fácilmente, presentan a menudo trazas del eje c que definen completamente su orientación.

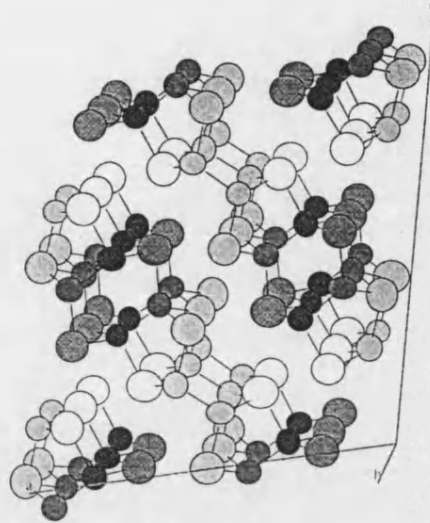


Fig. 1. 7. Estructura del GaTe. Se han sombreado de manera diferente los átomos no equivalentes. Los círculos grandes representan átomos de Te, y los pequeños de Ga.

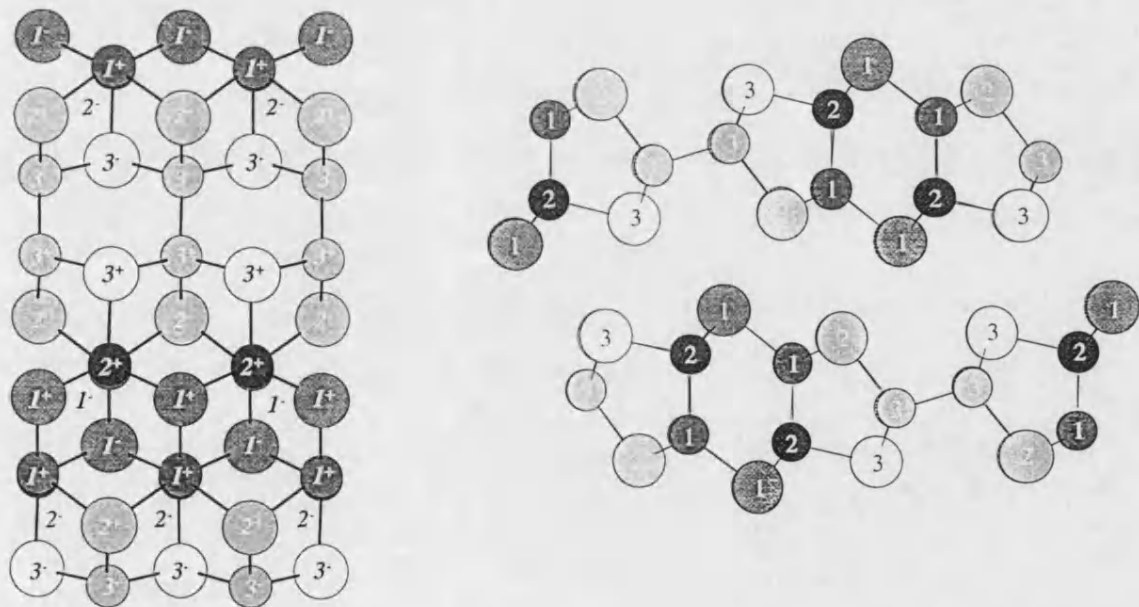


Fig. 1. 8. Izquierda: Estructura del GaTe vista según la dirección [001]. Derecha: Vista superior de una capa. Los círculos grandes representan aniones y los pequeños cationes. Los números hacen referencia a los átomos no equivalentes de la Tabla 1. 7. Los signos más y menos denotan si el átomo en cuestión está situado en la parte superior o inferior de la capa respectivamente.

En contra de lo que a primera vista pudiera parecer, la disposición de los aniones es parecida a la que se da en el resto de semiconductores de la familia. Si observamos (Fig. 1. 8) una capa según la dirección del vector de Miller  $\vec{H}_{210}$ , que la define, se hacen evidentes dos redes de Te con configuración hexagonal distorsionada. Los hexágonos son irregulares, existiendo tres valores distintos para la longitud de sus lados: 4.08, 4.28 y 4.98 Å. El valor medio ponderado según su número es de  $c_m=4.33$  Å. Una diferencia con el resto de laminas es que la capa de aniones que forma la parte superior de la capa está desplazada 2.26 Å respecto a la que define la parte inferior. Una segunda diferencia es que los átomos de Te no forman exactamente un plano. Uno de ellos, denominado  $Te_1$  en la Fig. 1. 8, sobresale 0.74 Å, del plano definido por  $Te_2$  y  $Te_3$ .

Existe una notable dispersión tanto en los valores de las distancias entre los átomos como en los ángulos que forman. La distancia Ga-Ga vale 2.4315 Å para los enlaces perpendiculares al plano de las capas y 2.4368 Å para los enlaces paralelos. La distancia Ga-Te varía desde 2.6373 Å hasta 2.6858 Å, presentando un valor medio de 2.665 Å. El ángulo Ga-Ga-Te presenta valores desde 101.5° hasta 126.3°, con un valor medio de 113.3°.

Es evidente en la Fig. 1. 8 que las distancias intracapa e intercapa no están bien definidas. De todos modos, para realizar comparaciones con el resto de materiales de la familia es útil tratar con valores medios. La distancia media intercapa es 3.13 Å y la intracapa 4.28 Å. Todos estos valores están compendiados en la Tabla 1. 8.

a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\gamma(^{\circ})$	V(Å <sup>3</sup> )	$\bar{d}_{ac}$ (Å)
17.404	10.456	4.077	104.44	718.5	2.665
$\bar{d}_{cc}$ (Å)	$c_m$ (Å)	$\bar{\varphi} (^{\circ})$	$\bar{d}_{aa}$ (Å)	$\bar{d}_{int_{ra}}$ (Å)	$\bar{d}_{int_{er}}$ (Å)
2.434	4.33	20.3	4.03	4.28	3.13

Tabla 1. 8. Compendio de las principales distancias y ángulos en el GaTe.

La estructura monoclinica del GaTe se mantiene bajo substitución aniónica<sup>6</sup> en la serie  $GaSe_xTe_{1-x}$  para valores de x entre 0 y 0.35. La serie completa no existe por la gran diferencia entre las estructuras del GaSe y GaTe.



La evolución en presión de la estructura del GaTe ha sido estudiada mediante XRD<sup>21</sup>. La evolución de los parámetros de la red con la presión aparece representada en la Fig. 1. 9.

Como se ve en la figura el error en la determinación de los ejes es relativamente grande, pudiéndose estimar por la dispersión de los datos que es del orden del 1%. El ángulo  $\gamma$  también varía, disminuyendo  $1.2^\circ$  al aumentar la presión desde 0 hasta 7.8 GPa. El volumen se reduce siguiendo una ecuación de Murnaghan dada por  $B_0=30\pm 2$  GPa y  $B_0'=6$ . A  $10\pm 1$  GPa, el GaTe sufre una transformación de fase de primer orden con un cambio de volumen de un 15.3%. La fase de alta presión tiene una estructura tipo NaCl ( $Fm\bar{3}m$ ), y le corresponden unos valores  $B_0=60\pm 4$  GPa y  $B_0'=4.2\pm 6$  del módulo de compresibilidad y su derivada. En el intervalo de presiones comprendido entre 10 y 20 GPa no se observa ningún cambio estructural. Al disminuir la presión desde el valor máximo alcanzado la estructura se mantiene hasta al menos 3.2 GPa., por lo que la transición de fase es irreversible. La muestra recuperada es amorfa.

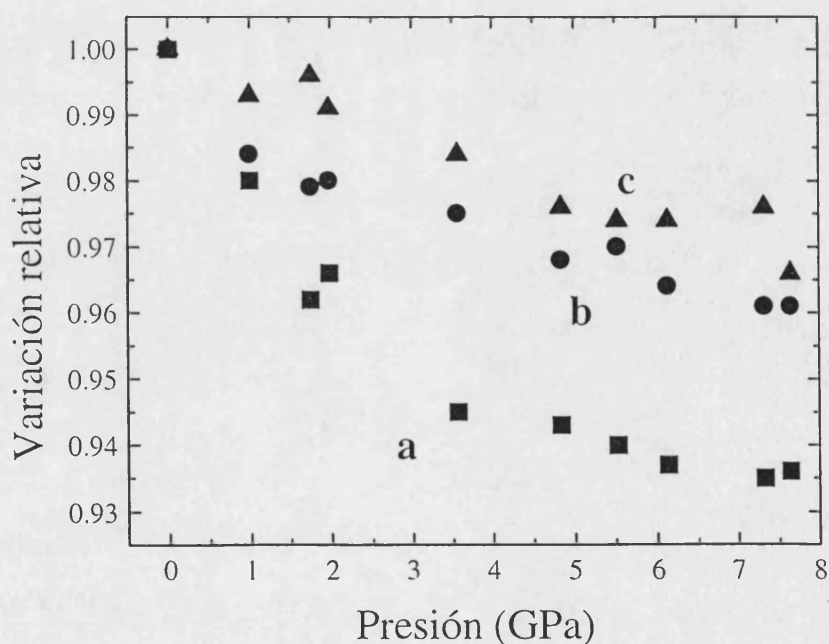


Fig. 1. 9. Variación relativa de la longitud de los ejes del GaTe con la presión.

## 2. Estructura de bandas.

De los miembros de esta familia de semiconductores laminares el GaS y el GaSe son semiconductores de gap indirecto, mientras que el InSe y el GaTe son semiconductores de gap directo. En el GaS la transición fundamental es de 2.51 eV y se produce entre el punto  $\Gamma$  de la banda de valencia y el punto K de la banda de conducción<sup>22</sup>. En el GaSe la energía de las transiciones directa e indirecta vale 2.0196 y 2.010 eV respectivamente<sup>29</sup>. La pequeña diferencia entre ambos valores hace que el GaSe se comporte como un semiconductor directo. La transición directa se produce en el punto  $\Gamma$  de la celda de Brillouin mientras que la transición indirecta se realiza desde el punto  $\Gamma$  de la banda de valencia al punto M de la banda de conducción. En el InSe el gap tiene un valor de 1.228 eV<sup>23</sup> y está determinado por la transición en el punto Z de la celda de Brillouin romboédrica. En el GaTe el gap directo vale 1.68 eV<sup>24</sup>. En el capítulo correspondiente a la descripción de las medidas ópticas razonaremos en que punto de la zona de Brillouin puede realizarse esta transición.

El primer cálculo de estructura de bandas que se llevó a cabo en semiconductores laminares III-VI fue realizado en el  $\beta$ -GaSe por Schlüter<sup>25</sup> usando un método pseudopotencial empírico. En este trabajo la interpretación de los resultados se basa en el agrupamiento de las bandas en cinco grupos. Para cada uno de ellos se calcula la distribución electrónica en el plano de las capas. El grupo I es el más profundo y está formado por orbitales s del Se. Presenta muy poca dispersión, contribuyendo muy poco al enlace químico. La densidad electrónica del segundo grupo de bandas (II) muestra una densidad de carga importante entre los átomos de Ga, que los autores atribuyen a una hibridación enlazante de orbitales s y  $p_z$ . El siguiente grupo de bandas (III) se correspondería según los autores con una combinación de carácter más antienlazante de los mismos orbitales, que se traduce en una ausencia de densidad electrónica entre los átomos de Ga y un cierto carácter enlazante en el enlace Ga-Se. El cuarto grupo de bandas (IV) está formado predominantemente por orbitales  $p_z$  antienlazantes con una densidad de carga que se extiende hacia capas vecinas y que es la responsable del carácter tridimensional de la estructura de bandas de estos semiconductores. Este grupo presenta también una cierta

hibridación con orbitales s del Ga, que contribuye a la existencia de una cierta densidad de carga entre los cationes. Por último, el quinto grupo de bandas (V) está formado por orbitales  $p_x$  y  $p_y$  del Se y constituye fundamentalmente el enlace Ga-Se. La dispersión hace que los grupos de bandas cuatro y cinco se solapen en determinados puntos de la zona de Brillouin. El *gap* ocurre en el punto  $\Gamma$ . La banda de conducción en ese punto tiene carácter s y la banda de valencia carácter esencialmente  $p_z$  con un cierto carácter s, explicando las reglas de selección que se observan en las transiciones ópticas. Según los cálculos, las transiciones dipolares con la polarización dirigida según el eje c están permitidas mientras que las transiciones con la polarización perpendicular al eje c están prohibidas. Los cálculos fueron realizados sin tener en cuenta la interacción spin-órbita. Al tenerla en cuenta resulta que la absorción con la polarización perpendicular al eje c está ligeramente permitida.

En un primer trabajo, Depeursinge<sup>26</sup> determina la estructura de bandas del  $\beta$ -GaSe y  $\epsilon$ -GaSe por el método de los pseudopotenciales empírico. En este trabajo razona que al ser la distancia intercapa a primeros vecinos la misma para los dos politipos, la estructura de bandas de ambos politipos debe de ser similar. En efecto, según sus cálculos, la diferencia de energía entre bandas correspondientes en ambos politipos no supera los 200 meV. Sin embargo, también argumenta que la estructura de bandas es muy sensible a la posición exacta de los átomos dentro de cada capa, por lo que suponer la misma estructura interna de las capas en los dos politipos puede llevar a cometer errores no despreciables en la determinación de la estructura de bandas. Esta hipótesis es particularmente peligrosa en el GaSe, donde no se han podido realizar determinaciones precisas de las posiciones atómicas en el interior de las capas.

En un trabajo más elaborado, Depeursinge<sup>27</sup> realiza un cálculo de estructura de bandas usando el método pseudopotencial empírico con unas posiciones y potenciales atómicos ajustados simultáneamente en el InSe, GaSe y GaS para hacer coincidir los resultados con las experiencias de fotoemisión y las medidas ópticas. Los resultados coinciden en general con los de Schlüter salvo pequeñas matices originados por diferencias en las distribuciones de carga. En el trabajo de Depeursinge, la carga está menos localizada en el enlace Ga-Ga respecto a la distribución propuesta por Schlüter y está más localizada en el enlace Ga-Se. Esto tiene como consecuencia en primer lugar una menor separación

entre bandas II y III. Como la banda V es en gran medida responsable del enlace aniónica, al adquirir éste importancia resulta más profunda, separándose de la banda IV y dejando un *gap* entre ambas. Por el mismo motivo el solapamiento entre las bandas III y V aumenta. En conjunto, la estructura de bandas calculada por Deupersinge está menos de acuerdo con las experiencias de fotoemisión que la de Schlüter, sobre todo en el InSe. No obstante el trabajo de Deupersinge proporciona algunas claves valiosas para entender la estructura de bandas de estos semiconductores. Por ejemplo, Deupersinge muestra que la ionicidad en estos compuestos sigue la ordenación InSe>GaS>GaSe. Como el InSe es el más iónico sus orbitales están más concentrados en el anión y tienen un carácter más atómico, por lo que sus bandas presentan menos dispersión que las de los otros miembros de la familia. Además, la debilidad del enlace In-In hace menos profundas a las bandas II y III y las separa respecto de la I. Otro razonamiento interesante consiste en una explicación cualitativa de los efectos de la interacción espín-órbita. Con las herramientas de la teoría de grupos muestra que las bandas del grupo IV son las únicas que se desdoblan al añadir la interacción espín órbita al hamiltoniano. Una de las bandas que se desdoblan tiene la misma simetría en el punto  $\Gamma$  que la banda del grupo IV. Como bandas con la misma simetría se repelen, la banda del grupo IV subirá en energía y la del grupo V bajará. Cálculos más sofisticados que incluyen la interacción espín-órbita confirman este razonamiento. Por último, en su trabajo Deupersinge proporciona una regla empírica sobre la variación de los *gaps* en la familia de semiconductores basada en dos fundamentos. En primer lugar el *gap* depende en mayor medida de la posición de los cationes que de la de los aniones, es decir, es sensible al desplazamiento enlazante-antienlazante de los niveles s del catión. En segundo lugar el *gap* depende de la posición del nivel  $p_z$  atómico del anión. Según esta regla, en el GaS, GaSe y GaTe los *gaps* están ordenados de acuerdo con la profundidad de los niveles  $p_z$  del anión. En el InSe la densidad de carga en el enlace In-In es menor, hay menos desdoblamiento enlazante-antienlazante y el *gap* es menor que en el GaSe.

Basándose en los trabajos de Schlüter<sup>25</sup> y Bourdon<sup>28</sup>, Gauthier et al.<sup>29</sup> propusieron una interpretación sencilla de la formación de la estructura de bandas del GaSe y la aplicaron en la discusión de la evolución con la presión del *gap* directo del GaSe. En este modelo se construye la estructura de bandas a partir de los desdoblamientos e hibridaciones que se producen a partir de los niveles atómicos al ir formando la estructura del material. En

el caso del *gap* directo del GaSe se parte de los niveles 4s del Ga y 4p<sub>z</sub> del Se, que al formar la estructura de una subcapa dan lugar, entre otros, al nivel 4s4p<sub>z</sub>. Cuando el enlace Ga-Ga se forma al juntar dos capas, este nivel se desdobra en dos,  $\Gamma_4$  y  $\Gamma_1$ . Cada uno de ellos se desdobra de nuevo al aproximar una capa a la otra e introducir la interacción intercapa. El nivel  $\Gamma_4$  da lugar en la banda de conducción a los niveles  $\Gamma_3^+$  y  $\Gamma_2^-$ . A su vez, el nivel  $\Gamma_1$  de la banda de valencia origina los niveles  $\Gamma_1^+$  y  $\Gamma_4^-$ . El *gap* está definido por la transición entre los niveles  $\Gamma_4^-$  y  $\Gamma_3^+$ . De este modo el modelo explica la evolución con la presión de la transición fundamental a través de dos ingredientes: la contribución negativa y no lineal al *gap* de la interacción intercapa y la contribución positiva y lineal al *gap* de la interacción intracapa. Con objeto de cuantificar la evolución del *gap* con la presión se asocia cada una de las interacciones a la variación de la correspondiente distancia y a un potencial de deformación. Para calcular la evolución de las distancias Gauthier et al. sólo disponían de las variaciones con la presión del eje c y de la compresibilidad a presión ambiente del eje a. En el cálculo de la evolución de las distancias inter e intracapa conjeturaron que las capas se comprimían de manera isótropa y al mismo ritmo que lo hace el eje a, para el que supusieron una variación lineal con la presión. Una vez calculada la variación de la distancia intracapa y conocida la evolución del eje c, obtuvieron la dependencia de la distancia intercapa con la presión por diferencia. Los potenciales obtenidos para las interacciones intra e intercapa fueron de  $-2.4 \pm 0.05$  eV/Å y  $-0.6 \pm 0.05$  eV/Å respectivamente. El mismo modelo fue utilizado por Goñi et al.<sup>30</sup> para describir la evolución del *gap* directo en el InSe. Los potenciales obtenidos para las interacciones intra e intercapa fueron de  $-1.0 \pm 0.1$  eV/Å y  $-0.3 \pm 0.05$  eV/Å. El modelo reproduce razonablemente bien la evolución de la transición fundamental con la presión, pero, como comprobaremos a lo largo de este trabajo, las simplificaciones realizadas tanto en el modelo de construcción de la estructura de bandas como en el cálculo de la variación de las distancias son excesivas.

El primer cálculo ab-initio de la estructura de bandas en un semiconductor laminar III-VI fue realizado en el  $\beta$ -InSe y en el  $\gamma$ -InSe por Gomes da Costa et al.<sup>31</sup> usando la teoría de funcionales de densidad local y el método de pseudopotenciales. La interacción espín-órbita fue incluida para el  $\gamma$ -InSe. La diferencia entre la estructura de bandas del  $\beta$ -InSe y el  $\gamma$ -InSe es poca, según los autores como consecuencia de la pequeña interacción entre

las capas. La estructura de bandas de ambos politipos está entonces relacionada en la dirección  $\Gamma Z$  por un plegamiento de la celda de Brillouin determinado por el hecho de que en el  $\beta$ -InSe existen dos capas por celda unidad, mientras que en el  $\gamma$ -InSe sólo existe una. La interacción spín-órbita provoca desdoblamiento y desplazamientos de niveles según las consideraciones de Deupersingue<sup>27</sup>. Los niveles  $p_x$  y  $p_y$  de la banda V se desdoblan unos 0.3 eV. Como consecuencia de la repulsión entre niveles con la misma simetría, en el punto  $\Gamma$  la banda IV ( $p_z$ ) queda claramente por debajo de las  $p_x$  y  $p_y$  al igual que ocurre en la mayoría de compuestos III-V. En el caso de los semiconductores laminares III-VI, el campo cristalino hace que además los niveles  $p_x$  y  $p_y$  estén separados entre sí (unos 0.4 eV). La dispersión hace que en el punto Z la banda  $p_z$  pase a estar situada por encima de las  $p_x$  y  $p_y$  y que el *gap* se produzca en este punto de la zona de Brillouin. En el punto Z la descomposición de la función de ondas en base al momento angular muestra que la banda de valencia tiene un carácter Se  $p_z$  (70%) e In  $p_z$  (30%), mientras que la banda de conducción presenta un carácter Se  $s$  (37.5%), Se  $p_z$  (25%) e In  $s$  (37.5%). El carácter de las bandas implica las mismas reglas de selección deducidas por otros autores en trabajos anteriores. La densidad de estados sólo presenta un valor cero entre la banda más profunda correspondiente al nivel Se  $s$  y la inmediatamente superior y, por supuesto, en el *gap*.

El cálculo de estructura de bandas llevado a cabo más recientemente en esta familia de semiconductores ha sido realizado por C. Ulrich<sup>32</sup> mediante el método de enlace fuerte LMTO bajo las aproximaciones ASA y LDA sin tener en cuenta la interacción spín-órbita. Sus resultados coinciden con los de Gomes da Costa<sup>31</sup>. El trabajo es particularmente interesante porque en él los autores simulan la evolución de varias transiciones ópticas con la presión. Como sólo se conoce la evolución del eje  $c$  con la presión, para diferenciar los cambios debidos a la compresibilidad inter e intracapa suponen que las capas se comprimen isotrópicamente, con la peculiaridad de que al enlace In-In le asignan la compresibilidad del enlace In-S en el InS. De este modo consiguen simular la variación del *gap*, pero no la de transiciones desde las bandas  $p_x$  y  $p_y$  a la banda de conducción, para las que el potencial de deformación teórico les resulta muy superior al medido por ellos mismos mediante técnicas de fotorelectancia. En el presente trabajo explicaremos la discrepancia entre ambos resultados.

La falta de simetría y el elevado número de átomos presentes en la celda unidad del GaTe ha impedido hasta el momento la realización de cálculos de la estructura de bandas del GaTe. Como justificaremos al realizar la discusión sobre los resultados de las medidas ópticas en el GaTe, hay razones para pensar que entre la estructura de bandas del InSe y la del GaTe hay muchas semejanzas.

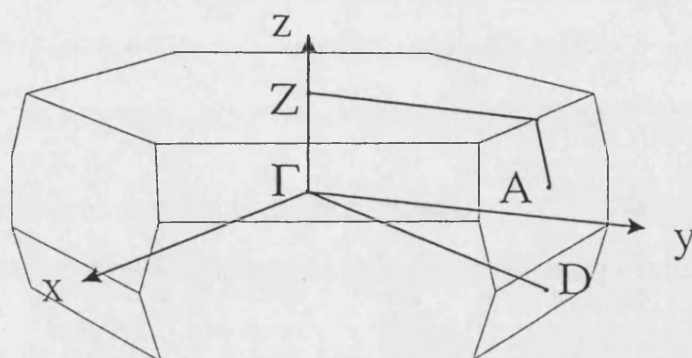


Fig. 1. 10. Celda de Brillouin del InSe.

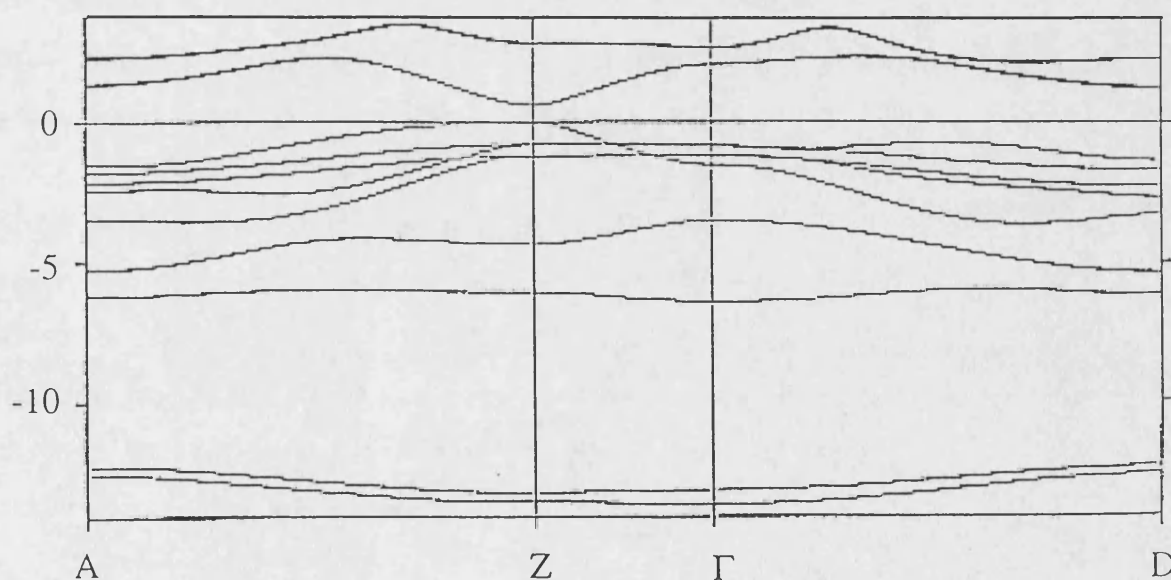


Fig. 1. 11. Estructura de bandas del InSe calculada según el método LMTO bajo las aproximaciones LDA y ASA y sin tener en cuenta la interacción spin-órbita<sup>32</sup>.

### 3. Propiedades ópticas.

Se han realizado multitud de experiencias ópticas en GaTe, como por ejemplo reflectividad<sup>33-34</sup>, termoreflectancia<sup>35</sup>, fotoreflectancia<sup>36</sup>, reflectividad modulada en longitud de onda<sup>37</sup>, elipsometría<sup>38</sup>, absorción modulada en longitud de onda<sup>34</sup>, absorción óptica<sup>37-40</sup>, luminiscencia<sup>41-47</sup> o fotoconductividad<sup>48</sup>. La mayoría tuvieron como objetivo la determinación de las posiciones energéticas de la transición fundamental y la serie excitónica, así como de la energía de enlace del excitón. En muchos de ellos se realizaron también estudios variando la temperatura. De estos trabajos se puede deducir que a temperaturas inferiores a 30 K el *gap* se mantiene prácticamente constante, valiendo unos 1.796 eV. A partir de 30 K empieza a disminuir apreciablemente, manifestando un comportamiento lineal de pendiente  $-0.49 \pm 0.01$  meV/K una vez superados los 40 K. El valor del *gap* a temperatura ambiente es de  $1.677 \pm 0.003$  eV. El valor de la energía de enlace excitónica es de  $17 \pm 2$  y  $16 \pm 1$  meV a 1.6 K y a 30 K respectivamente.

Es interesante señalar que en las medidas de absorción a baja temperatura aparece<sup>37-40</sup> una estructura centrada aproximadamente a la energía del *gap* que no se puede atribuir a la absorción característica de un *gap* directo. Una contribución similar pero de carácter menos pronunciado ha sido también observada en los espectros de absorción del GaSe<sup>49</sup> y del InSe<sup>50,51</sup>. En las referencias 37-39 y 49 señalan como posible origen de esta contribución la absorción resonante con emisión simultánea de fonones.

En el GaTe, la anisotropía de la red se pone de manifiesto en la variación del coeficiente de absorción para diferentes direcciones de polarización dentro de las capas<sup>34,39</sup>. A temperatura ambiente la absorción excitónica es un 10% mayor en la dirección paralela al eje *c* que en la perpendicular. Alrededor de 100 meV por encima del *gap*, la relación se invierte y la muestra pasa a absorber de manera más importante en la dirección perpendicular al eje *c*, lo que sugiere la presencia de un nivel energético más profundo con un carácter diferente del de la banda de valencia.

La energía de las transiciones superiores en el GaTe se ha estudiado mediante medidas de reflectividad. Con este tipo de medidas, y usando luz no polarizada, Grasso et al.<sup>33</sup> observan dos máximos  $E_1$  y  $E_3$  y dos prominencias  $E_2$  y  $E_4$  a energías  $E_1=2.90$  eV,



$E_2=3.34\text{eV}$ ,  $E_3=3.9\text{ eV}$  y  $E_4=4.70\text{ eV}$ . Por su parte, Girlanda et al.<sup>34</sup>, con el mismo tipo de medidas, observan sólo tres máximos a energías  $E_1=3.35\text{ eV}$ ,  $E_2=4.21\text{ eV}$  y  $E_3=5.39\text{ eV}$ . Las experiencias de elipsometría<sup>38</sup> apoyan los resultados de Grasso et al. y proporcionan unos valores para el gap de Penn de  $E_{gP}(\perp c)=3.37\text{ eV}$  y  $E_{gP}(\parallel c)=3.58\text{ eV}$ .

El carácter de la banda superior de valencia ha sido estudiado por Camassel et al.<sup>40</sup>. De la correlación entre la fuerza de oscilador y el desdoblamiento de los niveles aniónicos a causa de la interacción spín-órbita en el GaSe, InSe y GaTe deducen que la banda superior de valencia en estos compuestos tiene carácter predominantemente aniónico. Aunque parece claro que la mayor interacción spín-órbita en el GaTe contribuirá a aumentar la intensidad de la transición fundamental, también es cierto que la estructura del material favorecerá la mezcla de estados y que la banda de valencia tendrá una componente  $p_x$ ,  $p_y$  más grande que en los otros compuestos laminares, haciendo más permitida (sino del todo) la transición fundamental.

En el trabajo de Taylor et al.<sup>41</sup> se estudiaron muestras de GaTe crecidas por el método de Bridgman mediante medidas de fotoluminiscencia con resolución temporal. Las muestras crecidas por este método resultan ser de tipo p con un nivel aceptor situado a unos 80 meV de la banda de valencia<sup>41,52</sup>. A una temperatura de 4K, en el espectro de luminiscencia se observa un pico excitónico situado a 1.778 eV, otro pico de menos intensidad situado a 1.77 eV y asociado a excitones ligados a aceptores neutros y por último una banda ancha centrada en unos 1.7 eV asociada a transiciones excitón-aceptor ionizado. Su trabajo muestra que para intensidades de excitación moderadas ( $10^{15}$ - $10^{17}\text{ cm}^{-3}$ ) la dinámica excitónica está dominada por la captura de electrones por parte del nivel aceptor. La sección eficaz de la captura es de  $1.4 \cdot 10^{-14}\text{ cm}^2$ .

Por su parte, Wan et al., en una serie de artículos<sup>42-47</sup>, retomaron la descripción del comportamiento de los excitones en el GaTe a baja temperatura. Utilizaron muestras de gran calidad crecidas por el método de transporte en fase vapor utilizando yodo como agente de transporte. Mediante medidas de fotoluminiscencia a una temperatura de 2 K observan las mismas estructuras que describió Taylor<sup>41</sup> anteriormente, pero ahora el pico excitónico aparece desdoblado. Para el pico de mayor energía, la luz emitida está polarizada perpendicularmente al eje c, mientras que para el pico de menor energía está parcialmente polarizada según la dirección del eje c. Basándose en supuestas semejanzas con el GaSe y

en las intensidades relativas del doblete así como en las propiedades de polarización, los autores interpretan el doblete como producido por el desdoblamiento del excitón en estados singlete y triplete. Con este punto de partida y suponiendo que la transición fundamental se da en el punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin, los autores razonan los caracteres de la banda superior de valencia, de la de conducción y las reglas de selección. El conjunto de sus razonamientos nos parecen arriesgados teniendo en cuenta que en la luminiscencia no realizaron correcciones por reabsorción. En muestras de alta calidad en las que el pico excitónico es de gran intensidad la reabsorción puede originar dobletes ficticios ya que se absorben en mayor medida las colas de alta energía que las de baja. El pico de mayor energía está más polarizado porque a mayor energía la absorción es mayor y como consecuencia la anisotropía observada en la absorción<sup>34,39</sup> se manifiesta más claramente. Además, de existir un desdoblamiento singlete-triplete, éste sería apreciable en medidas de transmisión. En las medidas de transmisión realizadas por Wan<sup>42</sup> et al. no se aprecia claramente ningún desdoblamiento. Por último los razonamientos sobre los caracteres de las bandas tampoco nos parecen correctos por estar basados en consideraciones sobre el punto  $\Gamma$ , cuando como veremos más adelante parece lógico pensar que la transición fundamental se da en borde de zona.

El comportamiento de los *gaps* directo e indirecto bajo presión ha sido estudiado en todos los compuestos de la familia<sup>29-30,53-54</sup> a excepción del GaTe. En dichos compuestos, al aplicar presión el *gap* directo sigue un comportamiento marcadamente no lineal, disminuyendo inicialmente hasta alcanzar una presión  $P_m$  y posteriormente aumentando rápidamente. El *gap* indirecto disminuye monótonamente con la presión, con un coeficiente de presión que se reduce al aumentar la presión. La diferencia  $E_{g_d} - E_{g_i}$  muestra un comportamiento lineal, indicando que el comportamiento no lineal está asociado al desplazamiento de la banda de valencia con la presión. La banda de valencia está formada por orbitales  $p_z$  del anión. Al aumentar la presión la distancia intercapa disminuye de manera importante. Como consecuencia la interacción de van der Waals entre las capas aumenta significativamente y el nivel  $p_z$  se desplaza hacia energías superiores con un coeficiente de presión más grande que los niveles de la banda de conducción, disminuyendo el *gap* directo. Al seguir aumentando la presión, la variación de la distancia intercapa tiende a saturarse y el coeficiente de presión de la banda de conducción pasa a ser mayor, aumentando el *gap*

directo. En la Tabla 1. 9 se han recopilado los coeficientes de variación de los *gaps* directo e indirecto del GaS, GaSe e InSe.

	$-\frac{\partial E_d}{\partial P}\bigg _{P=0}$ (meV/GPa)	$-\frac{\partial E_i}{\partial P}\bigg _{P=0}$ (meV/GPa)
GaS	$20 \pm 5^{53}$	$110 \pm 15^{53}$
GaSe	$45 \pm 10^{29}$	$155 \pm 20^{29}$
InSe	$17.2 \pm 3.0^{30}$	$59 \pm 18^{54}$

Tabla 1. 9. Coeficientes de variación de los *gaps* directo e indirecto con la presión.

### Constantes dieléctricas

Las constantes dieléctricas del GaS, GaSe e InSe han sido estudiadas con detalle y, aunque los valores obtenidos presentan una dispersión considerable al tratarse de medidas indirectas, sus valores se conocen razonablemente bien<sup>55-59</sup>. También se ha desglosado la constante dieléctrica estática  $\epsilon_s$  en sus componentes electrónicas ( $\epsilon_\infty$ ) y de la red ( $\epsilon_l$ ), y estudiado sus variaciones con la presión<sup>23,29,58-61</sup>. En el GaTe, sin embargo, existe muy poca información acerca de la constante dieléctrica. En la Ref. 33 se deduce el valor de la parte real e imaginaria del índice de refracción a partir de un análisis de Kramers-Kronig de la reflectividad. Desafortunadamente, en dicho artículo se confunde la reflectividad con la reflectancia y la constante dieléctrica calculada es anormalmente alta. En otro trabajo basado en medidas de reflectividad, BelenKii et al.<sup>62</sup> calculan la frecuencia de los fonones ópticos longitudinales y transversales, la constante dieléctrica estática y la contribución electrónica. El valor de  $\epsilon_\infty$  lo deducen de la reflectividad en la región transparente del espectro, mientras que el de  $\epsilon_s$  lo computan a partir de la anchura de los máximos de la parte imaginaria de la constante dieléctrica obtenida tras el análisis de Kramers-Kronig. En ambos casos, el dato experimental que se utiliza como punto de partida está afectado de un error considerable. Parece más razonable el tratamiento llevado a cabo por J. F. Sánchez et al.<sup>39</sup> a partir de la dependencia espectral del índice de refracción deducido del análisis del

patrón de interferencias muestras delgadas. En dicho trabajo se obtienen unos valores de 9.28 y 9.45 para  $\epsilon_{\infty}$  en las direcciones perpendicular y paralela al eje  $c$  respectivamente (dentro del plano de las capas). Con estos valores y las frecuencias de los fonones ópticos determinadas por BelenKii podemos computar el valor de la constante dieléctrica estática, resultando 12.53 y 12.54 en las direcciones referidas anteriormente.

En el contexto del modelo de Phillips-van Vetchen la variación con la presión de la contribución electrónica a la constante dieléctrica resulta<sup>63</sup> de la resta de las contribuciones debidas a la disminución de volumen y al aumento del  $gap$  de Penn:

$$\frac{\partial(\epsilon_{\infty} - 1)}{\partial P} = \chi - \frac{2}{E_{g\perp}} \frac{\partial E_{g\perp}}{\partial P}. \text{ En la mayoría de los semiconductores con coordinación}$$

tetraédrica el aumento de la energía del  $gap$  de Penn con la presión predomina sobre la disminución de volumen y como resultado la contribución electrónica a la constante dieléctrica disminuye<sup>63</sup>. Por otra parte, la variación de la contribución de la red a la constante dieléctrica está determinada por la disminución de volumen, la disminución de la carga transversal efectiva y el aumento de la frecuencia de los fonones transversales

$$\text{ópticos}^{63}: \frac{\partial \ln \epsilon_{T\parallel}}{\partial P} = \chi + 2 \frac{\partial \ln e_{T\parallel}^*}{\partial P} - 2 \frac{\partial \ln \omega_{TO\parallel}}{\partial P}. \text{ En el caso de la mayoría de}$$

semiconductores con enlace tetraédrico<sup>63</sup> la contribución de los dos últimos sumandos hace que la contribución de la red a la constante dieléctrica disminuya con la presión.

Experimentalmente se ha encontrado que en el GaS, GaSe e InSe, contrariamente a lo observado en semiconductores con coordinación tetraédrica, la constante dieléctrica aumenta al aumentar la presión<sup>23,29,58-61</sup>. El incremento es mucho más importante cuando la polarización es perpendicular al plano de las capas que en el caso contrario.

La variación de la contribución electrónica con la presión se ha medido para la polarización paralela al plano de las capas a través del patrón de interferencias de muestras delgadas<sup>29,60-61</sup>. El aumento de la contribución electrónica se comprueba que está originado por la gran compresibilidad de los semiconductores laminares en la dirección perpendicular a las capas, que provoca que el término de compresibilidad pese más que el debido al aumento del  $gap$  de Penn. Las experiencias Raman bajo presión proporcionan la evolución de las frecuencias de los fonones ópticos longitudinales y transversales al comprimir el material. Con esta información y usando la relación de Lydanne-Sachs-Teller se puede

entonces calcular la variación de la constante dieléctrica estática con la presión y, restando la contribución electrónica, deducir la variación de la contribución de la red. En el GaSe dicha variación resulta negativa<sup>29</sup>. Como se comprueba que el término de la compresibilidad prácticamente compensa el debido al aumento de la frecuencia del fonón transversal óptico, la disminución de la contribución de la red con la presión se achaca a una disminución de la carga efectiva transversal<sup>29</sup>.

La evolución con la presión de la constante dieléctrica estática cuando la polarización es perpendicular a las capas se ha estudiado a través de medidas de capacitancia<sup>23,58</sup> o se ha deducido de la variación de la energía de enlace del excitón<sup>29</sup>. El último método es mucho más inexacto al necesitarse el conocimiento de las variaciones de la constante dieléctrica estática paralela a las capas y de las masas efectivas con la presión. El resultado obtenido es un gran aumento de la constante dieléctrica con la presión para presiones bajas (algun GPa, dependiendo del material) seguido de una saturación. Para esta polarización, la contribución electrónica se ha intentado separar únicamente en el caso del GaS, presentando el inconveniente de que la transición de fase que se da a unos 1.5 GPa en el GaS no se ha tenido en cuenta<sup>60</sup>. Las estimaciones basadas en la contribución electrónica a la constante dieléctrica en el GaS y la disminución de la carga efectiva transversal en la dirección de las capas llevaron a atribuir el aumento de la constante electrónica estática al aumento de la contribución de la red causado por el incremento de la carga transversal perpendicular a las capas, producido a su vez por un transvase de carga desde los enlaces catión-catión al espacio intercapa<sup>29</sup>. Sin embargo, es más razonable pensar que el aumento de la constante dieléctrica estática se debe principalmente a la contribución electrónica. Discutiremos el motivo al hablar de los resultados de la investigación estructural llevada a cabo en este trabajo.

#### 4. Propiedades vibracionales.

El espectro vibracional del GaTe ha sido estudiado mediante medidas Raman<sup>64-65</sup> y de reflectividad<sup>62,65-66</sup> y absorción<sup>65</sup> en el infrarrojo lejano. Los trabajos de Cerdeira et al. y de Irwin et al. presentan importantes discrepancias entre sí. El trabajo de Cerdeira et al.<sup>64</sup>

presenta dudas que cuestionan la validez tanto de los resultados experimentales como de su posterior interpretación. Respecto a los resultados experimentales, Cerdeira et al. no tienen en cuenta en la orientación de las muestras que el GaTe es un cristal monoclinico y, por tanto, biáxico. Además, según Irwin, la potencia del láser que usan Cerdeira et al. es demasiado elevada y provoca un calentamiento excesivo de la superficie de la muestra, que a su vez origina la formación de  $\text{TeO}_2$ . La presencia de  $\text{TeO}_2$  en la superficie de la muestra da lugar a la aparición de modos en el espectro que Cerdeira et al., erróneamente, asignan al GaTe. Por otra parte, la asignación de la simetría de cada uno de los modos no es correcta al considerar que el grupo espacial del GaTe es  $C_2^2$  ( $P2_1$ ), cuando en realidad la estructura del GaTe viene dada por el grupo espacial  $B2/m$  ( $C_{2h}^3$ ).

Energía ( $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>65</sup>	Simetría <sup>65</sup>	Parámetro de Grüneisen ( $10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ ) <sup>67</sup>
41	$A_g$	22
52	$A_g$	27
58	$B_g$	15
67	$A_g$	9
76	$A_g$	35
110	$A_g$	26
115	$A_g$	23
155	$A_g$	27
164	$B_g$	21
170	$B_g$	23
178	$A_g$	26
208	$A_g$	10
271	$A_g$	11
284	$A_g$	13

Tabla 1. 10. Energías, simetría y parámetros de Grüneisen de los modos observados en el GaTe mediante Raman.

El GaTe tiene seis moléculas por celda primitiva unidad. Por lo tanto cualquier vibración se puede describir como combinación de 36 modos normales de vibración. La teoría de grupos clasifica los modos normales según su simetría. Para vibraciones con longitud de onda larga (centro de zona), en el GaTe se obtiene:

$$\Gamma \equiv 12A_g + 6B_g + 6A_u + 12B_u$$

Los dieciocho modos  $A_g$  y  $B_g$  pares respecto de la inversión son activos Raman. De los modos impares respecto a la inversión,  $A_u + 2B_u$  se corresponden con modos acústicos y el resto ( $5A_u + 10B_u$ ) son modos activos en el infrarrojo. Irwin et al. lograron identificar la simetría de catorce de los dieciocho modos activos Raman. Las frecuencias, simetría y parámetros de Grüneisen de todos estos modos aparecen en la Tabla 1. 10.

Respecto a los modos activos en el infrarrojo, existe mayor confusión en la asignación de frecuencias y simetrías al realizarse la identificación de los modos a través de medidas indirectas. La frecuencia y las condiciones de observación de los modos activos en el infrarrojo que se manifiestan con más intensidad en los espectros de reflectividad y absorción aparecen compendiados en la Tabla 1. 11.

Energía (cm <sup>-1</sup> ) <sup>66</sup>	Condiciones de observación. Polarización en el plano de las capas.
174(TO)	c
199(LO)	c
141(TO)	⊥c
148(LO)	⊥c
157(TO)	⊥c
160(LO)	⊥c
193(TO)	⊥c
205(LO)	⊥c

**Tabla 1. 11. Energías y condiciones de observación de los modos más intensos observados en el GaTe mediante medidas de absorción y reflectividad en el infrarrojo lejano.**

El estudio de la variación con la presión de la frecuencia de determinados modos de vibración da información sobre el incremento o disminución de la fortaleza de los enlaces del compuesto bajo estudio. Con el fin de discutir la estabilidad estructural de los compuestos laminares III-VI es conveniente discutir algunas de las conclusiones alcanzadas en este tipo de trabajos.

En centro de zona el  $\gamma$ -InSe presenta tan solo modos ópticos de vibración internos (intracapa) ya que su celda unidad contiene una única capa. En cambio, el  $\epsilon$ -GaSe y el  $\beta$ -GaS tienen dos capas por celda unidad, por lo que sus modos normales de vibración aparecen agrupados en pares (pares de Davydov) en los que las subcapas vibran en fase y en oposición de fase. Entonces, utilizando únicamente experiencias Raman de primer orden, se pueden estudiar por separado los enlaces intra e intercapa.

En el modo  $E^{(2)}$  del  $\epsilon$ -GaSe las capas vibran rígidamente unas contra otras<sup>60</sup>. La constante de recuperación depende sólo de la magnitud de las fuerzas intercapa. Estudiando la variación de la frecuencia del fonón  $E^{(2)}$  con la presión se llega a la conclusión de que las fuerzas intercapa aumentan de modo importante y retienen su carácter de Van der Waals al aplicar la presión<sup>68</sup>.

En la Fig. 1. 12 se ha representado el modo  $E^{(2)}$  del  $\gamma$ -InSe y el correspondiente par de Davydov del  $\epsilon$ -GaSe. En los modos  $E^{(2)}$  y  $E^{(1)}$  del  $\epsilon$ -GaSe las subcapas vibran en fase y en oposición de fase respectivamente<sup>60</sup>. Ambos modos son activos en Raman<sup>60</sup>, pero en el modo  $E^{(1)}$  el hecho de que las subcapas vibren en oposición de fase produce una cancelación importante de la polarizabilidad, lo que repercute en que la sección eficaz Raman sea pequeña y por consiguiente en que el modo no sea apreciable en las experiencias bajo presión. La variación con la presión de la frecuencia del modo  $E^{(2)}$  sí se ha podido estudiar<sup>68</sup> al no producirse la cancelación de polarizabilidad que acabamos de mencionar. Se encuentra que la frecuencia aumenta ligeramente con la presión ( $0.83 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ). Como en este modo intervienen fuerzas recuperadoras asociadas tanto al enlace intercapa como al enlace Ga-Ga y sabemos que el primero se fortalece considerablemente al aumentar la presión, podemos concluir que el enlace Ga-Ga se debilita al incrementar la presión.



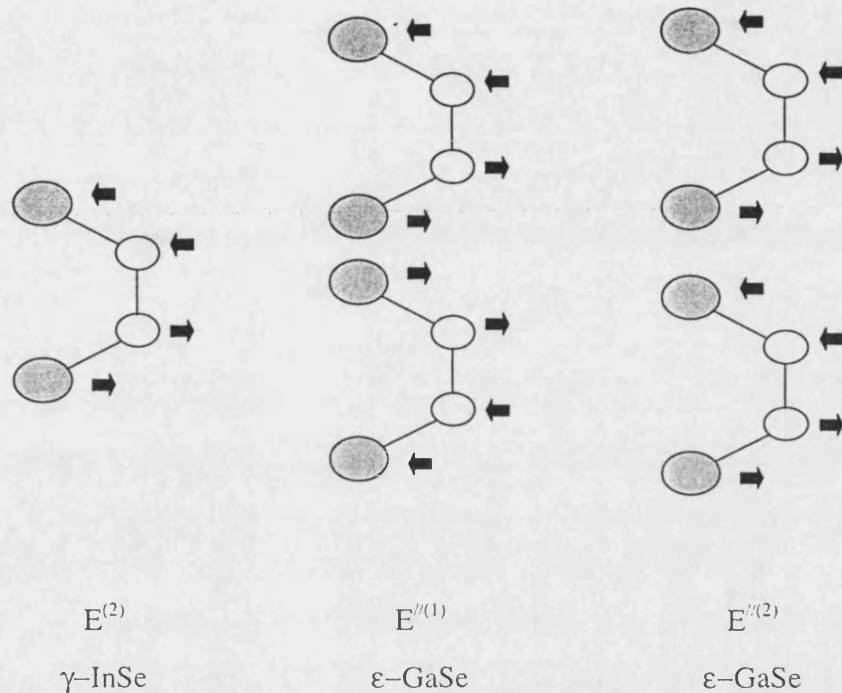


Fig. 1. 12. Vectores desplazamiento de algunos modos de vibración del  $\gamma$ -InSe y  $\epsilon$ -GaSe. Los círculos rellenos representan aniones y los huecos cationes.

## 5. Propiedades de transporte.

Las experiencias de efecto Hall en el GaTe muestran que este semiconductor es de tipo p independientemente del método de crecimiento<sup>41,52,69-70</sup>. La concentración de huecos en cristales obtenidos por el método de Bridgman, de sublimación o transporte en fase gaseosa es del orden de  $10^{16}$ - $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$ .

Dentro del plano de las capas, por debajo de una cierta temperatura que depende del método de crecimiento pero que se sitúa en torno a los 100 K, la movilidad está determinada por la dispersión por impurezas. Por encima de dicha temperatura la interacción con la red pasa a ser el mecanismo de dispersión predominante. A temperatura ambiente la movilidad muestra un valor de unos 10-20  $\text{cm}^2/\text{V}/\text{s}$ , dando lugar a resistividades del orden de 10  $\Omega\cdot\text{cm}$ <sup>52,70</sup>. La distancia del nivel aceptor a la banda de conducción es de

aproximadamente 75 meV en los cristales crecidos por el método Bridgman y de unos 150 meV en las muestras obtenidas por el método de sublimación o transporte en fase gaseosa<sup>52</sup>. La densidad de estados efectiva de la banda de valencia es de  $0.6 m_0^{52,70}$ .

A la hora de discutir la inestabilidad estructural que da lugar a la transición de fase de alta presión en el InSe nos será muy útil la información proporcionada por las experiencias de transporte bajo presión. Por este motivo pasamos a describir brevemente los principales resultados de dichas experiencias. La conducción en el InSe está determinada por el predominio del comportamiento de uno de los dos tipos de electrones existentes<sup>71</sup>. Hay electrones asociados a defectos planos con un comportamiento bidimensional y baja movilidad y también existen electrones con comportamiento tridimensional y una movilidad más alta. El InSe dopado con Sn tiene carácter n y una concentración de portadores en el rango de  $10^{16}$ - $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>. Sus propiedades de conducción están dominadas por los electrones tridimensionales<sup>72-73</sup>. Las experiencias de transporte bajo presión muestran que existe un nivel dador asociado a un mínimo secundario de la banda de conducción<sup>72-73</sup>. A presión ambiente el nivel dador está situado 100 meV por encima del mínimo de la banda de conducción. Al aumentar la presión el mínimo secundario de la banda de conducción disminuye su energía en relación al mínimo absoluto y, al sobrepasar el nivel de Fermi, se comporta como una trampa de electrones que hace disminuir el número de portadores hasta valores del orden de  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup> a 4 GPa. A partir de esta presión se produce un aumento de la concentración de portadores que pone en evidencia un cambio estructural irreversible acompañado por la creación de un considerable número de defectos<sup>73</sup>. Se estima que justo antes de la transición estructural la concentración de defectos es del orden de uno por cada 20 o 25 celdas unidad, muy elevada. El defecto precursor de la transición que se propone para explicar el aumento de portadores consiste en la rotura de un enlace In-In y el salto de unos de los átomos de In al espacio intercapa. Como resultado quedan dos electrones sin enlazar que se supone son los que contribuyen al aumento de la concentración de portadores.

## **Capítulo II**

# **Fundamentos teóricos**

En este capítulo proporcionaremos el formalismo teórico necesario para entender las expresiones utilizadas en la interpretación de las experiencias estructurales y ópticas realizadas.

Respecto a las técnicas estructurales explicaremos los fundamentos del EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) y los parámetros experimentales que más

importancia tienen en las experiencias de EXAFS dispersivo. Comentaremos la utilidad de este tipo de estudios en la determinación de estructuras bajo presión y las precauciones y consideraciones que hay que tener en cuenta para realizar el análisis de los datos experimentales.

Respecto de las medidas ópticas para energías cercanas a la de la banda prohibida, estableceremos la forma del frente de absorción para transiciones directas e indirectas. Así mismo estudiaremos la contribución excitónica al frente de absorción en el caso de transiciones directas. También describiremos la dispersión del índice de refracción. En la discusión de los resultados será interesante saber también cuáles son las contribuciones electrónica y de la red a la constante dieléctrica estática de un semiconductor.

Por último razonaremos brevemente el origen de la ecuación de Murnaghan, que describe la variación de volumen con la presión, y extenderemos su definición para caracterizar la variación de distancias.

## 1. XAFS

El efecto predominante que se produce cuando un haz de rayos X de energía menor que unos 40 KeV atraviesa la materia es la absorción. Si el haz atraviesa una muestra de espesor  $x$  la pérdida de intensidad viene dada por:

$$(2.1) \quad I = I_0 e^{-\mu x}$$

donde  $I_0$  e  $I$  representan la intensidad incidente y transmitida respectivamente y  $\mu$  es el coeficiente de absorción lineal, que depende del átomo absorbente y de la energía del haz. Para energías de los fotones correspondientes a la emisión de un electrón desde una capa interna de un átomo de la muestra (umbral de absorción) se observa un salto brusco en el coeficiente de absorción. Si los átomos de la muestra presentan un cierto orden, aunque sea de corto alcance, en el espectro de absorción (Fig. 2. 1) aparece una estructura fina (XAFS, X-ray absorption fine structure). Al rango espectral comprendido desde el eje de absorción hasta unos 50 eV por encima se le denomina rango XANES (X-ray absorption near edge

structure). La parte XANES del espectro está relacionada con procesos de dispersión múltiple y es por lo tanto sensible al orden de medio alcance (hasta unos 15 Å alrededor del átomo absorbente en algunos casos). A las oscilaciones que aparecen unos 50 eV por encima del umbral de absorción y que se extienden típicamente unos 1000 eV se les denomina estructura EXAFS ( Extended X-ray absorption fine structure).

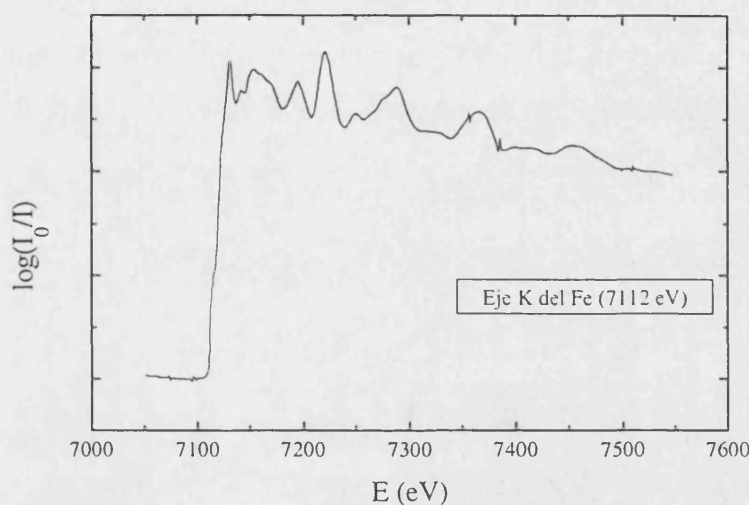


Fig. 2. 1. Espectro EXAFS obtenido con la técnica clásica en el eje K del Fe.

La utilidad de la espectroscopia EXAFS consiste en la información que proporciona sobre el entorno local del átomo absorbente. La espectroscopia EXAFS presenta las siguientes ventajas:

- No se requiere orden de largo alcance. Se pueden estudiar del mismo modo sólidos cristalinos y no cristalinos.
- Es posible estudiar el entorno de cada átomo por separado. Es una técnica local.
- Se obtiene información estructural de un modo simple y directo.
- El proceso de medida es sencillo.

## 1.1 EXAFS

Para entender el EXAFS hay que dilucidar cómo se modifica la absorción en presencia de materia condensada. La absorción hasta unos 40 KeV, rango de importancia

del EXAFS, está dominada por la absorción atómica, en la cual un fotón es completamente absorbido dejando un hueco en una capa profunda del átomo. Suponiendo que toda la energía del fotón es comunicada al fotoelectrón, la energía cinética de éste será la diferencia entre la energía del fotón y la energía de enlace del electrón. Si la energía del fotoelectrón es grande comparada con la energía de interacción con el medio que lo rodea ( $\sim 3$  eV), el estado final puede ser considerado como una perturbación sobre un átomo aislado. El hueco profundo dejado por el electrón no se ve afectado por los alrededores en una buena aproximación. Para un átomo aislado el fotoelectrón se puede representar como una onda esférica saliente con una longitud de onda asociada:

$$(2.2) \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

$$(2.3) \quad \frac{p^2}{2m} = h\nu - E_0$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $p$ ,  $m$ ,  $\lambda$ ,  $\nu$  y  $E_0$  son el momento, la masa, la longitud de onda, la frecuencia y la energía de ionización del fotoelectrón. En primer orden de perturbación, el estado final del electrón está modificado por la dispersión de cada átomo que lo rodea.

La absorción de rayos X está determinada, según la mecánica cuántica, por un elemento de matriz entre los estados inicial y final. En nuestro caso el estado inicial es el electrón en el nivel profundo y el estado final el electrón excitado. Como la función de onda que describe el electrón en el nivel profundo sólo es distinta de cero en las cercanías del átomo absorbente, para determinar el elemento de matriz de la transición sólo es necesario calcular la función de onda del fotoelectrón en las cercanías del átomo central.

Las ondas dispersadas por los átomos vecinos se superpondrán con la onda esférica saliente, produciéndose una interferencia cuyo efecto dependerá de la diferencia de fases entre ellas y por tanto de la longitud de onda del fotoelectrón determinada por la energía del fotón. Por lo tanto, la amplitud del estado final y el valor del elemento de matriz estarán modulados por la energía del fotón, explicándose así las oscilaciones EXAFS. Los

picos en el espectro se corresponden con situaciones en las que la onda incidente y la dispersada están en fase, y los valles ocurren cuando ambas están en oposición de fase. La variación de la fase es función de la distancia relativa entre el átomo central y los dispersores. La amplitud de onda dispersada depende de la naturaleza del átomo dispersor. Es por eso que se puede deducir información sobre los alrededores del átomo bajo estudio usando el espectro EXAFS.

El cálculo teórico del espectro EXAFS<sup>74</sup> muestra que las oscilaciones vienen dadas por la expresión:

$$(2.4) \quad \chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = \sum_j \frac{N_j F_j(k)}{k R_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-\frac{2R_j}{\lambda}} \sin[2kR_j + \delta_j(k)]$$

El sumatorio  $j$  hace referencia a la suma sobre las esferas de coordinación, cada una de ellas con  $N_j$  átomos situados a distancia  $R_j$  del átomo absorbente.  $k$  es el número de onda del fotón incidente. La función seno da cuenta del efecto de interferencia entre la onda saliente y la dispersada, siendo  $2kR_j$  la diferencia de fase debida a la ida y vuelta de la onda dispersada y  $\delta_j$  el desfase introducido por los potenciales atómicos. El factor  $e^{-\frac{2R_j}{\lambda}}$  se introduce fenomenológicamente y representa la probabilidad de que el fotoelectrón viaje al átomo retrodispersor y vuelva sin ser dispersado y sin que el agujero del átomo absorbente se llene. Estos dos procesos tienden a destruir la coherencia necesaria para la obtención de un espectro EXAFS.  $\lambda$  se entiende como el recorrido libre del electrón. El término  $e^{-2k^2 \sigma_j^2}$  se obtiene después de promediar la fórmula EXAFS cuando hay un pequeño desorden de tipo gaussiano o cuando se tienen en cuenta las vibraciones térmicas dentro de la aproximación armónica.  $\sigma_j$  es la desviación standard en la posición de un átomo en la capa  $j$ . Se le conoce como pseudo factor de Debye-Waller.  $F_j(k)$  es la amplitud de retrodispersión, que está relacionada con el poder dispersor de los átomos que rodean al átomo absorbente.

Esta ecuación es válida en primer orden de teoría de perturbaciones, bajo la aproximación dipolar, si  $kR_j \gg 1$  y dentro de la aproximación del átomo pequeño,  $D/R_j \ll 1$ , donde  $D$  es el diámetro atómico efectivo ( se substituyen ondas esféricas por

ondas planas). La fórmula se ha de aplicar a la absorción relacionada con el nivel K de un átomo de una muestra policristalina sin ninguna dirección privilegiada o a una muestra amorfa (es decir, a una muestra isotrópica).

El cálculo de  $\delta_j(k)$  y de  $F_j(k)$  se ha de realizar numéricamente<sup>75,76</sup>. En las Figs. 4.18 a 4.21 se representan las fases y amplitudes para varias contribuciones Ga-Te en el GaTe. También es posible, y muchas veces más conveniente, extraer  $F(k)$  y  $\delta_l(k)$  de datos experimentales de un compuesto similar al que estemos estudiando.

Las correcciones más importantes a este modelo simplificado vienen de la aproximación del átomo pequeño. Para valores de  $k$  bajos, el tamaño efectivo del átomo aumenta ya que el fotoelectrón penetra menos en el átomo antes de ser dispersado. Esto afecta tanto a la amplitud como a la fase de la señal EXAFS. Los efectos en la fase pueden ser corregidos con un pequeño desplazamiento en el origen de energías. El no hacer esta aproximación implica incluir una dependencia con  $R_j$  en la expresión de  $F_j(k)$  y  $\delta_j(k)$ .

La contribución de la dispersión múltiple en la región EXAFS sólo es importante en algunos casos. En el más significativo se da una doble dispersión, estando los tres átomos involucrados en el proceso en línea. En esta situación, como  $F$  es grande para ángulos pequeños, la magnitud de la dispersión doble puede ser comparable a la de la dispersión simple. Se produce una especie de efecto focalizador, que es como se conoce este fenómeno.

También es posible que la dispersión doble debida a una esfera de coordinación sea comparable a la debida a otra esfera de coordinación más alejada, enmascarando la contribución al espectro de esta última. En cualquier caso la primera esfera de coordinación nunca está afectada por la dispersión múltiple, ya que en este caso a la fase siempre se le añade un sumando  $kr'$ .

Una contribución que no hemos tenido en cuenta al escribir la fórmula que describe el EXAFS es la aportación multielectrónica debida al reajuste de carga alrededor del átomo absorbente como consecuencia de la expulsión del fotoelectrón. Al emitir el fotoelectrón las funciones de onda se contraen alrededor del átomo central y se relajan a una energía más baja. Como consecuencia, en el elemento de matriz que describe la transición, los productos de funciones de onda que describen a los electrones pasivos (no emitidos) dan lugar a un factor  $S_0^2(k)$  que hace que disminuya la amplitud de las oscilaciones.



Afortunadamente, la variación de  $S_o^2(k)$  no depende en gran medida del entorno del átomo absorbente y se puede tabular.

## 1.2 EXAFS dispersivo

En el EXAFS dispersivo un haz blanco de rayos X es difractado por un cristal combado que focaliza sobre la muestra y al mismo tiempo selecciona un ancho de banda en torno al umbral de absorción del átomo bajo estudio (Fig. 2. 2). El combado del cristal proporciona un efecto focalizador. Para evitar aberraciones los planos cristalinos responsables de la difracción deben definir una porción de elipse que tendrá como focos la fuente y la muestra. Suponemos que los planos de difracción son paralelos a la superficie.

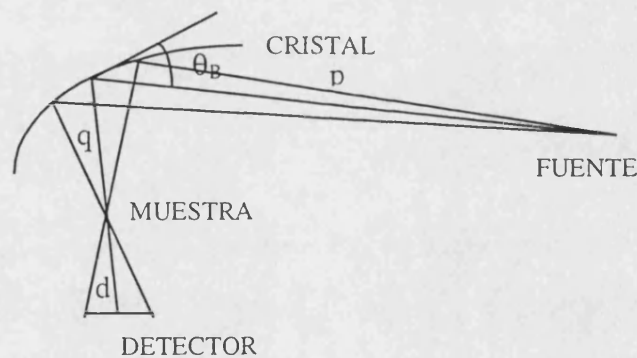


Fig. 2. 2. Esquema simplificado de un experimento de EXAFS dispersivo.  $p$  es la distancia fuente cristal.  $q$  es la distancia fuente muestra.  $d$  es la distancia muestra detector y  $\theta_B$  es el ángulo de Bragg.

El que la figura a conseguir sea una elipse es fácil de comprender si recordamos que la condición que define matemáticamente a una elipse es que la suma de las distancias de cada uno de los focos a un punto de la superficie sea constante. Entonces el camino óptico que describe un rayo que va de un foco a otro es constante e independiente del punto de incidencia sobre la superficie. Alternativamente se puede pensar que la elipse tiene la propiedad de que los ángulos  $\theta_i$  y  $\theta_r$  de la Fig. 2. 3 son iguales independientemente del punto de incidencia  $O$  del rayo luminoso sobre la superficie. Consecuentemente el haz de rayos originados en un foco se concentrará en el otro. Esto puede conseguirse curvando

un cristal de forma y dimensiones adecuadas<sup>77</sup>. A la distancia fuente del cristal la llamaremos  $p$  y a la distancia cristal muestra  $q$ . En las instalaciones experimentales (sincrotrones)  $p$  es mucho mayor que  $q$ .

El ángulo  $\theta_i = \theta_r$  varía según el punto  $O$  de la elipse donde incida el rayo. Según la ley de Bragg cada porción de la elipse refleja una longitud de onda. Por lo tanto, el cristal dispersa el haz incidente según su energía. En la Fig. 2. 3 cada una de los rayos representa una energía distinta tras la reflexión (o mejor dicho difracción) en el cristal. La geometría transforma la correlación energía ángulo en una correlación energía posición.

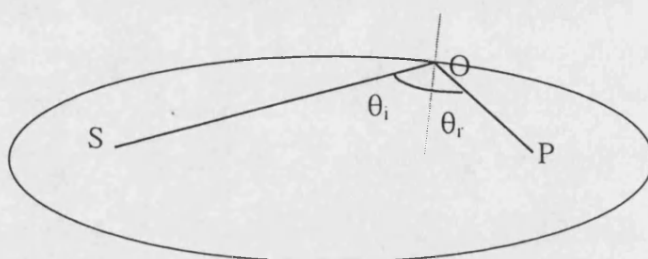


Fig. 2. 3. En una elipse se cumple  $\theta_i = \theta_r$  independientemente del punto  $O$  que escojamos. Así mismo, la suma de distancias  $SO + OP$  permanece constante.

A una distancia  $d$  de la muestra se coloca un detector sensible a la posición. La calibración energética se realiza por comparación con un espectro de EXAFS obtenido según la técnica clásica (usando dos cristales paralelos que cumplen la condición de Bragg<sup>74</sup>). Debido a la estabilidad del montaje y a la larga vida media del haz en el sincrotrón, la calibración del espectrómetro es válida a lo largo de toda una inyección de electrones en el anillo. Como todos los datos se recogen en paralelo, la lectura de un espectro es muy rápida.

Al ser el radio de curvatura del cristal mucho mayor que su longitud, podemos pensar que una circunferencia de radio adecuado es una buena aproximación para hacer cálculos elementales sobre la disposición del experimento. En esa aproximación

$$(2.5) \quad \frac{2}{R \sin \theta_B} = \frac{1}{p} + \frac{1}{q}$$

donde  $R$  es el radio de curvatura del cristal y el resto de magnitudes se definen en la Fig. 2. Esta fórmula permite calcular el ancho de banda que deja pasar el espectrómetro. Según la ley de Bragg:

$$(2.6) \quad \Delta E = -E \cot g(\theta_B) \Delta\theta_B$$

El intervalo angular se puede calcular a partir de la Fig. 2. 4:

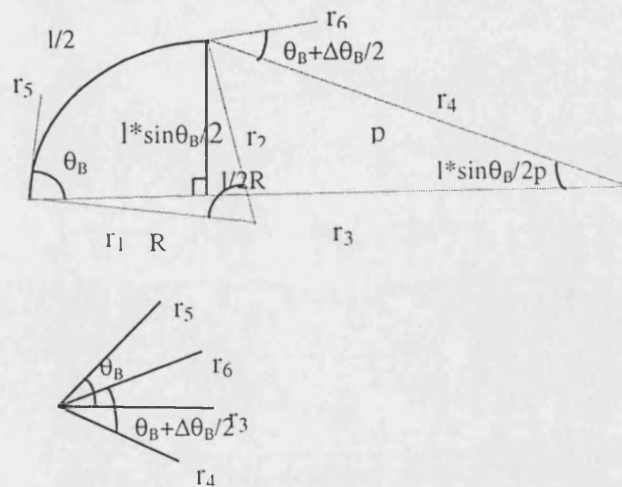


Fig. 2. 4. Estudio del intervalo angular aceptado por el policromador.  $l$  es la longitud del cristal y  $R$  su radio de curvatura.

deduciéndose que:

$$(2.7) \quad \frac{\Delta\theta_B}{2} = r_4 \hat{r}_3 + r_3 \hat{r}_6 - (r_3 \hat{r}_6 + r_5 \hat{r}_6) = r_4 \hat{r}_3 - r_1 \hat{r}_2$$

$$(2.8) \quad \frac{\Delta\theta_B}{2} = \frac{l \sin \theta_B}{2p} - \frac{l}{2R}$$

$$(2.9) \quad \Delta E = E \cot g \theta_B \left( \frac{l}{R} - \frac{l \sin \theta_B}{p} \right)$$

También podemos calcular la distancia  $d$  a la que hay que situar el detector (cuya longitud es  $w$ ) de la muestra para iluminar toda la superficie del primero.

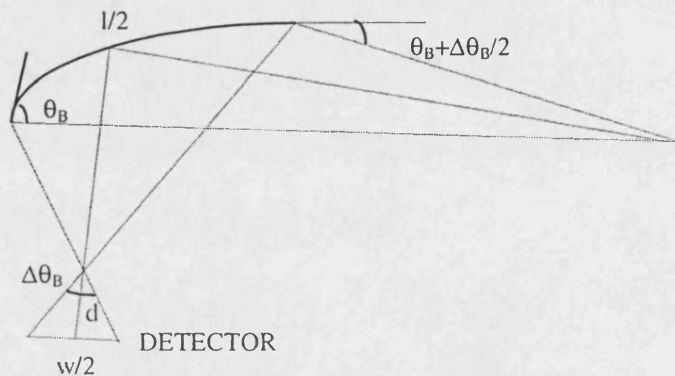


Fig. 2. 5. Estudio de la longitud del detector,  $w$ , iluminada.

De la Fig. 2. 5 se obtiene:

$$(2. 10) \quad \frac{w}{2d} = \Delta\theta_B$$

Utilizando que en las condiciones de la experiencia  $p$  es mucho más grande que  $q$  se llega a:

$$(2. 11) \quad \frac{d}{q} = \frac{w}{l \sin(\theta_B)}$$

La resolución en energía viene dada por una ec análoga a la ec. (2. 9). La energía está determinada por el umbral de absorción del átomo bajo estudio y  $\theta_B$  por la ley de Bragg. Entonces, a efectos prácticos, la resolución en energía depende solamente de la resolución angular, que podemos considerar como suma de varias contribuciones: la resolución espacial del detector, el tamaño de la fuente de rayos X, la anchura de Darwin

del cristal y la longitud de penetración de los rayos X en el cristal. La resolución espacial del detector no es exactamente el tamaño del pixel debido a la penetración de los rayos X en el cristal y a la longitud de difusión de los electrones en él. La anchura de Darwin es la anchura de la curva de reflectividad (reflectividad frente a ángulo). La anchura de Darwin se puede considerar como el resultado de la penetración finita de los rayos X en el cristal, a lo largo de la cual cada plano de la red refleja una pequeña parte del haz incidente. La reflectividad vale 1 a lo largo de la anchura de Darwin si no hay absorción y disminuye asimétricamente si hay absorción. La anchura de Darwin disminuye para difracciones de órdenes superiores. La difracción ocurre a un ángulo ligeramente diferente del de Bragg; la diferencia es del orden de la anchura de Darwin.

El tamaño de la fuente de rayos X no es determinante en la resolución. Se demuestra<sup>78</sup> que para cada energía hay un punto de focalización monocromático. Para el resto de energías del haz el punto de focalización estará ligeramente desplazado, provocando un empeoramiento de la resolución. Dicha contribución se minimiza si colocamos el detector en una posición para la que la distancia detector-muestra,  $d$ , es aproximadamente igual a la distancia muestra-cristal,  $q$ . Para valores de  $d$  menores que  $q$  la resolución empeora rápidamente. Para valores de  $q$  mayores que  $d$  la resolución empeora lentamente.

El último efecto que tiende a ensanchar la curva de reflectividad es el hecho de que al estar el cristal curvado, a medida que el haz penetra en el cristal irá viendo un ángulo distinto, ya que la dirección de incidencia no es radial. Si la curvatura del cristal no es muy grande la pérdida de resolución debida a este efecto está enmascarada por la anchura de Darwin.

### 1.3 XAFS bajo presión

La principal virtud de la espectroscopia de estructura fina de rayos X (XAFS) es su carácter de sonda selectiva. Bajo presión la espectroscopia XAS proporciona información sobre la evolución del entorno del átomo absorbente al comprimir el material. Su utilidad no se restringe únicamente al estudio de materiales amorfos bajo presión (o al estudio de la amorfización de los materiales bajo presión), sino que además proporciona información

complementaria a la de la difracción de rayos X (XRD). Normalmente en los experimentos de XRD de polvos bajo presión únicamente se determina la simetría y las dimensiones de la celda unidad, debido principalmente a que es difícil conseguir polvos completamente desorientados que permitan deducir información de la intensidad de los picos de difracción. Un problema adicional es conseguir someter al polvo a una presión hidrostática. Especialmente si el medio transmisor de presión es muy compresible se pueden generar componentes elevadas de cizalladura en las regiones de contacto entre los granos, hasta el punto de que a veces es conveniente no utilizar medio transmisor de presión. Los experimentos de XRD en monocristales también son difíciles de llevar a cabo porque es necesario disponer de buenos monocristales (sin maclas ni defectos de apilamiento) y porque se han de utilizar fuentes de radiación sincrotrón de tercera generación. La parte EXAFS del espectro proporciona información sobre la estructura local del átomo absorbente y en el caso de estructuras simples puede ayudar a determinar la evolución con la presión del conjunto de la estructura.

En nuestro trabajo sólo utilizaremos la parte XANES del espectro como marca característica de una determinada estructura. Desde esta perspectiva escogeremos dos espectros como característicos de las fases de alta y baja presión para descomponer los espectros adquiridos a presiones cercanas a la de la transición en sus componentes de baja y alta presión, determinando así la proporción de muestra que ha transitado.

La estructura de los materiales que vamos a estudiar es conocida a presión ambiente. En la mayoría de los casos esto nos permitirá deducir experimentalmente las fases y amplitudes necesarias para el análisis EXAFS. Es interesante preguntarse si las fases y amplitudes obtenidas de esta manera son aplicables al estudio de espectros a presiones superiores. También es interesante saber si la variación obtenida del pseudo factor de Debye-Waller es debida únicamente a la compresión o si por el contrario el aumento de desorden supone una contribución importante. A continuación desarrollamos estos dos puntos.

### *Posibilidad de transferencia de fases y amplitudes*

Nos preguntamos en primer lugar si son transferibles las fases y amplitudes dentro de una misma fase cristalográfica. El número de vecinos y su distribución espacial no

varían. Sin embargo, fuera de la aproximación de las ondas planas las fases y amplitudes dependen de la distancia a la que esté situado el átomo absorbente. La variación de distancias dentro de una misma fase al comprimir el material no es muy grande. En sólidos con estructura altamente simétrica las medidas EXAFS y XRD están relacionadas directamente y muestran<sup>79</sup> que el error cometido en el análisis EXAFS al utilizar las fases y amplitudes obtenidas de espectros a presión ambiente es pequeño, menor del 1%.

Después de una transición de fase a alta presión el número de vecinos aumenta y las distancias se incrementan. Se produce un cambio importante en la estructura local. Aún así, el mismo tipo de comparaciones que acabamos de comentar muestran que si las distancias varían una cantidad que ronda el 10%, la introducción de las fases y amplitudes obtenidas a presión ambiente supone la introducción de un error en las distancias menor del 2%<sup>79</sup>. Si una distancia aumenta de un modo más importante, por ejemplo porque el átomo dispersor pasa durante la transición de fase de estar situado en la primera capa de vecinos a estar situado en la segunda, no es posible utilizar las fases y amplitudes de la estructura de baja presión.

#### *Efecto de una compresión isótropa sobre el pseudo factor de Debye-Waller*

El término  $e^{-2k^2\sigma^2}$  en la ecuación EXAFS da cuenta, en la aproximación armónica, de los pequeños desplazamientos de los átomos respecto de su posición de equilibrio<sup>74</sup>. El desplazamiento puede estar originado por las vibraciones de la red o por la existencia de desorden estático. Es decir, consideramos que:

$$(2.12) \quad \sigma^2 = \sigma_{din}^2 + \sigma_{est}^2$$

El primer sumando expresa el desorden dinámico y el segundo el estático. Si de la variación experimental del pseudo factor de Debye-Waller con la presión pretendemos separar la evolución de ambas contribuciones es interesante tener una idea del orden de magnitud de la variación de la contribución dinámica como consecuencia de la disminución de las distancias entre los átomos.

Empíricamente se encuentra<sup>80</sup> que la dependencia con la temperatura del pseudo factor de Debye-Waller puede ser descrita con precisión utilizando el modelo de Einstein para las vibraciones de la red, especialmente cuando la celda unidad no es primitiva e intervienen los modos ópticos. En el modelo de Einstein la desviación cuadrática media del átomo  $i$  respecto de su posición de equilibrio viene dada por:

$$(2.13) \quad u_i^2 = \frac{\hbar}{M_i \omega} \left( \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

$M_i$  es la masa del átomo y  $\omega$  la frecuencia de vibración. En el modelo de Einstein el movimiento de átomos adyacentes no está correlacionado y  $\sigma_{ij} = u_i^2 + u_j^2$ , es decir,

$$(2.14) \quad \sigma_{ij}^2 = \frac{\hbar}{\mu \omega} \left( \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

Los modos que más contribuirán al pseudo factor de Debye-Waller serán aquellos que tengan una componente importante de movimiento radial. En los semiconductores el enlace es muy direccional y podemos suponer que la contribución más importante al pseudo factor de Debye-Waller viene dada por el modo longitudinal óptico. En ese caso la contribución dinámica al pseudo factor de Debye-Waller vendrá dada por:

$$(2.15) \quad \sigma_{din}^2 = \frac{\hbar}{2\mu\omega_{LO}} \coth \frac{\beta \hbar \omega_{LO}}{2}$$

$\mu$  es la masa reducida ( $1/\mu = 1/M_i + 1/M_j$ ) y  $\omega_{LO}$  es la frecuencia del modo longitudinal óptico. La variación de la contribución dinámica con la presión viene dada por el cambio en la frecuencia del fonón, que podemos relacionar a través del parámetro de Grüneisen



$\gamma_{LO} = -\frac{\partial L n \omega}{\partial L n V}$  con el cambio de volumen, que a su vez es función de las distancias atómicas. Se llega a:

$$(2.16) \quad \frac{\Delta \sigma_{din}^2}{\sigma_{din}^2} \cong 6 \gamma_{LO} \frac{\Delta R}{R}$$

El orden de magnitud típico del valor de  $\Delta \sigma_{din}^2$  resultante es de  $10^{-4} \text{ \AA}^2$ .

## 2. Coeficiente de absorción para energías cercanas al *gap*.

En este apartado estudiaremos los procesos en los que los electrones de la banda de valencia son excitados a la banda de conducción a través de la interacción con un fotón. Si la energía de la luz incidente es próxima a la de la banda prohibida la forma del frente de absorción está relacionada con la forma de los extremos que la definen. Del análisis de la dependencia energética del frente de absorción podremos deducir entonces información acerca de la posición y curvaturas (relativas) de las bandas de valencia y conducción.

En las transiciones interbanda además de la participación del fotón es posible la intervención de un fonón. Las transiciones se clasifican como indirectas o directas según participe o no un fonón en el proceso.

**Transiciones directas.** Se denominan transiciones directas a aquellas en las que no interviene ningún fonón. Las leyes de conservación de la energía y el cuasiimpulso implican que:

$$(2.17) \quad E_i(\vec{k}) + \hbar \omega = E_f(\vec{k}')$$

$$(2.18) \quad \vec{k} + \vec{\chi} = \vec{k}'$$

$E_i$  y  $\vec{k}$  son la energía y el cuasiimpulso del estado inicial,  $E_f$  y  $\vec{k}'$  los del estado final y  $\vec{\chi}$  el momento del fotón. En los semiconductores la banda prohibida es del orden de 1 eV, por lo

que  $\chi \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . El valor mínimo de cuasiimpulso que tiene un electrón está relacionado con su energía térmica, siendo a temperatura ambiente del orden de  $10^7 \text{ cm}^{-1}$ . Por lo tanto el quasimpulso del fotón es despreciable frente al del electrón y  $\mathbf{k} \approx \mathbf{k}'$ . La transición se produce sin cambiar la posición en la zona de Brillouin.

**Transiciones indirectas.** Se llaman transiciones indirectas a aquellas en las que se absorbe o emite un fonón. En este caso las leyes de conservación de la energía y el cuasiimpulso se escriben:

$$(2.19) \quad E_i(\vec{k}) + \hbar\omega \pm \hbar\omega_q = E_f(\vec{k}')$$

$$(2.20) \quad \vec{k} + \vec{\chi} \pm \vec{q} = \vec{k}'$$

$\hbar\omega_q$  es la energía del fonón y  $\mathbf{q}$  su momento. Los signos más y menos hacen referencia a la absorción y emisión de un fonón respectivamente. La transición se da entre puntos diferentes de la zona de Brillouin. La probabilidad de una transición indirecta es menor que la de una transición directa ya que se trata de un proceso a tres cuerpos.

Existe la posibilidad de que la interacción entre el electrón que se excita y el hueco que deja en la banda de valencia sea importante y modifique la forma del frente de absorción. Se habla en ese caso de efectos excitónicos.

## 2.1 Transiciones directas.

El coeficiente de absorción  $\alpha$  se define como el cociente entre la energía absorbida (por unidad de volumen y tiempo) y la energía incidente (por unidad de superficie y tiempo).

$$(2.21) \quad \alpha = \frac{R}{\phi}$$

R es el número de fotones absorbidos por unidad de tiempo y volumen y  $\phi$  es el flujo de fotones incidente.

Procedemos ahora a calcular el valor de R. El hamiltoniano que describe el comportamiento de un electrón dentro del cristal en presencia de una onda electromagnética viene dado por:

$$(2.22) \quad H = \frac{(\vec{p} + e\vec{A})^2}{2m} + V$$

$\vec{p}$  es el operador momento,  $e$  es la carga del electrón,  $m$  su masa,  $V$  el potencial de la red cristalina y  $\vec{A}$  es el potencial vector. Si suponemos que en el material no hay ni cargas ni corrientes reales podemos elegir un valor nulo para el potencial eléctrico. Escogemos el contraste de Coulomb,  $\vec{\nabla}\vec{A} = 0$ , para describir los campos. El potencial vector  $\vec{A}$  de una onda electromagnética es:

$$(2.23) \quad \vec{A} = A_0 e^{i(\vec{x}\vec{r} - \omega t)} \vec{e} + A_0^* e^{-i(\vec{x}\vec{r} - \omega t)} \vec{e}$$

Como estamos interesados en las propiedades lineales del campo podemos despreciar el término en  $A^2$  del hamiltoniano (2.22). Teniendo además en cuenta que  $\vec{\nabla}\vec{A} = 0$  el hamiltoniano del sistema resulta:

$$(2.24) \quad H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V + \frac{e}{m} \vec{A}\vec{p} = H_0 + H_1$$

Consideramos que la onda electromagnética tiene una intensidad lo suficientemente débil como para tratar el segundo sumando como una perturbación y poder aplicar la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. En el caso de perturbaciones armónicas el término  $e^{i\omega t}$  provoca transiciones en las que se cede al campo perturbador una energía  $\hbar\omega$  (emisión estimulada), mientras que el término  $e^{-i\omega t}$  provoca transiciones en las que se absorbe energía en cantidad  $\hbar\omega$  (absorción). En nuestro desarrollo sólo estamos interesados en la

absorción, por lo que en la ecuación (2. 24) únicamente tendremos en cuenta el primer sumando. El número de transiciones de la banda de valencia a la de conducción por unidad de tiempo y de volumen viene dado por la regla dorada de Fermi:

(2.25)

$$R = \frac{2\pi}{h} \iint \left| \left\langle c; \vec{k}_c \left| \frac{eA_0 e^{i\vec{\chi}\vec{r}} \vec{\epsilon}\vec{p}}{m} \right| v; \vec{k}_v \right\rangle \right|^2 \delta(E_c(k_c) - E_v(k_v) - \hbar\omega) \frac{2}{(2\pi)^3} d\tau_{\vec{k}_c} \frac{2}{(2\pi)^3} d\tau_{\vec{k}_v}$$

$2/(2\pi)^3$  es la densidad de estados en el espacio recíproco. La ley de conservación de energía entre el estado inicial y el final está incluida en el formalismo de perturbaciones dependientes del tiempo a través de la delta de Dirac. Podemos desarrollar el elemento de matriz:

$$(2. 26) \quad \left\langle c; \vec{k}_c \left| \frac{A_0 e^{i\vec{\chi}\vec{r}} \vec{\epsilon}\vec{p}}{m} \right| v; \vec{k}_v \right\rangle = \frac{A_0 \vec{\epsilon}}{m} \int e^{i(\vec{k}_v + \vec{\chi} - \vec{k}_c) \cdot \vec{r}} \left( u_{c, \vec{k}_c}^* \vec{p} u_{v, \vec{k}_v} + \hbar \vec{k}_v u_{c, \vec{k}_c}^* u_{v, \vec{k}_v} \right) dV =$$

$$= \frac{eA_0 \vec{\epsilon}}{m} \sum_j e^{i(\vec{k}_v + \vec{\chi} - \vec{k}_c) \cdot \vec{R}_j} \int_{\Omega} e^{i(\vec{k}_v + \vec{\chi} - \vec{k}_c) \cdot \vec{r}} \left( u_{c, \vec{k}_c}^* \vec{p} u_{v, \vec{k}_v} + \hbar \vec{k}_v u_{c, \vec{k}_c}^* u_{v, \vec{k}_v} \right) dV$$

donde  $\Omega$  es el volumen de la celda unidad y  $\vec{R}_j$  es un vector de la red. El sumatorio se anula excepto en el caso en que se cumpla:

$$(2. 27) \quad \vec{k}_v + \vec{\chi} = \vec{k}_c$$

La ley de conservación del cuasiimpulso es consecuencia de la periodicidad de la red. Por tanto podrá relajarse en los materiales amorfos. Ahora tenemos que:

$$(2. 28) \quad u_{c, \vec{k}_c} = u_{c, \vec{k}_v + \vec{\chi}} = u_{c, \vec{k}_v} + \vec{\chi} \vec{\nabla}_{\vec{k}_v} u_{c, \vec{k}_v} + \dots$$

Como hemos visto anteriormente para longitudes de onda del orden de 1 eV  $\chi$  es pequeño frente a  $k_v$  y  $k_c$  y  $k_v \approx k_c$ . Es lícito entonces quedarse con el primer sumando de la ec. (2. 28) dentro de lo que se conoce como aproximación dipolar. En la aproximación dipolar el segundo sumando de la ec. (2. 26) se anula porque las funciones de Bloch que describen las bandas de valencia y de conducción son ortogonales para un mismo valor del cuasiimpulso. El elemento de matriz viene dado por:

$$(2. 29) \quad \left\langle c; \bar{k}_c \left| \frac{eA_0 e^{i\bar{x}\bar{r}} \bar{\epsilon}\bar{p}}{m} \right| v; \bar{k}_v \right\rangle = \frac{N_c eA_0}{m} \delta_{\bar{k}_v, \bar{k}_c} \int_{\Omega} u_{c, \bar{k}_v}^* \bar{\epsilon}\bar{p} u_{v, \bar{k}_v} dV \equiv \frac{eA_0}{m} |P_{cv}| \delta_{\bar{k}_v, \bar{k}_c}$$

En la mayoría de los casos  $|P_{cv}|$  no depende prácticamente del cuasiimpulso. Reuniendo todos los resultados la probabilidad de transición R se puede escribir:

$$(2. 30) \quad R = \frac{e^2 A_0^2}{2\pi^2 \hbar m^2} |P_{cv}|^2 \int \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) d\tau_k$$

Las relaciones de dispersión de las bandas de valencia y de conducción las escribimos en la aproximación de la masa efectiva. La diferencia energética que aparece en el integrando se escribe dentro de esta aproximación:

$$(2. 31) \quad E_c(\bar{k}) - E_v(\bar{k}) - \hbar\omega = E_{c0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} - E_{v0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} - \hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*} - \hbar\omega$$

$E_g$  es la energía de la banda prohibida y  $m_r^*$  es la masa reducida, definida como  $(m_r^*)^{-1} = (m_c^*)^{-1} + (m_v^*)^{-1}$ . Utilizamos la ec. (2. 31) para expresar la función delta de Dirac en función del momento. Tras resolver trivialmente la integral en (2. 30) se llega a que el valor de R cuando la energía del fotón es mayor o igual a la de la banda prohibida es:

$$(2. 32) \quad R = \frac{(2m_r^*)^3 e^2 A_0^2}{\pi \hbar^4 m^2} |P_{cv}|^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g}$$

Por otra parte, para calcular el valor del coeficiente de absorción hemos de calcular también el flujo de fotones incidente, que podemos escribir como el flujo de energía incidente dividido por la energía de los fotones. El flujo de energía de una onda electromagnética está dado por el valor medio del vector de Poynting. Así pues:

$$(2.33) \quad \phi = \frac{\langle \vec{S} \rangle}{\hbar\omega} = \frac{nA_0^2}{2\hbar\mu_0} k_0$$

Finalmente, substituyendo las ecuaciones (2.32) y (2.33) en la definición del coeficiente de absorción  $\alpha$  se llega a:

$$(2.34) \quad \alpha = \frac{2^{\frac{5}{2}} (m_r^*)^3 e^2 c \mu_0}{\pi \hbar^3 \omega m^2} |P_{cv}|^2 \sqrt{\hbar\omega - E_g}$$

## 2.2 Transiciones indirectas.

En las transiciones indirectas se excita un fonón de la banda de valencia a la de conducción con la ayuda de un fonón. Los estados inicial y final están situados en puntos diferentes de la zona de Brillouin. El fotón proporciona la mayor parte de la energía necesaria para realizar la transición, mientras que el fonón proporciona la mayor parte del momento. Las transiciones indirectas sólo determinan la forma del frente de absorción cuando las transiciones directas están situadas a energías más altas, ya que la intensidad de las transiciones indirectas es generalmente dos o tres órdenes de magnitud más pequeña que la de las directas por tratarse de procesos de interacción a tres cuerpos.

El término perturbativo  $H_1$  presente en la ec. (2.24) incluye ahora, además del término de interacción electrón-fotón ( $H_{1ef}$ ), un término de interacción electrón-fonón ( $H_{1ef}$ ) cuya expresión explícita depende del tipo de fonón que intervenga en el proceso. Suponemos que ambos términos son lo suficientemente pequeños para poder aplicar la

teoría de perturbaciones dependientes del tiempo. En la descripción de un proceso de interacción a tres cuerpos es necesario emplear la teoría de perturbaciones a segundo orden. A efectos de cálculo la transición se descompone utilizando estados virtuales intermedios. El término virtual significa que las transiciones intermedias no han de conservar necesariamente la energía. El balance energético únicamente se realiza entre el estado inicial y el final. La probabilidad de transición por unidad de tiempo viene dada por:

(2.35)

$$R = \frac{2\pi}{h} \iint \left( \frac{2}{(2\pi)^3} \right)^2 \sum_{n,\alpha,\alpha'} \frac{|\langle f|H_{1\alpha'}|m\rangle|^2 |\langle m|H_{1\alpha}|i\rangle|^2}{(E_m - E_i - E_\alpha)^2} \delta(E_f(\bar{k}_f) - E_i(\bar{k}_i) - E_\alpha - E_{\alpha'}) d\tau_{\bar{k}_f} d\tau_{\bar{k}_i}$$

$|i\rangle$ ,  $|m\rangle$  y  $|f\rangle$  son los estados inicial, intermedio y final respectivamente.  $\alpha$  y  $\alpha'$  hacen referencia al fotón y al fonón. Los estados intermedios más probables son aquellos cuya energía es tal que el denominador se hace lo más pequeño posible. Al ser la energía del fonón pequeña comparada con la de la banda prohibida el estado virtual más probable es aquel al que se llegue a través de la interacción electrón-fotón. La ley de conservación de la energía (plasmada en la delta de Dirac) implica que  $E_m - E_i - E_\alpha = E_m - E_f + E_{\alpha'}$ , por lo que la energía de los estados virtuales más favorecidos es la más próxima a la energía del estado final. Como conclusión, los procesos más probables son los que se han representado como I y II en la Fig. 2. 6. En el proceso I un electrón con vector de ondas  $k_i$  pasa de la banda de valencia a la de conducción tras haber absorbido un fotón. Posteriormente realiza una transición dentro de la banda de conducción absorbiendo o emitiendo un fonón con momento  $k_f - k_i$ . En el proceso II un electrón de la banda de valencia con momento  $k_f$  absorbe un fotón y pasa a la banda de conducción. A continuación un electrón de la banda de valencia con momento  $k_i$  absorbe un fonón con momento  $k_f - k_i$ . El proceso II se puede describir como una transición de un hueco con momento  $k_f$  de la banda de conducción a la de valencia, seguida de la absorción de un fonón por parte del hueco.

Como conclusión tenemos que:

(2.36)

$$R = \frac{2\pi}{h} \iint \left( \frac{2}{(2\pi)^3} \right)^2 \sum_{m,i,l} \frac{|\langle f|H_{ver}|m\rangle|^2 |\langle m|H_{ver}|i\rangle|^2}{(E_m - E_i - \hbar\omega)^2} \delta(E_f(\bar{k}_f) - E_i(\bar{k}_i) - \hbar\omega \pm \hbar\omega_q) d\tau_{\bar{k}_f} d\tau_{\bar{k}_i}$$

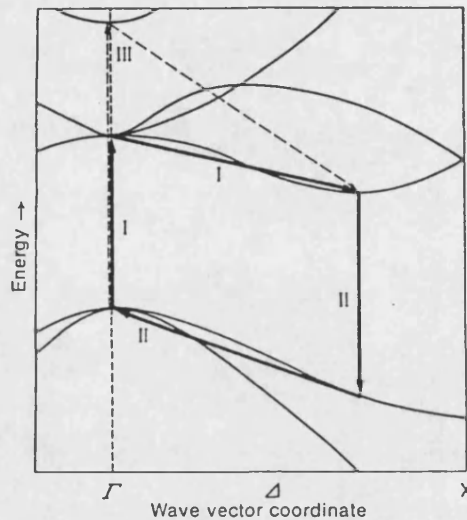


Fig. 2. 6. Transiciones indirectas en la estructura de bandas del Si. I: Transición de un electrón de la banda de valencia a la de conducción seguida por una transición dentro de la banda de conducción con emisión o absorción de un fonón. II: Transición de un hueco de la banda de conducción a la de valencia mediante la absorción de un fotón, seguida por una transición dentro de la banda de valencia con emisión o absorción de un fonón. III: Proceso que incluye una banda superior y que es mucho menos probable.

Al igual que en las transiciones directas la periodicidad de la red implica la conservación del cuasiimpulso a través de la anulación de los elementos de matriz con estados inicial y final para los que no se cumpla la relación  $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \boldsymbol{\chi} + \mathbf{q} \approx \mathbf{k}_i + \mathbf{q}$ . En muchos semiconductores los elementos de matriz que aparecen en esta ecuación no son muy dependientes del cuasiimpulso y se pueden sacar del integrando. Por otra parte cuando el frente de absorción indirecto es apreciable  $E_c(\mathbf{k}_f) < E_c(\mathbf{k}_i)$  y la diferencia  $E_m - E_i$  suele ser bastante más grande que  $\hbar\omega$ , por lo el denominador no añade ninguna dependencia energética apreciable al frente de absorción. Suponiendo como en las transiciones directas



extremos parabólicos para las bandas de conducción y valencia podemos substituir las integrales en el espacio de momentos por integrales en función de la energía. Resulta:

$$\begin{aligned}
 (2.37) \quad R &= \sum_{I,II} \iint C_{if} \sqrt{(E_v - E_i)(E_f - E_c)} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega \pm \hbar\omega_q) dE_i dE_f = \\
 &= \sum_{I,II} C_{if} \int_{E_c}^{E_v + \hbar\omega \pm \hbar\omega_q} \sqrt{(E_f - E_c)(E_v + \hbar\omega \pm \hbar\omega_q - E_f)} dE_f = \\
 &= \sum_{I,II} C_{if} (\hbar\omega \pm \hbar\omega_q - E_g)^2 = C^{abs} (\hbar\omega + \hbar\omega_q - E_g)^2 + C^{em} (\hbar\omega - \hbar\omega_q - E_g)^2
 \end{aligned}$$

Utilizando las ecuaciones (2. 21) y (2. 33) se llega directamente a:

$$(2.38) \quad \alpha = \frac{C_0^{abs}}{\hbar\omega} (\hbar\omega + \hbar\omega_q - E_g)^2 + \frac{C_0^{em}}{\hbar\omega} (\hbar\omega - \hbar\omega_q - E_g)^2$$

Las constantes  $C_0^{abs}$  y  $C_0^{em}$  son proporcionales respectivamente a  $n_q$  y  $n_q+1$ , donde  $n_q$  es el número de ocupación fonónico, dado por la estadística de Bose-Einstein. Las constantes también incluyen una dependencia proporcional a  $(m_v^* m_c^*)^{3/2}$ .

### 2.3 Interacción electrón-hueco. Excitones.

Hasta este momento en el estudio los procesos de absorción hemos adoptado un punto de vista en el que el electrón y el hueco han sido descritos en la aproximación del electrón independiente, despreciando la interacción entre los electrones. En este apartado incluiremos la parte principal de dicha interacción, la de Coulomb, despreciando los términos de correlación e intercambio. Aún más, la interacción entre el electrón excitado en la banda de conducción y los restantes electrones que quedan en la banda de valencia la substituiremos por la interacción electrón-hueco. Como resultado de la atracción entre el electrón y el hueco el movimiento de ambos está correlacionado, dando lugar a lo que se conoce como excitón. En la mayoría de semiconductores la interacción entre el electrón y el hueco está fuertemente apantallada por los electrones de valencia a través de la constante

dieléctrica y como consecuencia el electrón y el hueco están solamente débilmente ligados. A este tipo de excitones se les conoce como excitones de Wannier-Mott. Sus propiedades pueden ser calculadas dentro de la aproximación de la masa efectiva considerando al electrón y al hueco como partículas con las masas efectivas asociadas a las bandas de conducción y de valencia y sometidas al potencial coulombiano resultante de su interacción mutua.

Escribimos la función de onda del excitón como combinación lineal de funciones de Bloch del electrón y del hueco.

$$(2.39) \quad \Psi = \sum_{\vec{k}_e, \vec{k}_h} C(\vec{k}_e, \vec{k}_h) \psi_{\vec{k}_e}(\vec{r}_e) \psi_{\vec{k}_h}(\vec{r}_h)$$

Es conveniente pasar de la representación de Bloch a la de Wannier debido a que el movimiento del electrón y el hueco se puede describir, como el de dos partículas cualesquiera, como movimiento del centro de masas mas el movimiento relativo del electrón respecto del hueco. En términos de las funciones de Wannier, la función de ondas del electrón se escribe:

$$(2.40) \quad \Psi = N^{-1/2} \sum_{\vec{R}_e, \vec{R}_h} \Phi(\vec{R}_e, \vec{R}_h) a_{\vec{R}_e}(r_e) a_{\vec{R}_h}(r_h)$$

A  $\Phi$  se le conoce como función envolvente del electrón. Se demuestra<sup>81,82</sup> que cumple una ecuación de ondas análoga a la utilizada en la aproximación de la masa efectiva:

$$(2.41) \quad \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_c^*} \nabla_{\vec{R}_e}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_v^*} \nabla_{\vec{R}_h}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon |\vec{R}_e - \vec{R}_h|} \right] \Phi(\vec{R}_e, \vec{R}_h) = E\Phi(\vec{R}_e, \vec{R}_h)$$

$\epsilon$  es la constante dieléctrica estática del semiconductor. La ec. (2.41) se resuelve de igual modo que en el caso del átomo de hidrógeno. Separamos el movimiento del centro de masas y el relativo con el cambio de variables:

$$(2.42) \quad \bar{R} = \frac{m_c^* \bar{R}_e + m_v^* \bar{R}_h}{m_c^* + m_v^*} \quad \bar{r} = \bar{R}_e - \bar{R}_h$$

Las dos ecuaciones resultantes son:

$$(2.43) \quad -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\bar{R}}^2 \psi(\bar{R}) = E_R \psi(\bar{R})$$

$$(2.44) \quad \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\bar{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \right) \phi(\bar{r}) = E_r \phi(\bar{r})$$

donde:

$$(2.45) \quad M = m_c^* + m_v^* \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*}$$

M es la masa del centro de masas y a  $\mu$  se le conoce como masa reducida del excitón. La ec. (2.43) se corresponde con la del movimiento libre de una partícula de masa M y la ec. (2.44) es análoga a la del átomo de hidrógeno. La solución para los estados ligados es:

$$(2.46) \quad \Phi_{nlm}(\bar{R}, \bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\bar{K}\bar{R}} R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$(2.47) \quad E_{nlm} = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{R}{n^2}$$

$R_{nl}$  y  $Y_{lm}$  son, respectivamente, los polinomios asociados de Laguerre y los armónicos esféricos.  $E_g$  es la energía de la banda prohibida.  $\mathbf{K}$  es el momento del excitón,  $\mathbf{K}=\mathbf{k}_e+\mathbf{k}_h$ . R es el Rydberg excitónico, cuya diferencia respecto del hidrogenoide depende de la masa efectiva del excitón y de la constante dieléctrica:

$$(2.48) \quad R = R_{\infty} \left( \frac{\mu \epsilon_0^2}{m \epsilon^2} \right)$$

La solución para los estados no ligados, llamados del continuo, se describe utilizando las llamadas funciones hipergeométricas confluentes. Aunque el excitón se halla desligado, las funciones que describen el electrón y el hueco siguen influenciadas por la interacción coulombiana. Esto tendrá repercusiones en la absorción óptica para energías superiores a la de la banda prohibida.

Para calcular la absorción óptica asociada a los excitones supondremos que debido a la dispersión de los excitones por parte de los fonones la constante de amortiguamiento excitónica es mayor que la interacción excitón-fonón. De este modo no hay que tener en cuenta efectos polaritónicos<sup>83</sup> y se puede considerar que la pérdida de energía del campo electromagnético está completamente determinada por la conversión de fotones en excitones. Dentro de esta aproximación podemos usar la regla dorada de Fermi para calcular el número de transiciones por unidad de tiempo y volumen de un modo similar al que utilizamos en el apartado 2.1:

$$(2.49) \quad R = \frac{2\pi}{h} \sum_f \left| \langle f | H_{XR} | 0 \rangle \right|^2 \delta(E_f(\vec{K}) - E_0 - \hbar\omega)$$

$|0\rangle$  es el estado inicial sin excitones,  $|f\rangle$  el estado final, donde se ha creado ópticamente un excitón con energía  $E_K$  y momento  $\vec{K}$ , y  $H_{XR}$  es el hamiltoniano de interacción excitón-fonón. Debido a la conservación del momento, y despreciando como en el apartado 2.1 el momento del fotón,  $\vec{K} = \vec{k}_e - \vec{k}_v \approx 0$ . De ahora en adelante designaremos  $\vec{k}_e$  por  $\vec{k}$ .

Para calcular el elemento de matriz podemos escribir la función de ondas que describe los estados ligados del excitón en términos de la función envolvente (2.40):

$$(2.50) \quad \langle f | H_{XR} | 0 \rangle = \sum_{\vec{r}, \vec{k}} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \phi_{nlm}^*(\vec{r}) \langle \psi_{\vec{k}}(\vec{r}_e) \psi_{-\vec{k}}(\vec{r}_h) | H_{XR} | 0 \rangle =$$

$$\sum_{\vec{r}, \vec{k}} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \phi_{nlm}^*(\vec{r}) \langle \psi_{\vec{k}}^c | H_{eR}^c | \psi_{\vec{k}}^v \rangle$$

Si suponemos que el elemento de matriz no depende de  $k$  podemos sacarlo fuera de la integral. Entonces el sumatorio en  $k$  resulta  $\delta(r)$  y tenemos que:

$$(2.51) \quad \left| \langle f | H_{xR} | 0 \rangle \right|^2 = N |\phi_{nlm}(0)|^2 \left| \langle \psi_k^c | H_{eR}^c | \psi_k^v \rangle \right|^2$$

Como  $r=0$  si  $R_e=R_h$  el elemento de matriz es proporcional a la probabilidad de que el electrón y el hueco se encuentren dentro de la misma celda unidad. Como  $|\phi_{nlm}(0)|^2$  únicamente es distinto de cero si  $l=0$ , sólo los excitones con simetría  $s$  pueden ser excitados ópticamente. Usando las funciones de onda hidrogenoides en el origen para los estados discretos y para el continuo, e introduciendo las ecs.(2.51) y (2.49) en (2.21), se llega a:

$$(2.52) \quad \alpha = \frac{C_0 R^{\frac{1}{2}}}{E} \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2R}{m^3} \delta(E - E_m) + \frac{1}{1 - e^{-2\pi \sqrt{\frac{R}{E-E_0}}}} \Theta(E - E_g) \right\}$$

donde  $\Theta$  es la función escalón y la constante  $C_0$  viene dada por:

$$(2.53) \quad C_0 = \frac{(2\mu)^{3/2} e^2 \mu_0^{1/2} |P_{cv}|^2}{n \hbar^2 m_0^2 \epsilon_0^{1/2}}$$

En este modelo simplificado no hemos tenido en cuenta las vibraciones de la red, cuyo efecto sobre los estados energéticos consiste en conferirles un tiempo de vida finito. La resonancia electrónica pasa de ser una delta de Dirac a ser un pico con una determinada anchura. Toyozawa<sup>84</sup> mostró que el efecto sobre el coeficiente de absorción es el resultante de convolucionar la expresión (2.52) con una función gaussiana si el acoplamiento excitón-fonón es fuerte, o con una lorentziana si el acoplamiento excitón-fonón es débil. En nuestro trabajo analizaremos la absorción excitónica en el GaTe y veremos que en este material la interacción excitón-fonón es fuerte. Por este motivo realizamos la convolución con una función gaussiana.

(2.54)

$$\alpha = \frac{C_0 R^{\frac{1}{2}}}{E} \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2R}{m^3} \frac{1}{\Gamma_m \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_m)^2}{2\Gamma_m^2}} + \int_{E_x}^{\infty} dE' \frac{1}{1-e^{-2\pi\sqrt{\frac{R}{E'-E_g}}}} \frac{1}{\Gamma_c \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E'-E)^2}{2\Gamma_c^2}} \right\}$$

$\Gamma_m$  es la semianchura del estado ligado m-ésimo y  $\Gamma_c$  la semianchura del continuo.

### 3. Índice de refracción.

Para energías inmediatamente inferiores a las de la banda prohibida el índice de refracción de un semiconductor está determinado por los electrones de valencia. Su contribución se describe a partir del modelo de Phillips- Van Vetchen. A energías aún más bajas entra en juego la contribución de la red al índice de refracción, que se describe utilizando el modelo llamado de Lorentz-Drude.

#### 3.1. Modelo de Phillips- Van Vetchen.

Como acabamos de comentar, para frecuencias menores a la de transición entre la banda de valencia y la de conducción el índice de refracción de un semiconductor está determinado por los electrones de valencia. Phillips<sup>85</sup> y Van Vechten<sup>86</sup> propusieron un modelo en el que el efecto de los electrones de valencia se substituye por el efecto de una transición promedio  $E_0$ , llamada *gap* de Penn, que en la mayoría de los semiconductores está situada en la zona del ultravioleta. La contribución de los electrones de valencia a la constante dieléctrica se entiende como debida a la polarizabilidad de  $N$  osciladores (por unidad de volumen) de carga  $-e$ , masa  $m_0$  y frecuencia de resonancia  $E_0 = \hbar\omega_0$ . La ecuación de movimiento correspondiente a uno de estos osciladores será:

$$(2.55) \quad m_0 \frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} + m_0 \omega_0^2 \vec{u} = -e \vec{E} e^{i\omega t}$$

No hemos introducido ningún término de acoplamiento proporcional a la derivada de  $\mathbf{u}$  porque trabajaremos a frecuencias muy alejadas de la de resonancia. Estamos interesados en la solución estacionaria, que es de la forma:

$$(2.56) \quad \vec{u} = \vec{u}_0 e^{i\omega t}$$

Substituyendo (2.56) en (2.55) se obtiene directamente:

$$(2.57) \quad \vec{u}_0 = \frac{-e\vec{E}}{m_0(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

Si escribimos el vector polarización como producto del número de dipolos por unidad de volumen, por la carga y por su desplazamiento asociado tenemos que:

$$(2.58) \quad \vec{P} = \frac{e^2 N \vec{E}}{m_0(\omega_0^2 - \omega^2)} = (\epsilon - \epsilon_0) \vec{E}$$

Por tanto:

$$(2.59) \quad \epsilon = \epsilon_0 + \frac{e^2 N}{m_0(\omega_0^2 - \omega^2)} = \epsilon_0 + \epsilon_0 \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

Hemos definido  $\omega_p$ , llamada frecuencia de plasma, como:

$$(2.60) \quad \omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m_0\epsilon_0}$$

Para frecuencias mucho menores que las del *gap* de Penn la ec. (2.58) proporciona la contribución electrónica a la constante dieléctrica estática:

$$(2. 61) \quad \epsilon_{\infty} = \epsilon_0 + \epsilon_0 \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2}$$

Hemos escrito  $\epsilon_{\infty}$  porque estamos pensando en un rango espectral con energía mucho menor que la del *gap* de Penn pero también mucho mayor que las frecuencias de vibración características de la red. El subíndice se escribe pensando en estas últimas frecuencias.

### 3.2 Modelo de Drude-Lorentz.

Los fonones ópticos, como su propio nombre indica, interaccionan con la radiación electromagnética. Para estudiar la contribución de dicha interacción al índice de refracción procederemos del mismo modo que en el apartado anterior, pero en este caso los dipolos se originarán debido al movimiento relativo de los átomos (que consideraremos esferas rígidas) dentro de la celdilla unidad. Asociamos una masa  $M$  y una carga  $e^*$  al dipolo. Con estas consideraciones la ecuación de movimiento del oscilador armónico es:

$$(2. 62) \quad M \frac{d^2 \vec{u}}{dt^2} + M\Gamma \frac{d\vec{u}}{dt} + M\omega_{TO}^2 \vec{u} = e^* \vec{E} e^{i\omega t}$$

La frecuencia natural de vibración de los osciladores es la de un fonón transversal óptico,  $\omega_{TO}$ .  $\mathbf{u}$  es el desplazamiento respecto de la posición de equilibrio. La derivada temporal de  $\mathbf{u}$  a primer orden se ha introducido para dar cuenta de los mecanismos de cesión de energía al medio. Siguiendo los mismos pasos que en el apartado anterior podemos buscar la solución estacionaria de la ecuación de movimiento, calcular la polarización inducida y deducir la contribución a la constante dieléctrica. El resultado es:

$$(2. 63) \quad \epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{N_d (e^*)^2}{M} \frac{1}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}$$



$N_d$  es la densidad de dipolos por unidad de volumen. Para frecuencias mucho menores que la de resonancia resulta:

$$(2. 64) \quad \epsilon(0) = \epsilon_{\infty} + \frac{N_d (e^*)^2}{M\omega_{T0}^2}$$

A  $\epsilon(0)$  se le denomina constante dieléctrica estática. La ec. (2. 64) descompone  $\epsilon(0)$  como suma de las contribuciones electrónica y de la red.

#### 4. Ecuación de estado de Murnaghan

La ecuación de estado de un material liga las variables termodinámicas que definen el estado de equilibrio de dicho material. Una de esas ecuaciones de estado es la que proporciona el volumen en función de la presión y la temperatura  $V(P,T)$ . En el estudio de la evolución de las propiedades de los sólidos bajo presión es de extrema importancia una magnitud física llamada compresibilidad isotérmica, que se define como:

$$(2. 65) \quad \chi = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$$

A la inversa de la compresibilidad se le denomina módulo de compresibilidad isotérmico  $B_0$ . Para presiones pequeñas<sup>87</sup>,  $P < 0.05 B_0$ , las deformaciones son proporcionales a las tensiones aplicadas y el modulo de compresibilidad isotérmico se puede escribir en función de constantes elásticas. A presiones más elevadas el procedimiento más empleado para describir la variación de volumen de un sólido consiste en realizar un desarrollo de Taylor del modulo de compresibilidad isotérmico:

$$(2. 66) \quad B = \sum_n B_0^{(n)} P^n \quad \text{con} \quad B_0^{(n)} = \left. \frac{\partial^n B}{\partial P^n} \right|_{P=0}$$

Substituyendo en la definición de módulo de compresibilidad:

$$(2.67) \quad \frac{dV}{V} = \frac{-dP}{\sum_n B_0^{(n)} P^n}$$

Es frecuente quedarse en la aproximación a primer orden,  $B_0 = B_0^{(0)} + B_0^{(1)} P$ . En ese caso la ecuación diferencial (2.67) se integra fácilmente, obteniendo la llamada ecuación de Murnaghan<sup>88</sup>:

$$(2.68) \quad V = V_0 \left( 1 + \frac{B'}{B_0} P \right)^{-\frac{1}{B'}}$$

donde hemos llamado  $V_0$  al volumen a la presión ambiente,  $B_0$  a  $B_0^{(0)}$  y  $B'$  a  $B_0^{(1)}$ . En el caso de materiales anisótropos utilizaremos una ecuación similar a la de Murnaghan para cada una de las direcciones cristalográficas.

$$(2.69) \quad l_i = l_{0i} \left( 1 + \frac{B'_i}{B_{0i}} P \right)^{-\frac{1}{3B'_i}}$$

$l_i$  es la longitud a lo largo de la dirección cristalográfica  $i$ . Por extensión también utilizaremos la ec. (2.69) para caracterizar la variación de cualquier distancia dentro del sólido, y en particular la utilizaremos para describir la variación de la longitud de enlace.

# Capítulo III

## Métodos experimentales

En este capítulo describiremos los métodos experimentales que se han utilizado para realizar las experiencias descritas en los capítulos IV y V.

El instrumento básico utilizado para generar la presión es la celda de yunques de diamante (DAC). En el apartado 1 proporcionamos información sobre sus componentes y sobre una de sus construcciones más versátiles, la celda de yunques de diamantes de tipo de membrana (MDAC). El proceso de carga con argón es más complejo de lo habitual y ha sido utilizado en una de las experiencias, por lo que le dedicamos un subapartado completo.

Las experiencias estructurales han sido realizadas en la línea de EXAFS dispersivo del ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). Por ello dedicamos el apartado 2 a comentar las propiedades más importantes de la radiación sincrotrón y a realizar una descripción de la línea.

En el apartado 3 se describe el montaje experimental utilizado para la determinación del índice de refracción perpendicular a las capas en el GaTe. En el apartado 4 se hace lo propio con el sistema empleado en la medida del índice de refracción paralelo a las capas en el infrarrojo bajo presión. En el apartado 5 se detalla el dispositivo experimental usado para determinar la evolución bajo presión del coeficiente de absorción.

Por último en el apartado 6 se describe como se puede calcular el coeficiente de absorción y el índice de refracción a través de la transmitancia de una lámina semiconductor de caras planoparalelas.

## 1. Celda de yunques de diamante.

El principio básico de funcionamiento de la celda de yunques de diamante es el siguiente (Fig. 3. 1). La cara más grande, llamada tabla, de dos diamantes cortados en forma de brillante reposa sobre dos asientos duros y planos de modo que las caras más pequeñas de los dos diamantes, denominadas culatas, quedan enfrentadas. Entre los dos diamantes se sitúa una junta metálica a la que previamente se le ha practicado un agujero. Dentro del agujero, que actúa como cavidad de presión, se sitúa la muestra y el sensor de presión rodeados del medio transmisor de presión. La presión se genera ejerciendo fuerza sobre los diamantes.

La celda de yunques de diamante fue inventada por Wier et al<sup>89</sup> en la década de los 50, pero sólo se convirtió en un instrumentos realmente útil y popular tras la introducción de la junta de acero (en 1964 por van Valkenburg<sup>90</sup>) y la escala de medida de presión basada en la luminiscencia del rubí (Forman et al.<sup>91</sup> 1972, Piermarini et al<sup>92</sup> 1975).

La popularidad de las celdas de yunques de diamante para realizar experiencias por encima de 1 GPa es debida principalmente a su versatilidad, favorecida por varios factores. El diamante es transparente en una amplia región del espectro. La absorción de los diamantes únicamente es un impedimento importante a energías comprendidas entre 5 y

5000 eV. A frecuencias situadas en el infrarrojo muy lejano el agujero de la junta difracta e impide la realización de experiencias. En las restantes partes del espectro, es decir, desde unos 1 meV hasta 5 eV y de 5000 eV en adelante es posible utilizar celdas de yunques de diamantes. Por otra parte el diamante es la substancia más dura que se conoce, y posee una excelente conductividad térmica. Así mismo es un buen aislante eléctrico. Por último es importante considerar que como el volumen que se comprime es muy pequeño, del orden de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ , la cantidad de energía que se almacena en el dispositivo al comprimir el material es muy pequeña y la celda es totalmente segura.

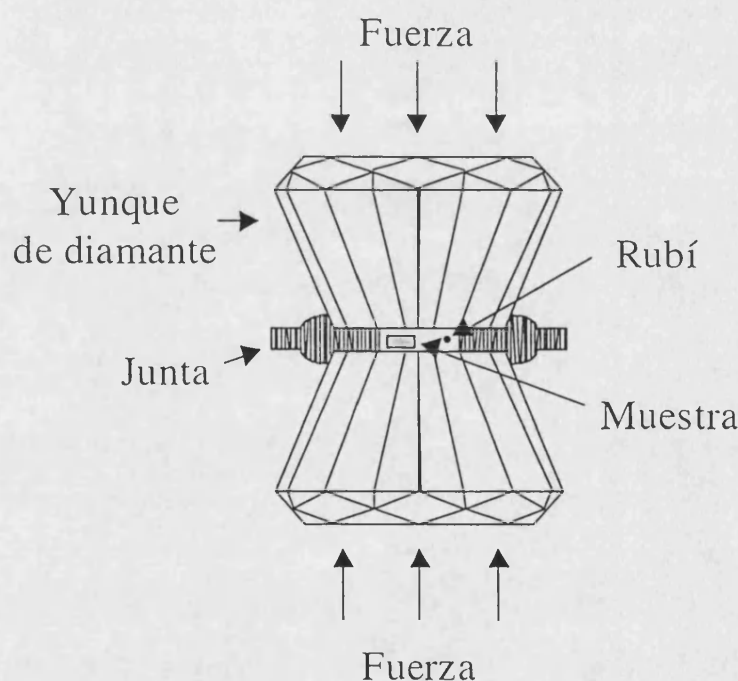


Fig. 3. 1. Esquema de una celda de diamantes.

La celda de yunques de diamante no está bien adaptada para experiencias que requieran un gran volumen de la muestra ( $\sim 1 \text{ mm}^3$ ) o para medidas eléctricas, si bien se han realizado ese tipo de medidas.

Pasamos a describir brevemente los componentes más importantes de la celda de yunques de diamante y a detallar las características de una de sus posibles construcciones, la celda del tipo de membrana. Si se desea información más detallada en la literatura

existen numerosas referencias acerca de la construcción, diseño y manejo de las celdas de diamante<sup>93-99</sup>:

## 1.1 Diamantes

Usualmente el diamante se corta con la forma de un brillante de 8 o 16 caras. La culata normalmente es plana, pero para alcanzar las más altas presiones se bisela con ángulos de 5 o 10°. El tamaño de la culata depende de la presión máxima que se quiera alcanzar. Una estimación de la presión máxima que se puede alcanzar con un diamante de culata plana, unos 60 mg de peso y 3 mm de tabla (valores típicos) viene dada por<sup>93</sup>:

$$(3.1) \quad P_{max} = \frac{10}{d}$$

La presión máxima  $P_{max}$  está expresada en GPa, y el diámetro  $d$  de la culata en mm.

En la selección de un determinado tipo de diamantes es muy importante la calidad óptica. Los diamantes llamados de tipo I, con impurezas de nitrógeno, presentan una absorción muy fuerte entre 1100 y 1300  $\text{cm}^{-1}$ . Los diamantes del tipo II no tienen impurezas de nitrógeno y en su espectro de absorción sólo aparecen los rasgos de la absorción intrínseca a dos fonones.

La resistencia mecánica de los diamantes está determinada por la ausencia de grietas o defectos. Por este motivo se prefieren los diamantes pequeños a los grandes. La baja birrefringencia de los diamantes es indicativa de una pequeña presencia de tensiones internas y se asocia a una mayor resistencia mecánica, por lo que también es un parámetro a tener en cuenta a la hora de seleccionar los diamantes.

Los diamantes utilizados en las experiencias descritas en este trabajo son del tipo IIa, de muy baja luminiscencia, tienen 16 caras, una culata de 0.48 mm y una tabla de 4 mm.

## 1.2 Asientos de los diamantes

Los asientos de los diamantes efectúan una fuerza sobre la tabla de los diamantes del orden de 10 kN. Si la tabla tiene 4 mm de diámetro la tensión que soportan los asientos es del orden de 1 GPa. Por este motivo se utilizan materiales muy duros, como el carburo de tungsteno, a los que se proporciona un acabado óptico. Dependiendo del tipo de experimento es conveniente la utilización de otros materiales. Por ejemplo, si se desea mayor accesibilidad óptica se pueden utilizar asientos de zafiro, o si se van a realizar experiencias con rayos X se pueden escoger asientos de berilio. Cuando se realizan experiencias a altas temperaturas es frecuente utilizar asientos de carburo de boro.

Los asientos de los diamantes tienen un agujero cilíndrico o cónico para permitir el acceso óptico a la cámara de presión. Para evitar la rotura de los diamantes es muy importante que los diamantes estén bien alineados y que sus culatas sean paralelas. Existen diversas formas de asientos con diferentes diseños mecánicos que permiten ajustar estos parámetros después de cada experimento. La alineación de los diamantes se comprueba por inspección visual directa utilizando un microscopio de transmisión y focalizando alternativamente en cada uno de los diamantes. Para comprobar el paralelismo de las culatas se ponen en contacto suavemente los dos diamantes (sin junta) y se observa en el microscopio si aparecen o no anillos de Newton. Cuando las franjas de interferencia desaparecen las culatas son paralelas.

Los asientos de la celda de presión utilizada son de carburo de silicio con forma de semiesfera.

## 1.3 Junta

La junta tiene dos finalidades. Por un lado el agujero que se practica en ella sirve como cavidad de presión. Por otra parte la junta proporciona sujeción lateral a las culatas de los diamantes. Usualmente las juntas están hechas de acero inoxidable o de cobre-berilio. El renio se utiliza para trabajar a altas presiones o altas temperaturas.

El proceso para agujerear la muestra es el siguiente. En primer lugar se comprime la junta entre los diamantes hasta que su espesor en la parte presionada disminuye hasta unas 30-50  $\mu\text{m}$ . Posteriormente se agujerea con un microtaladro o, como en nuestro caso, por electroerosión. Es muy importante el centrado del agujero respecto de la huella dejada por los diamantes. Por ello es necesario observar ópticamente con un microscopio el agujero al mismo tiempo que se perfora. En el laboratorio se adaptó una cabeza giratoria de microscopio para soportar un cilindro de cobre además de un objetivo óptico convencional. El cilindro de cobre sujeta una aguja de tungsteno de unas 50-70  $\mu\text{m}$  de diámetro que se somete a una diferencia de potencial de unos 100 V respecto de la junta metálica. La junta está fija en el interior de un baño de un hidrocarburo pesado. Al aplicar el voltaje se produce la rotura dieléctrica del hidrocarburo y salta una chispa que erosiona el metal. La presencia del hidrocarburo ayuda además a que las pequeñas partículas de metal que se forman no permanezcan en el agujero. El cilindro de cobre y la aguja de tungsteno están aisladas eléctricamente del resto del montaje. La junta se puede desplazar con precisión porque está unida a un sistema de desplazamiento micrométrico XYZ. La simetría del agujero se puede mejorar repasando el agujero con brocas de 100-250  $\mu\text{m}$  de diámetro. Si queda alguna rebaba se puede eliminar introduciendo la junta entre los diamantes y aplicando una pequeña presión; después el agujero se vuelve a repasar con la broca. Por último se limpia la junta sumergiéndola en acetona y sometiéndola a ultrasonidos durante cinco minutos. El proceso se repite con un baño de alcohol.

Para asegurarnos de que colocamos la junta siempre en la misma posición respecto de los diamantes ésta suele tener tres agujeros dispuestos asimétricamente y lejos de su centro que coinciden con tres pequeños pivotes de la celda de presión.

El comportamiento del tamaño del agujero al aplicar la presión depende de la relación de diámetros entre el tamaño del agujero y el de la culata, del espesor de la junta, de la resistencia a la cizalladura de la junta, de la fricción entre el diamante y la junta y, sobre todo, de la compresibilidad de la muestra. Si la muestra tiene poca densidad (el caso límite sería dejar vacía la cámara de presión) el agujero disminuye al aplicar la presión. Si la muestra es poco compresible al disminuir el espesor de la junta el tamaño del agujero aumentará.

Las juntas utilizadas son de acero Inconel.



## 1.4 Medio transmisor de presión

El medio transmisor de presión puede ser gaseoso, líquido o sólido. Los gases nobles, especialmente el hidrógeno y el helio, son los medios más hidrostáticos. El helio es hidrostático hasta 70 GPa, y el hidrógeno hasta 177 GPa<sup>94</sup>, pero tiene el inconveniente de ser mucho más reactivo. La carga con helio requiere presiones del orden de 150 MPa y el uso de celdas de carga especiales en las que se introduce totalmente la celda de yunques de diamante<sup>100,101</sup>. El argón también es muy utilizado como medio transmisor de presión porque su temperatura de licuefacción a presión ambiente es próxima a la del nitrógeno líquido. Se mantiene hidrostático hasta 9 GPa<sup>94</sup>. En las medidas de índice de refracción en el infrarrojo hemos utilizado argón como medio transmisor de presión porque no presenta bandas de absorción en el infrarrojo. Describiremos el método de carga con argón en el apartado 1.7.

En la literatura se han compilado numerosos líquidos, sobre todo compuestos orgánicos, que se pueden utilizar como medios transmisores de presión<sup>94</sup>. La elección de uno u otro depende del rango de presiones a estudiar, de si se desea que el medio transmisor de presión tenga una compresibilidad dada o que no sea reactivo con algún tipo de material, de si se pretende que sea transparente o si se quiere que no presente luminiscencia. El medio líquido más utilizado es una mezcla de etanol-metanol<sup>102</sup> en una proporción de 4:1. Es muy fácil de preparar y se mantiene hidrostático hasta 10 GPa, presión a la que transita a una fase sólida. Es el medio transmisor de presión que hemos utilizado en las medidas del frente de absorción bajo presión. Los medios líquidos tienen la desventaja de que durante el proceso de carga es muy fácil desplazar la muestra o incluso sacarla de la cavidad de presión. En las experiencias de XAFS bajo presión utilizaremos aceite de silicona como medio transmisor de presión. El aceite de silicona es más viscoso que el etanol-metanol pero por contra la carga resulta más fácil y existen menos riesgos de que la muestra se mueva. Por otra parte la pérdida del carácter hidrostático del aceite de silicona es progresiva y no singulariza ninguna presión en particular.

Los medios transmisores de presión sólidos son más fáciles de usar. Se introducen en la cavidad de presión cortados en pequeños trozos. Son útiles, por ejemplo, si se quiere

mantener la muestra pegada al diamante. Entre los más utilizados están el NaCl, AgCl, KI, KCl, KBr.

### 1.5 Medida de la presión.

Los sensores de presión más utilizados con las celdas de yunques de diamante son los que se basan en la luminiscencia de algún material. El uso de la luminiscencia del rubí ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ) está especialmente extendido<sup>93,94</sup>. La luminiscencia del rubí está asociada con el doblete  $R_1$ - $R_2$  del ión  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\lambda_{R1}=694.3$  nm,  $\lambda_{R2}=692.9$  nm). El diámetro típico de las bolas de rubí empleadas es de 5-10  $\mu\text{m}$ .

La escala de presión del rubí es una escala de medida secundaria. Si la concentración de cromo está comprendida entre 500 y 5000 partes por millón el desplazamiento de las líneas del doblete con la presión se hace con un coeficiente de  $0.364 \pm 1 \text{ \AA/kbar}$  ( $7.56(2) \text{ cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$ ). Debido a la posible existencia de tensiones internas en los rubís (sobre todo si su diámetro es mayor de 10  $\mu\text{m}$ ) es necesario medir la longitud de onda de la luminiscencia a presión ambiente y trabajar con los incrementos para conseguir medidas precisas de la presión. La luminiscencia del rubí también depende de la temperatura. En el rango entre 200 y 500 K las dos líneas de luminiscencia se desplazan a  $-0.126 \pm 9 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , independientemente de la presión<sup>93</sup>. El error en la medida de la presión es como poco el error debido a la imprecisión en la escala de presión del calibrante (3% para la ecuación de estado del NaCl, que es la escala que se utiliza para calibrar la del rubí). No obstante, debido a la existencia de gradientes de presión en la celda, la fuente de error más importante en la medida de la presión está dada por la dificultad que existe para relacionar la presión medida por el rubí con la existente en la muestra. Los gradientes de presión en la muestra dependen del diámetro del agujero, del de la culata, del paralelismo de los diamantes, de la presión y temperatura de la experiencia y del medio de transmisión de presión empleados. Una estimación del error en la presión se puede inferir de la Fig. 3. 2, donde se ha representado la presión medida por varios rubís situados en distintos puntos de la cavidad de presión. Se han utilizado aceite de silicona (a) y la mezcla 4:1 de metanol-etanol (b) como medios transmisores de presión.

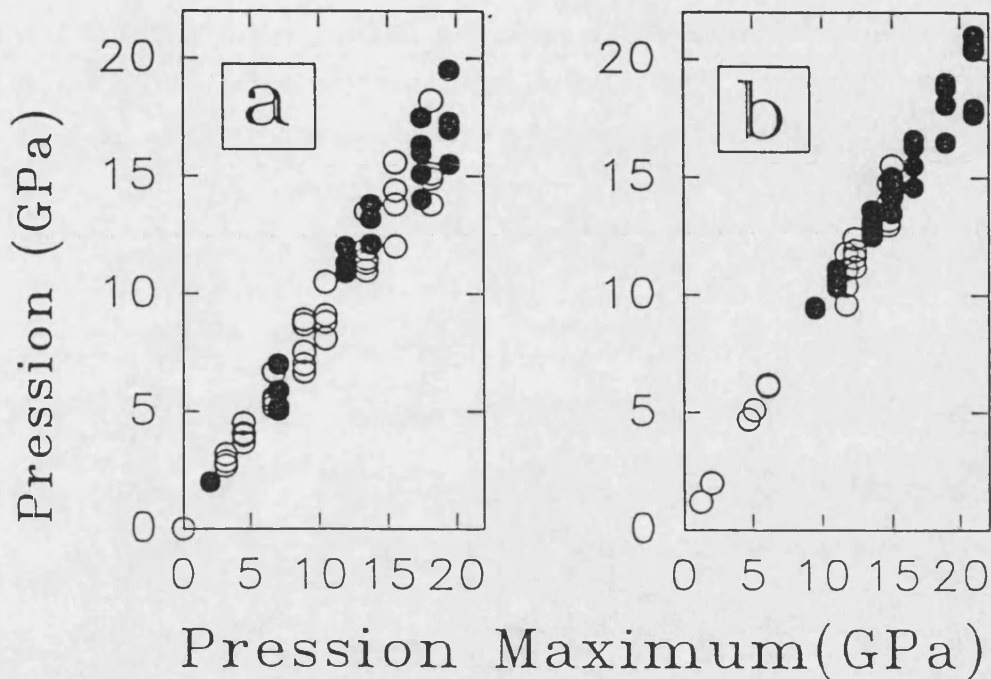


Fig. 3. 2. Dispersión en la medida de la presión según se deduce de las medidas de varios rubís situados en diferentes puntos de la celda de presión. En la gráfica a) el medio transmisor de presión es aceite de silicona y en la b) una mezcla 4:1 de metanol-etanol. Los círculos rellenos se han tomado en el proceso de subida de la presión y los huecos en la bajada.

### 1.6 Celda de diamante del tipo de membrana (MDAC).

En la celda de tipo membrana la presión se ejerce sobre los diamantes introduciendo gas a presión en una cámara estanca una de cuyas paredes es una membrana de acero inoxidable situada entre el cuerpo de la celda y el pistón. Quizás el diseño más avanzado de MDAC sea el de Le Toullec et al.<sup>103</sup> (Fig. 3. 3). En este diseño el cuerpo de la celda se construye con cobre-berilio para el estudio de sistemas magnéticos o hidrogenoides y con acero inoxidable en el resto de casos. Los asientos de los diamantes son de carburo de silicio y tienen forma de semiesfera. Como se aprecia en la Fig. 3. 3 uno de los asientos (J) está fijo a la parte (K), que puede ser trasladada y después fijada al cuerpo de la celda (H) con cinco tornillos con el fin de alinear los diamantes. El otro asiento (E) está sujeto al pistón móvil (D) con tres tornillos que se usan para ajustar el

paralelismo de los diamantes. La longitud del pistón es igual al diámetro de la celda para mantener el paralelismo de los diamantes al aplicar la presión y desplazarse el pistón. Un pivote (q) impide la rotación del pistón. Si es necesario cuatro tornillos (r) pueden sujetar el pistón para mantener la presión aunque se vacíe el gas de la membrana.

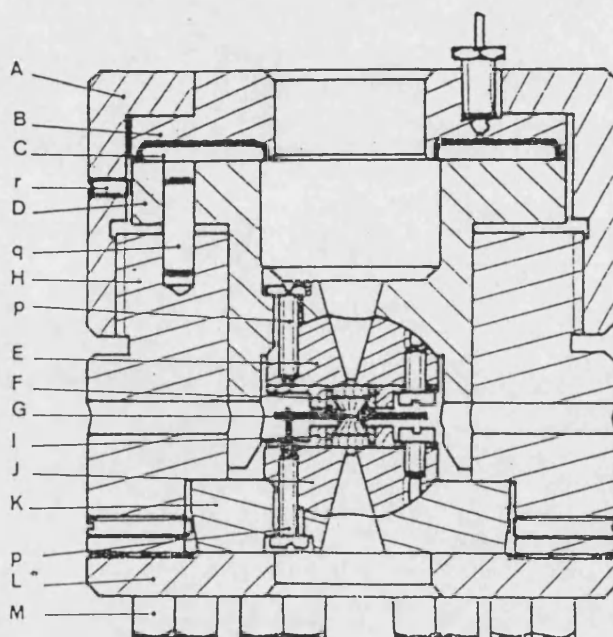


Fig. 3. 3. Diseño de la celda de tipo de membrana<sup>103</sup>. (A) Cabeza de sujeción, (B) soporte al que se suelda la membrana, (C) pieza que transmite el empuje al pistón, (E y J) asientos de los diamantes, (G) junta, (H) cuerpo de la celda, (I y F) piezas de cobre en las que se insertan los diamantes, (K y L) soportes del asiento fijo, (M, p y r) tornillos, (q) pivote para evitar la rotación del pistón.

En la figura Fig. 3. 4 se muestra el esquema del dispositivo utilizado para introducir presión en la membrana. La bombona A contiene He a una presión de 200 bar. Las válvulas B y C sirven para regular la presión entre B y C de modo que al abrir la válvula D el aumento de presión en la membrana sea más fácilmente controlable. La válvula D también permite vaciar el gas de la membrana. Para controlar la velocidad de salida del gas se sumerge el extremo del capilar en alcohol. Cuando el gas sale burbujea en el alcohol. La presión en el capilar es detectada por el sensor E y se lee en la pantalla digital F. H es la celda de presión.

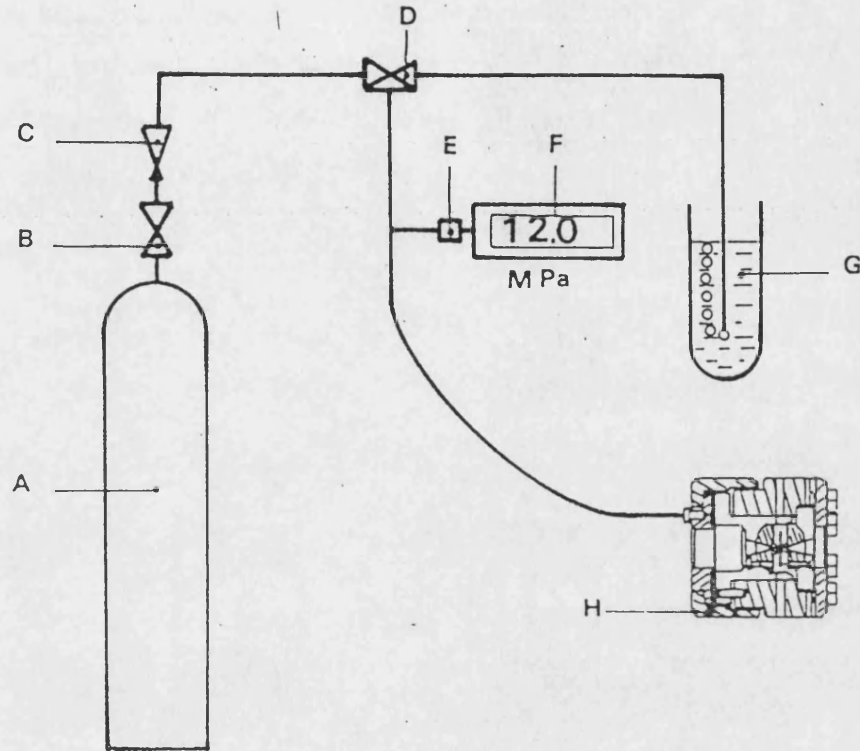


Fig. 3. 4. La bombona A contiene He a una presión de 200 bar. Las válvulas B y C sirven para regular la presión entre B y C de modo que al abrir la válvula D el aumento de presión en la membrana sea fácilmente controlable. La válvula D también permite vaciar el gas de la membrana. Para controlar la velocidad de salida del gas se sumerge el extremo del capilar en alcohol (G). La presión en el capilar es detectada por el sensor E y se lee en la pantalla digital F. H es la celda de presión. Reproducido de la Ref. 103.

Las principales ventajas de este tipo de celda son:

1. Control fino de la fuerza ejercida sobre los diamantes y por tanto control sobre la presión en la muestra.
2. Estabilidad espacial de la muestra al ejercer la presión.
3. Posibilidad de cargar la celda con todos los tipos de medios transmisores de presión, incluidas las mezclas de gases.
4. Amplia apertura óptica en ambos lados de la celda.

5. Pequeño tamaño y necesidad de acceso para variar la presión (una vez cargada) únicamente a través del capilar. Ambos factores permiten introducir la celda en diseños más complejos a alta o baja temperatura.
6. Diseño realizado para mantener un buen paralelismo entre los diamantes. Con la misma finalidad la membrana ejerce la fuerza sobre el pistón de modo simétrico.

Existen versiones de la celda de membrana adaptadas para estudios de rayos X<sup>104</sup>, Raman<sup>105</sup> (también a bajas temperaturas), infrarrojo<sup>106</sup> o temperaturas elevadas.

### 1.7 Carga de la celda con argón.

El esquema del dispositivo experimental utilizado para realizar la carga con argón se puede observar en la Fig. 3. 5.

Una vez se ha colocado la junta, la muestra y el rubí en la celda el primer paso para realizar la carga con argón consiste en purgar todo el aire de la celda y reemplazarlo por argón. Para ello se enrosca un tubito a una de las entradas (r) de la celda descritas en la Fig. 3. 3. Lo rosca se recubre con cinta de teflón para que al sumergir la celda en nitrógeno éste no entre en la celda. El tubito se conecta a una bombona de argón a una presión de 1.5 bar aproximadamente. El resto de agujeros de la celda se taponan con cola de fontanero. El argón penetra en la celda y sale por su cono superior. Una abertura en el disco de metacrilato permite evacuar el argón, que burbujea en un vaso. La celda no está totalmente cerrada para que los diamantes no ejerzan presión sobre la junta y permitir que el argón entre en la cavidad de presión. El argón debe circular a través de la celda una media hora. Acabada la media hora se cierra el tubo de salida de argón.

A continuación se hecha nitrógeno líquido hasta cubrir la celda a la altura de la junta. Previamente se ha subido la presión de He en el capilar uno o dos bares para impedir que el agua que pudiera haber en el aire residual del capilar se congele y forme tapones. También es conveniente comprobar que las juntas del capilar no tienen fugas.

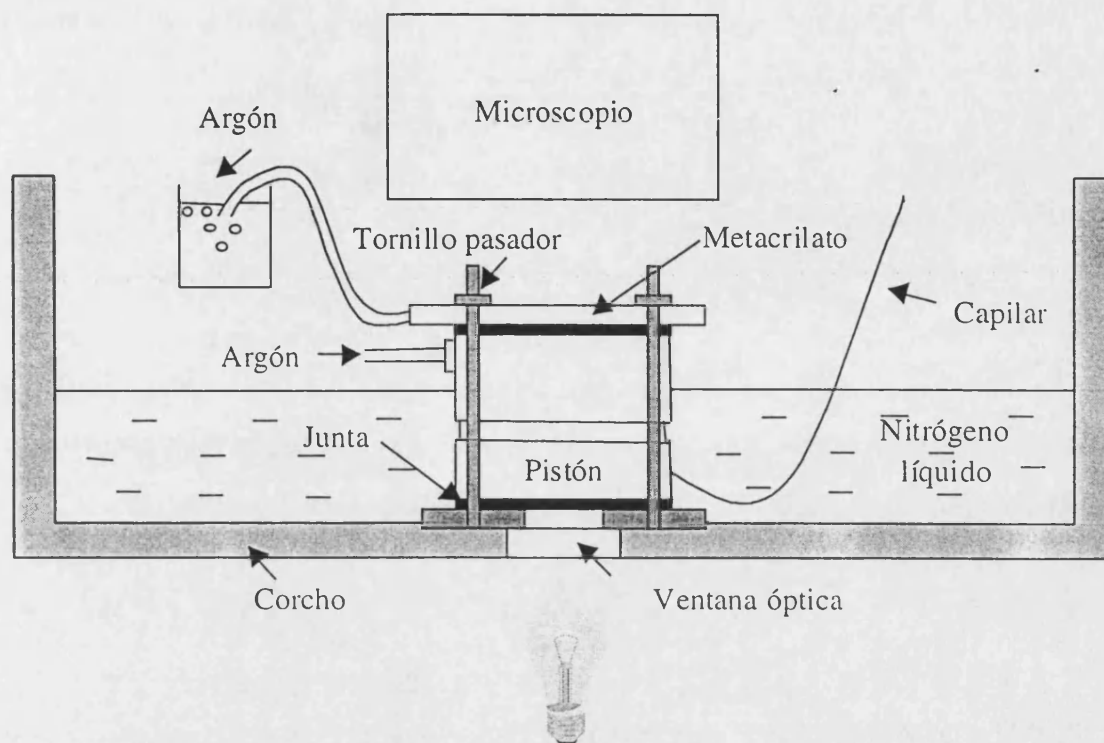


Fig. 3. 5. Esquema del dispositivo experimental utilizado para realizar la carga con argón.

Al cabo de unos minutos el argón de la cavidad de presión se enfría hasta 82 K y se licúa. Con ayuda del microscopio se puede observar cuando se forma la gota líquida, como rebosa y como asciende por el cono superior. Es conveniente que el pistón de la celda haya situado boca abajo para que el peso del cuerpo de la celda ayude a mantener el argón. A continuación se aplica una presión de membrana de 45 bares y el argón líquido queda atrapado en la junta de presión.

Una vez tenemos el argón líquido confinado en la cavidad de presión se saca la celda del nitrógeno líquido. Se abre el tubito de salida de argón para expulsar el argón residual del interior de la celda. Al ir calentándose la celda y el He del capilar la presión de membrana aumenta. Se abre la válvula de fuga de la celda con cuidado para mantener la presión de membrana alrededor de 45 bar. Cuando la presión de membrana se estabiliza se cierra la válvula de fuga. A partir de ese momento se puede acelerar la vuelta a la temperatura ambiente con un secador.

La celda queda cargada con la muestra sometida a una presión inicial de unos 30 kbar.

## **2. Radiación sincrotrón. Línea de XAFS dispersiva del ESRF.**

En este apartado comentaremos brevemente las propiedades más importantes de la radiación sincrotrón y describiremos las características de la línea de EXAFS dispersivo del ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), que es la instalación experimental donde se han llevado a cabo las medidas de XAFS bajo presión analizadas en este trabajo.

### **2.1 Radiación sincrotrón.**

Casi todas las fuentes de radiación sincrotrón actuales emplean un anillo de almacenamiento. El esquema de funcionamiento de estas fuentes de radiación es simple. Los electrones (o positrones) son acelerados e inyectados en el anillo y obligados a mantener una órbita cerrada mediante la aplicación de campos magnéticos. Al ser partículas cargadas y aceleradas, los electrones emiten tangencialmente a su órbita, dentro de un pequeño ángulo llamado ángulo de emisión. La energía promedio de los electrones en la órbita se mantiene constante gracias a que la energía perdida es compensada con el suministro de potencia por parte de un dispositivo de radiofrecuencia ( "klynstron").

Se pueden insertar dispositivos magnéticos adecuados ("wigglers" y onduladores) entre dos imanes de curvatura para hacer que el haz de electrones recorra un camino específico de modo que la radiación emitida posea características determinadas.

Las propiedades que hacen que la radiación sincrotrón sea tan útil son:

- Ancho rango de longitudes de onda, desde microondas hasta rayos X duros.
- Flujo de luz elevado.
- Polarización lineal (intrínseca) y circular (por aplicación de dispositivos especiales como onduladores helicoidales y "quarter wave plates" ).
- Emisión pulsada temporalmente.



- Posibilidad de cálculos con un nivel de precisión mucho mayor debido a las características especiales del haz.

- Limpieza de la fuente, pues la radiación se usa y se produce bajo vacío.
- Estabilidad temporal de la fuente.

Cuando se utilizan los onduladores se tiene además:

- Alto brillo.
- Coherencia transversal y longitudinal después de la monocromatización del haz.

Las fuentes de radiación sincrotrón albergan normalmente numerosas estaciones experimentales construidas a lo largo de líneas de haz situadas tangencialmente a la trayectoria de los electrones para recoger la radiación emitida por éstos cuando pasan a través de los imanes de curvatura o dispositivos de inserción. Muchas de las estaciones experimentales están preparadas para realizar diferentes tipos investigaciones.

En el ESRF los electrones son acelerados primero por un acelerador lineal y luego por un sincrotrón, siendo posteriormente inyectados en un anillo de almacenamiento, que constituye la fuente de radiación sincrotrón propiamente dicha.

#### *Anillo de almacenamiento*

En el ESRF la trayectoria de los electrones en el anillo de almacenamiento está controlada por varios imanes:

- Hay 64 imanes de curvatura dispuestos para que el haz electrónico describa un círculo o más bien un polígono de 64 lados. La longitud del círculo es de 844 m.

- Los electrones se mantienen dentro de una órbita precisa gracias a la acción de cuadrupolos y sextupolos magnéticos.

- Los dispositivos de inserción están colocados en las secciones rectas entre dos imanes de curvatura. Proporcionan una radiación más intensa que los imanes de curvatura.

A lo largo de toda la circunferencia los electrones circulan en cámaras de vacío. El tiempo de vida del electrón en el anillo depende de la calidad del vacío, que en el ESRF es de  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$  mbar. Para lograrlo se usan bombas turbomoleculares y difusoras de vapor.

La óptica del anillo de almacenamiento es muy sensible a las variaciones de la órbita electrónica, por lo que se pone especial cuidado en el alineamiento de los elementos y en las variaciones de temperatura dentro del anillo de almacenamiento.

En la tabla 2.1 aparecen algunas características técnicas del anillo de almacenamiento en el ESRF.

Energía de los electrones	6 GeV
Dipolos	64
Cuadrupolos	320
Sextupolos	224
Campo del dipolo	0.86 T
Numero de secciones rectas	32
Secciones rectas disponibles para dispositivos de inserción	29
Longitud de una sección recta	5 m
Radiofrecuencia	352 MHz

**Tabla 3. 1. Características del anillo de almacenamiento.**

La energía perdida por los electrones en cada vuelta se compensa con la suministrada por cavidades resonantes llamadas “klynstrons”. En el ESRF hay dos “klynstrons” conectados en paralelo.

Todo el anillo de almacenamiento está rodeado de bloques de cemento para proteger al usuario de la radiación sincrotrón y otras radiaciones ( $\gamma$ , bremsstrahlung) que se producen durante el funcionamiento normal, pero sobre todo en caso de pérdida de haz.

#### *Características de la radiación sincrotrón.*

Como los electrones son partículas cargadas, al obligarlos a curvar su trayectoria, radiarán energía. La distribución angular de la radiación emitida por un electrón tiene forma de cono con un ángulo de apertura del orden de magnitud de  $10^7 1/\gamma$ , donde  $\gamma$  es el factor relativista ( $1/\gamma$  80  $\mu$ rad para el ESRF). En la línea de haz se observa radiación proveniente de distintos puntos de la trayectoria del haz y esto hace que la radiación emitida tenga forma de abanico. Un observador que viera como describe el electrón su trayectoria observaría luz durante el tiempo que el electrón describe un arco de longitud

$R/\gamma$ , empleando para ello un tiempo  $R/\gamma\beta c$ . Un fotón emitido al final del arco tiene que recorrer una distancia  $R/\gamma$  menor, por eso la duración del pulso viene dada por:

$$(3.2) \quad \Delta t = \frac{R}{\gamma\beta c} - \frac{R}{\gamma c} \approx \frac{R}{c\gamma^3}$$

y su anchura espectral será del orden de magnitud de:

$$(3.3) \quad \nu = \frac{1}{\Delta t} = 2\pi\nu_0\gamma^3 \approx 10^{18}$$

donde hemos llamado  $\nu_0$  a la frecuencia de giro de los electrones.

El espectro de radiación sincrotrón se discute en términos de una energía crítica  $E_c$ , definida como sigue:

$$(3.4) \quad E_c = \frac{3}{2} \hbar\omega_0\gamma^3$$

La longitud de onda  $\lambda$  correspondiente a esta energía divide al espectro de potencia en dos partes tales que la potencia radiada para longitudes de onda inferiores a la crítica  $\lambda_c$  es igual a la potencia radiada para longitudes superiores. En el ESRF  $E_c = 20$  KeV. Es usual describir el espectro estudiando el flujo de fotones. En ese caso<sup>107</sup>:

$$(3.5) \quad N(\lambda) = 2.5 \cdot 10^{14} E(\text{GeV}) G_1 \left( \frac{\lambda}{\lambda_c} \right) \frac{\lambda}{\lambda_c} I(\text{A}) \frac{\text{fot}}{\text{s} \cdot \text{mrad}^2 \cdot 0.1\% \text{bw}}$$

donde  $N(\lambda)$  es el flujo de fotones,  $E$  es la energía de los electrones en el anillo,  $G_1$  es una función universal que aparece representada en la Fig. 3. 6,  $I$  es la intensidad que circula por el anillo y el 0.1 % bw hace referencia a una anchura de banda  $\Delta\lambda=0.001\lambda$ .

Normalmente se asume que el flujo útil se extiende desde  $\lambda > 0.1 \lambda_c$  (200 KeV en el ESRF). El máximo ocurre a  $\lambda = 4 \lambda_c$  (5 KeV en el ESRF). Después del máximo el flujo decrece muy lentamente para longitudes de onda largas.

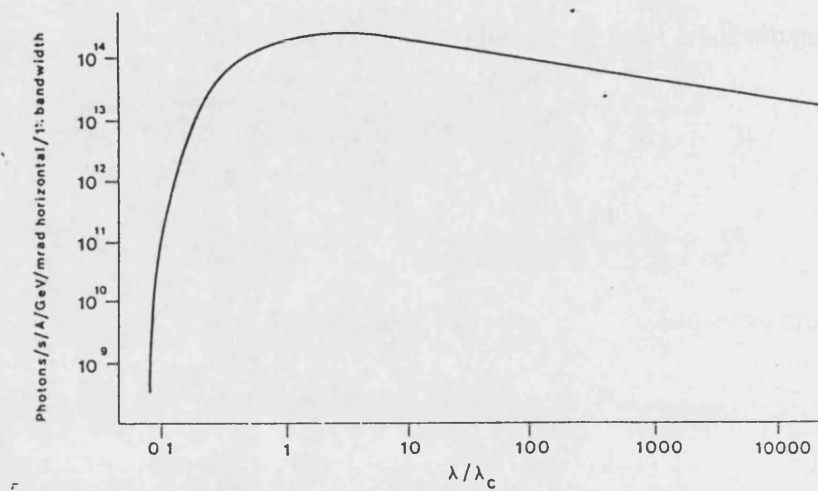


Fig. 3. 6. Función universal definida en el estudio del flujo de fotones.  $\lambda_c$  es la longitud de onda correspondiente a la energía crítica.

El haz de electrones en una fuente real tiene un tamaño finito debido a que los electrones no circulan en órbitas paralelas. Más bien oscilan alrededor de una posición de equilibrio dando lugar a que la altura y la anchura del haz varíen. En estado estacionario un punto de la fuente en el anillo de almacenamiento tendrá dimensiones constantes, pero debido a la existencia de las oscilaciones habrá correlaciones entre la posición del electrón en la fuente y la dirección de su vector velocidad. Las oscilaciones se deben a errores en el sistema de inyección de electrones, al tamaño finito de este o a la dispersión de los electrones originada por los choques que sufren con las moléculas de gas que quedan en la cámara de vacío por donde circulan. Reciben el nombre de oscilaciones betatrón.

Para caracterizar la radiación emitida se define una nueva magnitud, llamada brillo, como el número de fotones emitidos por unidad de tiempo, por  $\text{mm}^2$  (por unidad de área de la fuente), por  $\text{mrad}^2$  (ángulo de apertura) y por ancho de banda de 0.1%. Para un ondulator del ESRF<sup>108</sup> el brillo puede llegar a  $10^{20}$  fot/s  $\text{mrad}^2 \text{mm}^2$  0.1%bw (ver Fig. 3. 7).

El haz electrónico en el anillo de almacenamiento está modulado intrínsecamente en la dirección longitudinal debido al campo eléctrico de radiofrecuencia usado para acelerarlo. En el ESRF la frecuencia del "klynstron" es de 352 MHz. Los electrones sólo serán acelerados si están en fase con el campo acelerador aplicado cuando atraviesan la

cavidad de radiofrecuencia en el anillo. Los electrones fuera de fase recibirán demasiada o demasiada poca energía, lo que hará que su órbita no esté contenida en la cámara de vacío, que choquen con las paredes y que se pierdan. Los electrones en fase están confinados en una ventana temporal del orden de décimas de nanosegundo en el ESRF y dan vueltas al anillo agrupados en paquetes bien definidos. La elección del número de paquetes en cada inyección en el anillo se determina ajustando el compromiso que supone satisfacer a los investigadores que desean una buena resolución temporal y a los que necesitan que la intensidad sea alta.

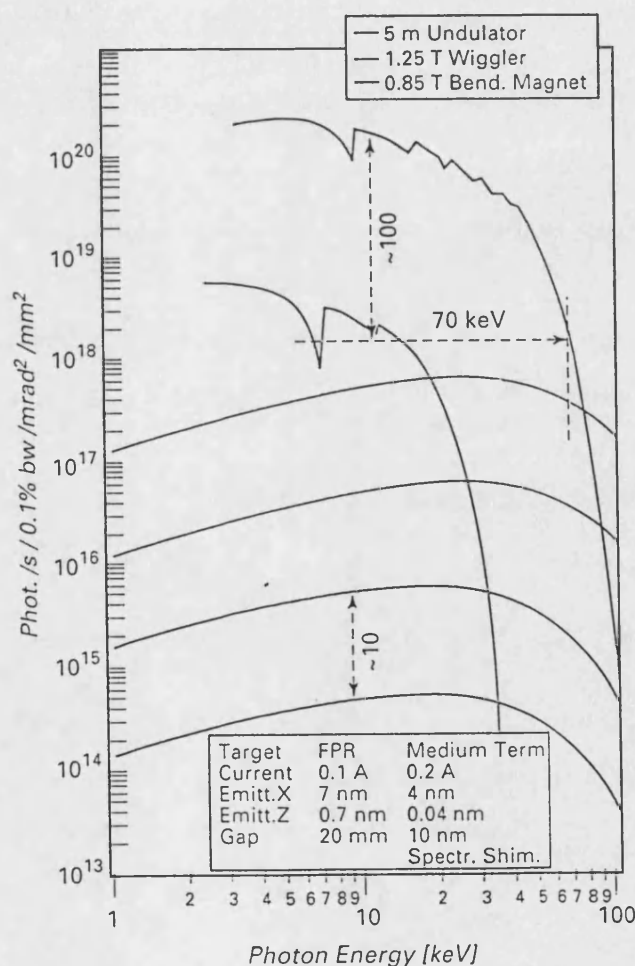


Fig. 3. 7. Brillo de tres fuentes de radiación en el ESRF. Las dos curvas de abajo se refieren a un imán de curvatura, las dos siguientes a un wiggler y las dos superiores a un undulador. Las curvas están duplicadas porque se muestra la mejora obtenida en el ESRF con una técnica de eliminación de los errores del campo. La leyenda en la parte inferior de la figura hace referencia a los objetivos de la fase de fundación del ESRF y a los objetivos actuales.

En el modo de “paquete único” la máquina proporcionaba de forma rutinaria 5mA con una vida media de 30 horas. En “modo multipaquete” es posible alcanzar hasta 200 mA. A 100 mA la vida media es de 60 horas. Un modo híbrido, diseñado para satisfacer el mayor número posible de demandas, consiste en uno o dos paquetes simples de 5 mA muy bien definidos junto con 1/3 de la circunferencia en modo “multipaquete” (130 mA).

Los sincrotrones de tercera generación con emitancias bajas (sobre todo los onduladores) proporcionan radiación con una longitud de coherencia suficiente para que aparezcan patrones de interferencia en experiencias como espectroscopía “speckle”<sup>108</sup>, imaginería basada en contraste de fase o topografía basada en la difracción.

Una de las líneas de haz del ESRF es capaz de dar un haz coherente de  $10^8$  fot/s de longitud de onda  $1\text{Å}$  con una longitud de coherencia transversal de  $10\ \mu\text{m}$  y una longitud de coherencia longitudinal de  $1\ \mu\text{m}$ .

### *“Wigglers” y onduladores*

En los imanes de curvatura se utilizan campos constantes y movimiento circular uniforme para producir radiación. En los “wigglers” y onduladores se emplean campos periódicos para producir radiación sin desviación neta del haz electrónico. La diferencia entre un “wiggler” y un ondulador proviene del tamaño de las oscilaciones impartidas a los electrones (Fig. 3. 8). En un “wiggler” las oscilaciones son grandes (comparadas con el ángulo de emisión de radiación, del orden de  $1/\gamma$ ), la radiación se superpone de modo incoherente y la intensidad resultante es la suma de las intensidades producidas en cada oscilación, es decir, proporcional a  $N$ , donde  $N$  es el número de oscilaciones. En un ondulador las oscilaciones son más pequeñas, la radiación se superpone de modo coherente y da lugar a una serie de picos en el espectro y a una intensidad del orden de  $N^2$  veces la correspondiente a una sola oscilación. Las oscilaciones usualmente son planas y están causadas por un campo magnético.

Las propiedades de “wigglers” y onduladores se discuten normalmente en términos de un parámetro llamado parámetro de deflexión. Se trata de una medida del ángulo de deflexión por polo, en unidades  $1/\gamma$ . Si el campo es periódico espacialmente con periodo  $\lambda_0$  y valor máximo  $B_0$ , este parámetro es del orden de <sup>109, Königsberger</sup>

$$(3.6) \quad K \approx 93\lambda(m)B_0(T) \text{ (adim)}$$

Si  $\lambda_0$  o  $B_0$  son grandes las oscilaciones también lo serán. Para  $K \gg 1$  tenemos un “wiggler” y para  $K \approx 1$  un ondulator.

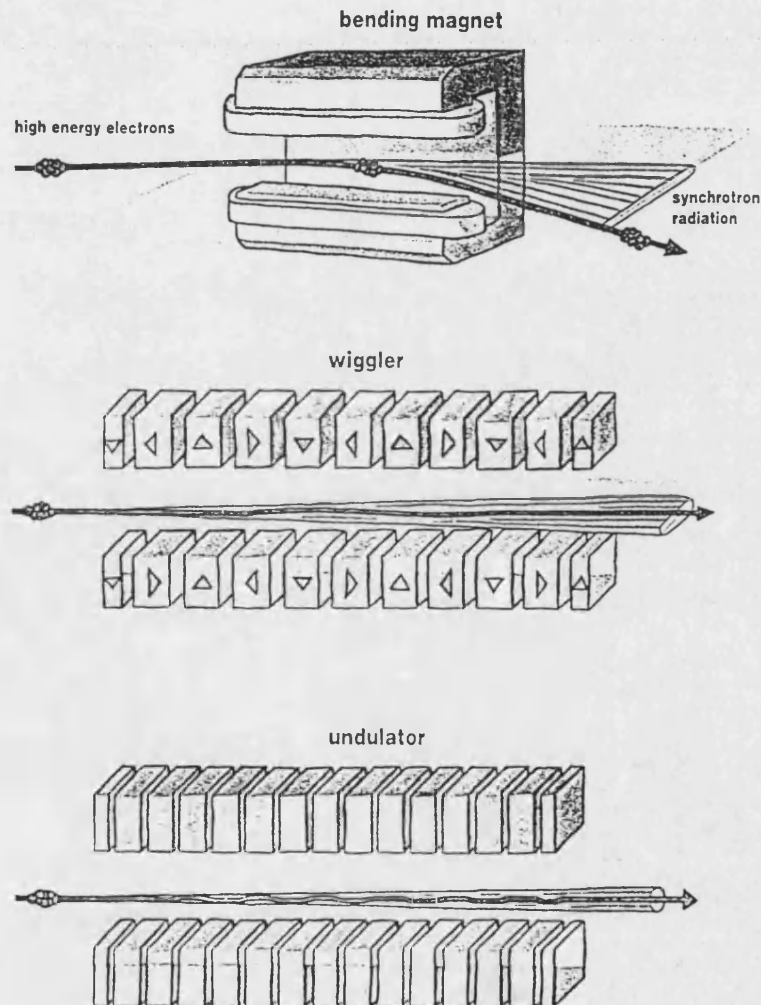


Fig. 3. 8. Diferencia de funcionamiento entre un imán de curvatura, un “wiggler” y un ondulator.

Desde el punto de vista del usuario un “wiggler” es como un imán de curvatura de características mejoradas. La polarización de la radiación es predominantemente lineal y las propiedades en el espacio de fase similares.

Para los onduladores, los efectos de interferencia hacen la fuente más complicada. La polarización es una función del ángulo de observación y de la energía y

puede ser completa para ciertas energías. Las trayectorias en el espacio de fases pueden ser más complicadas. El ángulo de emisión horizontal es del orden de  $1/\gamma$  y es comparable al vertical. El brillo aumenta considerablemente.

## 2.2 Características básicas de la línea de EXAFS dispersivo del ESRF.

La línea está dedicada a espectroscopia de absorción de rayos X. Los elementos ópticos están dispuestos de tal manera que es posible medir simultáneamente todo el espectro. Esto conduce a una buena resolución temporal (100  $\mu$ s) y a una notable estabilidad mecánica. Una alta focalización de los rayos X (el tamaño del haz sobre la muestra menor de 50  $\mu$ m) es el otro punto fuerte de la línea.

La fuente de la línea (ver Fig. 3. 9) consiste en un ondulator de bajo parámetro de deflexión K con posibilidad de ajuste del gap (distancia vertical entre los polos) y "tapering" (los polos en el ondulator pueden ajustarse de manera que no sean estrictamente paralelos). Se alcanza normalmente un flujo típico en la muestra de  $10^{12}$  fot/s en el rango energético entre 5 y 25 KeV.

Siguiendo el recorrido de la radiación tras el ondulator se sitúan dos espejos focalizadores (de SiC), uno vertical y otro horizontal. Aparte de la focalización, su misión es la de suprimir armónicos y reducir la potencia térmica incidente sobre los elementos siguientes de la línea. Los dos tienen tres recubrimientos (Rh, Pt y sin recubrimiento) para suprimir armónicos a diferentes energías sin tener que cambiar la geometría de la línea. La parte energéticamente dispersiva de la óptica consiste en un cristal de Silicio doblado dinámicamente.

Las aplicaciones científicas de la línea son:

- Medidas con resolución temporal.
- Estudio de materiales en condiciones extremas de presión y/o temperatura.
- Dicroísmo magnético circular.
- Estructura fina de difracción anómala.

Ahora se analizará con más detalle cada elemento de la línea.



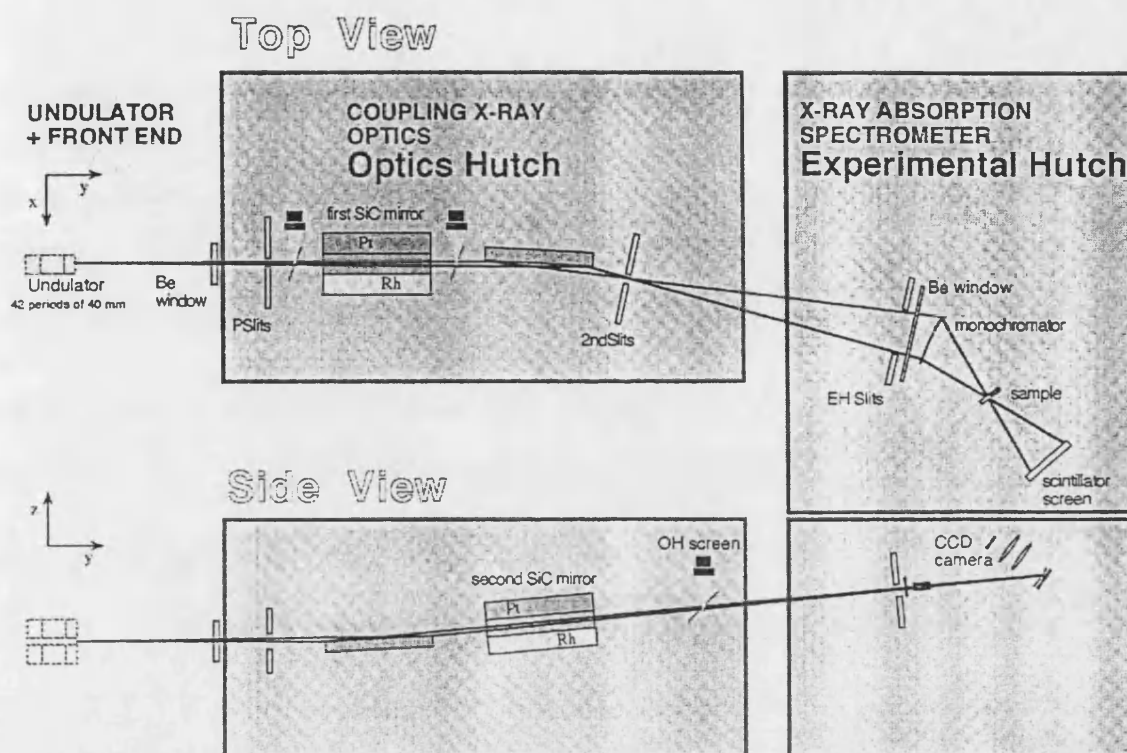


Fig. 3. 9. Esquema de la disposición de los diferentes elementos de la línea de haz del ESRF dedicada a espectroscopía dispersiva de absorción de rayos X.

### Fuente de rayos X

Las características del ondulator se resumen en la Tabla 3. 2:

Periodo	40 mm
Número de periodos	42
Longitud total	1.68m
Gap mínimo	20 mm
Campo magnético máximo	0.37 T
Parámetro de deflexión máximo	1.4
Energía crítica máxima	8.9 KeV
Energía mínima del fundamental	4.4 KeV
Potencia total máxima emitida	0.5 kW
Potencia máxima en el eje	20kW/mrad <sup>2</sup>

Tabla 3. 2. Características del ondulator.

El cono central de la radiación se puede seleccionar con unas rendijas ópticas. Las características espectrales de la radiación pueden apreciarse en la siguiente figura. Para realizar un espectro EXAFS es necesario un amplio rango energético. Por ello se utilizarán cuando sea posible los armónicos segundo y cuarto. Variando el gap es posible desplazarlos y cubrir aproximadamente dos terceras partes del espectro propuesto ( 5-25 KeV ) . Para tener un espectro lo suficientemente ancho en algunos experimentos es necesario el “tapering”, es decir, una variación lineal del gap del ondulator. Esto resulta en una suavización del espectro a costa de una disminución del brillo.

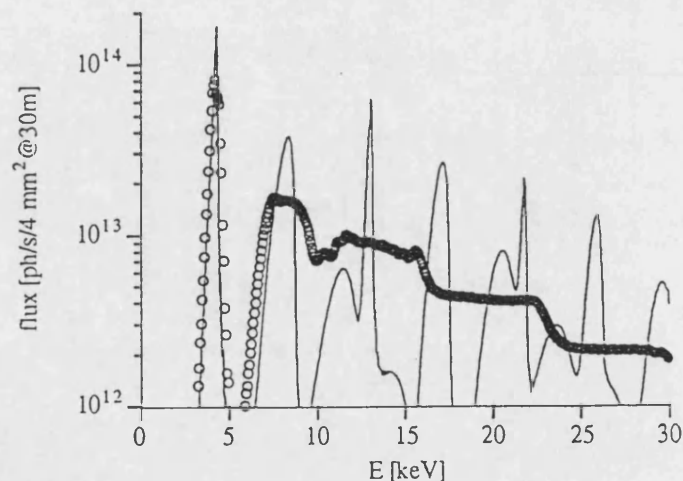


Fig. 3. 10. Flujo de fotones para distintas energías mostrando como el tapering ( 20 mm en un extremo y 22mm en el otro) suaviza el espectro a costa de una disminución del brillo.

### Óptica de acoplamiento

Los elementos ópticos que acoplan la radiación proveniente del ondulator con el monocromador son dos espejos, el primero horizontal y el segundo vertical. Las tareas que han de realizar son: abrir una divergencia horizontal suficiente, focalizar verticalmente en la muestra y la supresión de armónicos.

Primer espejo. Está colocado horizontalmente sobre un bender. Su misión es focalizar verticalmente sobre la muestra y la supresión de armónicos, así como la absorción

de una parte de la potencia. El ángulo de incidencia es fijo. Para la supresión de armónicos el espejo tiene tres recubrimientos distintos seleccionables con desplazamientos laterales (Pt, Rh y sin recubrimiento). La principal dificultad es mantener su forma de un modo preciso bajo la influencia de la intensa radiación proveniente del ondulator. Se escogió SiC sobre grafito debido a su pequeño coeficiente de absorción para radiación dura, su conductividad térmica y sus propiedades elásticas. La curvatura inducida térmicamente es corregida con el bender. Sus características técnicas se pueden ver en la Tabla 3. 3.

Forma de la superficie	Plana ( $R > 11\text{Km}$ )
Ángulo de incidencia	3.0 mrad
Distancia desde la fuente	30 m
Distancia a la imagen	32.5 m
Radio de curvatura	$> 11\text{ Km}$
Longitud	800 mm
Anchura	100 mm
Potencia máxima absorbida ( $i=0.1\text{A}$ )	$80 \pm 20\text{ W}$
Material	CVD- SiC en grafito
Recubrimiento	Pt, Rh, sin recubrimiento
Error en la pendiente, tangencial	5 $\mu\text{rad rms}$
Error en la pendiente, sagital	15 $\mu\text{rad rms}$
Rugosidad	$\leq 0.5\text{ nm rms}$
Dirección de reflexión	Hacia arriba
Doblado	Cilíndrico
Refrigerante	Agua

Tabla 3. 3. Características técnicas del primer espejo.

Segundo espejo. Es un espejo esférico. Está situado verticalmente y refleja hacia la derecha, focalizando la radiación a 1.8 m de él. Este punto de focalización sirve de fuente para el monocromador. Como el monocromador está situado a 32.5 m del espejo, la fuente del monocromador estará a 29.7 m de él. El haz al llegar al monocromador tiene una anchura horizontal de unos 35 mm. El factor de magnificación del espejo ha sido escogido para minimizar las aberraciones. En el punto de focalización está situada una cámara para estudiar las características de la focalización. También hay situadas, justo antes del punto de focalización, unas rendijas ópticas para colimar el haz si se desea. Las características técnicas del espejo se pueden ver en la Tabla 3. 4.

Forma de la superficie	Esférica
Ángulo de incidencia	3.0 mrad
Distancia desde la fuente	32.5 m
Distancia a la imagen	1.8 m
Radio de curvatura	1140 m
Longitud	1000 mm
Anchura	80 mm
Potencia máxima absorbida ( $i=0.1A$ )	$40 \pm 5$ W
Material	CVD- SiC en grafito
Recubrimiento	Pt, Rh, sin recubrimiento
Error en la pendiente, tangencial	$2.5 \mu\text{rad rms}$
Error en la pendiente, sagital	$15 \mu\text{rad rms}$
Rugosidad	$\leq 0.5$ nm rms
Dirección de reflexión	Hacia la derecha
Refrigerante	Agua

Tabla 3. 4. Características técnicas del segundo espejo.

Espectrómetro. El espectrómetro consiste en un goniómetro  $\theta-2\theta$  con el bender montado sobre el eje  $\theta$ . La celda de presión y un detector sensible a la posición están colocados en un banco óptico de 4 m orientados según el eje  $2\theta$ .

Dentro del bender está colocado el cristal que hace de monocromador. Hay un bender y un cristal distinto según la configuración sea Bragg (reflexión) o Laue (transmisión). El cristal diseñado para el caso Bragg trabaja entre 5 y 13 keV y el diseñado para el caso Laue lo hace entre 12 y 25 keV. El cristal es de Si (1,1,1) porque presenta un buen compromiso entre su resolución y su ancho de banda pasante.

Debido a la disposición de los elementos en la línea, la distancia del cristal a la muestra ( $q$ ) tiene que estar comprendida entre 0.5 m y 1.5 m. Por el mismo motivo  $2\theta$  tiene que variar entre  $7^\circ$  y  $80^\circ$ .

La resolución del espectrómetro ha de ser mejor que la anchura de las estructuras en el proceso de absorción. Valores típicos necesarios de  $\delta E/E$  son de unas pocas veces  $10^{-4}$ . La resolución ha de ser de, al menos, este orden de magnitud. Con el material empleado, Si (1,1,1) tenemos  $\delta E/E=1.3 \cdot 10^{-4}$  para un cristal plano.

El abanico de rayos X que llega a la posición del detector es estudiado por un detector sensible a la posición, que consta de una pantalla de centelleo, una parte óptica y un detector CCD bidimensional. La ventaja de utilizar una pantalla de centelleo es que esta es fácilmente intercambiable y por lo tanto no es tan importante el daño que le pueda causar la radiación. La resolución espacial de la cámara es menor de  $\sim 80 \mu\text{m}$  hasta 25 KeV. La longitud espacial a lo largo de la que puede medir el espectro es de 47 mm. Sólo algunos (1-20) pixeles en la dirección vertical son utilizados. La parte inexpuesta de la cámara se utiliza para el almacenamiento intermedio de los datos.

#### *Condiciones de la línea en las experiencias realizadas*

Las características de la línea que la hacen adecuada para realizar experiencias de XAFS bajo presión con celda de yunques de diamantes son la focalización y la adquisición simultánea de todo el espectro. La focalización es imprescindible para tener una señal suficiente con un tamaño de muestra de aproximadamente  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3$ . La adquisición simultánea de todo el espectro se utiliza para orientar la celda de modo que no aparezcan picos de difracción del diamante en las zonas espectrales de interés.

La celda de presión utilizada era del tipo de membrana. Su apertura óptica se adaptaba a la del sistema de focalización. La junta era de acero. Se le practicó un agujero de  $250 \mu\text{m}$  de diámetro. El medio transmisor de presión utilizado fue aceite de silicona por las razones que comentaremos más adelante. La presión se midió utilizando un rubí como sensor.

Las experiencias se realizaron a la energía del eje de absorción K del Ga ( $10.368 \text{ keV}$ ,  $\theta=11^\circ$ ) para el GaTe y GaSe, y a la del eje K del Se ( $12.658 \text{ keV}$ ,  $\theta=9^\circ$ ) para el InSe. Se empleó el segundo armónico del ondulator. Se seleccionó el recubrimiento de carburo de silicio de los espejos para suprimir los armónicos.

La distancia del monocromador a la celda era de 0.8 m. A las energías de trabajo resulta conveniente escoger la configuración de Bragg para el monocromador. El combado del cristal de Si que hace de monocromador conseguía reducir el tamaño horizontal del haz a  $50 \mu\text{m}$ . El tamaño vertical se redujo con unas rendijas a  $100 \mu\text{m}$ . Con este tamaño de foco nos aseguramos de que el haz no se salía de la muestra. Sin embargo el  $I_0$  no pudo ser

tomado a través de la celda y hubo que tomarlo a través de una junta de las mismas características que la utilizada en la celda pero situada en el exterior.

Antes de introducir la muestra en la celda se buscó una orientación de la celda que no hiciera aparecer en el espectro los picos de difracción del diamante. Para encontrarla no sólo fue necesario girar la celda alrededor de su eje de simetría (que coincide con el eje óptico del sistema) sino que además hubo que girarla levemente alrededor de un eje perpendicular al de simetría. Una vez encontrada la orientación se introdujo la muestra. La geometría del experimento era tal que la polarización se mantenía dentro del plano de las capas de las muestras. En el GaTe una de las muestras (muestra A) se dispuso de modo que el eje cristalino  $c$  coincidiera con la dirección de la polarización de la radiación sincrotrón. En este caso girando la celda 90 grados (polarización perpendicular al eje  $c$ ) el espectro se mantenía libre de picos de difracción. Para la segunda de las muestras de GaTe (muestra B) el vector de polarización formaba en las dos posiciones 25 y 65 grados con el eje  $c$ . El medio transmisor de presión utilizado fue aceite de silicona porque es relativamente viscoso y disminuía las probabilidades de que la muestra girara dentro de la cavidad de presión. El eje  $K$  del Se está situado energéticamente por encima del eje  $K$  del Ga. Cuanto mayor es la energía de la radiación la esfera de Ewald es más grande y resulta más difícil encontrar una orientación de la celda que quede libre de los picos de difracción del diamante. En el eje  $K$  del Se no fue posible encontrar una orientación que permitiera tomar todo el espectro simultáneamente y hubo que adquirir la parte XANES y la EXAFS del espectro cada una con una orientación.

### **3. Medida del índice de refracción en la dirección perpendicular a las capas.**

Para medir el índice de refracción perpendicular a las capas empleamos el montaje que se ha representado en la Fig. 3. 11.

En este tipo de experiencia utilizamos monocristales en forma de aguja crecidos por transporte en fase vapor. La dirección longitudinal de la agujas indica la dirección del eje  $c$ . Las agujas tenían una longitud del orden de varios milímetros, una anchura comprendida entre unas 20  $\mu\text{m}$  y 1 mm y un espesor que variaba desde unas 5 hasta unas

100  $\mu\text{m}$ , por lo que resultó muy fácil preparar con una cuchilla una muestra de dimensiones adecuadas, de aproximadamente  $2 \times 0.3 \text{ mm}^2$  de superficie y 12.5  $\mu\text{m}$  de espesor. Con el fin de determinar el índice de refracción perpendicular a las capas hicimos incidir sobre la muestra luz linealmente polarizada formando ángulos de incidencia desde  $0^\circ$  hasta  $45^\circ$  con la normal. La orientación de la muestra con respecto al haz incidente era tal que la componente del vector polarización paralela a las capas seguía la dirección del eje  $c$  independientemente del ángulo de incidencia (Fig. 3. 12). La dirección normal a la muestra se determinó visualmente en primera aproximación. Para aumentar la precisión en su determinación se seleccionó una longitud de onda que hiciera mínima la luz transmitida. A continuación se giró la muestra en la dirección de las agujas del reloj y en la contraria hasta que la condición de interferencia hiciera que la luz transmitida fuera máxima. La normal se corresponde con la dirección del haz cuando la muestra se sitúa en el punto medio entre las dos posiciones que hacen que la luz transmitida sea máxima. El error en la determinación de la normal es de  $1^\circ$ . Comprobamos que los espectros tomados con ángulos de incidencia  $i$  y  $-i$  se superponían.

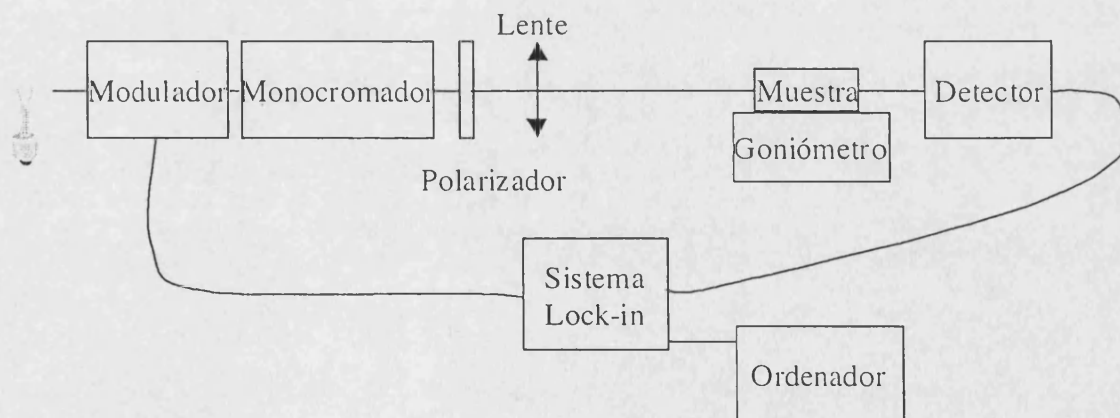


Fig. 3. 11. Dispositivo experimental empleado en la medida del índice de refracción del GaTe en la dirección perpendicular a las capas.

Como fuente luminosa utilizamos una lámpara de tungsteno. Modulamos el haz luminoso a una frecuencia de 180 Hz para que los espectros fueran adquiridos con un sistema de detección lock-in. Empleamos un monocromador Jovin-Ivon H25 de 25 cm de focal. En las condiciones experimentales, con un milímetro de rendija, su resolución es de

30 Å. El polarizador utilizado tiene un rango de trabajo comprendido entre 580 y 2500 nm. Puede ser girado alrededor de un eje paralelo a la dirección de propagación de la radiación incidente. La orientación de su eje de transmisión respecto del eje  $c$  de la muestra se realizó con una precisión de  $3^\circ$ . Usamos una lente de 25 cm de focal para hacer converger el haz luminoso sobre la muestra. Se comprobó que con dicha longitud focal no se producía ningún error en la determinación del índice debido a la convergencia de la radiación. La muestra se montó sobre un goniómetro con posibilidad de giro alrededor de tres ejes ortogonales. El detector empleado consistió en un fotodiodo de germanio.

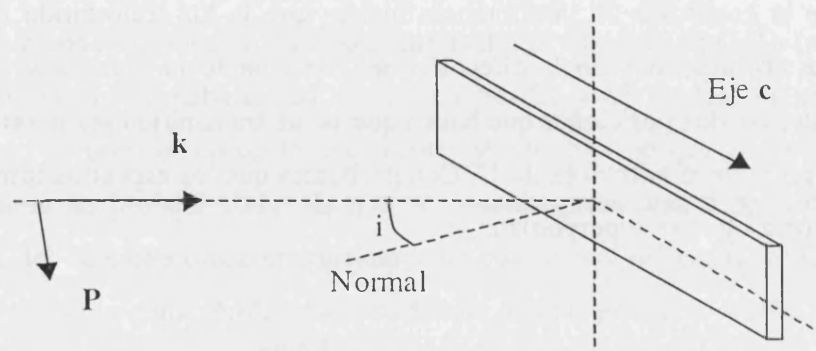


Fig. 3. 12. Geometría de la experiencia diseñada para medir el índice de refracción del GaTe en la dirección perpendicular a las capas.  $P$  y  $k$  son la polarización y la dirección de propagación de la onda incidente.  $i$  es el ángulo de incidencia. También se señala la dirección del eje cristalográfico  $c$  del GaTe.

El GaTe es un material monoclinico, y por tanto biáxico. Uno de los ejes ópticos se corresponde con el eje  $c$ <sup>110</sup>. La posición del otro eje depende de la longitud de onda, pero es de esperar, por la similitud del GaTe con el resto de semiconductores de su familia, que su posición no difiera mucho de la perpendicular a las capas. Por otra parte, la diferencia entre el índice de refracción en la dirección del eje  $c$  y en la perpendicular (dentro del plano de las capas) es como mucho de 0.026 en el intervalo de longitudes de onda entre 1 y  $11 \mu\text{m}$ <sup>39</sup>, que es una diferencia pequeña si la comparamos con la diferencia existente en el resto de materiales de la familia entre el índice en la dirección de las capas y en la perpendicular (0.06 para el InSe<sup>58,111</sup>, 0.33 para el GaSe<sup>58,112</sup> y 0.25 para el GaS<sup>58,113</sup>). Por



este motivo utilizaremos el formalismo de los medios uniaxiales para calcular el índice de refracción perpendicular a las capas. Dentro de ese formalismo los máximos y mínimos de la transmitancia cumplen la siguiente ecuación<sup>110,114-115</sup>:

$$(3.7) \quad n_{\parallel} = \frac{\sin i}{\sqrt{1 - \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2 n_{\parallel c}^2}}}$$

$n_{\parallel}$  es el índice de refracción en la dirección del supuesto eje óptico perpendicular a las capas,  $i$  es el ángulo de incidencia,  $m$  es el orden del máximo o mínimo ( $m$  entero para máximos y semientero para mínimos),  $d$  es el espesor,  $\lambda$  es la longitud de onda y  $n_{\parallel c}$  el índice de refracción en la dirección del eje  $c$ .

El orden del máximo o mínimo lo asignamos gracias al espectro con  $i=0$ . En los sucesivos espectros vamos siguiendo la posición de cada máximo o mínimo al ir variando el ángulo.

#### 4. Estudio del índice de refracción del GaTe bajo presión en el infrarrojo lejano.

En la medida del índice de refracción del GaTe en el infrarrojo lejano usamos el montaje experimental instalado en el Département de Physique des Milieux Condenses de la Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) de Paris, Francia. El dispositivo experimental está equipado con un sistema comercial Perkin-Elmer de análisis de espectros en el infrarrojo por transformada de Fourier. El rango espectral del sistema está comprendido entre 500 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Su resolución es de 1  $\text{cm}^{-1}$ . El sistema está acoplado a un par de espejos de Cassegrain (Fig. 3. 13) que focalizan la radiación infrarroja sobre la muestra. Las lentes tienen un factor de magnificación 5, una apertura numérica de 0.6 y una distancia de trabajo de 2×24 mm. El tamaño del haz sobre la muestra es de 100  $\mu\text{m}$  de diámetro, aunque se pueden utilizar unas rendijas para recortarlo hasta unas 20×20  $\mu\text{m}^2$ . La

celda de diamantes está montada sobre un sistema de desplazamiento micrométrico xyz que permite seleccionar la región de la muestra que se desea estudiar.

La celda de presión utilizada está especialmente adaptada para este tipo de experiencia<sup>106</sup>. Las innovaciones principales vienen dadas por el hecho de tener que aumentar la apertura óptica de la celda para adaptarla a la de los espejos de Cassegrain y estar obligados a reducir el tamaño de la celda para adecuarlo a la distancia de trabajo. Con un diseño simplificado de la celda de membrana descrita en el apartado 1.6, en la Ref. 106 consiguieron construir una celda con apertura óptica de  $2 \times 38^\circ$  y longitud de  $2 \times 24$  mm que mantenía todas las ventajas de la celda de membrana usual. Los diamantes son del tipo IIa (sin nitrógeno), con una banda de absorción en el infrarrojo comprendida entre  $1800$  y  $2650 \text{ cm}^{-1}$ .

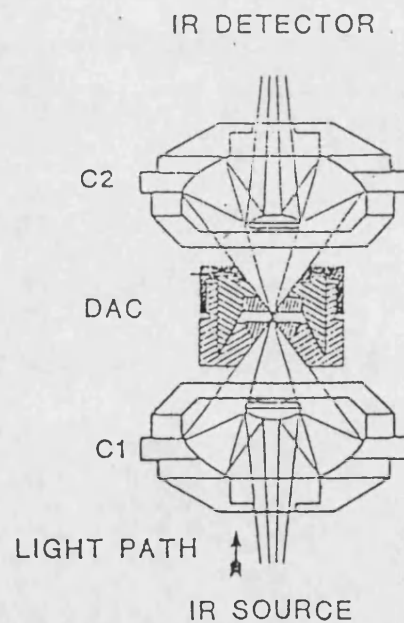


Fig. 3. 13. Diagrama de los espejos Cassegrain y la celda de presión empleadas<sup>106</sup>. El tamaño de los espejos se ha dibujado en proporción al de la celda.

El método de medida del índice de refracción a partir de las oscilaciones observadas en una lámina semiconductor de caras planoparalelas será descrito en el apartado 6.

## 5. Estudio del frente de absorción y del índice de refracción del GaTe bajo presión.

El montaje experimental para el estudio del frente de absorción y del índice de refracción bajo presión en el GaTe se representa en la Fig. 3. 14. La luz blanca que proviene de una lámpara de tungsteno se modula a 180 kHz y se focaliza en el diafragma de entrada, que colima el haz. Los diafragmas tienen un diámetro de 1 mm. A continuación un objetivo microscópico (llamado de entrada) focaliza el haz en la muestra, situada en la cavidad de presión de una celda de diamantes de tipo de membrana. Los objetivos son de 20 aumentos, con una distancia de trabajo de 20 mm y una apertura numérica de 0.35. La imagen de la fuente en la muestra tiene un tamaño de 25  $\mu\text{m}$ . La celda está montada sobre un sistema de desplazamiento micrométrico xyz para poder seleccionar el punto de la muestra en el que incide el haz. Después de atravesar la muestra, la luz que sale de la celda es recogida por el objetivo microscópico de salida y a continuación vuelve a pasar por un diafragma. La finalidad de este diafragma (llamado de salida) es evitar que la luz que no haya atravesado la muestra llegue al detector. Posteriormente una lente focaliza el haz en la rendija de entrada del monocromador. El monocromador es del tipo Jovin-Ivon THR 1000 con una dispersión de 16Å por milímetro de apertura de la rendija. En las experiencias de absorción utilizamos un tamaño de rendija de 2 mm. En la salida del monocromador hay situado un fotodiodo de silicio, cuya respuesta se envía a un sistema de detección Lock-in. Entre el objetivo microscópico de salida y la rendija de salida hay situado un divisor de haz que permite observar el interior de la celda. Está montado sobre un carril para poder desplazarlo fuera del eje óptico cuando no se utiliza.

La presión se determina a partir de la diferencia de longitudes de onda entre la línea espectral de 703.2 nm de una lámpara de neón y la luminiscencia del rubí. La luminiscencia del rubí se excita con un láser de argón (514.2 nm) de 20 mW de potencia. La luz de la lámpara de neón y el láser de argón se modulan a la misma frecuencia para poder ser detectados en un mismo barrido del monocromador. La rendija del monocromador se cierra a 500  $\mu\text{m}$  para realizar el barrido. Con ayuda del divisor de haz y del ocular se puede proyectar en una pantalla la imagen del interior de la cavidad de presión y comprobar si el láser de argón está focalizado en el rubí. El ajuste de la

focalización del láser sobre el rubí se realiza regulando el sistema de desplazamiento micrométrico xyz sobre el que va montado el objetivo microscópico de entrada.

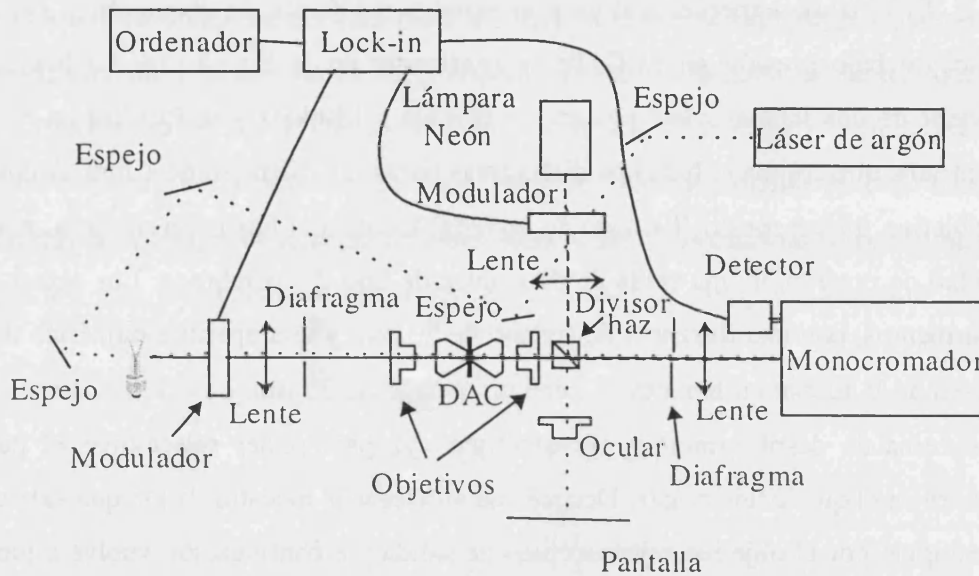


Fig. 3. 14. Esquema del dispositivo experimental utilizado en el estudio del frente de absorción y del índice de refracción bajo presión del GaTe.

El método de medida del coeficiente de absorción y del índice de refracción se explican en el siguiente apartado.

## 6. Medida del coeficiente de absorción e índice de refracción.

Supongamos que una onda electromagnética monocromática incide normalmente sobre una lámina semiconductor de caras planoparalelas. Dependiendo de la frecuencia de la onda incidente, del espesor de la lámina y de las propiedades ópticas del semiconductor la onda sufrirá una serie de reflexiones en el interior de la lámina que harán que la transmitancia de la lámina venga dada por<sup>114,115</sup>:

$$(3.8) \quad T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{(1-Re^{-\alpha d})^2 + 4Re^{-\alpha d} \operatorname{sen}^2\left(\frac{\delta}{2}\right)}$$

donde  $d$  es el espesor de la lámina,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del material y el desfase  $\delta$  y la reflectividad  $R$  vienen dados por:

$$(3.9) \quad \delta = \frac{4\pi n d}{\lambda}$$

$$(3.10) \quad R = \frac{(n-n_0)^2 + \kappa^2}{(n+n_0)^2 + \kappa^2}$$

$n$  es el índice de refracción de la lámina,  $n_0$  el índice del medio que rodea a la lamina y  $\kappa$  el coeficiente de extinción del material ( $\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$ )

#### *Medida del coeficiente de absorción*

Los grosores de la lámina más adecuados para medir el coeficiente de absorción son los que cumplen  $\alpha d \sim 3$ . La absorción excitónica en el GaTe a temperatura ambiente es del orden de  $5800 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que será conveniente utilizar muestras de unas  $5 \mu\text{m}$ . La transmitancia es entonces del orden del 1% y se puede medir con un sistema experimental como el descrito en el apartado 5. Promediando la ec. (3.8) en el intervalo entre dos máximos de interferencia se obtiene:

$$(3.11) \quad \langle T \rangle = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}$$

Podemos invertir esta ecuación para obtener el coeficiente de absorción en función de la transmitancia de la muestra:

$$(3.12) \quad \alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{(1-R)^2}{2\langle T \rangle} + \sqrt{\left( \frac{(1-R)^2}{2\langle T \rangle} \right)^2 + R^2} \right)$$

En la ec. (3.12) el coeficiente de absorción  $\alpha$  está escrito en términos de la reflectividad  $R$ , que depende del índice de refracción. Se puede comprobar que no se comete mucho error si en la ecuación (3.12) no se considera la dispersión del índice de refracción. Despreciando el término en  $e^{-2\alpha d}$  en la ec. (3.11) tenemos que:

$$(3.13) \quad \alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{(1-R)^2}{\langle T \rangle} \right)$$

En esta ecuación se aprecia que la dependencia de  $\alpha$  con  $R$  es básicamente logarítmica. Para energías ligeramente superiores a la de la banda prohibida  $n$  es una función lentamente variable con la longitud de onda. Entonces  $R$  varía poco y encima su variación se amortigua por la presencia del logaritmo. Se comete poco error si se desprecia la variación del índice de refracción con la frecuencia en la determinación del coeficiente de absorción en las cercanías de la banda prohibida. Sin embargo, si se pretende determinar el coeficiente de absorción para energías superiores hay que tener en cuenta que para energías próximas al *gap* de Penn la variación del índice de refracción con la frecuencia se hace más rápida y es necesario considerarla en el cálculo.

Si se conoce el índice de refracción el espesor de la muestra  $d$  se deduce de su patrón de interferencias. En las experiencias bajo presión el cambio en el espesor de la muestra al aplicar la presión se calcula partir de la variación de los parámetros de la red (que pueden haber sido medidos, por ejemplo, por difracción de rayos X bajo presión).

La transmitancia experimental suele diferir de la transmitancia teórica en un factor constante. Esto es debido a errores experimentales introducidos por la calidad de la superficie de la muestra y porque las condiciones experimentales en las que se mide  $I$  e  $I_0$  nunca son exactamente las mismas. Pueden existir diferencias debidas a cambios de escala en el sistema de adquisición de datos, a pequeños cambios en la intensidad de la lampara o

en las condiciones de focalización. En las experiencias bajo presión el haz incidente se encuentra con diferentes espesores del medio transmisor de presión según se focalice en la muestra o justo al lado. Aún más, estos dos puntos pueden no estar exactamente a la misma presión. Por todos estos motivos la transmitancia experimental se escala con la teórica del siguiente modo: en primer lugar se mide la transmitancia en una zona del espectro en la que la absorción sea despreciable, obteniéndose  $\langle T \rangle_{\text{EXP}}$ . Por otra parte el valor medio de las oscilaciones en ese rango espectral se puede deducir haciendo  $\alpha=0$  en la ec. (3. 11):

$$(3. 14) \quad \langle T \rangle_{\text{TEO}} = \frac{1-R}{1+R}$$

Para escalar correctamente el espectro experimental no habrá más que multiplicarlo por  $\langle T \rangle_{\text{TEO}} / \langle T \rangle_{\text{EXP}}$ .

#### *Medida del índice de refracción bajo presión*

La transmitancia dada por la ec. (3. 8) presenta una serie de máximos y mínimos a unas longitudes de onda dadas por:

$$(3. 15) \quad 2nd = m\lambda$$

donde  $m$  es un número entero para los máximos y semientero para los mínimos.

En el caso del GaTe se conoce el índice de refracción a presión ambiente<sup>39</sup>. Experimentalmente se obtiene la longitud de onda  $\lambda_m$  a la que se produce cada máximo (o mínimo). A cada longitud de onda se le asigna un número entero (o semientero)  $k$ , de modo que a las longitudes de onda más largas les corresponden los enteros (o semienteros) más bajos. Se representa  $k$  frente a  $2n/\lambda$ , resultando una recta. La pendiente  $d$  proporciona el grosor de la muestra, y la ordenada en el origen  $k_0$  el valor de  $m$  ( $m=k-k_0$ ).

Al aumentar la presión el camino óptico varía y los máximos (o mínimos) se desplazan. Se puede seguir el desplazamiento de cada máximo (o mínimo) y, como conocemos su orden, determinar la evolución del camino óptico al variar la presión. El

cambio en el espesor de la muestra se calcula utilizando las variaciones de los parámetros de la red con la presión, como hemos comentado al hablar del coeficiente de absorción. Conocidos el espesor y el camino óptico podemos deducir el índice de refracción a una presión dada.

Es conveniente escoger una muestra lo suficientemente gruesa para que haya un elevado número de oscilaciones en el rango espectral a estudiar, pero no tan gruesa como para que haya un exceso de oscilaciones y que éstas no se puedan medir con la resolución adecuada.



## **Capítulo IV**

# **Cambios estructurales en semiconductores laminares III-VI bajo presión.**

Un problema esencial en la descripción de las propiedades físicas de los semiconductores laminares III-VI bajo presión es la falta de información acerca de la evolución de la disposición atómica en el interior de la celda unidad (que nosotros sepamos la determinación de los parámetros internos bajo presión sólo ha sido posible en el GaS<sup>12</sup>). El desconocimiento al que nos referimos tiene su origen en la dificultad experimental que

introduce el hecho de tratarse de materiales laminares. Por una parte es muy difícil obtener muestras monocristalinas, sin defectos de apilamiento o de grano. Por otra parte el carácter laminar dificulta la obtención de polvos sin orientación preferente. La espectroscopia de absorción de rayos X (XAS) es una técnica experimental muy poderosa que proporciona información sobre el entorno local bajo presión y es por tanto un complemento excelente para las experiencias de difracción de rayos X bajo presión.

A lo largo de este capítulo utilizaremos las técnicas XAS para estudiar los cambios estructurales que se producen en los semiconductores laminares III-VI al aplicar presiones elevadas. Intuitivamente cabe esperar que los espacios inter e intracapa se compriman de manera diferente. Además, y esto es un hecho difícil de prever a priori, veremos que todas las distancias dentro de las capas no se comportan de la misma manera. Por si fuera poco, a presiones cercanas a la transición de fase se crean un gran número de defectos que actúan como precursores de la transición. La estructura del GaTe es más compleja que la del resto de componentes de la familia, por lo que los razonamientos sobre cambios estructurales son más complicados y arriesgados. No obstante, en la interpretación de los resultados experimentales contaremos tanto con el conocimiento acumulado en el estudio del comportamiento bajo presión del InSe, GaSe y GaS como con la información sobre distintos enlaces que proporciona el uso de la polarización en experiencias XAS. Los resultados obtenidos se apoyan en el comportamiento bajo presión de algunas propiedades de estos semiconductores, como la resistividad o la frecuencia de algunas vibraciones, y a su vez sirven para explicar el comportamiento de otras muchas propiedades como la constante dieléctrica o el valor de algunas transiciones ópticas. Los resultados también proporcionan un dato fundamental en la comprobación de la validez de cálculos teóricos, como pueden ser cálculos de estructura de bandas.

## 1. Condiciones experimentales.

Se realizaron experiencias de XAS dispersiva con una muestra de InSe, una de GaSe y dos de GaTe. Las medidas en el GaSe fueron realizadas por A. San Miguel, A. Polian J. P. Itié y M. Gauthier en una experiencia anterior a la del InSe y GaTe<sup>116</sup>.

Los monocristales de InSe y GaSe se prepararon por el método de Bridgman. Los monocristales de GaTe se crecieron por el método de transporte en fase vapor. En los tres casos las muestras se exfoliaron del lingote y, utilizando una cuchilla, se les dio forma de paralelepípedo con dimensiones típicas de  $100 \times 150 \times 30 \mu\text{m}^3$ . Como aparato generador de presión se utilizó una celda de yunques de diamante con amplia apertura angular, del tipo de membrana (MDAC, membrane diamond anvil cell)<sup>106</sup>, con las características descritas en el capítulo anterior. El monocristal se colocó en la cavidad de presión practicada en una junta de acero Inconel. Como medio transmisor de presión se utilizó aceite de silicona. La presión se midió in situ utilizando la escala basada en la luminiscencia del rubí<sup>92</sup>.

Todas las experiencias se realizaron en la línea de XAS en modo de dispersión en energía del European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France)<sup>117</sup>. Las características más importantes de esta línea están detalladas en el capítulo anterior. El monocromador<sup>77</sup> perfilado de Si (111) que empleamos focalizaba el haz hasta conseguir unas  $50 \mu\text{m}$  en la dirección horizontal. Mediante rendijas se redujo el tamaño vertical hasta  $100 \mu\text{m}$ . Los ejes de absorción empleados fueron el eje K del Ga ( $10.368 \text{ KeV}$ ) en el caso del GaSe y GaTe, y el eje K del Se ( $12.658 \text{ KeV}$ ) en el caso del InSe. Para adquirir los espectros de forma adecuada es necesario orientar la celda y la muestra de modo que los picos de difracción de la muestra y sobre todo de los diamantes se sitúen fuera del rango espectral de interés. Para garantizar la inmovilidad de la muestra tras el proceso de orientación se utilizó un medio transmisor de presión relativamente viscoso, el aceite de silicona. Dada la geometría del experimento, la polarización de la radiación proveniente del ondulador se mantenía siempre dentro del plano de las capas. La orientación se realiza más fácilmente en el eje K del Ga gracias a que está situado a más baja energía. En la experiencia sobre el GaTe incluso se encontraron para cada una de las dos muestras dos orientaciones perpendiculares en las que los picos de difracción del diamante estaban fuera de la zona espectral de interés. En el caso de la primera de las muestras (muestra A), las dos orientaciones eran tales que el vector polarización del campo eléctrico se situaba de modo paralelo y perpendicular al enlace Ga-Ga paralelo a las capas. Para la segunda de las muestras de GaTe el vector de polarización formaba  $\alpha=25 \pm 10$  y  $\alpha=65 \pm 10$  grados con dicho enlace. En el eje K del Se fue imposible orientar la celda de modo que todo el rango espectral quedase limpio de picos de difracción. Nos vimos obligados a tomar dos

espectros para cada presión, uno en la zona XANES ( X-ray absorption near edge structure), y otro en la EXAFS ( Extended X-ray absorption fine structure).

En el GaTe, además de las experiencias de XAS dispersiva, se realizaron medidas microfotográficas de la muestra bajo presión con el fin de determinar la compresibilidad en las direcciones paralela y perpendicular al eje *c*. Para ello se situó una cámara CCD en el montaje para medidas de absorción óptica descrito en el capítulo III. En la referencia 29 los autores comprobaron que con un montaje experimental igual al nuestro y llegando a presiones del orden de 20 GPa no se producía ningún efecto lente en los diamantes que provocase un error sistemático en la medida de la longitud de la muestra. Como en nuestra experiencia no sobrepasamos los 20 GPa no esperamos que se produzca ningún error sistemático de este tipo. Para medir la presión utilizamos como referencia la compresibilidad de la muestra en la dirección del eje *c*, dada en la Ref. 21. El método de la luminiscencia del rubí no fue utilizado para evitar cualquier fuente de error proveniente del movimiento de la cámara. Las dimensiones de la muestra en la fotografía digital se midieron con una precisión de un 2%.

## 2. XAS bajo presión en el InSe.

### 2.1 XANES

En la figura Fig. 4. 1 se representa la parte XANES de los espectros de absorción de una muestra de InSe tomados en el eje K del Se bajo diferentes presiones y para una de las posiciones de la celda. La parte XANES del espectro está determinada por procesos de difusión múltiple y es por tanto sensible al orden de alcance medio (llegando incluso hasta una distancia al átomo absorbente de unos 15Å). Al aumentar la presión se manifiestan cambios en la zona XANES del espectro a partir de  $7.1 \pm 0.5$  GPa. El doblete de la línea blanca se desdibuja y pasa a ser un singlete de estructura bien definida para presiones superiores a  $9.9 \pm 1.0$  GPa. Así mismo, a partir de esta presión, la resonancia situada energéticamente justo por encima de la línea blanca manifiesta una estructura diferente. Ambos hechos evidencian una transición de fase estructural. El cambio de doblete a

singlete ha sido observado en la transición de fase de muchos compuestos de coordinación tetraédrica, interpretándose como debida al aumento del número de coordinación. Por analogía, los cambios en la línea blanca sugieren un aumento del número de coordinación.

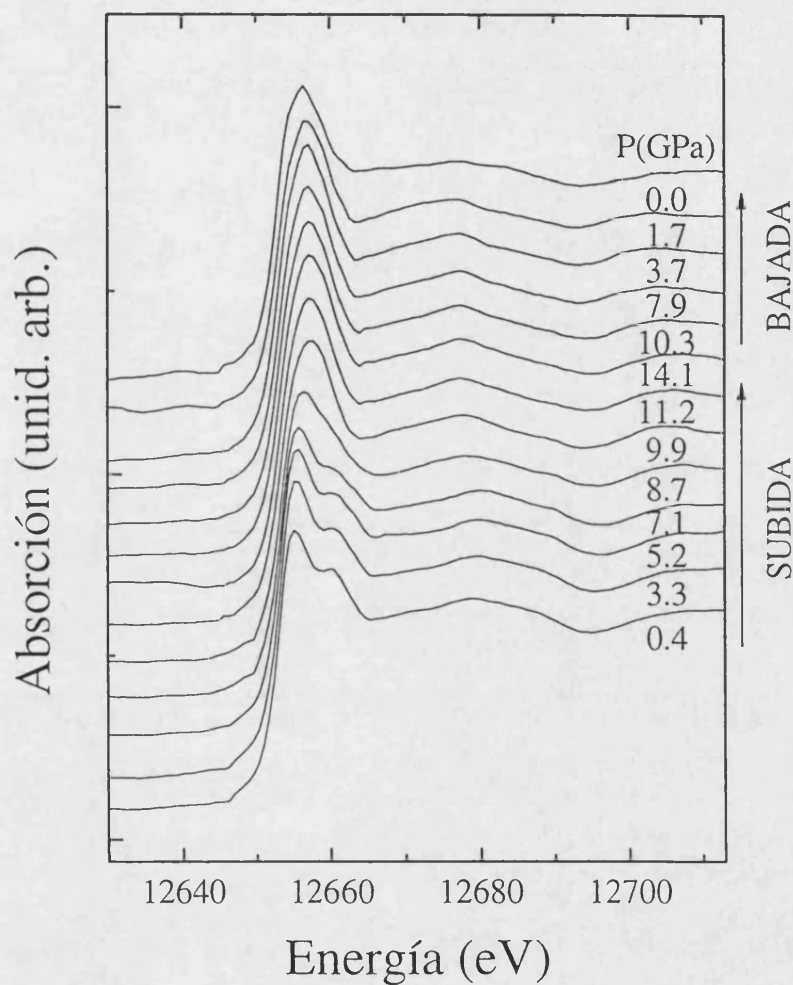


Fig. 4. 1. Espectros XANES del InSe en el eje K del Se para una de las orientaciones de la celda.

El esquema de las estructuras XANES se conserva en la fase de alta presión hasta la máxima presión alcanzada ( $14.1 \pm 1.5$  GPa), y se mantiene durante el proceso de bajada de presión hasta  $1.7 \pm 0.3$  GPa, indicando que la estructura local no varía. Sin embargo, como podemos apreciar en el espectro de la parte superior de la gráfica, dicha estructura se altera, produciéndose un ensanchamiento general de las resonancias, al disminuir la presión hasta 0 GPa. Por tanto la muestra recuperada es amorfa. Como la línea blanca

mantiene su carácter singlete, también podemos sospechar que la fase amorfa no se basa en unidades tetraédricas. La irreversibilidad de la transición y el carácter amorfo de la muestra recuperada concuerdan con lo observado<sup>7</sup> en experiencias de difracción de rayos X (XRD).

Se puede utilizar la parte XANES del espectro para determinar la proporción entre los átomos de Se con diferente coordinación a lo largo de la transición. Con ese fin reproducimos los espectros tomados a  $7.1\pm 0.5$ ,  $8.7\pm 0.5$  y  $9.9\pm 1.0$  GPa mediante combinaciones lineales de dos espectros característicos de las fases de baja y alta presión (espectros tomados a  $5.2\pm 0.5$  y  $11.2\pm 1.0$  GPa) debidamente normalizados. Los resultados se han reunido en la Tabla 4. 1.

Espectro experimental	% del espectro a $5.2\pm 0.5$ GPa	% del espectro a $11.2\pm 1.0$ GPa
% del espectro a $7.1\pm 0.5$ GPa	$88\pm 5$	$12\pm 5$
% del espectro a $8.7\pm 0.5$ GPa	$47\pm 5$	$53\pm 5$
% del espectro a $9.9\pm 1.0$ GPa	$5\pm 5$	$95\pm 5$

Tabla 4. 1. Resultados de la descomposición de la parte XANES de tres espectros del InSe tomados durante la transición de fase en sus componentes de baja y alta presión.

## 2.2. EXAFS

Las oscilaciones EXAFS se extrajeron de los espectros obtenidos en la segunda de las orientaciones de la celda. Los picos de difracción del diamante limitaron el dominio espectral a unos 250 eV por encima del eje de absorción. Para obtener la función de pseudo distribución de pares (PPDF, pair-pseudo-distribution function) se realizó una transformada de Fourier de la señal EXAFS correspondiente al intervalo de vectores de onda comprendido entre  $2.8$  y  $7.8 \text{ \AA}^{-1}$ . La ventana de apodización utilizada fue de tipo Bessel ( $\tau=2.5$ ). La contribución a la PPDF de una capa de vecinos con número atómico alto suele manifestarse a través de un doblete como el observado en nuestro caso (Fig. 4. 2) entre  $1$  y  $3 \text{ \AA}$  para la primera capa de vecinos, correspondiente al proceso de retrodispersión Se-In. El cambio brusco que se produce en la posición del doblete al pasar

del espectro adquirido a  $9.9 \pm 1.0$  GPa al tomado a  $11.2 \pm 1.0$  GPa puede ser utilizado como criterio para situar la transición de fase a  $10.5 \pm 1.0$  GPa. A causa de que sólo disponemos de señal EXAFS en un intervalo estrecho de longitudes de onda y también debido que existe muy poca separación entre las distancias correspondientes a la segunda y siguientes capas de vecinos, sólo se distingue claramente la primera capa de vecinos.

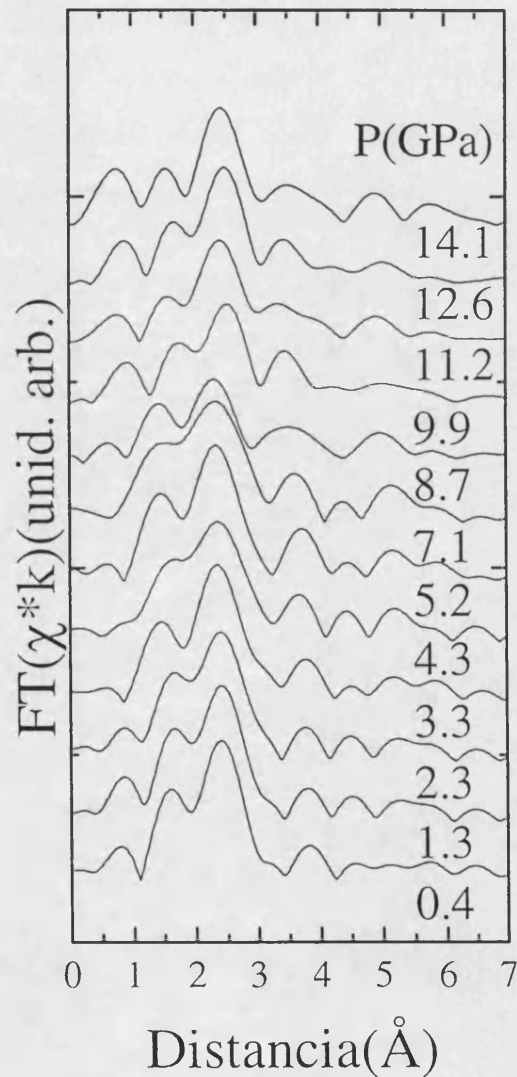


Fig. 4. 2. Función de pseudo distribución de pares obtenida por transformada de Fourier de la señal EXAFS. La contribución de la primera capa de vecinos (Se-In) se corresponde con el doblete situado aproximadamente entre 1 y 3 Å.

Las experiencias de XRD proporcionan información detallada sobre la estructura de un material y en concreto sobre el entorno de un determinado átomo a presión ambiente. La posición y el número de vecinos característicos de una capa de vecinos se puede introducir en la fórmula EXAFS para obtener la amplitud de retrodispersión y el desfase a partir del espectro a 0GPa. Las amplitudes y desfases resultantes se utilizan en los espectros tomados a presiones superiores para calcular la evolución con la presión de los parámetros estructurales. En la Fig. 4. 3 se muestra un ejemplo del ajuste de la señal EXAFS filtrada para obtener la contribución de la primera capa de vecinos. En la Fig. 4. 4 se representa la variación de la distancia Se-In así obtenida con la presión. Hasta  $7.1 \pm 0.5$  GPa la disminución de la distancia es monótona y ha sido ajustada a una ecuación lineal de Murnaghan (ec. (2.69)). La dispersión de los datos no permite ajustar simultáneamente dos parámetros, por lo que  $B_0'$  se fijó a un valor de 5. En esas condiciones se obtuvo un módulo de compresibilidad isotérmico de  $B_0 = 116 \pm 20$  GPa.

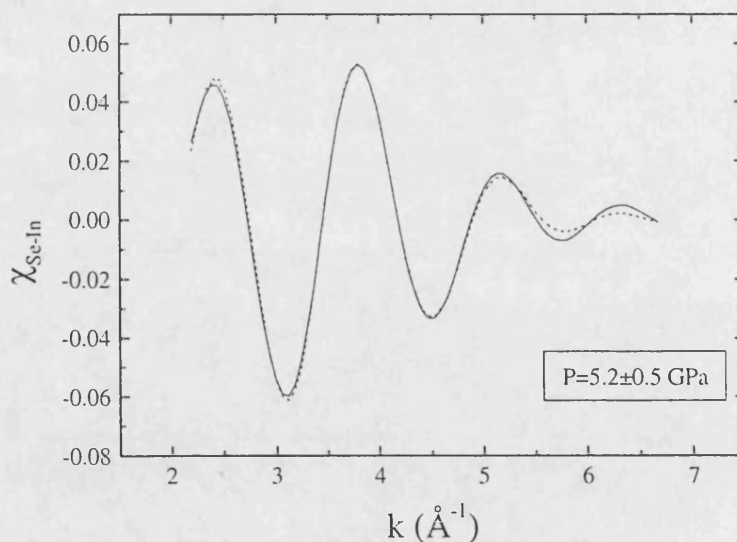


Fig. 4. 3. Ajuste a la señal EXAFS correspondiente a la primera capa de vecinos Se-In en el InSe. Línea continua: señal EXAFS. Línea a trazos: ajuste.



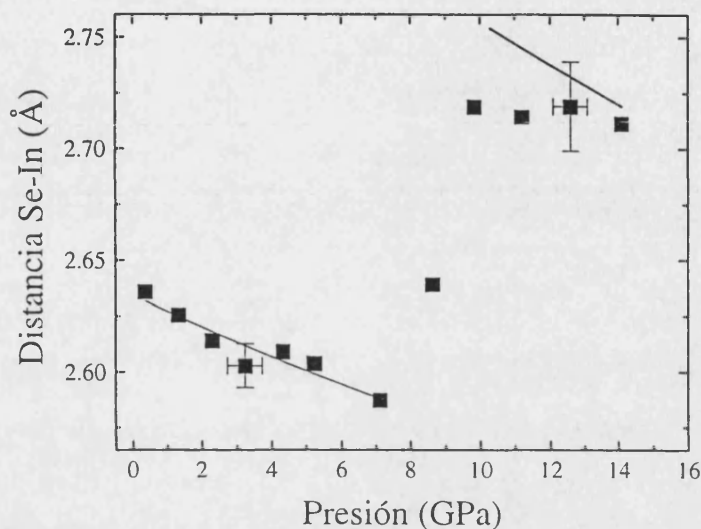


Fig. 4. 4. Evolución bajo presión de la distancia Se-In obtenida del análisis EXAFS. Hasta  $7.1 \pm 0.5$  GPa la distancia disminuye monótonamente según una ecuación lineal de Murnaghan dada por  $B_0 = 126 \pm 20$  GPa y  $B_0' = 5$  (fijo en el ajuste).

### 2.3 Cambios estructurales

La distancia Se-In varía más lentamente que la distancia entre Se dentro de las capas dada por el parámetro de red  $a = |a|$ , deducido de medidas de XRD<sup>7</sup> ( $B_{0a} = 44 \pm 2$  GPa,  $B_{0a}' = 5$ ). Ambos resultados únicamente concuerdan si el ángulo  $\varphi$  entre en el enlace Se-In y los planos de Se (Fig. 1.1) cambia al aplicar presión. Si suponemos (hipótesis I) que tanto la simetría trigonal alrededor de los átomos de Se como la perpendicularidad de los enlaces In-In se mantienen, la distancia Se-In y el parámetro  $a$  están relacionados por:

$$(4.1) \quad \frac{a}{2} = d_{seIn} \cos \varphi \cos 30$$

Según la ec. (4. 1) el ángulo  $\varphi$  varía de  $28.5 \pm 0.8$  a  $31.4 \pm 0.8$  grados al aumentar la presión de 0 a 10 GPa.

Como se mencionó en la introducción, el conocimiento de la evolución bajo presión de toda la estructura sería de mucha utilidad tanto en la descripción de la evolución de muchas propiedades básicas bajo presión, como en la comprobación de la validez de determinados cálculos teóricos como los de estructura de bandas. Hasta la fecha, la determinación experimental por XRD del cambio de los parámetros internos de la celda con la presión sólo ha sido posible en el  $\beta$ -GaS<sup>12</sup> gracias a su alta simetría (P6<sub>3</sub>/mmc) y a la presencia de tan sólo una molécula independiente en la celda unidad. Dicha experiencia mostró que los enlaces Ga-S y Ga-Ga se comprimían de la misma manera. Es por tanto plausible suponer (hipótesis II) que los enlaces Se-In e In-In tienen el mismo comportamiento bajo presión. Bajo esta hipótesis el enlace Ga-Ga en el GaS y el enlace In-In en el InSe varían en la misma proporción bajo presión. El uso de las hipótesis I y II permite describir completamente el comportamiento de toda la estructura bajo presión reescribiendo los parámetros posicionales dados en la Tabla 1.2 del siguiente modo:

$$(4.2) \quad z_{In1} = 0$$

$$(4.3) \quad z_{In2} = \frac{d_{cc}}{c}$$

$$(4.4) \quad z_{Se1} = \frac{1}{c} (c - d_{inter} - d_{ac} \sin \varphi)$$

$$(4.5) \quad z_{Se2} = \frac{1}{c} (c - d_{inter} - 3d_{ac} \sin \varphi - d_{cc})$$

Todos los símbolos que aparecen se han definido en el capítulo I. Las distancias Se-In, In-In, intra e intercapa resultantes de la aplicación de las ecs. (4.2)-(4.5) se han representado en la Fig. 4.5. Es notable el ligero aumento de la distancia intracapa con la presión. El aumento es debido a que el incremento  $2d_{SeIn} \sin(\varphi)$  no se compensa con la disminución  $d_{InIn}$ . En trabajos previos se supuso que las capas se comprimían de manera isótropa. Las distancias calculadas bajo esta hipótesis se han representado en la Fig. 4.5 como líneas discontinuas. Los resultados de la experiencia EXAFS llevada a cabo en este trabajo muestran que las capas no se comprimen de manera isótropa. Como consecuencia

los potenciales de deformación deben ser recalculados e incluso, como veremos al estudiar la estructura de bandas del GaTe, se puede cuestionar su validez.

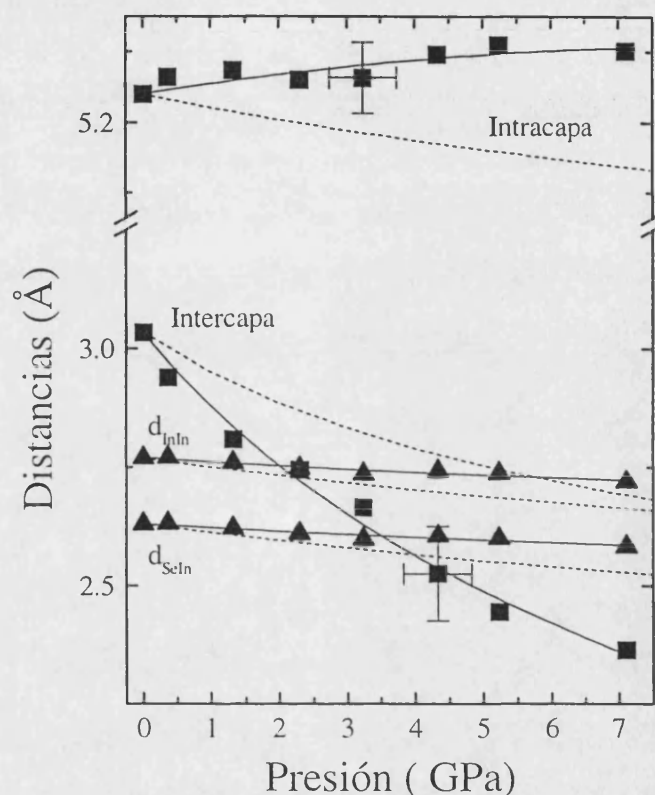


Fig. 4. 5. Evolución bajo presión de las distancias In-In, In-Se, intra e intercapa en el InSe bajo dos hipótesis: a) La compresibilidad del enlace In-In es la misma que la del enlace Se-In (líneas continuas), (b) Las capas tienen un comportamiento isotrópico, i.e., su compresibilidad a lo largo del eje c se asume igual a la del eje a.

Los pseudo factores de Debye-Waller (DW) resultantes del análisis EXAFS se muestran en la Fig. 4. 6. El DW da una idea del grado de desorden estático y dinámico. Según lo visto en el capítulo III, combinando la aproximación de Einstein con los datos de experiencias Raman bajo presión se puede estimar la variación del DW originada por cambios en su contribución dinámica (armónica). En el InSe la estimación resulta en una disminución del orden de  $10^{-4} \text{ \AA}^2$ , muy diferente del importante aumento observado experimentalmente, que por tanto puede ser atribuido a un considerable incremento del desorden estático. El desorden estático sufre un aumento brusco a  $6.0 \pm 0.5 \text{ GPa}$ .

Aunque a grandes rasgos la forma de la PPDF de la fase de alta presión parece establecida a  $9.9 \pm 1.0$  GPa, la baja amplitud de los picos indica que el desorden es considerable, no alcanzándose valores comparables a los de la fase de baja presión ni siquiera para la máxima presión alcanzada,  $14.1 \pm 1.5$  GPa. Sin embargo, el análisis EXAFS muestra que a partir de  $12.6 \pm 1.0$  GPa la distancia Se-In varía siguiendo la ecuación deducida para la fase de alta presión mediante medidas de XRD (una vez tenidos en cuenta los errores experimentales y los causados por la utilización de las fases y amplitudes extraídos del espectro a presión ambiente en la determinación de las distancias de las fases de alta presión). Como conclusión podemos decir que la fase de alta presión no llegó a cristalizar totalmente.

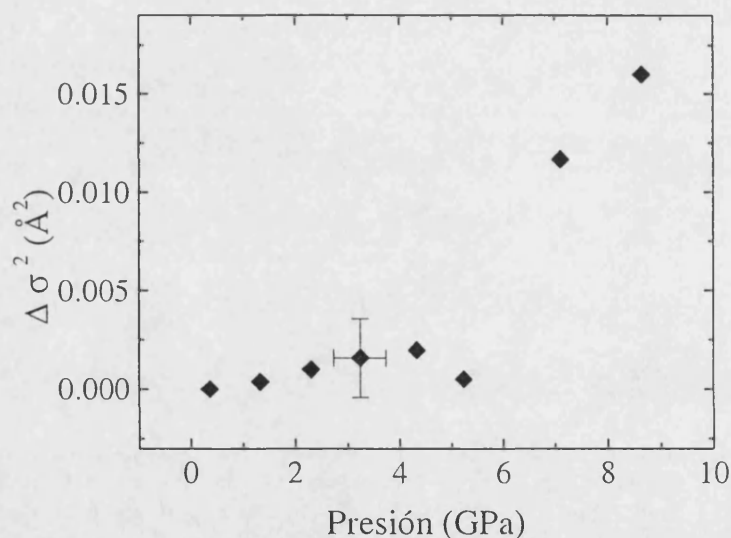


Fig. 4. 6. Variación bajo presión del pseudo factor de Debye-Waller correspondiente a la contribución Se-In según se obtiene en el análisis EXAFS.

Para los espectros obtenidos en el proceso de bajada de presión no se ha podido obtener ningún ajuste satisfactorio.

#### 2.4 Mecanismo de la transición y posibles efectos precursores.

Estamos ya en disposición de dilucidar el mecanismo de la transición y sus posibles defectos precursores. Las técnicas experimentales más sensibles a la aparición de defectos

en semiconductores son las relacionadas con las propiedades de transporte y las propiedades ópticas. En el InSe, como se explicó en el Capítulo I, la existencia de un nivel localizado de impurezas asociado a un mínimo secundario de la banda de conducción hace que la concentración de portadores disminuya reversiblemente hasta llegar a 4 GPa. En muestras de InSe dopadas con Sn la concentración de portadores disminuye de un valor de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a presión ambiente hasta  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  a 4 GPa. Cualquier aumento posterior de la concentración de portadores puede ser atribuido a la formación de defectos. A 10 GPa la concentración de portadores es de  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Si suponemos la existencia de un defecto por portador, un número tan elevado de portadores implicaría un defecto por cada 20 o 25 celdas unidad. En las experiencias de absorción óptica el cristal se vuelve opaco a presiones cercanas a 6 GPa. A unos 7 GPa medidas ópticas de observación directa manifiestan la aparición progresiva e irreversible de defectos lineales que, por su orientación, parecen estar asociados a dislocaciones. En las experiencias Raman, a presiones superiores a 7 GPa, el espectro muestra un nuevo modo, respecto del espectro a presión ambiente, que ha sido relacionado con un modo de vibración local asociado a defectos estructurales. En nuestra experiencia EXAFS el DW indica un progresivo aumento del desorden local, que se hace brusco al llegar a 6 GPa. Finalmente, el análisis XANES muestra que a  $7.1 \pm 0.5$  GPa aproximadamente el  $12 \pm 5\%$  de los átomos de Se han cambiado de configuración. Concluyendo, todos los métodos indican una formación progresiva de defectos, que se evidencia a diferentes presiones dependiendo de la sensibilidad del método.

Un posible mecanismo de formación de defectos consiste en la rotura de un enlace In-In y el posterior salto de uno de los átomos de In al espacio intercapa. Este mecanismo es convincente por varias razones. En primer lugar porque la secuencia de planos Se-In-In-Se que se da a lo largo del eje c ha de cambiar a una secuencia Se-In-Se-In en la fase NaCl de alta presión.

En segundo lugar, el  $\gamma$ -InSe solamente tiene una capa por celda unidad, a diferencia del  $\epsilon$ -GaSe, que tiene dos. Sus curvas de dispersión de fonones en la dirección  $\Gamma Z$  están relacionadas por un plegado de orden 2. No existe en el InSe ninguna vibración análoga a la  $E''^{(1)}$  del GaSe cuya frecuencia en centro de zona depende únicamente de la fuerza recuperadora In-In. No obstante, en el modo  $E^{(2)}$  en borde de zona sí se da esa situación.

Como las experiencias Raman a primer orden sólo proporcionan información sobre los fonones en centro de zona, no es posible observar experimentalmente, mediante una medida directa, el debilitamiento del enlace In-In. Sin embargo, al igual que ocurre con el fonón  $E''^{(2)}$  del GaSe, la fuerza recuperadora de la vibración  $E^{(2)}$  del InSe depende tanto del enlace catión-catión como de la interacción intercapa. En el GaSe se sabe que la interacción intercapa aumenta de manera considerable bajo presión. El pequeño aumento de la frecuencia del modo  $E''^{(2)}$  del GaSe con la presión ( $0.83 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ) se interpreta entonces como debido al debilitamiento del enlace catión-catión. Como en el InSe la variación de la frecuencia del modo  $E^{(2)}$  es aún menor ( $0.68 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ ), podemos concluir que el enlace In-In se debilita con la presión.

El mecanismo propuesto para la formación de defectos justificaría también la aparición en medidas de transporte de niveles dados. Si un enlace In-In se rompe y un átomo de In salta al espacio intercapa quedan dos enlaces catiónicos no saturados. En compuestos parcialmente iónicos los enlaces catiónicos no saturados se dan en vacantes aniónicas y tienen carácter dador.

También hemos observado que las muestras recuperadas tras un ciclo de presión se vuelven más duras y pierden su carácter laminar, hasta el punto de que las muestras que han sido sometidas a presiones superiores a 6 GPa son susceptibles de ser pulidas. En nuestro esquema, los cationes situados en el espacio intercapa serían los responsables de la pérdida de carácter laminar.

Finalmente, el mecanismo de formación de defectos propuesto explicaría los cambios observados en la señal XANES y EXAFS de nuestro experimento. El cambio de coordinación evidenciado por el XANES a  $7.1 \pm 0.5 \text{ GPa}$  se entiende como debido al diferente entorno de los átomos de Se antes y después de que empiecen a producirse los saltos de átomos de In. Hemos analizado la contribución de la primera capa de vecinos a la PPDF a 8.7 GPa empleando dos distancias y fijando el número de vecinos a los dados por la Tabla 4. 1. El ajuste da unos valores  $d_1 = 2.58 \pm 0.02$  y  $d_2 = 2.79 \pm 0.02 \text{ \AA}$ , sugiriendo que cuando el In ocupa el hueco octaédrico se produce una reorganización de distancias a su alrededor para ajustar la distancia Se-In a la de la fase de alta presión. En ese caso la reorganización de distancias sería la responsable de la creación del gran número de dislocaciones observadas ópticamente. A su vez, las mismas dislocaciones aumentarían las tensiones en la muestra y favorecerían la creación de nuevas dislocaciones, especialmente

en sus alrededores. El aumento de desorden reflejado en el incremento del DW se asigna a la diferencia de distancias entre el Se y los dos In con coordinación diferente.

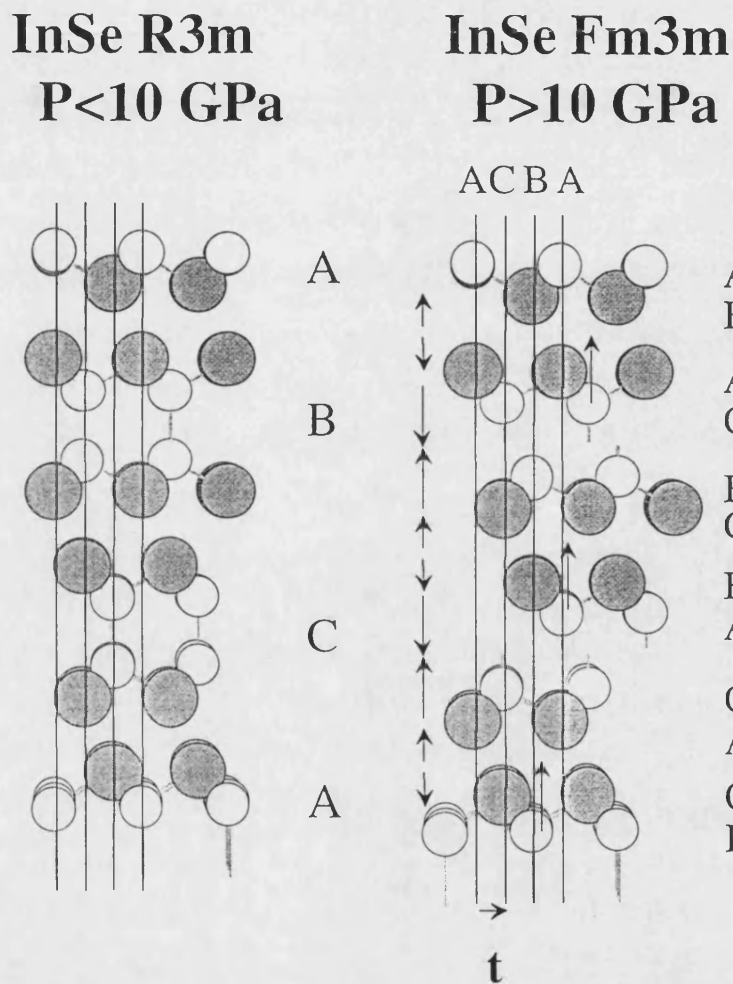


Fig. 4.7. Un posible modo de acaecer la transición de fase en el InSe desde la estructura de baja presión (R3m) a la de alta presión (estructura NaCl, Fm3m). Como se muestra en la figura un enlace In-In se rompe, un átomo de In pasa al espacio intercapa, dos subcapas se trasladan un vector  $t=(a-b)/3$  y finalmente las distancias inter e intracapa se ajustan a los valores de la estructura NaCl.

El defecto propuesto permite además explicar la evolución de la PPDF cerca de la transición como debida a la suma de dos contribuciones, una de ellas considerablemente ensanchada debido a la dispersión de distancias Se-In cuando el In está en configuración octaédrica. A  $9.9 \pm 1.0$  GPa la PPDF tiene tan poca amplitud debido a la pequeña proporción de átomos de Se que mantienen su entorno de baja presión. En este momento la

proporción de enlaces In-In rotos es muy alta ( del orden de uno por cada 20 celdas unidad) y la estructura se desestabiliza y reorganiza. En un modelo simple, los enlaces In-In que quedan se romperían, pasando la mitad de átomos de In al espacio intercapa. La subcapa Se-In sufriría una traslación de magnitud  $t$  como la indicada en la Fig. 4. 7. Al mismo tiempo las distancias intra e intercapa disminuirían y aumentarían respectivamente para adecuar la distancia Se-In a la de la fase de alta presión (2.74Å). La secuencia de apilamiento ABC de la estructura NaCl se reproduciría con estos cambios. Tras completar prácticamente la transición, a  $11.2 \pm 1.0$  GPa, la dispersión de distancias Se-In se reduciría y la amplitud de la PPDF correspondiente a la primera capa de vecinos aumentaría, manifestando la nueva distancia propia de la configuración octaédrica. En cualquier caso, como comentamos en su momento, la amplitud no alcanza valores comparables a los de la fase de baja presión, por lo que pensamos que a la máxima presión alcanzada no está completamente cristalizada.

Por último, es importante resaltar que los cambios estructurales descritos constituyen solamente una manera simple de llevarse a cabo la transición de fase. El modo preciso en que los átomos de In saltan, si todos los átomos de In saltan en el mismo sentido o como favorecen las dislocaciones la rotura de enlaces In-In son cuestiones muy difíciles de resolver tanto de una manera teórica como práctica.

### 3. XAS bajo presión en el GaSe

#### 3.1 XANES

En la Fig. 4. 8 se muestran los espectros XANES del GaSe tomados en el eje K del Ga a diferentes presiones. A diferencia de lo que ocurre en el InSe, no se observa ninguna estructura doblete en la línea blanca. El estudio del ensanchamiento de la línea blanca (Fig. 4. 9) muestra que a  $25 \pm 2$  GPa comienza la transición. No disponemos de espectros a presión suficientemente alta para determinar a que presión ha transitado totalmente la muestra.



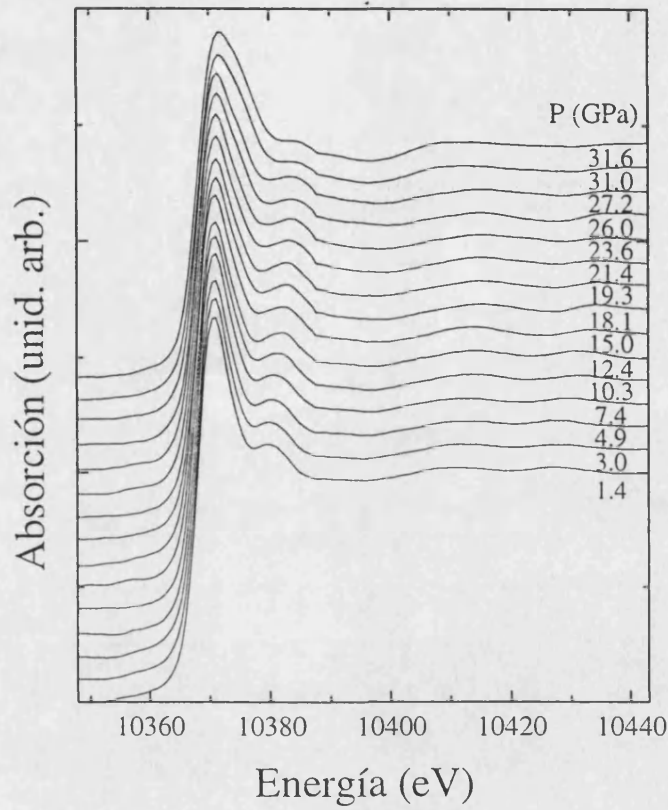


Fig. 4. 8. Espectros XANES del GaSe tomados en el eje K del Ga a diferentes presiones.

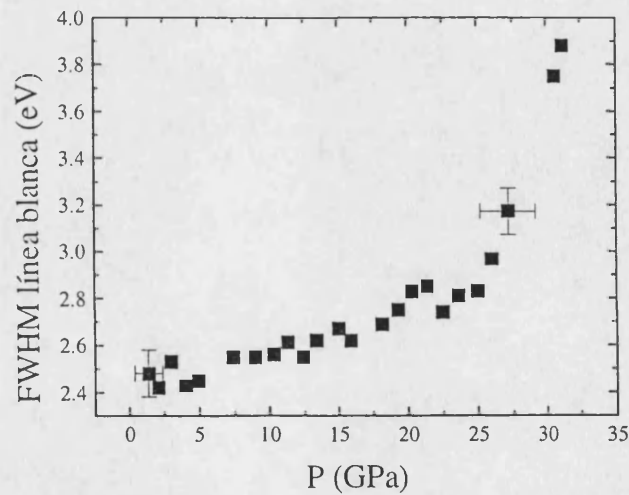


Fig. 4. 9. Ensanchamiento de la línea blanca con la presión en GaSe. A  $25 \pm 2$  GPa la dependencia con la presión se hace más pronunciada.

### 3.2 EXAFS

Los espectros experimentales disponibles permitieron realizar el análisis de las oscilaciones EXAFS hasta unos 400 eV por encima del eje de absorción. La función de pseudo distribución de pares (PPDF) se obtuvo realizando una transformada de Fourier de la señal EXAFS comprendida en el intervalo de vectores de onda entre  $3.1$  y  $10.9 \text{ \AA}^{-1}$ . La ventana de apodización utilizada fue de tipo Bessel ( $\tau = 4$ ). La primera capa de vecinos está formada por tres átomos de Se. Su contribución a la PPDF constituye el máximo que se extiende desde  $1.4$  hasta  $2.8 \text{ \AA}$  aproximadamente.

En la PPDF se aprecia que la amplitud del máximo correspondiente a la primera capa de vecinos empieza a disminuir apreciablemente a unos  $26 \pm 2.5 \text{ GPa}$ . A  $31 \pm 2.5 \text{ GPa}$  no se define claramente ninguna nueva estructura en la PPDF, indicando que la muestra se encuentra en plena transición de fase y que en ese momento el desorden es muy elevado.

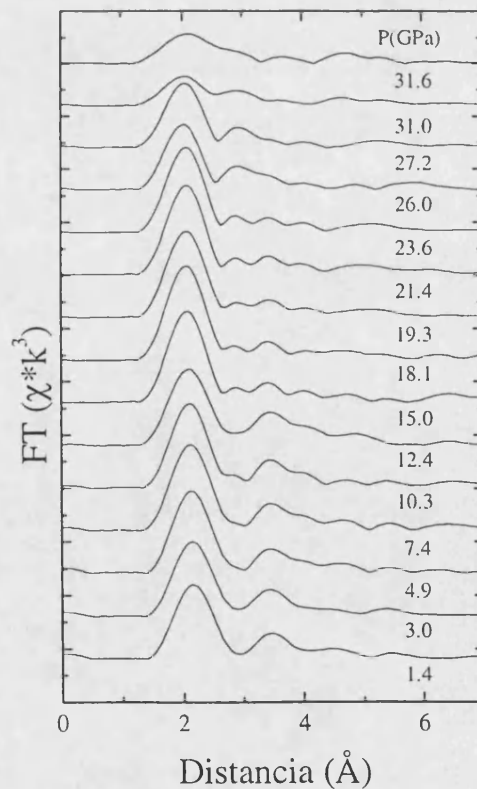


Fig. 4. 10. Función de pseudo distribución de pares obtenida por transformada de Fourier de la señal EXAFS en el GaSe. La contribución de la primera capa de vecinos se corresponde con el máximo situado entre  $1.4$  y  $2.8 \text{ \AA}$ .

Para realizar el ajuste EXAFS a la señal proveniente de la primera capa de vecinos es necesario disponer de la fase y la amplitud correspondientes al proceso de retrodispersión Ga-Se. La fase y la amplitud fueron obtenidas del espectro a presión ambiente considerando que tenemos tres átomos de Se situados a una distancia de 2.47 Å. Al ser el enlace Ga-Ga perpendicular respecto de la polarización no contribuye a la señal EXAFS. Un ejemplo de la calidad de los ajustes se presenta en la Fig. 4. 11. El segundo máximo de la PPDF proviene de varias contribuciones de átomos situados a distancias que difieren en unas décimas de angstroms y que presentan comportamientos diferentes bajo presión, por lo que no se puede deducir información cuantitativa de él.

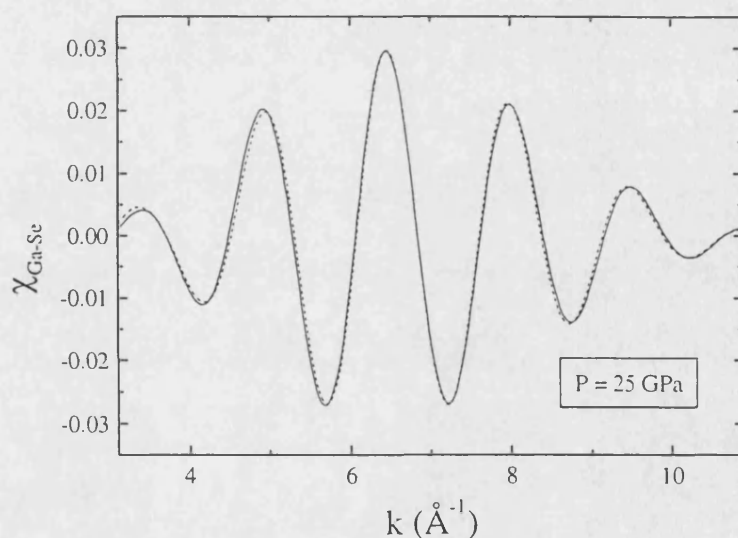


Fig. 4. 11. Ajuste a la señal EXAFS correspondiente a la primera capa de vecinos en el GaSe. Línea continua: señal EXAFS. Línea a trazos: ajuste.

La dependencia de la distancia Ga-Se obtenida con la presión se representa en la Fig. 4. 12. En la bibliografía (Ref. 116) se realiza un ajuste de Murnaghan de las distancias obtenidas entre 0 y 25 GPa ( $B_0 = 106 \pm 6$  GPa y  $B_0' = 5$  (fijo)). Dicho ajuste tiene el inconveniente de proporcionar valores para la distancia por defecto entre 0 y 6 GPa y por exceso entre 0 y 18 GPa. El ajuste disminuye en demasía su pendiente al pretender describir el comportamiento de los puntos experimentales entre 18 y 25 GPa, que posiblemente ya estén determinados por una evolución estructural distinta de la de bajas

presiones, como veremos posteriormente. El ajuste representado en la Fig. 4. 12 con línea continua sigue más fielmente los puntos experimentales. Proporciona unos valores del modulo de compresibilidad isotérmico de  $B_0 = 90 \pm 4$  GPa con su derivada fija a  $B' = 5$ .

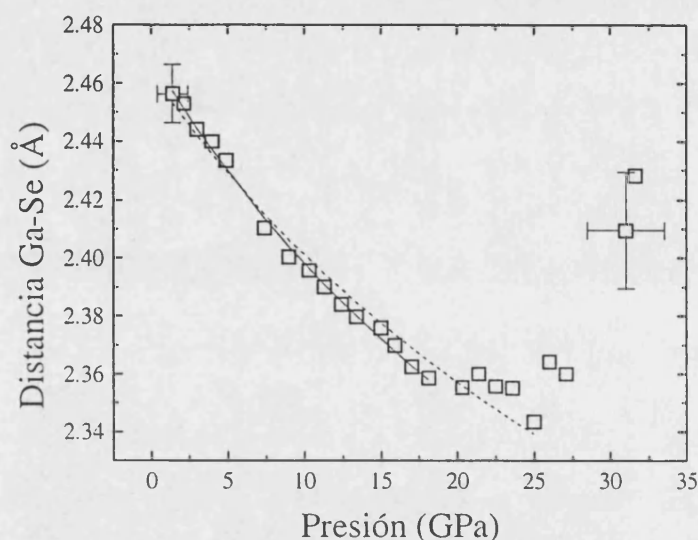


Fig. 4. 12. Evolución bajo presión de la distancia Ga-Se obtenida del análisis EXAFS. Línea continua: ajustes de Murnaghan al intervalo de distancias comprendido entre 0 y 18 GPa ( $B_0 = 90 \pm 4$  GPa y  $B_0' = 5$  (fijo)). Línea a trazos: ajuste de Murnaghan al intervalo de distancias comprendido entre 0 y 25 GPa ( $B_0 = 106 \pm 6$  GPa y  $B_0' = 5$  (fijo)).

### 3.3 Cambios estructurales hasta 15 GPa.

Para complementar la información proporcionada por las experiencias de XAS bajo presión es deseable realizar medidas de XRD o, al menos, conocer la variación de los parámetros de red con la presión. En el GaSe no se ha realizado ninguna experiencia que permita conocer con precisión la variación del parámetro de red  $a$  con la presión. Tan solo se ha deducido el módulo de compresibilidad a partir de las constantes elásticas, resultando un valor de  $B_0 = 65 \pm 5$  GPa<sup>29</sup>. Para estudiar la evolución del ángulo  $\varphi$  entre el enlace Ga-Se y los planos de Se supondremos que el módulo del vector  $a$  disminuye linealmente con la presión. La misma hipótesis se ha realizado en trabajos anteriores sobre el GaSe<sup>19,29</sup>. En el InSe<sup>7</sup> y GaS<sup>12</sup> el parámetro  $a$ , y en el GaTe<sup>21</sup> el parámetro  $c$ , evolucionan linealmente con

la presión hasta justo antes de la transición. En cualquier caso el error a bajas presiones será despreciable. Si suponemos que el eje de orden tres que pasa por los átomos de Ga se mantiene al aplicar la presión, llegamos a la expresión:

$$(4.6) \quad \frac{a}{2} = d_{GaSe} \cos \varphi \cos 30$$

Al introducir la variación del parámetro de red  $a$  y de la distancia Ga-Se ( $d_{GaSe}$ ), necesariamente se deriva que el ángulo  $\varphi$  aumenta con la presión a razón de  $0.29 \pm 0.04$  %/GPa, la misma velocidad que en el InSe. Siguiendo el razonamiento que se llevó a cabo en el InSe suponemos que las variaciones de las longitudes de enlace Ga-Ga y Ga-Se con la presión son proporcionales. Con toda la información acumulada y las hipótesis realizadas podemos describir la evolución de toda la estructura al aplicar presión:

$$(4.7) \quad z_{Ga1} = \frac{1}{2} - z_{Ga2}$$

$$(4.8) \quad z_{Ga2} = \frac{d_{cc}}{2c}$$

$$(4.9) \quad z_{Se1} = \frac{1}{c} \left( \frac{d_{cc}}{2} + d_{ac} \sin \varphi \right)$$

$$(4.10) \quad z_{Se2} = \frac{1}{2} - z_{Se1}$$

Los parámetros posicionales  $z_{Ga1}$ ,  $z_{Ga2}$ ,  $z_{Se1}$  y  $z_{Se2}$  se han definido en el capítulo I. Las distancias intra e intercapa calculadas según  $d_{int\ ra} = d_{GaGa} + 2d_{GaSe} \sin(\varphi)$  y  $d_{int\ ercapa} = \frac{c}{2} - d_{int\ acapa}$  se representan en la Fig. 4. 13. Las capas no se comprimen de modo isótropo ya que el parámetro de red  $a$  disminuye con la presión y en la gráfica se aprecia claramente que la distancia intracapa disminuye ligeramente hasta 5 GPa y después aumenta suavemente. Consecuentemente también en el caso del GaSe los potenciales de

deformación definidos en el estudio de la variación del *gap* con la presión deben ser calculados de nuevo en el caso de que aún consideremos que tienen aplicación.

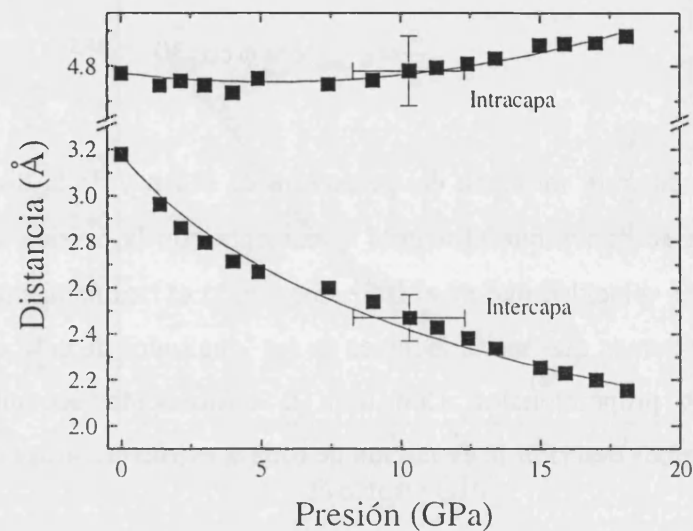


Fig. 4. 13. Variación de las distancias inter e intracapa con la presión en el GaSe. Las líneas continuas son guías para la vista.

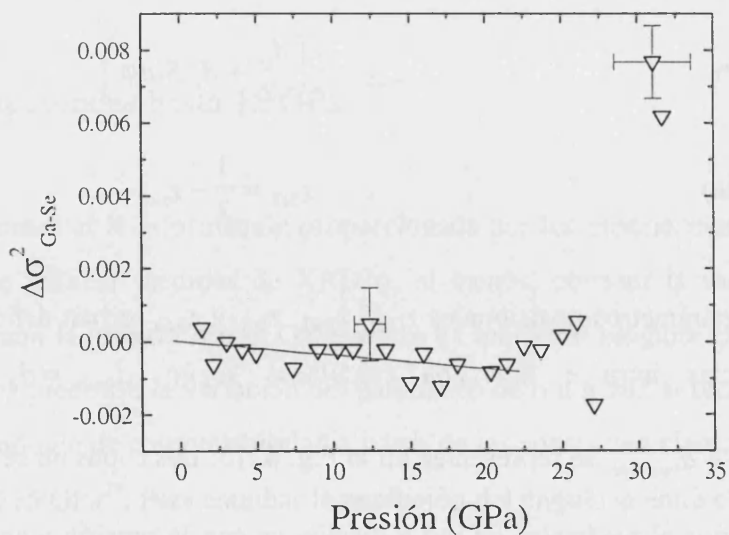


Fig. 4. 14. Evolución con la presión del factor de Debye Waller correspondiente a la contribución Ga-Se según se desprende del análisis EXAFS.

Aunque la variación del factor de DW presentado en la Fig. 4. 14 manifiesta una dispersión considerable se puede observar que dentro del error experimental el factor de DW tiende a disminuir hasta  $20 \pm 2.5$  GPa con una pendiente de aproximadamente  $(-4 \pm 4) \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^2/\text{GPa}$ . La variación del DW por debajo de  $20 \pm 2.5$  GPa es del orden de magnitud que se puede estimar para la contribución armónica al DW en el GaSe. Por lo tanto podemos concluir que hasta  $20 \pm 2.5$  GPa no se produce ningún aumento significativo del desorden estático. A partir de  $20 \pm 2.5$  GPa el aumento del DW indica que el desorden estático empieza a crecer. La desorganización propia de la transición de fase provoca un aumento brusco en el DW alrededor de 30 GPa.

### 3.4 Cambios estructurales cerca de la transición.

En la bibliografía se recogen tres tipos de experiencias que proporcionan información sobre la transición de fase en el GaSe: ópticas<sup>19</sup>, de compresibilidad<sup>19</sup> y eléctricas<sup>20</sup>. No se ha realizado ningún estudio de difracción de rayos X bajo presión.

La observación óptica<sup>19</sup> directa evidencia que a unos  $20 \pm 2$  GPa aparecen líneas oscuras. Las líneas oscuras no forman ángulos definidos entre sí, sugiriendo que, a diferencia del InSe, no tienen su origen en dislocaciones. Si aumentamos la presión el cristal se hace menos transparente. Al bajar la presión las líneas oscuras y el color del cristal se mantienen. El espectro de absorción de muestras recuperadas tras una subida en presión a  $24 \pm 2$  GPa sigue una ley de difusión que indica que la muestra está formada por partículas de tamaño inferior a  $1000 \text{ \AA}$ .

El estudio de la compresibilidad<sup>19</sup> en función de la presión muestra que la compresibilidad del eje c sigue un comportamiento irreversible si se aumenta la presión por encima de  $16 \pm 2$  GPa. También se aprecia que el tamaño de las muestras en la dirección perpendicular al eje c es más grande a  $24 \pm 2$  GPa que a presión ambiente. De las medidas de compresibilidad se infiere que la densidad de las muestras recuperadas es del orden de  $2.5$  a  $3.5 \text{ g/cm}^3$ , más pequeña que la densidad de los compuestos conocidos de Ga y Se (del orden  $5 \text{ g/cm}^3$  para el GaSe,  $\text{Ga}_2\text{Se}_2$  y  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ).

Las medidas de resistencia<sup>20</sup> en función de la presión evidencian una caída brusca de la resistencia a partir de  $20 \pm 3$  GPa, que llega a su valor mínimo a  $25 \pm 3$  GPa. La

resistencia a 25 GPa ( $1 \Omega$ ) no es lo suficientemente baja para inferir que se ha llegado a una fase con carácter metálico. Tampoco podemos concluir taxativamente lo contrario ya que las medidas de resistividad se han realizado con sólo dos contactos y la resistencia medida podría incluir la de los contactos. Así mismo, si una vez superada la transición se enfría la muestra hasta temperaturas del orden de 5 K, ésta se vuelve superconductora. La temperatura crítica es del mismo orden que la del Se a esas presiones, lo que ha sido interpretado<sup>19</sup> como un indicio de la disociación del GaSe. La temperatura crítica del Ga metálico a 3.5 GPa es ligeramente mayor, 6.4 K. Una posible interpretación de la caída brusca de resistividad y de la formación de líneas oscuras consiste en la formación de agregados de Se. Para confirmar esta idea harían falta otro tipo de experimentos que estudiaran la composición de esas líneas oscuras y proporcionaran información sobre si en sus alrededores se forman compuestos  $Ga_mSe_n$  ricos en Se o si el Ga también se disgrega y forma una fase metálica. También sería interesante averiguar si el debilitamiento del enlace Ga-Ga evidenciado por las medidas Raman juega algún papel en la formación de estos defectos.

La experiencia XAS llevada a cabo proporciona información complementaria sobre los cambios estructurales que se producen a alta presión. En nuestro caso hasta  $20 \pm 2.5$  GPa no se observa ninguna anomalía ni en el comportamiento de la distancia Ga-Se ni en el del factor de DW.

Entre  $20 \pm 2.5$  y  $25 \pm 2.5$  GPa la distancia Ga-Se tiende a saturarse. El factor de DW aumenta. La constatación de que los ajustes EXAFS son de muy buena calidad hasta  $25 \pm 2.5$  GPa (Fig. 4. 11) y el hecho de que hasta esa misma presión la anchura de la línea blanca del XANES no empieza a aumentar (Fig. 4. 9) parecen indicar que la estructura local se mantiene básicamente intacta hasta esa presión. Se podría argumentar que el uso de aceite de silicona como medio transmisor de presión provoca gradientes de presión en la celda (del orden de 5 GPa a presiones del orden de 20 GPa según la Fig. 3.2) que hacen transitar ciertas partes de la muestra. También se podría decir que existe una fase intermedia o que simplemente la transición es lenta. La calidad de los ajustes y el hecho de que el XANES no empieza a cambiar hasta  $25 \pm 2.5$  GPa parecen descartar estas hipótesis. Las medidas de observación óptica directa, de compresibilidad y de resistencia indican que en este rango de presiones se crea una cantidad apreciable de defectos. Las medidas de resistencia asocian las temperaturas críticas de transición a superconductor con las que se



dan en el Se a esas presiones. Por otra parte, si la variación del parámetro  $a$  se mantiene lineal y si el enlace Ga-Ga sigue comportándose como el Ga-Se a altas presiones, se puede estimar que la distancia intercapa entre átomos de Se es del orden de 2.9 Å a 15 GPa, mucho menor que la del InSe (3.4 Å) justo antes de la transición. El Se trigonal está formado por hélices de átomos de Se<sup>118</sup>. El enlace dentro de las hélices es covalente y entre las hélices es de tipo van der Waals. A presión ambiente la longitud de enlace covalente es de 2.38 Å, y a 10 GPa<sup>118,119</sup> es de 2.4 Å. La distancia más corta entre dos átomos de Se de cadenas contiguas es de 3.44 Å a presión ambiente y de 2.97 Å a 10 GPa<sup>119</sup>. A 14 GPa el Se trigonal se desestabiliza<sup>120,121</sup>. Entonces pudiera ser que a partir de 15 GPa la distancia intercapa en el GaSe fuera demasiado pequeña para que la estructura continuara siendo estable y que a partir de dicha presión los átomos de Se formaran agregados en los que el enlace sería covalente. Como el radio covalente del Se es más pequeño que el de van der Waals, la formación de agregados de Se provocaría una cierta distensión de la estructura que sería la responsable de que la distancia Ga-Se no disminuyera en ese rango de presiones. Para llegar a una conclusión definitiva serían necesarios más datos, sobre todo los que pudieran proporcionar experiencias bajo presión de XRD y EXAFS en el eje K del Se.

En nuestra experiencia tampoco se dispone de espectros a presiones suficientemente altas para dilucidar el carácter de la fase de alta presión ni para determinar con claridad la presión de transición.

## 4. XAS bajo presión en el GaTe

### 4.1 XANES

La parte XANES de los espectros de absorción del GaTe bajo presión se representa en la Fig. 4. 15. Los espectros trazados con línea continua fueron adquiridos con el vector de polarización paralelo al eje  $c$  y los trazados con línea punteada con el vector de polarización perpendicular al eje  $c$ . Como la parte XANES es sensible a la configuración atómica del entorno del átomo absorbente, el uso de radiación linealmente polarizada

permite poner en evidencia diferencias en la estructura local respecto de dos direcciones diferentes.

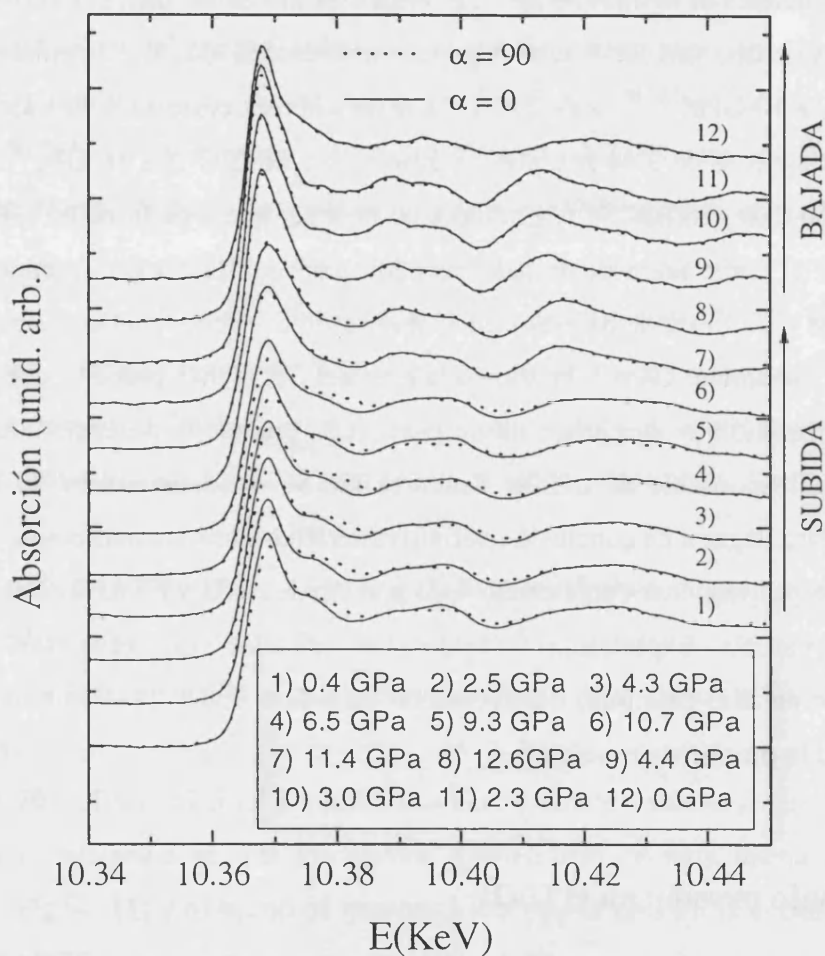


Fig. 4. 15. Espectros XAS del GaTe a varias presiones. Líneas continuas: vector de polarización dentro de las capas y paralelo al eje c (muestra A,  $\alpha=0\pm 10$ ). Líneas punteadas: vector de polarización dentro de las capas y perpendicular al eje c (muestra A,  $\alpha=90\pm 10$ ).

En nuestra experiencia, el dicroísmo lineal en los espectros de absorción es apreciable hasta  $10.7\pm 1.0$  GPa. A partir de este momento, al aumentar la presión, las resonancias XANES empiezan a cambiar y las diferencias entre los espectros correspondientes a las dos orientaciones desaparecen, coherentemente con la transición de fase hacia una

estructura del tipo NaCl descrita en las experiencias de XRD<sup>21</sup>. La estructura del XANES correspondiente a la fase cúbica se mantiene en la bajada de presión hasta al menos  $2.3 \pm 0.5$  GPa. La muestra recuperada tras el ciclo de presurización presenta un claro ensanchamiento de las resonancias y no muestra dicroísmo lineal, sugiriendo que la muestra recuperada tiene carácter amorfo.

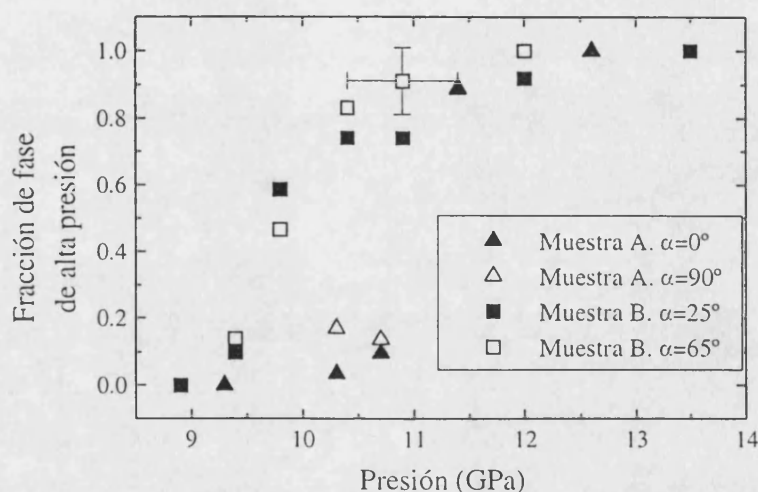


Fig. 4. 16. Fracción de muestra con el entorno local dispuesto con arreglo al esquema de la fase de alta presión según se deduce de la descomposición de la parte XANES del espectro en sus componentes de alta y baja presión.

Una vez debidamente normalizados, utilizamos la parte XANES de los espectros tomados a lo largo de la transición de fase para determinar la proporción de mezcla de fases de alta y baja presión existentes en la estructura local. Para realizar la descomposición tomamos como característicos de las fases monoclinica y cúbica los espectros adquiridos a  $9.3 \pm 1.0$  y  $12.6 \pm 1.0$  GPa para la muestra A, y los de  $8.9 \pm 1.0$  y  $13.5 \pm 1.2$  GPa para la muestra B. Los resultados se aprecian en la Fig. 4. 16. Como conclusión, podemos situar la transición de fase en  $10.5 \pm 1.0$  GPa, en buena consonancia con los resultados de la experiencia de XRD<sup>21</sup>. La diferente presión de transición para cada una de las dos muestras se puede explicar como debida al uso de aceite de silicona como medio transmisor de presión, que provoca la existencia de gradientes de presión en la celda y que la presión medida dependa de la posición del rubí.

## 4.2. EXAFS.

Extrajimos la señal EXAFS de los espectros provenientes de las dos muestras y para las dos orientaciones de la celda. La presencia de picos de difracción del diamante y la existencia de efectos de coherencia en la radiación proporcionada por el ondulator limitaron el rango espectral utilizable a 250 eV por encima del eje. La PPDF (Fig. 4. 17) la obtuvimos realizando una transformada de Fourier de la señal EXAFS comprendida en el intervalo de longitudes de onda entre  $2.36$  y  $7.90 \text{ \AA}^{-1}$  y usando una función de Bessel ( $\tau=2.5$ ) como función de apodización. En la formación del máximo que se extiende desde  $1.2$  hasta  $3.2 \text{ \AA}$  participan átomos de Te situados a distancias que varían entre  $2.637$  y  $2.686 \text{ \AA}$ . Si el vector de polarización no es paralelo al eje  $c$  el enlace Ga-Ga paralelo a las capas también contribuye al máximo. La posición y forma de este máximo cambia abruptamente a  $10.7 \pm 1.0 \text{ GPa}$ , manteniendo su estructura hasta  $12.6 \pm 1.0 \text{ GPa}$  en la subida de presión y en la bajada hasta al menos  $2.3 \pm 0.5 \text{ GPa}$ . Al disminuir la presión se observa un cambio progresivo en los rasgos de la PPDF, que en general disminuyen su amplitud y se ensanchan, indicando la presencia de desorden estático. Como no se aprecia dicroísmo lineal deducimos que la isotropía de la estructura se mantiene. La PPDF de la muestra recuperada es totalmente diferente de la PPDF tanto de la fase de baja presión como de la de alta, y presenta todas las características propias de una muestra amorfa, en concordancia con las conclusiones del análisis de la parte XANES y la Ref. 21.

La presencia de más de una distancia en la primera capa de vecinos impide utilizar el espectro adquirido a presión ambiente para deducir las fases y amplitudes necesarias en el análisis EXAFS de los espectros tomados a presiones superiores. Se emplearon varios métodos para deducir las fases y amplitudes, resultando los tres en la misma variación de distancias. Para  $\alpha=0 \pm 10$  (muestra A) y  $\alpha=25 \pm 10$  (muestra B) extrajimos las fases y amplitudes del proceso de retrodispersión Ga-Te de dos maneras:

A.1. Del espectro de alta presión, donde las fases y amplitudes se conocen a partir de experiencias de XRD<sup>21</sup>. En el ajuste EXAFS utilizamos una única distancia Ga-Te, que interpretamos como un valor medio, y calculamos su variación con la presión. En la Fig. 4. 18 se representa el ajuste a la señal EXAFS y en la Fig. 4. 23 la variación de la distancia. También obtuvimos la variación del factor de DW (Fig. 4. 25).

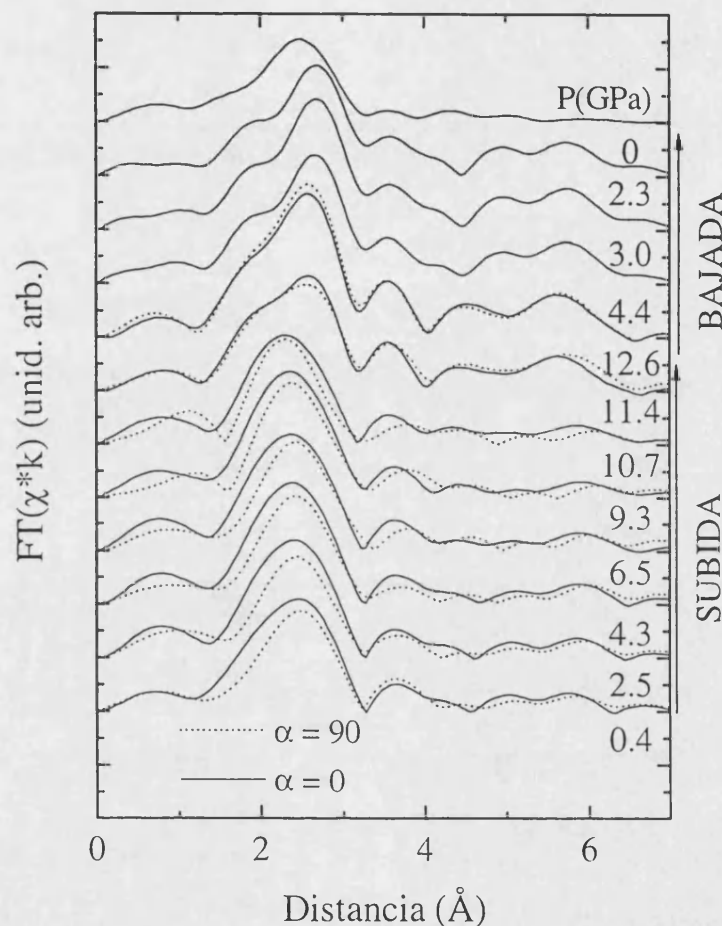


Fig. 4. 17. Función de pseudo distribución de pares obtenida por transformada de Fourier de la señal EXAFS en el GaTe. Líneas continuas: vector de polarización dentro de las capas y paralelo al eje  $c$  (muestra A,  $\alpha=0\pm 10$ ). Líneas punteadas: vector de polarización dentro de las capas y perpendicular al eje  $c$  (muestra A,  $\alpha=90\pm 10$ ).

A.2. Con las fases y amplitudes computadas teóricamente con el código FEFF<sup>122</sup> de cálculo ab initio de los efectos de dispersión múltiple en la estructura fina de los espectros de absorción de rayos X. El resultado del cálculo para  $\alpha = 0$  se representa en la Fig. 4. 19 y Fig. 4. 20. El factor de retrodispersión se escala básicamente con el coseno cuadrado del ángulo  $\theta$  que forma el vector polarización con el enlace en cuestión, como se puede comprobar comparando la magnitud el factor de retrodispersión con el valor de

$N \cos(\theta)^2$  que se da en la Tabla 4. 2. Para reducir el número de parámetros libres en el ajuste EXAFS, reunimos las fases y amplitudes en tres grupos representativos:  $\{\text{Ga}_3\text{Te}_3\}$ ,  $\{\text{Ga}_1\text{Te}_2, \text{Ga}_2\text{Te}_1\}$ ,  $\{\text{Ga}_1\text{Te}_1, \text{Ga}_2\text{Te}_3, \text{Ga}_3\text{Te}_2\}$ . Los subíndices están definidos en el capítulo I y como se recordará hacen referencia a los átomos no equivalentes en la estructura del GaTe. Basándonos en la magnitud del máximo que aparece en el factor de retrodispersión podemos estimar la contribución de cada uno de estos grupos a la señal EXAFS, resultando un 31%, un 61% y un 8%. Dentro de cada grupo las fases calculadas coinciden y las amplitudes son proporcionales. Aun procediendo de esta manera, el elevado número de parámetros empleados en el ajuste EXAFS obligó a mantener fijos los factores DW. Los valores de las distancias Ga-Te obtenidos coinciden con los calculados procediendo como en el apartado A.1, pero presentan más dispersión. Consideramos más fiable el método A.1. Para ambos métodos es posible extender el análisis en la fase de alta presión a la segunda capa de vecinos.

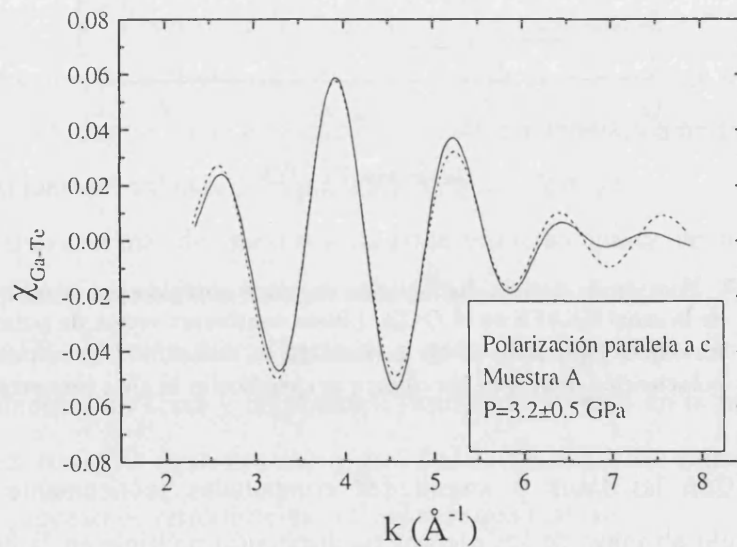


Fig. 4. 18. Ajuste a la señal EXAFS de la primera capa de vecinos en el GaTe cuando la polarización es paralela al eje c. Línea continua: Señal EXAFS. Línea a trazos: Ajuste.

$\theta(^{\circ})$	Ga <sub>1</sub> Te <sub>1</sub>	Ga <sub>1</sub> Te <sub>2</sub>	Ga <sub>2</sub> Te <sub>1</sub>	Ga <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	Ga <sub>3</sub> Te <sub>2</sub>	Ga <sub>3</sub> Te <sub>3</sub>	Ga <sub>1</sub> Ga <sub>2</sub>	Ga	Te
0	0	2*0.59	2*0.59	0	0	2*0.56	0	0	3.5
90	0.63	2*0.33	2*0.15	0.93	0.33	2*0.06	0.9	0.9	3.0
d	2.637	2.669	2.659	2.655	2.686	2.678	2.437	2.437	2.665

Tabla 4. 2. Valor de  $N \cos(\theta)^2$  para distintas contribuciones Ga-Te junto con sus longitudes de enlace. En la última columna se da la suma de todas las contribuciones para el Ga y para el Te junto con la distancia media de enlace. Los subíndices hacen referencia a los átomos no equivalentes representados en la Fig. 1.8.

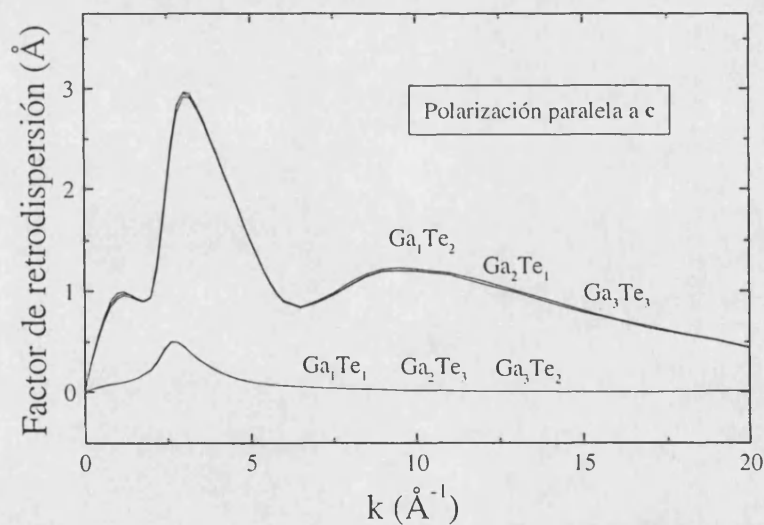


Fig. 4. 19. Factor de retrodispersión para varias contribuciones Ga-Te cuando la polarización de la radiación es paralela al eje c según los cálculos ab initio del programa FEFF<sup>122</sup>. Los subíndices hacen referencia a los átomos no equivalentes representados en la Fig. 1.8.

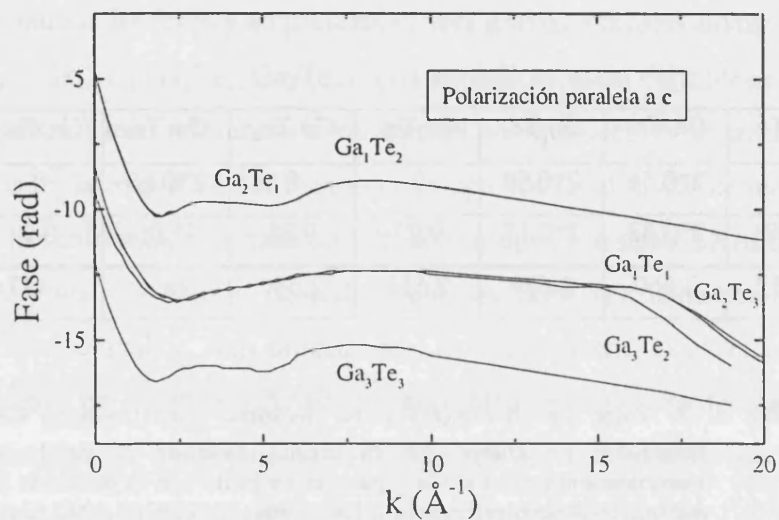


Fig. 4. 20. Fases correspondientes a varias contribuciones Ga-Te cuando la polarización de la radiación es paralela al eje  $c$  según los cálculos ab initio del programa FEFF<sup>122</sup>. Los subíndices hacen referencia a los átomos no equivalentes representados en la Fig. 1.8.

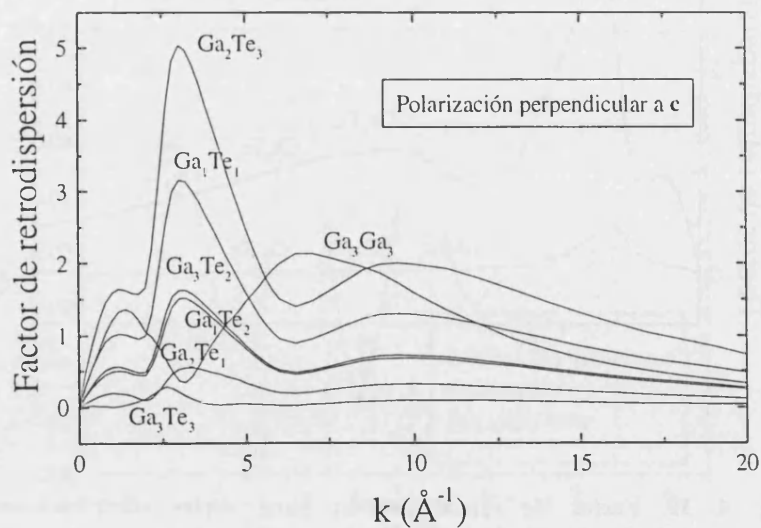


Fig. 4. 21. Factor de retrodispersión para las contribuciones Ga-Te y Ga-Ga (paralela al plano) cuando la polarización de la radiación es perpendicular al eje  $c$  según los cálculos ab initio del programa FEFF<sup>122</sup>. Los subíndices hacen referencia a los átomos no equivalentes representados en la Fig. 1.8.



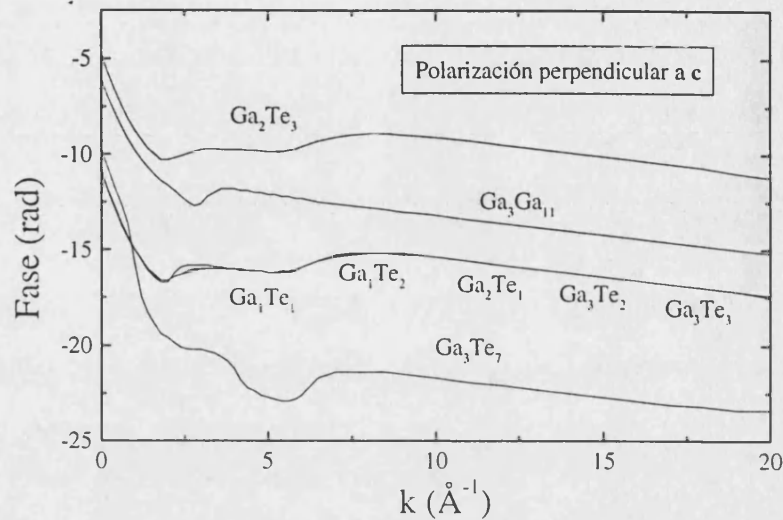


Fig. 4. 22. Fases correspondientes a las contribuciones Ga-Te y Ga-Ga (paralela al plano) cuando la polarización de la radiación es perpendicular al eje c según los cálculos ab initio del programa FEFF<sup>122</sup>. Los subíndices hacen referencia a los átomos no equivalentes representados en la Fig. 1.8.

Para los espectros adquiridos con  $\alpha=90\pm 10^\circ$  (muestra A), la distancia Ga-Te previamente deducida a partir de los espectros con  $\alpha=0\pm 10^\circ$  se usó como dato para calcular la longitud de enlace Ga-Ga. En esta ocasión se utilizaron tres conjuntos de fases y amplitudes:

B.1. Fases y amplitudes calculadas teóricamente con el programa FEFF tanto para la contribución Ga-Te como para la contribución Ga-Ga (Fig. 4. 21 y Fig. 4. 22). En este caso el agrupamiento realizado fue:  $\{Ga_3Ga_{11}\}$ ,  $\{Ga_2Te_3\}$ ,  $\{Ga_1Te_1, Ga_1Te_2, Ga_2Te_1, Ga_3Te_2\}$ ; con contribuciones de un 11%, un 32% y un 52%. Al igual que ocurría con la otra orientación de la muestra (método A.2), las distancias resultantes muestran una dispersión considerable (Fig. 4. 27).

B.2. Al existir más de una distancia en la primera capa de vecinos no podemos extraer fases y amplitudes experimentales directamente del espectro de baja presión. La primera idea que surge como solución es extraer las fases y amplitudes de la fase de alta presión. Es importante resaltar que no es posible extraer las fases y amplitudes correspondientes al proceso de retrodispersión Ga-Ga de la fase cúbica para estudiar la

fase monoclínica debido a que la diferencia en la distancia Ga-Ga en ambas fases es demasiado grande. Un método alternativo consiste en calcular la contribución del enlace Ga-Ga a la señal EXAFS mediante una resta adecuadamente pesada de la señal EXAFS correspondiente a la primera capa de vecinos de espectros tomados con  $\alpha=0$  y  $\alpha=90$ :

$$(4.11) \quad \chi_{Ga-Ga} = \chi_{P\perp c} - \frac{N_{Te}^{P\perp c}}{N_{Te}^{P\parallel c}} \chi_{P\parallel c}$$

El valor del cociente entre el número efectivo de átomos de Te vecinos para las dos polarizaciones  $N_{Te}^{P\perp c} / N_{Te}^{P\parallel c}$  se computa utilizando los valores de la última columna de la Tabla 4. 2. De la contribución (4. 11) a presión ambiente podemos extraer las fases y amplitudes correspondientes al enlace Ga-Ga. De hecho podemos averiguar la distancia Ga-Ga ajustando directamente esta contribución (Fig. 4. 27).

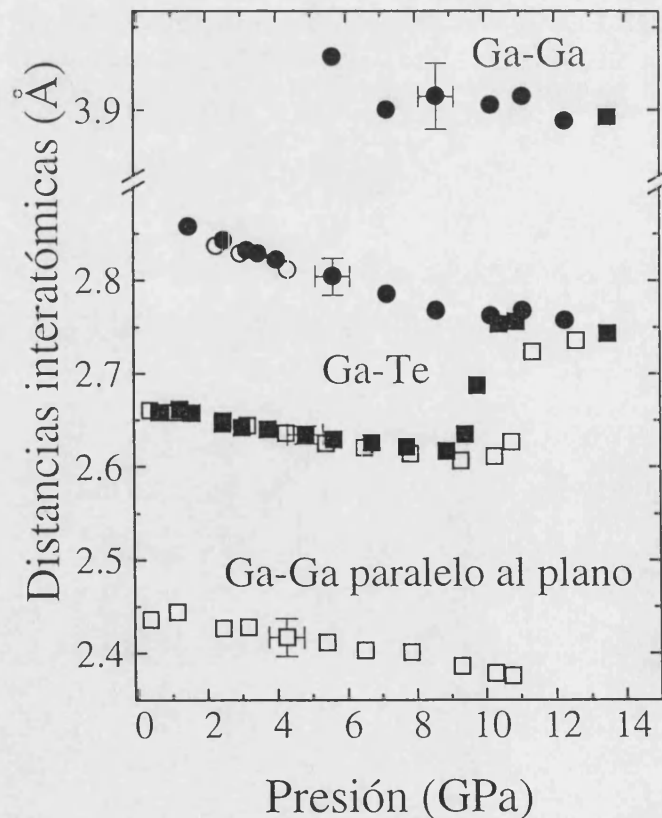


Fig. 4. 23. Variación con la presión de la longitud del enlace Ga-Ga orientado paralelamente a las capas y de la distancia Ga-Te que representa el valor medio de las longitudes de enlace Ga-Te. Cuadrados: Subida en presión. Círculos: Bajada en presión. Símbolos huecos: muestra A. Símbolos rellenos: muestra B.

B.3. Fases y amplitudes para el proceso de retrodispersión Ga-Te extraídas de la fase de alta presión y fases y amplitudes para el proceso de retrodispersión Ga-Ga calculadas con el programa FEFF. Para que las fases y amplitudes teóricas sean comparables a las experimentales, a partir de las fases y amplitudes proporcionadas por FEFF se reconstruye la señal EXAFS y se le somete al mismo tratamiento numérico que a la señal experimental, incluyendo la misma ventana de apodización. En la Fig. 4. 24 se da un ejemplo de ajuste. Se observa que la señal EXAFS ajusta peor si únicamente tenemos en cuenta la contribución Ga-Te (línea punteada) que si consideramos tanto la contribución Ga-Te como la Ga-Ga (línea a trazos). En ambos casos el número de parámetros libres en el ajuste es el mismo. Las distancias computadas con el último método son las que presentan una menor dispersión y las que en nuestra opinión son más fiables (Fig. 4. 27). Así mismo, el método B.3 también permite obtener la evolución del factor de DW asociado al enlace Ga-Ga (Fig. 4. 26).

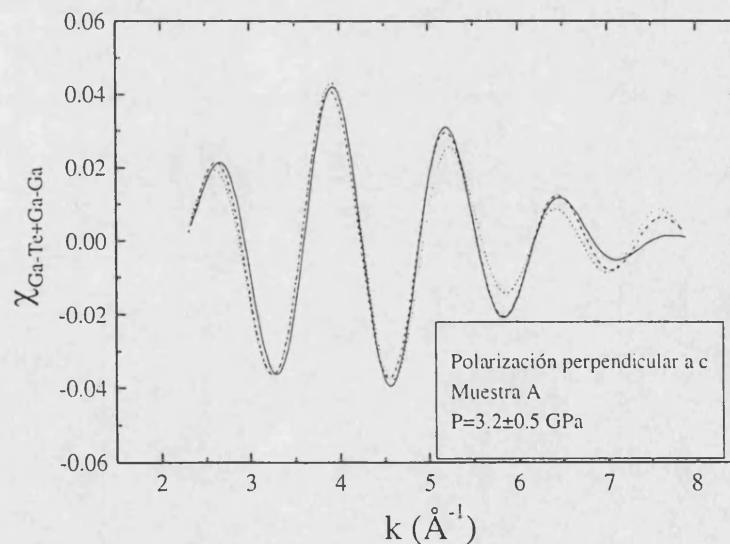


Fig. 4. 24. Ajuste a la señal EXAFS filtrada para obtener la contribución de la primera capa de vecinos, que incluye la dispersión tanto de los primeros vecinos Te como del Ga. Línea continua: señal EXAFS, línea punteada: ajuste considerando sólo la contribución Ga-Te, línea a trazos: ajuste considerando tanto la contribución Ga-Te como la Ga-Ga.

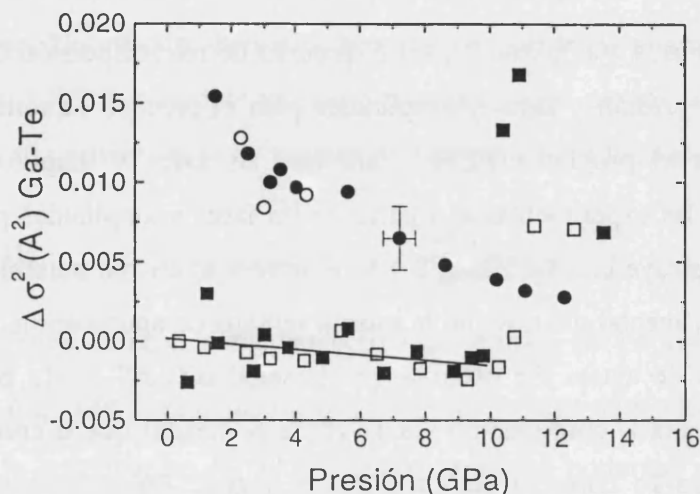


Fig. 4. 25. Variación del pseudo factor de DW correspondiente al enlace Ga-Te con la presión. Cuadrados: Subida en presión. Círculos: Bajada en presión. Símbolos huecos: muestra A. Símbolos rellenos: muestra B. Línea continua: Ajuste lineal que sirve como guía visual.

Debido a la peor calidad de los espectros tomados de la muestra B respecto de los tomados de la muestra A y debido también a que no disponemos de espectros en los que las contribuciones de los procesos Ga-Ga y Ga-Te estén claramente separados, no ha sido posible extender el análisis de la variación de la distancia Ga-Ga a la muestra B.

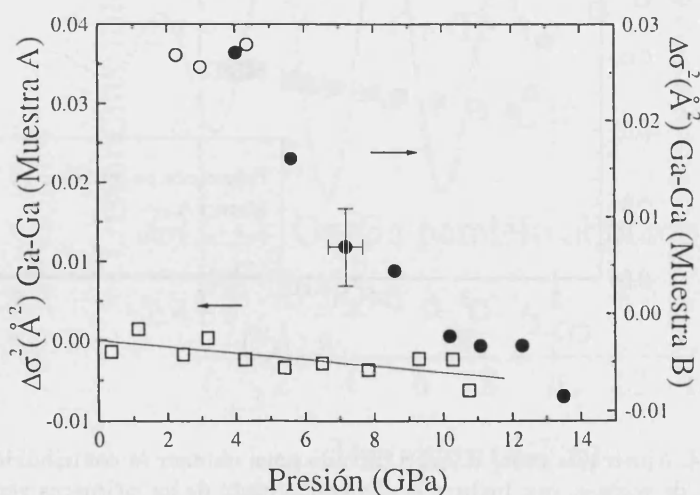


Fig. 4. 26. Variación del pseudo factor de DW correspondiente al enlace Ga-Ga con la presión. Cuadrados: Subida en presión. Círculos: Bajada en presión. Símbolos huecos: muestra A. Símbolos rellenos: muestra B. Línea continua: Ajuste lineal que sirve como guía visual.

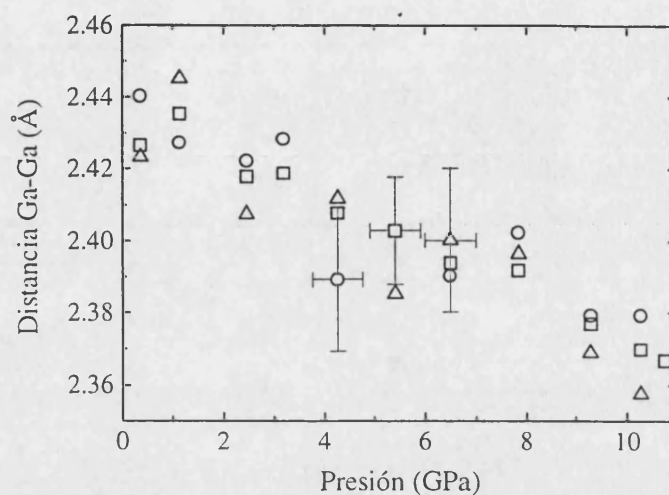


Fig. 4. 27. Variación de la longitud del enlace Ga-Ga situado paralelamente a las capas según se deduce del análisis EXAFS con tres juegos de fases y amplitudes. Cuadrados: Fases y amplitudes para la contribución Ga-Te extraídas de la fase de alta presión, fases y amplitudes para la contribución Ga-Ga calculadas con el programa FEFF. Triángulos: Fases y amplitudes para la contribución Ga-Te extraídas de la fase de alta presión, fases y amplitudes para la contribución Ga-Ga deducidas de la diferencia debidamente pesada entre los espectros tomados con  $\alpha=0$  y  $\alpha=90$ . Círculos: Fases y amplitudes para ambas contribuciones calculadas con el programa FEFF.

### 4.3. Microfotografías

La longitud de la muestra en la dirección paralela al eje  $c$  y en la perpendicular se obtuvo tras un tratamiento informático de las microfotografías. Se representó la intensidad de cada pixel en función de la distancia sobre una determinada dirección. Utilizando que el fondo de etanol-metanol es más brillante que la muestra, se determinó el principio y el final de ésta a partir de los puntos en los que la intensidad disminuía y aumentaba bruscamente. La presión se midió utilizando que la compresibilidad a lo largo del eje  $c$  es conocida a través de las experiencias de XRD<sup>21</sup>. La variación relativa de la longitud en la dirección perpendicular al eje  $c$  se representa en la Fig. 4. 28.

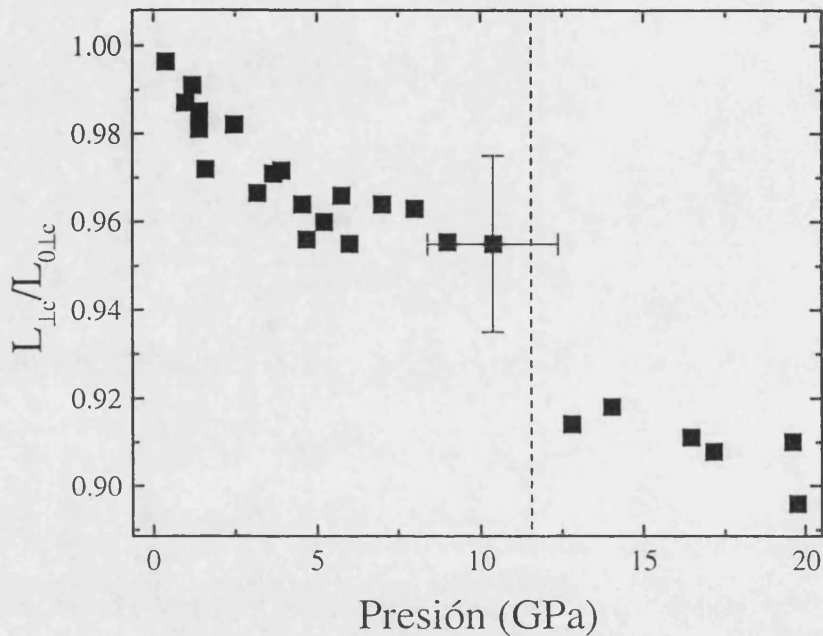


Fig. 4. 28. Variación relativa de la longitud en la dirección perpendicular al eje c en el GaTe. La línea discontinua indica donde estaría aproximadamente situada la transición.

En la fase monoclinica, la compresibilidad es no lineal y se satura al aumentar la presión. En la fase cúbica la variación relativa de longitud es lineal y, dentro de los errores experimentales, presenta el mismo valor que en la dirección paralela al eje c, constatando el carácter isótropo de la muestra.

El error de esta medida es considerable debido a la suma de varios factores. En primer lugar la resolución de la cámara no es la suficiente. En segundo lugar los bordes de la muestra son irregulares. Resulta difícil efectuar la medición para todas las presiones exactamente en los mismos puntos de la muestra, porque ésta se desplaza al aplicar la presión y porque la forma de los bordes cambia. Comparando la variación relativa de longitud en distintos puntos de la muestra para una misma presión podemos concluir que el error en la determinación de la variación relativa de longitudes es de un 2%.

#### 4.4 Cambios estructurales

Para cuantificar la variación de las distancias Ga-Te y Ga-Ga bajo presión realizamos ajustes a una ecuación de Murnaghan de tipo lineal (ec. 2.69). En el ajuste dejamos libre el módulo de compresibilidad isotérmico  $B_0$  y fijamos, como en el caso del InSe y el GaSe, su derivada a un valor de  $B_0' = 5$ . Obtuvimos unos valores de  $B_0 = 124 \pm 6$  GPa para la longitud Ga-Te y  $B_0 = 102 \pm 8$  GPa para la distancia Ga-Ga. El valores de  $B_0$  deducido es próximo al de la distancia In-Se en el InSe ( $116 \pm 20$  GPa) y al de la distancia Ga-Se en el GaSe ( $90 \pm 4$  GPa).

De modo similar ajustamos la variación del volumen de la fase de alta presión a una ec. de Murnaghan, aunque esta vez lógicamente utilizando su versión tridimensional (ec. (2.68)). Obtuvimos  $V_0 = 190 \pm 5 \text{ \AA}^3$  y  $B_0 = 58 \pm 4$  GPa, con  $B_0'$  fijo a 4.2. Los valores deducidos concuerdan perfectamente con los proporcionados en la Ref. 21 ( $V_0 = 195 \pm 1 \text{ \AA}^3$  y  $B_0 = 60 \pm 4$  GPa y  $B_0' = 4.2 \pm 0.6$ ).

Al igual que ocurría en el InSe y en el GaSe, la disminución de la distancia Ga-Te con la presión es mucho más lenta que la reflejada por cualquiera de los parámetros de la red. Antes de desarrollar un razonamiento análogo al llevado a cabo en el InSe y en el GaSe hay que tener en cuenta que el GaTe no es tan simétrico como los primeros dos compuestos. Concretamente, los átomos de Te que definen una subcapa no forman una red hexagonal plana (Fig. 1.8). Hay átomos de Te (denotados  $Te_1$  en la Fig. 1.8) desplazados hacia el espacio intercapa. Si consideramos la vista superior de la capa se hace evidente que las distancias entre los diferentes tipos de Te ( $Te_1, Te_2$  o  $Te_3$ ) dentro de una subcapa no son iguales, por lo que los hexágonos que forman son irregulares, con lados de longitud 4.08, 4.28 y 4.98 Å. El valor medio ponderado según su número es de  $c_m = 4.33$  Å. La longitud definida de esta manera tiene además la virtud de que el ángulo  $\bar{\varphi}$  definido de modo análogo a la ec.(4. 1):

$$(4. 12) \quad \frac{c_m}{2} = \bar{d}_{ac} \cos \bar{\varphi} \cos 30$$

también proporciona la distancia intracapa media a través de la ecuación:

$$(4.13) \quad \bar{d}_{int\ ra} = 2\bar{d}_{ac} \text{Sin}\bar{\varphi} + \bar{d}_{cc\perp},$$

que es la misma expresión que empleamos en el caso del InSe o GaSe, rescrita en términos de valores medios. Parece lógico pensar que la distancia  $c_m$  variará bajo presión de manera proporcional a como lo hace el eje  $c$ , que define una de las distancias entre átomos de Te dentro de una subcapa. Suponiendo para la distancia  $c_m$  la misma compresibilidad que para el eje  $c$ , se estima que  $\bar{\varphi}$  aumenta con la presión  $0.23 \pm 0.03$  grados/GPa, es decir, el ángulo medio entre el plano de átomos de Te y el enlace Ga-Te aumenta de  $20.3 \pm 0.8$  grados a presión ambiente a  $22.6 \pm 0.8$  grados a la presión de transición.

La variación del grosor de la capa  $\bar{d}$  se calcula directamente de la inversa del módulo del vector de Miller  $\bar{H}_{\bar{2}10}$ , con los valores de los parámetros de la celda unidad dados por las experiencias de XRD<sup>21</sup>. Una vez computada la variación de la distancia intracapa, la distancia intercapa se deduce fácilmente:

$$(4.14) \quad \bar{d}_{int\ er} = \bar{d} - \bar{d}_{int\ ra}$$

Las distancias intra e intercapa calculadas mediante las ecuaciones (4.13) y (4.14) se representan en la Fig. 4.29. Como en el InSe y en el GaSe, el ligero aumento de la distancia intracapa es debido a que la disminución de  $\bar{d}_{cc\perp}$  no compensa el aumento producido en  $2\bar{d}_{ac} \text{Sin}\bar{\varphi}$ .

Los pseudo factores de DW para los enlaces Ga-Te y Ga-Ga se han representado en las Fig. 4.25 y Fig. 4.26. Sabemos que la contribución dinámica al factor de DW en esta familia de materiales supone una disminución del orden de  $10^{-4} \text{ \AA}^2$  al incrementar la presión de 0 a 10 GPa. Aunque la disminución experimental es ligeramente mayor, la pequeña precisión en el valor del factor de DW impuesta por el proceso de normalización de los espectros no permite inferir ninguna conclusión. A lo largo de la transición el factor de DW aumenta debido a la reorganización estructural. Durante el proceso de bajada de presión se produce una desestabilización de la estructura que se manifiesta en el considerable aumento del factor de DW. La pérdida de orden de largo alcance se evidencia



por el incremento aún más importante del factor de DW asociado a la segunda capa de vecinos.

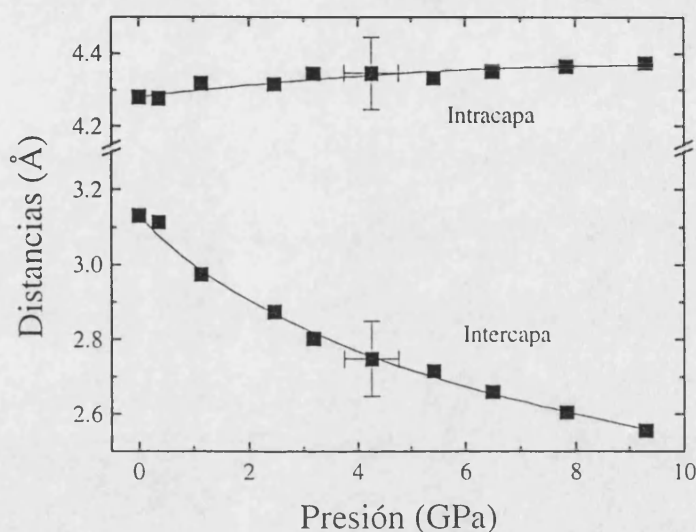


Fig. 4. 29. Evolución bajo presión de las distancias intra e intercapa en el GaTe.

La comparación de la Fig. 1.9 y la Fig. 4. 28 muestra que las distancias en la dirección perpendicular al eje  $c$  se comprimen más fácilmente que las distancias en la dirección paralela. Como consecuencia de las diferentes compresibilidades, los lados de los hexágonos irregulares que definen los átomos de Te de las subcapas tienden a hacerse iguales. Podemos sugerir que la regularización de los hexágonos es debida a la enorme fuerza repulsiva que aparece en el espacio intercapa cuando dos capas se acercan, que favorece el empaquetado compacto de los átomos de Te. El pequeño cambio en la longitud de enlace Ga-Ga, comparado con la variación de longitud en la dirección perpendicular a  $c$ , indica un incremento del ángulo que forma este enlace con las capas. La discontinuidad en la distancia que se observa en la Fig. 4. 28 es debida al llenado del espacio que rodea al enlace Ga-Ga durante la transición. Bajo estas consideraciones es razonable asignar la mayor fuente de inestabilidad de la estructura al enlace Ga-Ga.



## **Capítulo V**

# **Propiedades ópticas del GaTe bajo presión**

La presión es una variable termodinámica que añade un grado de libertad nuevo en el estudio de los sistemas físicos. El comportamiento del espectro de absorción bajo presión proporciona información sobre la evolución de determinados niveles energéticos al variar las posiciones atómicas, ayudando a clarificar que interacciones determinan su comportamiento y que características tienen. El estudio del índice de refracción permite

averiguar la contribución electrónica a la constante dieléctrica estática. Su variación con la presión está determinada por la compresibilidad del material y por el comportamiento medio de aquellas transiciones permitidas con una densidad de estados conjunta alta.

Las propiedades ópticas de los semiconductores laminares III-VI bajo presión han sido ampliamente estudiadas,<sup>7,19,23-24,,29-30,32,53-54,58,60-61</sup> a excepción de las del GaTe. En el GaTe únicamente se ha realizado una experiencia de fotoconductividad<sup>48</sup> bajo presión. En este capítulo describiremos los resultados obtenidos en medidas del coeficiente de absorción e índice de refracción. Compararemos los resultados obtenidos con los del resto de semiconductores de la familia, obtendremos información acerca de la estructura de bandas y discutiremos si las transiciones que determinan el índice de refracción tienen un origen similar al del resto de semiconductores laminares III-VI.

## 1. Condiciones experimentales

Se realizaron tres tipos de experiencias. En la primera se determinó el índice de refracción perpendicular a las capas a presión ambiente en la zona del infrarrojo próximo. En la segunda se determinó el comportamiento bajo presión del índice de refracción en el infrarrojo medio. Por último se determinó el coeficiente de absorción y el índice de refracción en el rango de longitudes de onda cercano al *gap* (infrarrojo próximo).

### 1.1 Índice de refracción perpendicular a las capas a presión ambiente

En este tipo de experiencia utilizamos monocristales en forma de aguja crecidos por transporte en fase vapor. Para determinar el índice de refracción hicimos incidir sobre la muestra luz linealmente polarizada, con ángulos de incidencia desde 0° hasta 45° con la normal. La muestra estaba orientada de modo que la componente del vector polarización paralela a las capas seguía la dirección del eje *c* independientemente del ángulo de incidencia (Fig. 3.12). Las condiciones experimentales se han descrito en el apartado III.3

La adquisición de los espectros se efectuó en dos barridos, de 1 a 1.18  $\mu\text{m}$  y de 1.15 a 1.7  $\mu\text{m}$ . De este modo se consiguió un muestreo de la transmitancia experimental con una

densidad de puntos suficiente para determinar la posición de los máximos y mínimos de la transmitancia con precisión adecuada. Los dos barridos se realizaron en las mismas condiciones experimentales, uno a continuación del otro.

La determinación del índice de refracción se realizó utilizando el método interferométrico adaptado a una incidencia fuera de la normal, tal como se ha explicado en el capítulo III (ec. 3.7).

## 1.2 Índice de refracción en el infrarrojo medio bajo presión.

En la determinación de la variación bajo presión del índice de refracción del GaTe en el infrarrojo se emplearon monocristales en forma de aguja crecidos por transporte en fase vapor como los descritos en el apartado anterior. Con una cuchilla preparamos muestras de una superficie de unas  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , y un espesor en las tres experiencias realizadas de 15.2, 20.7 y 30.8  $\mu\text{m}$ . La celda de presión empleada fue de tipo de membrana (MDAC) adaptada a las experiencias del infrarrojo. La cavidad de presión tenía 200  $\mu\text{m}$  de diámetro y 60  $\mu\text{m}$  de altura. Se utilizó argón como medio transmisor porque no absorbe en el infrarrojo. El proceso de carga con argón se ha descrito en el apartado III.1.7. Experimentalmente la carga con argón no es tan sencilla como, por ejemplo, en el caso del etanol-metanol, y en particular implica que en la subida de presión haya que comenzar con una presión de unos 3 GPa. Debido al pequeño tamaño de la muestra es imprescindible la utilización de un sistema microscópico para la correcta adquisición de los espectros. En nuestro caso usamos un sistema comercial, el Perkin-Elmer 1600, equipado con espejos de Cassegrain. Hemos detallado las características de este sistema en el apartado III.4. Para la medida del índice de refracción utilizamos el método interferométrico.

## 1.3 Medidas en el rango de longitudes de onda cercano al *gap*.

En estas experiencias se utilizaron monocristales de GaTe que se exfoliaron y cortaron con una cuchilla a partir de un lingote crecido por el método de Bridgman. El tamaño de las muestras era de  $100 \times 100 \times 6.1 \mu\text{m}^3$  y  $100 \times 100 \times 4.6 \mu\text{m}^3$ , siendo la superficie

más grande paralela a las capas. La muestra se introdujo junto con un rubí en la cavidad de presión practicada en una junta de acero Inconel. La cavidad de presión tenía 200  $\mu\text{m}$  de diámetro y 60  $\mu\text{m}$  de altura. Como medio transmisor de presión se empleó una mezcla 4:1 de metanol-etanol. La presión se midió a partir del desplazamiento de la línea de fluorescencia  $R_1$  del rubí. Para cada una de las muestras se utilizaron dos disposiciones experimentales distintas.

Con la muestra de 6.1  $\mu\text{m}$  de espesor usamos una celda de diamantes del tipo de membrana (MDAC). En este caso la fuente de luz consistió en una lámpara de tungsteno interceptada con una frecuencia de 180 KHz. Después de colimada, la luz de la lámpara se focalizó dentro de la celda, donde la imagen de la fuente tenía un tamaño de 25  $\mu\text{m}$ . La luz transmitida fue colimada de nuevo, filtrada espacialmente y focalizada en la entrada de un monocromador del tipo Jovin-Ivon THR1000, con una dispersión de 16  $\text{\AA}/\text{mm}$ . La señal proporcionada por un fotodiodo de Si empleado como detector se medía sincronamente con un amplificador *lock-in*.

La experiencia realizada con la muestra de 4.6  $\mu\text{m}$  de espesor fue realizada por F.J. Manjón en el Centro de Estudio de Semiconductores de la Universidad de los Andes, de Mérida (Venezuela). En este caso se usó una celda de las llamadas de Piermarini-Block. El dispositivo experimental empleado era análogo al anteriormente descrito salvo que el monocromador empleado fue del tipo 1681 SPEX, con una red de difracción de 1200 ranuras/mm y una focal de 0.22 m, y el detector consistió en un fotomultiplicador.

Las dos experiencias se realizaron a temperatura ambiente con luz no polarizada propagándose en la dirección perpendicular a las capas.

#### *Índice de refracción en el rango de longitudes de onda cercano al gap.*

Para determinar el índice de refracción utilizamos el método interferométrico descrito en el capítulo III. En nuestras condiciones experimentales (con la muestra de 6.1  $\mu\text{m}$ ) solamente se apreciaban los máximos correspondientes a la cavidad Fabry-Perot definida por las dos caras planas de la muestra. Utilizamos el índice de refracción medido en la Ref. 39 para determinar orden de los máximos y el espesor de la muestra a presión ambiente. Posteriormente fuimos siguiendo el desplazamiento de los máximos que se

produce al comprimir la muestra para determinar la variación del camino óptico con la presión. La variación del espesor con la presión es proporcional a la variación del grosor de las capas que forman el material, y se puede calcular a partir de la inversa del vector de Miller  $H_{\bar{2}10}$  con los valores de los parámetros de la celda unidad dados por las experiencias de XRD<sup>21</sup> bajo presión.

Pudimos establecer la variación con la presión del índice de refracción hasta 5.3 GPa.

### *Coefficiente de absorción*

La transmitancia se midió hasta 12 GPa. A pesar de filtrar espacialmente la luz, se observó luz difusa en la región de alta absorción del espectro, por lo que para calcular el coeficiente de absorción a cada espectro experimental se le restó la transmitancia experimental mínima detectada. Posteriormente se escaló el valor de la transmitancia experimental con el teórico utilizando el valor de transmitancia experimental medido en la región transparente de la muestra. Este rango se identifica como aquel en el que la transmitancia se mantiene constante. Al aumentar la presión la luz difusa aumenta y llega un momento en el que ya no se puede emplear este criterio, razón por la cual el análisis de los espectros de absorción se limita a presiones inferiores a 6.1 GPa. Por último, el coeficiente de absorción  $\alpha$  se calculó teniendo en cuenta la transmitancia teórica, el espesor de la muestra y su reflectividad.

Finalmente, es interesante destacar que observamos luz transmitida hasta 9.4 GPa, con una mayor presencia de luz difusa al ir aumentando la presión. Al sobrepasar los 9.4 GPa la muestra se volvió opaca como consecuencia de la transición a la fase metálica.

## **2. Índice de refracción.**

### *Índice de refracción perpendicular a las capas a presión ambiente.*

La transmitancia experimental de una muestra de GaTe de 12.5  $\mu\text{m}$  de espesor se muestra en la Fig. 5. 1. En la figura se han conectado los dos barridos realizados. Los

espectros han sido tomados con distintos ángulos de incidencia, según se indica en la figura.

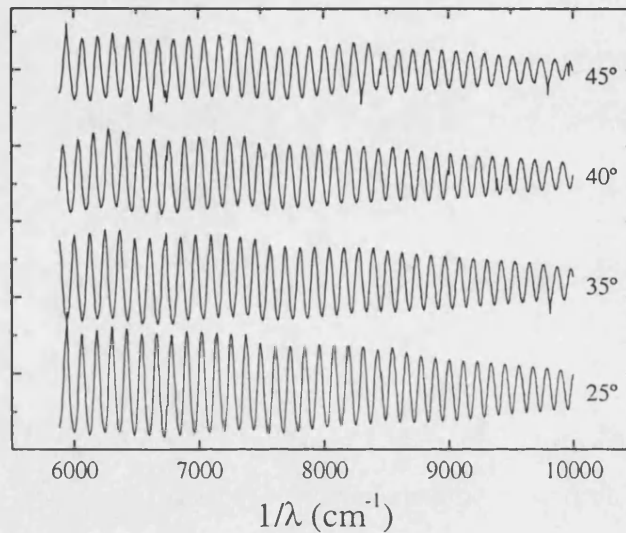


Fig. 5. 1. Transmittancia experimental de una muestra de GaTe de 15.2  $\mu\text{m}$  de espesor. El número situado al lado de cada espectro indica el ángulo entre la radiación incidente y la normal a la muestra.

Como argumentamos en el apartado III.3, aunque el GaTe sea un material monoclinico, y por tanto biáxico, en nuestro caso es razonable utilizar el formalismo correspondiente a medios uniáxicos, considerando el eje óptico perpendicular a las capas. En ese contexto escribíamos la ec. (3.7) del siguiente modo:

$$(3.7) \quad n_{\parallel} = \frac{\sin i}{\sqrt{1 - \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2 n_{\parallel c}^2}}}$$

$n_{\parallel}$  es el índice de refracción en la dirección del supuesto eje óptico perpendicular a las capas,  $i$  es el ángulo de incidencia,  $m$  es el orden del máximo o mínimo ( $m$  entero para máximos y semientero para mínimos),  $d$  es el espesor,  $\lambda$  es la longitud de onda y  $n_{\parallel c}$  el índice de refracción en la dirección del eje  $c$ .



El orden del máximo o mínimo lo asignamos gracias al espectro con  $i=0$ . En los sucesivos espectros vamos siguiendo la posición de cada máximo o mínimo. El resultado se muestra en la Fig. 5. 2, donde se aprecia que conforme el ángulo de incidencia aumenta también lo hace la precisión de la medida. A ángulos mayores de  $45^\circ$  el tamaño del haz sobre la muestra es más grande que la propia muestra. La intensidad del espectro de transmitancia y la calidad de la medida disminuyen.

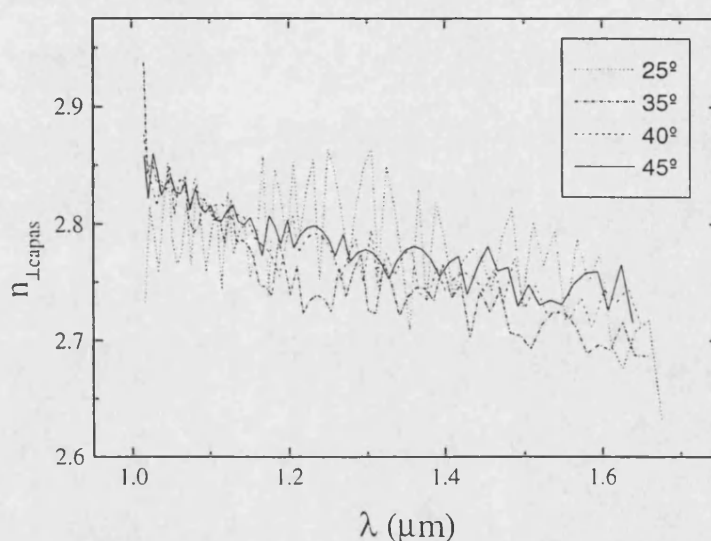


Fig. 5. 2. Índice de refracción del GaTe calculado con espectros tomados con varios ángulos de incidencia. Conforme aumenta el ángulo de incidencia la precisión en la medida se incrementa.

En la Fig. 5. 3 se muestra la media de los espectros obtenidos con ángulos de incidencia de  $40^\circ$  y  $45^\circ$ . El resultado se ha interpretado mediante un modelo del tipo de Phillips-Van Vetchen, obteniéndose  $n_{\infty\perp}=2.673\pm 0.005$  y  $E_{0\perp}=3.37\pm 0.07$  eV. El valor del *gap* de Penn es del mismo orden que el encontrado cuando la polarización es paralela a las capas para las direcciones paralela (3.58 eV) y perpendicular (3.37 eV) al eje  $c^{39}$ .

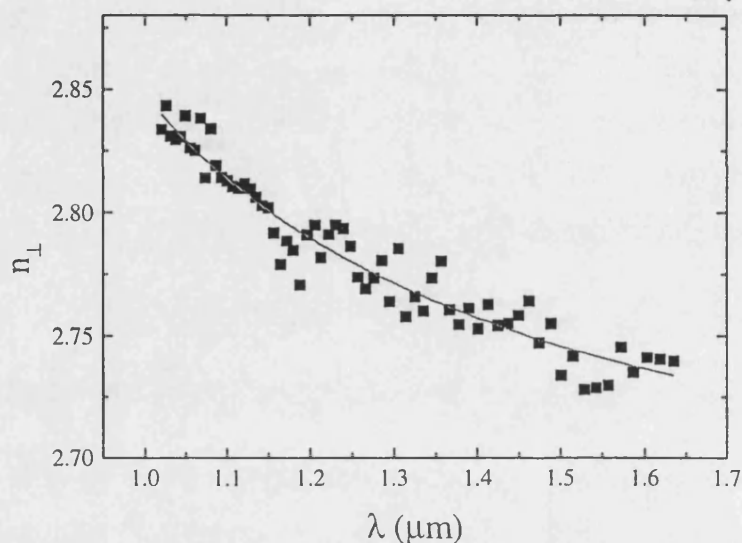


Fig. 5. 3. Índice de refracción del GaTe en la dirección perpendicular a las capas. La línea continua representa un ajuste a una ecuación de Penn con  $n_{\infty\perp}=2.673\pm 0.005$  y  $E_{0\perp}=3.37\pm 0.07$  eV.

*Variación del índice de refracción con la presión en el infrarrojo medio.*

Para determinar el índice de refracción del GaTe en el infrarrojo se utilizaron muestras de 15.2, 20.7 y 30.8  $\mu\text{m}$  de espesor. En la Fig. 5. 4 se representa la transmitancia correspondiente a la muestra de 20.7  $\mu\text{m}$ . Entre 1900 y 2300  $\text{cm}^{-1}$  la fuerte absorción de los diamantes hace que la señal directa y la que pasa a través de la muestra no se compensen correctamente y que la transmitancia no pueda ser medida adecuadamente. Para valores de  $1/\lambda$  menores de 1900  $\text{cm}^{-1}$  las oscilaciones presentan modulaciones y algunos picos se deforman. Las deformaciones pueden tener origen en el hecho de utilizar luz no polarizada, ya que entre 500 y 1900  $\text{cm}^{-1}$  el índice de refracción en la dirección paralela y perpendicular al eje  $c$  presenta dispersiones muy diferentes. Tanto para la muestra de 15.2  $\mu\text{m}$  (Fig. 5. 6) como para la de 20.7  $\mu\text{m}$  (Fig. 5. 4 y Fig. 5. 5) se aprecia una disminución del contraste a presiones cercanas a 5 GPa. Como en la Fig. 5. 7, correspondiente a una muestra mucho más gruesa, de 30.8  $\mu\text{m}$ , no se aprecia una pérdida de contraste en torno a dicha presión, podemos descartar los fenómenos de absorción como causantes de la

disminución de contraste, y por contra podemos pensar que tiene origen en fenómenos interferenciales.

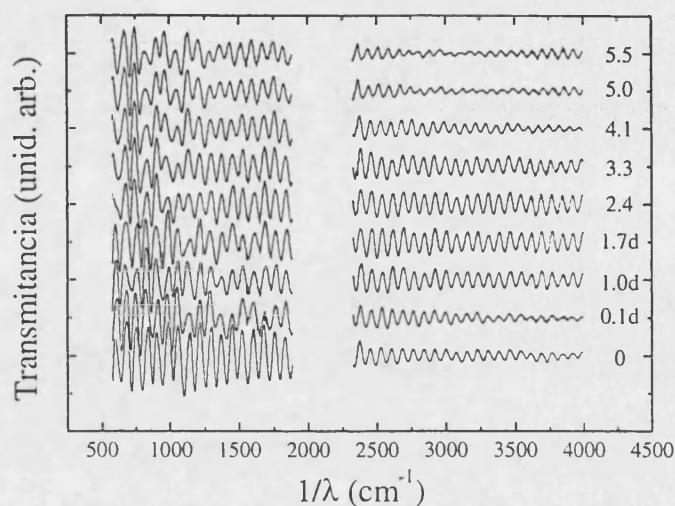


Fig. 5. 4. Transmitancia de una muestra de  $20.7 \mu\text{m}$  de espesor en función de la presión. Entre  $1900$  y  $2300 \text{ cm}^{-1}$  no se ha podido medir la transmisión debido a la fuerte absorción de los diamantes. Los números que aparecen al lado de cada espectro hacen referencia a la presión en GPa a la que fueron tomados. La letra d indica que el espectro se ha adquirido en el proceso de bajada de la presión.

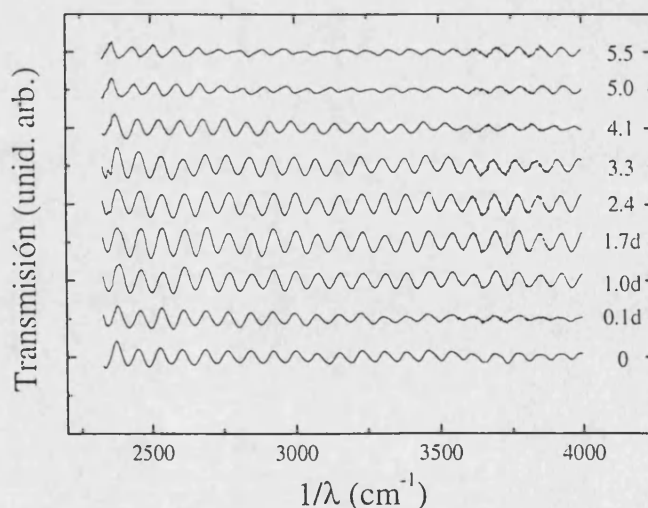


Fig. 5. 5. Transmitancia de una muestra de  $20.7 \mu\text{m}$  de espesor en función de la presión. Los números que aparecen al lado de cada espectro hacen referencia a la presión en GPa a la que fueron tomados. La letra d indica que el espectro se ha adquirido en el proceso de bajada de la presión. La figura es una ampliación de la gráfica anterior.

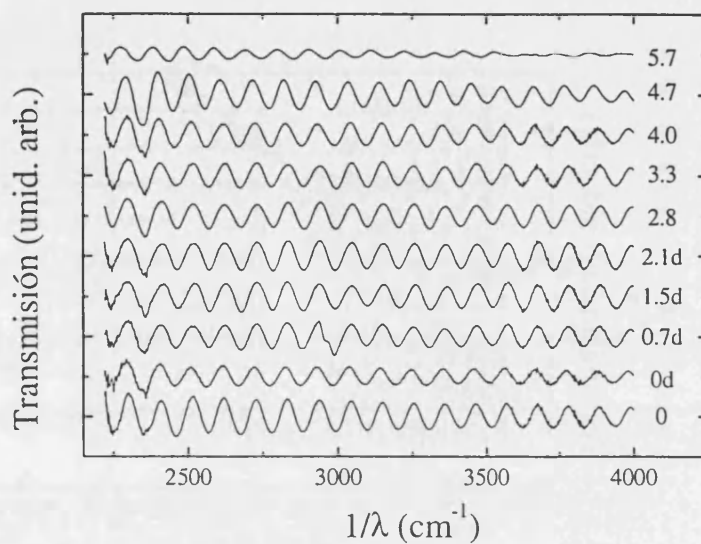


Fig. 5. 6. Transmitancia de una muestra de 15.2 μm de espesor en función de la presión. Los números que aparecen al lado de cada espectro hacen referencia a la presión en GPa a la que fueron tomados. La letra d indica que el espectro se ha adquirido en el proceso de bajada de la presión.

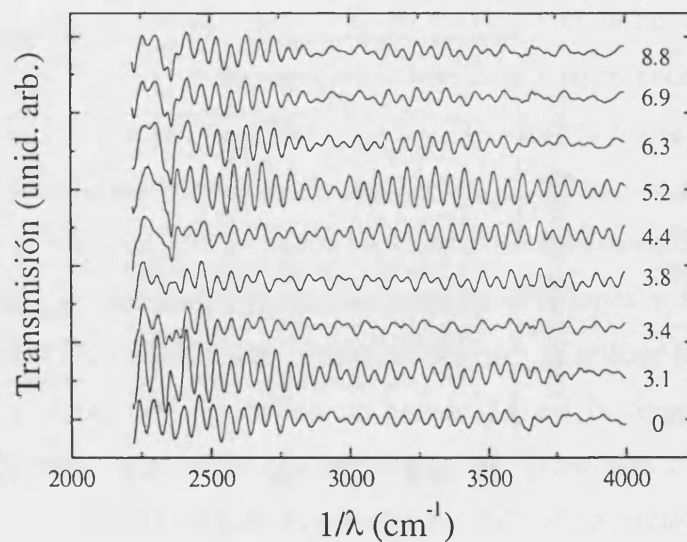


Fig. 5. 7. Transmitancia de una muestra de 30.8 μm de espesor en función de la presión. Los números que aparecen al lado de cada espectro hacen referencia a la presión en GPa a la que fueron tomados.

Se podría pensar que las modulaciones observadas entre 2200 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  proceden del hecho de que al utilizar un microscopio para focalizar la señal la incidencia no es normal, y como consecuencia en la formación de máximos y mínimos interviene el índice de refracción perpendicular a las capas además del paralelo. El fenómeno se magnificaría debido a que, por el propio diseño de los espejos de Cassegrain del microscopio, la radiación incidente con menos ángulo no se detecta. Según hemos comentado, aunque el GaTe sea un material monoclinico, y por tanto biáxico, es lógico pensar que no se comete un error muy grande al utilizar el formalismo correspondiente a medios uniáxicos, considerando que el eje óptico coincide con la perpendicular a las capas. En ese contexto podemos estimar el error cometido al no considerar la incidencia no normal de la radiación utilizando las ecuaciones<sup>110,114-115</sup>:

$$(5.1) \quad i_e = \arctg \frac{n_{\parallel} \sin i}{n_{\perp} \sqrt{1 - \frac{n_{\parallel}^2 \sin^2 i}{n_{\perp}^2}}}$$

$$(5.2) \quad n_{\parallel} \sin i = n_e \sin i_e$$

$$(5.3) \quad \frac{1}{n_e^2} = \frac{\sin^2 i_e}{n_{\parallel}^2} + \frac{\cos^2 i_e}{n_{\perp}^2}$$

donde  $i$  es el ángulo de incidencia en la muestra,  $i_e$  es el ángulo que forma la dirección de propagación de la onda extraordinaria con la normal,  $n_{\parallel}$  es el índice de refracción del argón,  $n_{\parallel}$  y  $n_{\perp}$  son los índices paralelo y perpendicular al eje óptico (que estamos suponiendo perpendicular a las capas) y  $n_e$  es el índice de refracción extraordinario.

El error en la determinación del índice de refracción lo interpretaríamos pues como debido a la diferencia entre  $n_e$  y  $n_{\perp}$ . El ángulo máximo con el que la radiación incide en los diamantes es de  $38^\circ$ . Si consideramos que a presión ambiente y para una longitud de onda de  $1 \mu\text{m}$  el índice de refracción del diamante<sup>94</sup> es de 2.39, el del argón<sup>123</sup> 1.2, que  $n_{\perp}=3.25^{39}$  y que  $n_{\parallel}=2.85$  (según la Fig. 5. 3), el ángulo de incidencia  $i$  resulta de  $32^\circ$  y el

valor de  $i_e$  según la ec. (5. 1) es de  $11.3^\circ$ . A partir de la ec. (5. 8) y utilizando que

$$\sin^2 i_e \left( \frac{n_{\perp}^2}{n_{\parallel}^2} - 1 \right) = 0.013 \ll 1 \text{ se puede concluir que:}$$

$$(5. 4) \quad \frac{n_e - n_{\perp}}{n_{\perp}} \approx -\frac{1}{2} \sin^2 i_e \left( \frac{n_{\perp}^2}{n_{\parallel}^2} - 1 \right) = -0.0065$$

Por lo tanto la influencia de la incidencia no normal en la determinación del índice de refracción resulta despreciable. Se podría argumentar que la modulación que se observa a unos 5 GPa en la Fig. 5. 5 y Fig. 5. 6 se debe a que la diferencia de índice introduce un factor en la transmitancia del estilo de:

$$(5. 5) \quad \cos \left( \frac{2\pi(n_1 - n_2)d}{\lambda} \right)$$

donde  $n_{\perp}$  haría el papel de  $n_1$  y  $n_e$  el de  $n_2$ . Esta proposición presenta la inconsistencia de que el efecto de la modulación se hace más evidente a altas presiones, mientras que la diferencia expresada en la ec. (5. 4) disminuye con la presión al disminuir el ángulo de incidencia  $i$  (Fig. 5. 8) y, si ocurre como en el resto de laminas<sup>58,111-113</sup>, al crecer más rápidamente  $n_{\parallel}$  que  $n_{\perp}$  y tender a igualarse ambos índices.

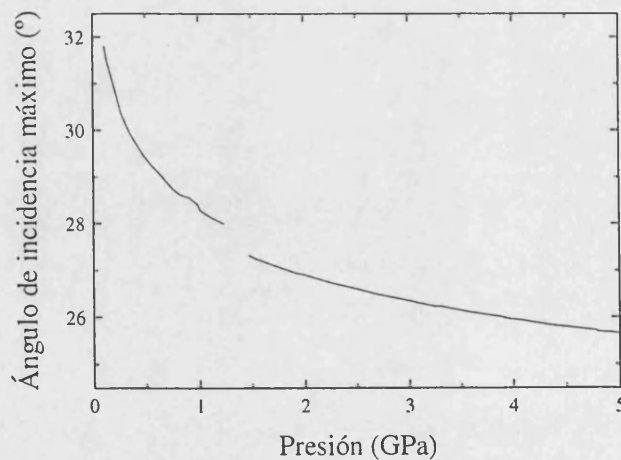


Fig. 5. 8. Variación del ángulo de incidencia en la muestra con la presión. La discontinuidad que se observa a 1.35 GPa es debida al cambio que se produce en el índice de refracción del argón cuando éste transita de líquido a sólido.

Una hipótesis más coherente para explicar las modulaciones observadas entre 2200 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  consiste en suponer la existencia de un factor del estilo de la ec. (5. 5), pero donde el papel de  $n_2$  y  $n_1$  lo jugarían ahora los índices de refracción paralelo y perpendicular al eje  $c$  (dentro del plano de las capas). A presión ambiente  $n_1-n_2 = -0.026$ . El primer nodo en la transmitancia se debería observar a  $4/n_1-n_2/d$ , es decir, 6200  $\text{cm}^{-1}$  para la muestra de 15.2  $\mu\text{m}$  y 4600  $\text{cm}^{-1}$  para la de 20.7  $\mu\text{m}$ . Estos valores son coherentes con la posición de los nodos que se puede extrapolar de los espectros a presión ambiente en la Fig. 5. 5 y Fig. 5. 6. De ambas gráficas se puede sacar la conclusión de que al aumentar la presión la diferencia entre los índices disminuye. Alrededor de 2 GPa son prácticamente iguales y el rango espectral medido se corresponde con la zona de un máximo de la envolvente. Al aumentar la presión por encima de 2 GPa la diferencia de índices invierte su signo y los nodos se desplazan hacia longitudes de onda más cortas. Por el contrario, en la Fig. 5. 7, correspondiente a la muestra de 30.8  $\mu\text{m}$ , no se aprecia un comportamiento sistemático, pareciendo indicar que existe una contribución adicional a las modulaciones, como podría ser la existencia de algún pequeño escalón en la muestra. Dentro de este esquema la posición de los máximos y los mínimos en la transmitancia nos proporcionará información sobre  $(n_1+n_2)/2$ , y de la posición de los nodos podremos estimar la variación de la diferencia  $n_1-n_2$  con la presión.

Para calcular la variación del índice de refracción con la presión en primer lugar utilizamos el espectro a presión ambiente para deducir el espesor de la muestra y asignar un orden a cada máximo. Después se sigue el desplazamiento de cada máximo con la presión, lo que permite medir el cambio de camino óptico. Para separar la contribución del índice de refracción al camino óptico se calcula el espesor de la muestra a alta presión suponiendo que sigue una variación proporcional al espesor de una capa, que es inversamente proporcional al módulo del vector de Miller que define la capa. De este modo se han analizado las oscilaciones de las muestras de 15.2 y 20.7  $\mu\text{m}$  y se han obtenido los valores del índice de refracción que se muestran en la Fig. 5. 9 y Fig. 5. 10. El cambio de pendiente y el aumento del error experimental en la determinación del índice a presiones cercanas a 5 GPa se asocia a la presencia de un nodo en la modulación. Cerca del nodo la variación de la pendiente de la función envolvente añade un error suplementario en la posición de los máximos y mínimos.

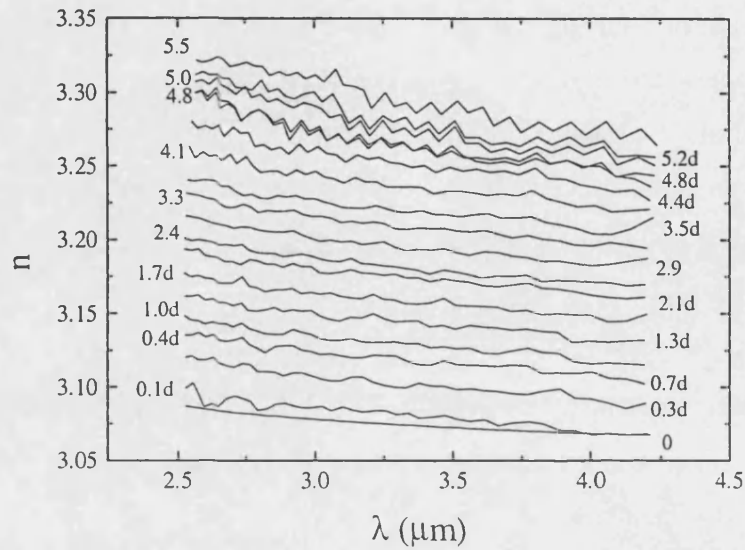


Fig. 5. 9. Variación del índice de refracción paralelo a las capas con la presión según se desprende del análisis de los espectros correspondientes a la muestra de  $20.7 \mu\text{m}$ . Los números que aparecen al lado de cada espectro hacen referencia a la presión en GPa a la que fueron tomados. La letra d indica que el espectro se ha adquirido en el proceso de bajada de la presión.

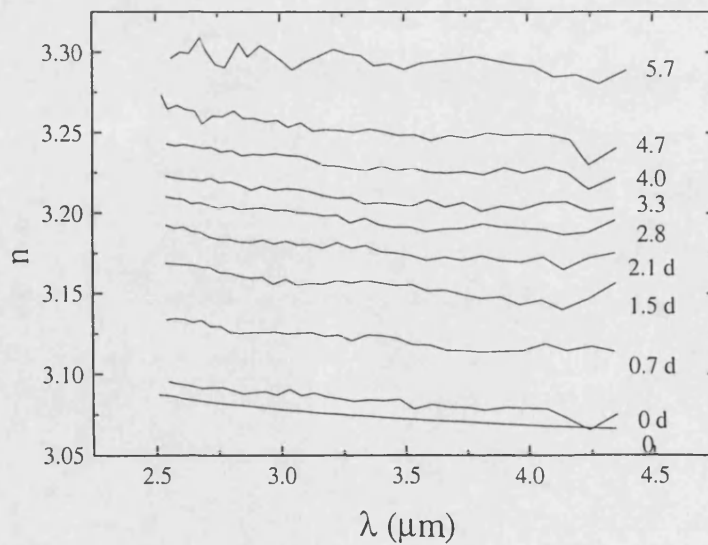


Fig. 5. 10. Variación del índice de refracción paralelo a las capas con la presión según se desprende del análisis de los espectros correspondientes a la muestra de  $15.2 \mu\text{m}$ . Los números que aparecen al lado de cada espectro hacen referencia a la presión en GPa a la que fueron tomados. La letra d indica que el espectro se ha adquirido en el proceso de bajada de la presión.



En el modelo de Phillips-Van Vetchen la dispersión del índice de refracción se describe utilizando dos parámetros,  $n_\infty$  y  $E_0$  (ecs. 2.59 y 2.61).  $n_\infty$  proporciona, a través de  $\epsilon_\infty$ , la contribución electrónica a la constante dieléctrica estática  $\epsilon_0$ .  $E_0$  es la energía del *gap* de Penn, que representa la energía de resonancia media de los osciladores asociados a las transiciones permitidas con una mayor densidad de estados. No disponemos de un rango espectral suficiente para realizar un ajuste del índice de refracción que permita deducir ambos parámetros simultáneamente. Sin embargo, si representamos la variación relativa del índice de refracción en función de la presión (Fig. 5. 11) se hace evidente que hasta 4 GPa la variación del índice de refracción no depende, dentro del error experimental, de la frecuencia. A partir de esa presión existe una ligera dependencia que pensamos se debe al error en la medida del índice de refracción originado por la aparición del nodo en la envolvente de los espectros. Podemos asignar pues el incremento de índice de refracción al aumento de  $n_\infty$ .

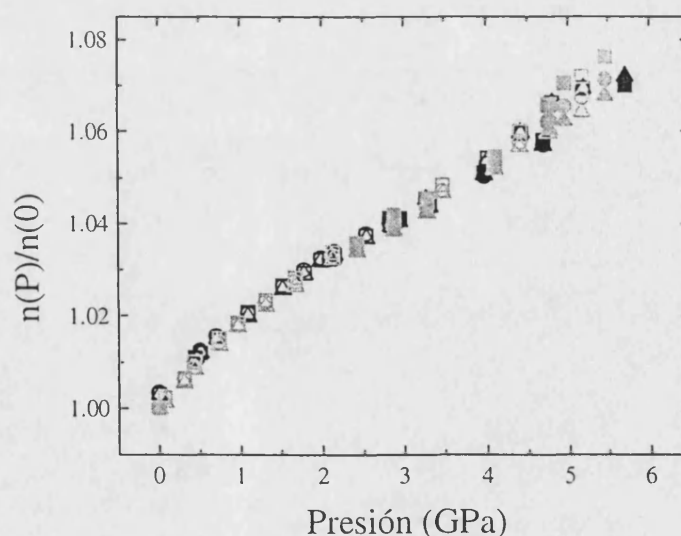


Fig. 5. 11. Variación relativa del índice de refracción con la presión para varias longitudes de onda. Los cuadrados, círculos y triángulos representan la variación relativa del índice de refracción para longitudes de onda de 2.75, 3.25 y 3.75  $\mu\text{m}$  respectivamente. El índice representado mediante símbolos oscuros se ha deducido de la muestra de 15.2  $\mu\text{m}$ , y el representado con símbolos claros de la muestra de 20.7  $\mu\text{m}$ .

Según hemos comentado anteriormente, de la variación con la presión de la posición de los nodos de la envolvente de los espectros de transmitancia se puede estimar la evolución de la diferencia entre el índice paralelo al eje  $c$  y el perpendicular (Fig. 5. 12). Con muestras de grosor comprendido entre 15 y 20  $\mu\text{m}$  los nodos de la envolvente sólo aparecen en el rango espectral del interferómetro para presiones superiores a 4 GPa. Para que a presión ambiente el nodo estuviera situado a unos  $3000\text{ cm}^{-1}$  la muestra tendría que tener unas 32  $\mu\text{m}$  de espesor. Desgraciadamente, aunque los espectros correspondientes a la muestra de 30.8  $\mu\text{m}$  parecen indicar la presencia de un nodo alrededor de esa frecuencia, la presencia de un escalón en la muestra destruye cualquier comportamiento sistemático de la posición de los nodos e impide deducir información sobre la diferencia de índices a bajas presiones. Por otra parte, si la amplitud de las oscilaciones a una presión dada no depende de la frecuencia podemos deducir que  $n_1=n_2$ . De este modo concluimos que ambos índices son iguales a una presión de  $2.5\pm 0.5$  GPa. Para realizar una estimación de la evolución de los índices paralelo y perpendicular al eje  $c$  supondremos que la diferencia sigue un comportamiento lineal con la presión.

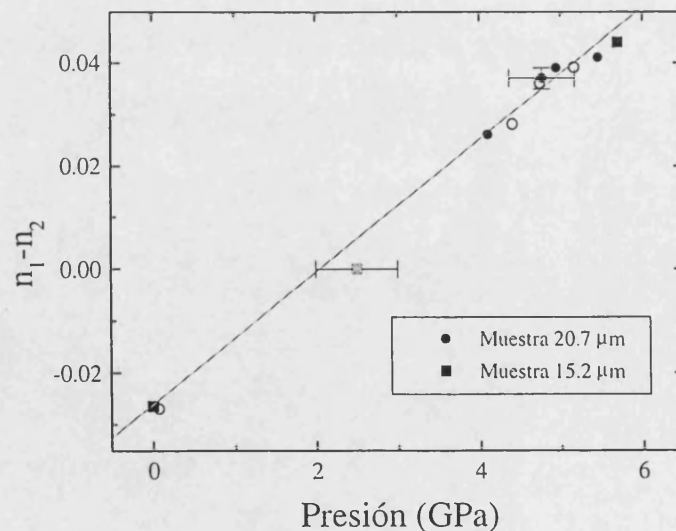


Fig. 5. 12. Evolución con la presión de la diferencia entre los índices según la dirección del eje  $c$  y la perpendicular (dentro del plano de las capas). Todos los puntos se han deducido de la posición de los nodos de la envolvente, excepto el cuadrado dibujado en color más claro, que se ha estimado de la posición del máximo de la envolvente. El error en este punto es debido al error de apreciación de la presión a la que no hay modulación. Los símbolos rellenos se corresponden con el proceso de subida de presión y los huecos con el de bajada.

Reuniendo la información de la Fig. 5. 11 y la de la Fig. 5. 12 se puede deducir la variación de los índices paralelo y perpendicular al eje  $c$  con la presión. El resultado se presenta en la Fig. 5. 13. La variación logarítmica a presión ambiente en la dirección paralela a  $c$ ,  $d[\text{Ln}(n^{\parallel c})]/dP=0.014\pm 0.001 \text{ GPa}^{-1}$ , es del orden de la de otros semiconductores de la misma familia ( $d\text{Ln}(n)/dP=0.015\pm 0.001 \text{ GPa}^{-1}$  para el GaSe en la dirección paralela a las capas, por ejemplo). Anteriormente hemos concluido que como la variación del índice de refracción medido no depende de la frecuencia podemos asignar el incremento de índice de refracción al aumento de  $n_{\infty}^2 = \epsilon_{\infty}$ . Bajo esa consideración la contribución electrónica a la constante dieléctrica estática en la dirección paralela al eje  $c$  valdría  $d\epsilon_{\infty}^{\parallel c}/dP=0.26\pm 0.02 \text{ GPa}^{-1}$ . Del mismo modo, en la dirección perpendicular al eje  $c$  tendríamos  $d\text{Ln}^{\perp c}/dP=0.022\pm 0.001 \text{ GPa}^{-1}$  y  $d\epsilon_{\infty}^{\perp c}/dP=0.41\pm 0.02 \text{ GPa}^{-1}$ .

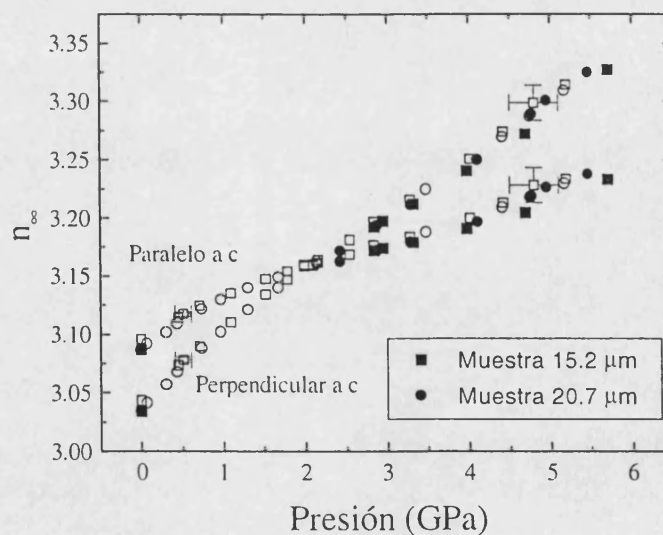


Fig. 5. 13. Variación del índice de refracción electrónico con la presión. Los símbolos rellenos se corresponden con el proceso de subida de presión y los huecos con el de bajada. Perpendicular a  $c$  se refiere a la perpendicular a  $c$  dentro del plano de las capas.

Con el fin de interpretar las diferencias obtenidas en las dos direcciones analizaremos la variación del índice de refracción en el contexto del modelo de Phillips-

Van Vetchen. Según lo visto en el capítulo II, la contribución electrónica al índice de refracción,  $n_{\infty}$ , se puede escribir en este modelo como:

$$(5.6) \quad n_{\infty}^2 = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2}$$

donde  $\omega_p$  es la frecuencia de plasma y  $\omega_0$  la frecuencia del *gap* de Penn.

$n_{\infty}$  depende de la presión a través de  $\omega_p^2$ , que es inversamente proporcional al volumen de la celda unidad, y de la variación del *gap* de Penn. La disminución del volumen al aumentar la presión no explica totalmente el incremento de  $n_{\infty}$ , por lo que el *gap* de Penn  $E_0$  debe variar según:

$$(5.7) \quad E_0(P) = E_0(0) \sqrt{\frac{n_{\infty}^2(0) - 1}{n_{\infty}^2(P) - 1} \frac{V(0)}{V(P)}}$$

La Fig. 5. 14 muestra la variación del *gap* de Penn con la presión en la dirección paralela al eje *c* y en la perpendicular.

En la dirección paralela al eje *c*, que es perpendicular a la dirección definida por los enlaces Ga-Ga, la disposición atómica es similar a la del resto de semiconductores de la familia, por lo que la variación del índice cuando la polarización de la radiación sigue esta dirección es similar a la encontrada en el GaS, GaSe o InSe, y el *gap* de Penn sufre un aumento análogo. Por el contrario, la dirección perpendicular al eje *c* coincide con la definida por los enlaces Ga-Ga paralelos al plano y en ella la disposición atómica es distinta. En particular, en los alrededores del enlace Ga-Ga la densidad atómica es menor (Fig. 1.8) y, como hemos visto en el capítulo anterior, la compresibilidad en esta dirección es mayor que en la perpendicular. En el InSe las transiciones electrónicas que más contribuyen al *gap* de Penn se dan en borde de zona desde bandas de valencia con carácter básicamente  $p_x$  y  $p_y$ . Al aumentar la presión el material se comprime y el grado de solapamiento de los orbitales  $p_x$  y  $p_y$  en la dirección perpendicular al eje *c* debe de incrementarse considerablemente, aumentando la dispersión de las bandas asociadas a

estos orbitales y provocando que el *gap* de Penn disminuya. El comportamiento del *gap* de Penn (deducido a partir de las variaciones de índice) es muy sensible a pequeñas variaciones en la pendiente de  $n_{\infty}$ , por lo que a presiones mayores de 4 GPa el error inducido en el índice de refracción por la presencia de los nodos de la envolvente distorsiona la variación observada del *gap* de Penn. Es importante resaltar que la variación del *gap* de Penn está doblemente afectada por el error cometido en la determinación de los parámetros de malla. Por una parte el cambio en el índice de refracción se separa de la variación del camino óptico utilizando una variación del espesor de la muestra calculado a través de la inversa del vector de Miller que define el plano de las capas. En este cómputo intervienen los parámetros de malla. Por otra parte en la ec. (5.7) aparece directamente la variación del volumen. El error en las experiencias de difracción bajo presión es grande, como se observa en la Fig. 1.9, sobre todo para presiones bajas, donde en este tipo de materiales no es posible describir con precisión los cambios de pendiente asociados a las variaciones de longitud intercapa.

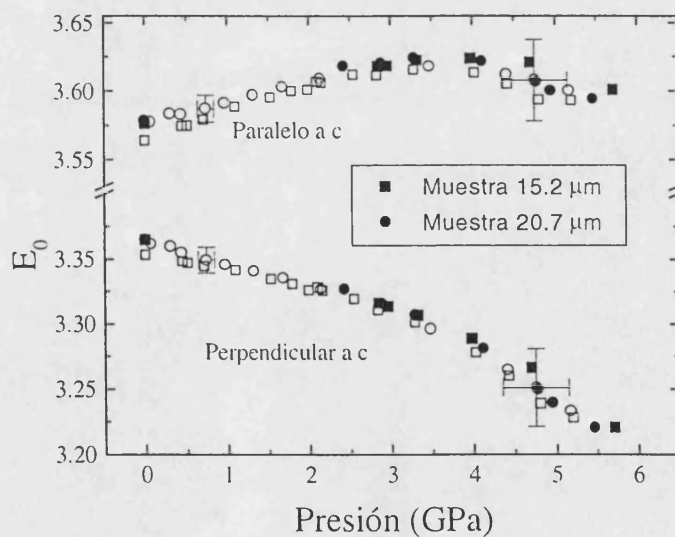
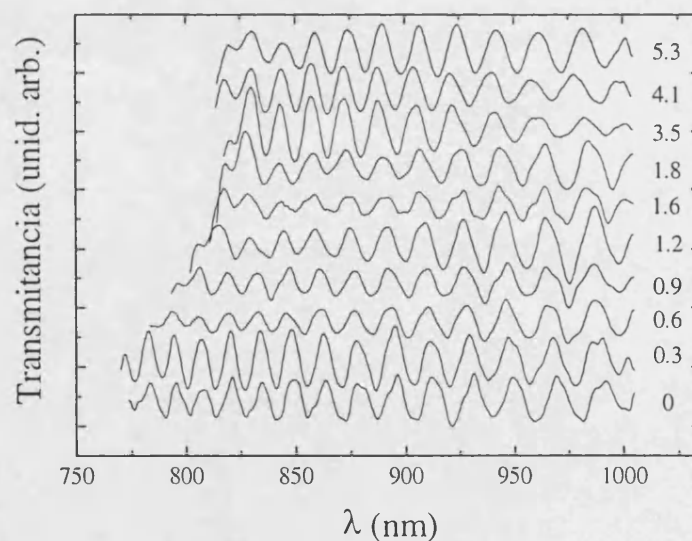


Fig. 5.14. Variación del *gap* de Penn en la dirección paralela y perpendicular al eje *c* (dentro del plano de las capas). Los símbolos rellenos se corresponden con el proceso de subida de presión y los huecos con el de bajada.

*Variación del índice de refracción con la presión para longitudes de onda cercanas al gap.*

En la Fig. 5. 15 se ha representado la variación con la presión de la transmitancia experimental de una muestra de GaTe en un rango de longitudes de onda cercano al *gap*. Las oscilaciones se midieron en el mismo barrido espectral que se utilizó para determinar el coeficiente de absorción y corresponden concretamente a la muestra de 6.1  $\mu\text{m}$  de espesor. Las oscilaciones no tienen buena calidad, debido a la existencia de algún pequeño escalón en la muestra o a que el índice de refracción aumenta a distinto ritmo en la dirección paralela al eje *c* o en la perpendicular (dentro del plano de las capas). No obstante se puede seguir el orden de cada máximo al ir variando la presión.



**Fig. 5. 15.** Transmitancia experimental correspondiente a una muestra de GaTe de 6.1  $\mu\text{m}$  de espesor. Los números situados al lado de cada espectro indican la presión en GPa a la que fue tomado. La luz es no polarizada y se propaga en la dirección perpendicular a las capas.

Utilizando el mismo procedimiento que usamos para deducir el índice de refracción en el infrarrojo podemos calcular la variación con la presión del índice de refracción en el rango de longitudes de onda cercanas al *gap*. El resultado se aprecia en la Fig. 5. 16.

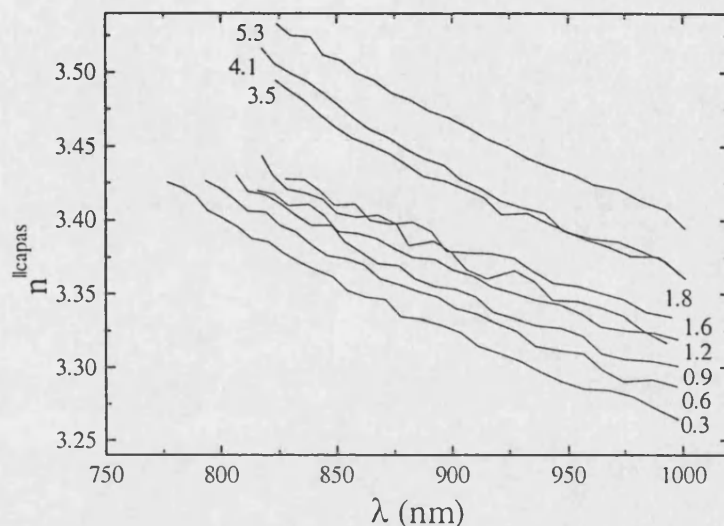


Fig. 5. 16. Índice de refracción del GaTe paralelo a las capas a varias presiones. El valor de la presión, en GPa, está indicado por el número situado cerca de cada una de las líneas.

Con el fin de comparar los resultados obtenidos en esta experiencia con los derivados de la experiencia en el infrarrojo hemos calculado la variación relativa de índice a tres frecuencias, de 0.85, 0.9 y 0.95  $\mu\text{m}$ , y hemos calculado su valor medio (Fig. 5. 17). La variación relativa del índice obtenida en la experiencia en el rango de longitudes de onda cercanas al *gap* es similar a la obtenida para la dirección paralela al eje *c* en la experiencia del infrarrojo, cuando en principio cabría esperar que siguiera un comportamiento intermedio entre el de la polarización paralela y perpendicular al eje *c*, ya que usamos luz no polarizada. Como las oscilaciones medidas en la experiencia en el rango de longitudes de onda cercanas al *gap* son de mala calidad no se puede inferir ninguna nueva conclusión. Sería interesante realizar una experiencia expresamente diseñada para medir la variación del índice de refracción en este intervalo espectral. En dicha experiencia incluso se podría ampliar el rango de longitudes de onda hasta unas 2  $\mu\text{m}$  y utilizar polarizadores para separar con claridad la contribución de los índices de refracción paralelo y perpendicular al eje *c*.

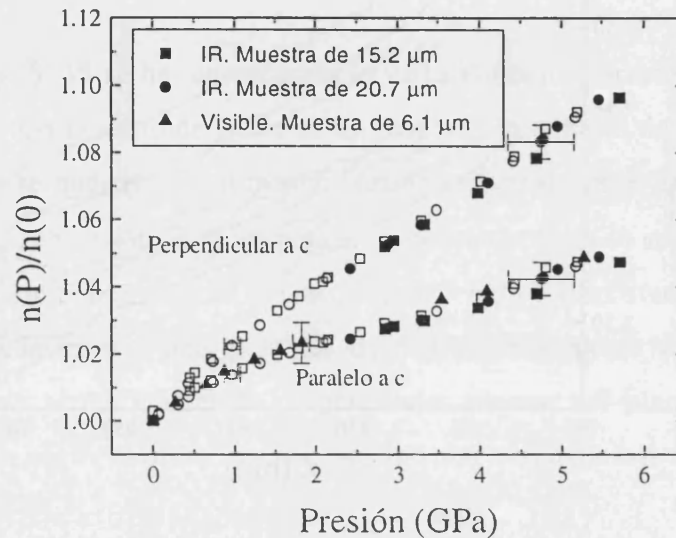


Fig. 5. 17. Variación relativa del índice de refracción del GaTe en función de la presión. Los cuadrados y círculos representan datos obtenidos de las medidas en el infrarrojo, mientras que los datos representados con triángulos han sido deducidos de la experiencia con longitudes de onda cercanas al *gap*. Los símbolos rellenos se corresponden con el proceso de subida de presión y los huecos con el de bajada.

### 3. Coeficiente de absorción.

#### 3.1. Análisis de los espectros.

En la Fig. 5. 18 hemos representado el coeficiente de absorción medido a temperatura ambiente y a presiones comprendidas entre 0.3 y 6.1 GPa. Hasta 1.8 GPa la estructura del excitón se observa claramente. Por encima de 2.4 GPa aparece una cola de absorción en la zona de bajas energías que, al igual que en el GaSe<sup>29</sup>, se asocia al desplazamiento del frente de absorción indirecto hacia longitudes de onda largas.

Como comentamos en el capítulo II, la existencia de una interacción entre el electrón y el hueco refuerza la absorción óptica. También vimos que, siguiendo a



Toyozawa, cuando la interacción electrón-fonón es fuerte o cuando la temperatura es alta, el ensanchamiento de las líneas de absorción excitónicas es gaussiano y el frente de absorción viene dado por:

$$(2.54) \quad \alpha(E) = \frac{C_0 R^{\frac{1}{2}}}{E} \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2R}{m^3} \frac{1}{\Gamma_m \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_m)^2}{2\Gamma_m^2}} + \int_{E_0}^{\infty} dE' \frac{1}{1-e^{-2\pi\sqrt{\frac{R}{E'-E_0}}}} \frac{1}{\Gamma_c \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E'-E)^2}{2\Gamma_c^2}} \right\}$$

con:

$$(2.53) \quad C_0 = \frac{4\pi^2 (2\mu)^{3/2} e^2 |M_R|^2}{nch^2 m_0^2}$$

$$(2.47) \quad E_m = E_0 - R/m^2$$

donde R es el Rydberg,  $E_0$  el *gap*,  $\mu$  la masa reducida del excitón,  $m_0$  la masa del electrón, n el índice de refracción,  $M_R$  el elemento de matriz de la interacción electrón-fotón,  $\Gamma_c$  la anchura del continuo y  $E_m$  y  $\Gamma_m$  la energía y la anchura de la m-ésima línea excitónica respectivamente. Para la anchura de la m-ésima línea excitónica empleamos la relación empírica<sup>124</sup>:

$$(5.8) \quad \Gamma_m = \Gamma_c - (\Gamma_c - \Gamma_1) / m^2$$

Para poder obtener información cuantitativa acerca de la variación del *gap* y del Rydberg necesitamos realizar un ajuste a los espectros experimentales. Con el fin de facilitar esa tarea aproximamos la contribución del continuo en la ec. (2.54) por una función escalón. De este modo obtuvimos:

$$(5.9) \quad \alpha(E) = \frac{C_0 R^{\frac{1}{2}}}{E} \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2R}{m^3} \frac{1}{\Gamma_m \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_m)^2}{2\Gamma_m^2}} + \frac{1}{2} \left( 1 - \text{Erf} \left( \frac{E_0 - E}{\sqrt{2}\Gamma_c} \right) \right) \right\}$$

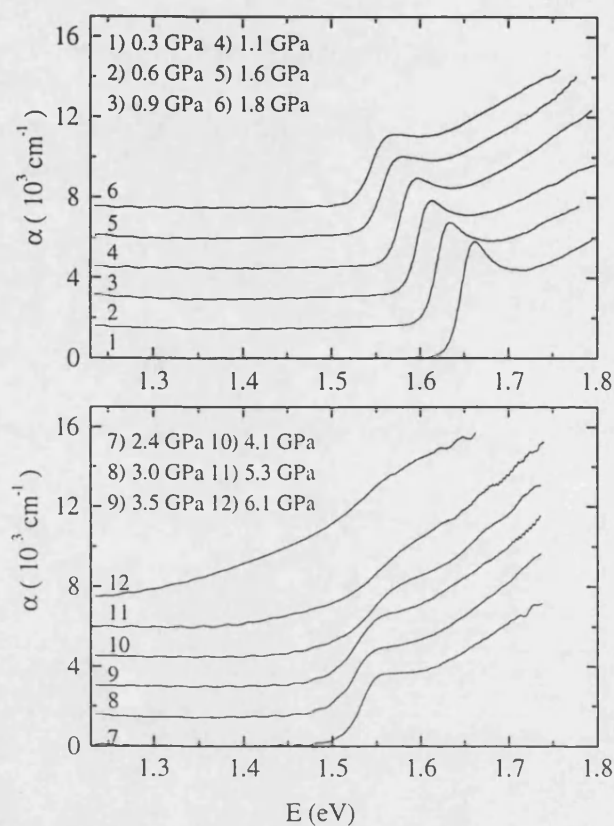


Fig. 5. 18. Coeficiente de absorción del GaTe en función de la presión. Hasta 1.8 GPa la estructura del excitón se observa claramente. Por encima de 2.4 GPa aparece una cola de absorción en la zona de bajas energías que, como en el GaSe<sup>29</sup>, se asocia al desplazamiento del frente de absorción indirecto hacia longitudes de onda largas.

Para valores de la energía tales que  $E < E_0 + 2R$  la aproximación conduce a un error relativo menor del 1%, y para energías tales que  $E < E_0 + 4R$  el error es menor del 5 %.

La forma del pico excitónico a temperatura ambiente es claramente asimétrica. Si se pretende describir la forma del pico excitónico utilizando funciones asimétricas se ha de introducir en el ajuste parámetros suplementarios sin significado físico. El estudio del espectro de absorción del GaTe a baja temperatura<sup>39</sup> muestra que la mayor parte de la asimetría proviene de la presencia de un pico de absorción muy intenso situado unos 17 meV por encima del excitón (Fig. 5. 19). La separación entre el excitón y el pico de absorción se corresponde aproximadamente con la energía asignada a un fonón óptico intenso en medidas de reflectividad y absorción en el infrarrojo<sup>65</sup>.

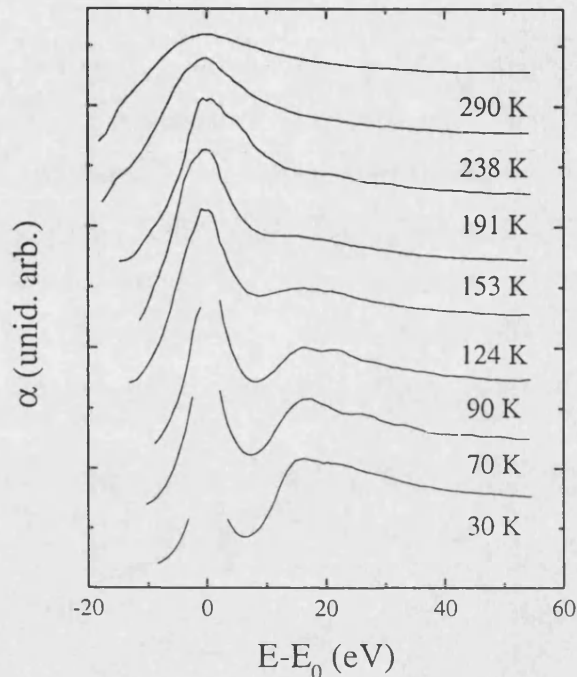


Fig. 5. 19. Dependencia del coeficiente de absorción con la temperatura en el GaTe.  $E_0$  es la energía del máximo excitónico. Los espectros han sido tomados con poca resolución y por ese motivo a temperaturas bajas no se ha podido medir el pico excitónico en su totalidad. A unos 17 meV aparece un pico que se atribuye a una absorción resonante con creación de fonones ópticos. Gráfica cortesía de J. Fco Sánchez Royo.

Un pico similar aunque menos intenso también ha sido observado en los espectros de absorción del GaSe<sup>124</sup> y del InSe<sup>125</sup>, y ha sido atribuido a un proceso de absorción resonante con creación simultánea de un excitón y un fonón polar. En el GaSe e InSe la contribución de este proceso al coeficiente de absorción es despreciable y no es necesario tenerla en cuenta en los ajustes. Por el contrario, en el GaTe la intensidad integrada del proceso es comparable a la del excitón y no decrece en el rango de temperaturas en el que es claramente observable. Es razonable suponer que en los espectros tomados a temperatura ambiente la contribución de este proceso permanece y es la responsable de la asimetría observada en el pico excitónico. Para introducir esta contribución en el ajuste de los espectros de absorción nos limitaremos a describirla de un modo fenomenológico. Un análisis de su variación con la temperatura muestra que su posición energética con respecto al excitón permanece constante desde 30 hasta 190 K, y que el ensanchamiento que se produce al aumentar la temperatura puede describirse mediante la convolución de su forma

a baja temperatura con la del pico excitónico. Suponemos que su contribución bajo presión se puede describir de un modo análogo. La proporción entre la intensidad de la absorción excitónica y la proveniente de la creación de un excitón con emisión simultánea de un fonón se ha mantenido constante en los ajustes para las diferentes presiones. La dependencia con la presión de la frecuencia de los fonones no ha sido medida en el GaTe. En el InSe y en el GaSe el aumento de frecuencia es del orden del 6% en el rango de presiones estudiado. Una variación de ese orden en la frecuencia se puede despreciar en este tipo de análisis.

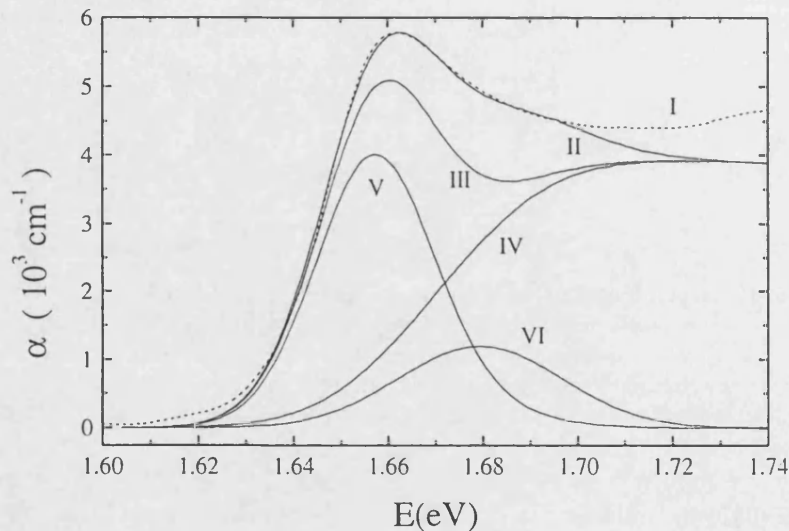


Fig. 5. 20. Descomposición del espectro de absorción del GaTe. La curva I representa el espectro experimental, la curva II el ajuste teórico, la curva III el ajuste teórico sin la contribución del fonón óptico, la curva IV la contribución del continuo, la curva V la contribución de la serie excitónica y por último la curva VI la contribución del fonón óptico.

En la Fig. 5. 20 se muestra un ejemplo del análisis del espectro tomado a 0.3 GPa donde se han detallado todas las contribuciones: la curva I representa el espectro experimental, la curva II el ajuste teórico, la curva III el ajuste teórico sin la contribución del fonón óptico, la curva IV la contribución del continuo, la curva V la contribución de la serie excitónica y por último la curva VI la contribución del fonón óptico.

La contribución del frente indirecto al espectro de absorción se hace aparente a 2.4 GPa y ha sido descrita en los ajustes a través de la ecuación usual para un frente indirecto (ec. (2.38)), despreciando el término de absorción de un fonón porque solamente es representativo en la zona de baja absorción, que no se puede medir adecuadamente con una muestra tan fina como la que utilizamos. De este modo pudimos deducir el desplazamiento energético con la presión de la energía del *gap* indirecto más la energía del fonón que toma parte en el proceso. En los espectros correspondientes a altas presiones el eje indirecto está claramente separado y se puede analizar sin problemas. Por debajo de 1.5 GPa su contribución al espectro de absorción es muy pequeña y los parámetros resultantes del ajuste presentan demasiada incertidumbre.

### 3.2. Dependencia con la presión de las transiciones directa e indirecta.

En la Fig. 5. 21 se ha representado la dependencia con la presión de los *gaps* directo e indirecto. Al igual que ocurre en el GaSe y en el InSe, la dependencia con la presión del *gap* directo es fuertemente no lineal. En un primer momento al aumentar la presión el *gap* disminuye en energía, luego llega a un mínimo y posteriormente aumenta. El mínimo se da a  $2.9 \pm 0.5$  GPa, una presión más alta que la correspondiente a los mínimos del InSe ( $0.5 \pm 0.5$  GPa) o el GaSe ( $1.3 \pm 0.5$  GPa). El valor del *gap* a presión ambiente es de  $1.680 \pm 0.004$  eV, en concordancia con los valores apuntados en el capítulo I. A bajas presiones el *gap* directo disminuye con un coeficiente de  $-85.7 \pm 0.4$  meV /GPa, más rápidamente que en el caso del InSe o el GaSe, que presentan unos valores de  $-17.2 \pm 3.0$  y  $-45 \pm 10$  meV/GPa respectivamente. Nuestro resultado es compatible con el obtenido por Niilisk<sup>48</sup> para el GaTe,  $-100$  meV/GPa. La ligera diferencia entre ambos valores puede ser debida al hecho de que el desplazamiento en energía del frente de fotoconductividad no depende sólo del desplazamiento del *gap*, sino que también depende de magnitudes como la longitud de difusión de portadores o la velocidad de recombinación superficial, cuya dependencia con la presión no se conoce.

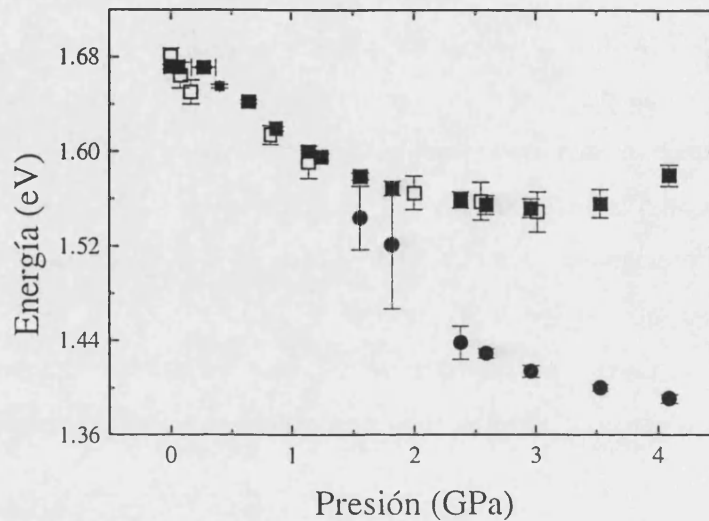


Fig. 5. 21. Dependencia con la presión de los *gaps* directo e indirecto en el GaTe. Los cuadrados representan el valor del *gap* directo; el que estén rellenos o no indica si el valor se ha deducido de los espectros de la muestra de 6.1  $\mu\text{m}$  o de la de 4.6  $\mu\text{m}$ . Los círculos representan el valor del *gap* indirecto deducidos de la muestra de 6.1  $\mu\text{m}$ . Por claridad el error de la presión sólo se ha representado en un punto.

La variación del *gap* indirecto en el rango de presiones donde se puede determinar es similar a la del InSe<sup>30</sup> o GaSe<sup>29</sup>. A presiones bajas disminuye muy rápidamente con la presión y al ir aumentando la presión el descenso se va saturando. Ajustando su variación con una ecuación de segundo grado podemos obtener una estimación aproximada de su valor a presión ambiente ( $1.8 \pm 0.1$  eV) y de la presión de cruce de los *gaps* directo e indirecto ( $1.2 \pm 0.5$  GPa).

La estructura de bandas del GaTe no se conoce. La estructura de bandas del InSe o GaSe se puede considerar como un buen punto de partida para realizar cualquier consideración acerca de la estructura de bandas del GaTe, basándonos en el hecho de que, a pesar de las diferencias estructurales, los tres compuestos comparten el mismo tipo de enlaces intra e intercapa y la misma coordinación atómica. La principal diferencia entre la estructura de bandas del GaTe y el resto de semiconductores de la familia viene dada por el hecho de que un tercio de los enlaces Ga-Ga son prácticamente paralelos a las capas. Por esta razón, la traslación fundamental en el plano de las capas incluye tres unidades  $\text{Ga}_2\text{Te}_2$  (y no una como en los otros compuestos). Las principales características de la estructura de bandas del GaTe deberían poder ser deducidas de las del InSe tras efectuar un plegamiento

de orden tres de la estructura de bandas del InSe, ya que ambos semiconductores tienen únicamente una capa por celda unidad. Así mismo, el cálculo muestra que la primera zona de Brillouin del GaTe (Fig. 5. 22) es como la del InSe pero contraída en la dirección  $y$ .

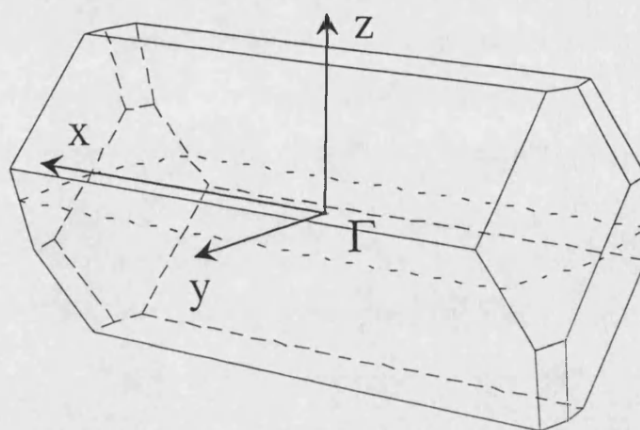


Fig. 5. 22. Celda de Brillouin del GaTe. El plano de simetría existente en el GaTe está definido por el plano  $yz$ . El eje binario se corresponde con el eje  $x$ .

La disposición relativa de los átomos de Te de una capa con respecto a los de la capa contigua en el GaTe es similar a la que se da en el GaS, GaSe o InSe. Como la banda superior de valencia en estos semiconductores está formada por orbitales antienlazantes  $p_z$  del anión, es razonable pensar que la dispersión de la banda de valencia del GaTe en la dirección perpendicular a las capas sea similar a la del InSe y que su máximo esté situado en borde de zona. Por otra parte la banda inferior de conducción en el GaTe también ha de presentar una dispersión parecida a la del resto de laminares de la familia ya que la configuración a primeros vecinos de los átomos de Ga es la misma para todos ellos y en todo caso dos enlaces Ga-Ga sobre tres se mantienen perpendiculares a las capas. Es lógico pensar pues que el *gap* del GaTe se da en borde de zona. Sin embargo, la presencia del enlace Ga-Ga paralelo a las capas distorsiona la disposición de los aniones, que ya no definen exactamente un plano (Fig.1.8), y aumenta la interacción entre los aniones de dos capas contiguas. También se incrementa la interacción  $\pi$  entre los orbitales  $p_x$  y  $p_y$  dentro cada una de las capas, por lo que la separación enlazante antienlazante asociada a estas

bandas debe aumentar. Así mismo, el nivel antienlazante  $p_z$  de la banda de valencia se mezcla más intensamente que en el InSe con los niveles  $p_x$  y  $p_y$  situados a energías inferiores.

Como se ha explicado en el capítulo I, para explicar la variación con la presión de la transición fundamental en los semiconductores laminares III-VI Gauthier et al.<sup>29</sup> desarrollaron un modelo muy simplificado que se basaba en el supuesto de que las capas se comprimían de modo isótropo (al modelo lo llamaremos, consecuentemente, modelo isótropo). En este modelo la banda superior de valencia y la banda inferior de conducción están originadas principalmente por orbitales  $sp_z$  (orbitales  $s$  del catión y  $p_z$  del anión) que por una parte muestran un desdoblamiento enlazante-antienlazante atribuido al carácter covalente del enlace intracapa y por otra una dispersión determinada básicamente por la interacción entre las capas. Consistentemente la variación del *gap* se escribió en términos de distancias intra e intercapa, y se dedujeron potenciales de deformación intra e intercapa. Con el mismo esquema de razonamiento se puede calcular la compresibilidad de la distancia inter e intracapa en el GaTe y deducir potenciales de deformación análogos, que resultan valer  $dE/dc_i = -2.4 \pm 0.5$  eV/Å para la distancia intracapa y  $dE/dc_i = -1.1 \pm 0.2$  eV/Å para la intercapa. Los potenciales de deformación del GaTe se comparan con los del InSe y GaSe en la Tabla 5. 1. El hecho de que el potencial intercapa sea mayor en el GaTe que en el InSe o GaSe es coherente con que la presión en la que el *gap* directo se hace mínimo sea mayor en el GaTe que en los otros dos compuestos.

	$dE/dc_i$ (eV/Å)	$dE/dc_i$ (eV/Å)
InSe	$-1.0 \pm 0.1$	$-0.3 \pm 0.1$
GaSe	$-2.40 \pm 0.05$	$-0.60 \pm 0.05$
GaTe	$-2.4 \pm 0.5$	$-1.1 \pm 0.2$

Tabla 5. 1. Potenciales de deformación intracapa ( $dE/dc_i$ ) e intercapa ( $dE/dc_i$ ) bajo la suposición de que las capas se comprimen de modo isótropo.

Sin embargo, en el capítulo anterior hemos visto que las experiencias XAS realizadas en esta familia de semiconductores llevaban a la conclusión de que la presión origina cambios estructurales dentro de las capas que no se pueden describir con un único



parámetro. El aumento del ángulo  $\varphi$  entre el enlace anión-cación y los planos de aniones introduce una contribución positiva a la variación de la distancia intracapa que en el caso del GaTe o InSe no se compensa con el descenso en la longitud de enlace cation-cation. La distancia intracapa utilizada en el modelo isótropo aumenta con la presión y, por lo tanto, la aplicación del modelo conduce a potenciales de deformación sin significado físico.

En una primera aproximación, para intentar describir el comportamiento del *gap* bajo presión en los semiconductores laminares, se pensó en utilizar un modelo LCAO simplificado, aplicado al InSe. Como en la estructura de bandas calculada con métodos más sofisticados (Fig. 1.11) no se observa interacción en la dirección  $\Gamma Z$  entre el nivel  $p_z$  y los niveles  $p_x$  y  $p_y$  del Se, en un principio se introdujeron en el cálculo solamente los niveles  $s$  del In y  $p_z$  del Se. De este modo no se conseguía simular correctamente la curvatura de la banda de conducción. Por ese motivo se introdujo también en nivel  $p_z$  del In. Además de la interacción a primeros vecinos se tuvo en cuenta la interacción a segundos vecinos a través de la distancia  $d_{aa}$  entre los Se de dos capas contiguas. Variando libremente las integrales de solapamiento se reproducen las características generales de la estructura de bandas del InSe en la dirección  $\Gamma Z$  (Fig. 5. 23), a excepción de las curvaturas de las bandas situadas a unos  $-6$  y  $7$  eV.

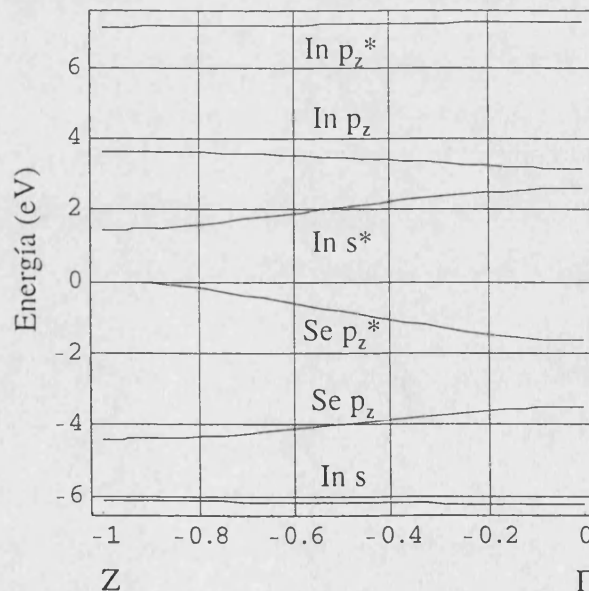


Fig. 5. 23. Estructura de bandas del InSe calculada con un modelo LCAO simplificado que tiene en cuenta solamente los niveles  $s$  y  $p_z$  del In y el  $p_z$  del Se. Se ha considerado la interacción a primeros vecinos y la de segundos vecinos solamente a través de la distancia  $d_{aa}$  entre los átomos de Se de dos capas contiguas.

Para reproducir la evolución del *gap* bajo presión se introdujeron las variaciones de distancia y ángulos que se desprenden del análisis XAS y que han sido descritas en el capítulo anterior. Se supuso además que las integrales de solapamiento variaban proporcionalmente a la inversa de la distancia al cuadrado, como ha sido demostrado para compuestos con coordinación tetraédrica<sup>126,127</sup>. Se encontró que la banda de conducción aumentaba su energía de un modo lineal con la presión, mientras que la variación de la banda de valencia era no lineal. Sin embargo, la no linealidad no era suficiente para describir el comportamiento del *gap*. Se probó entonces a introducir diferentes dependencias para las integrales de solapamiento que describen la interacción entre las capas, pero ninguna fue capaz de simular la variación del *gap*. Concluimos que un modelo LCAO no puede reproducir la interacción intercapa ya que no incluye la interacción de intercambio necesaria para describir la interacción intercapa o, lo que es lo mismo, no tiene en cuenta el principio de exclusión de Pauli que impide que los orbitales atómicos de los aniones del espacio intercapa se solapen.

Para explicar la variación del *gap* es necesario pues la utilización de modelos más sofisticados, basados en el método de los pseudopotenciales o en el LMTO, como ha sido descrito en el capítulo I. Bajo un punto de vista ligeramente diferente al expuesto por Gauthier et al.<sup>29</sup>, en estos modelos la banda superior de valencia proviene principalmente de orbitales  $p_z$  antienlazantes del anión, y la inferior de conducción de orbitales  $s$  antienlazantes del catión con una cierta mezcla de orbitales  $p_z$  del anión y del catión. La contribución más importante al desplazamiento lineal de la banda de conducción se puede atribuir al aumento del desdoblamiento enlazante-antienlazante causado por la disminución de la longitud de enlace catión-catión. El desplazamiento no lineal de la banda de conducción puede atribuirse a su vez al aumento de la interacción entre los orbitales  $p_z$  de capas adyacentes. A baja presión la distancia intercapa disminuye muy rápidamente y domina la variación del *gap*, haciéndolo disminuir. A presiones más elevadas la variación de la distancia intercapa tiende a saturarse y el desdoblamiento enlazante-antienlazante asociado al catión pasa a ser el término dominante, aumentando el *gap*. Como se ha discutido más arriba, la inclinación de los orbitales  $p_z$  del Te respecto del plano de las capas y la mayor extensión de los orbitales de Te respecto de los de Se sugieren una interacción intercapa más grande en el GaTe que en el resto de compuestos de la familia.

Como la interacción intercapa es más intensa la interacción entre los orbitales  $p_z$  del Te es más efectivo y el mínimo en la variación del *gap* se alcanza a una presión más alta.

Por último, es interesante resaltar que no se ha podido simular la variación del *gap* representado en la Fig. 5. 21 a partir de potenciales de deformación constantes asociados a variaciones de la longitud de enlace catión-catión y de la distancia intercapa. La imposibilidad de la simulación se entiende si tenemos en cuenta que el cambio relativo de la distancia intercapa desde la presión ambiente hasta 3 GPa es de hasta un 30%. Por otra parte, la variación del ángulo  $\phi$  afecta de una manera importante a la forma en que se producen las mezclas de orbitales y limita la aplicabilidad de potenciales de deformación simples. Para describir la evolución de la estructura de bandas bajo presión es necesario realizar cálculos completos.

### 3.3. Variación del Rydberg excitónico bajo presión.

La dependencia del Rydberg con la presión según se desprende del ajuste realizado se muestra en la Fig. 5. 24. El valor obtenido a presión ambiente es de  $14.2 \pm 1.0$  meV. Los trabajos anteriores sobre el GaTe<sup>39</sup> reportan un valor del Rydberg de 16 meV a 30 K, que es coherente con el nuestro si consideramos el aumento de la constante dieléctrica y la disminución de la masa efectiva que se puede esperar al aumentar la temperatura desde 30 K hasta temperatura ambiente.

La constante dieléctrica estática se puede estimar utilizando la relación de Lyddane-Sachs-Teller a partir de la contribución electrónica<sup>39</sup> y la frecuencia de los fonones ópticos longitudinales y transversales<sup>62</sup>, resultando  $\epsilon_0=12.5$ . Como no disponemos de información acerca de la anisotropía de la constante dieléctrica y de las masas efectivas, razonaremos la evolución del Rydberg en base a un modelo isótropo.

$$(5. 10) \quad R = R_{\infty} \frac{\mu}{\epsilon_0^2}$$

donde  $R_\infty$  es el Rydberg hidrogenoide,  $\mu$  es la masa efectiva del excitón y  $\epsilon_0$  la constante dieléctrica estática. A presión ambiente la ec. (5. 10) conduce a  $\mu = 0.14m_0$ .

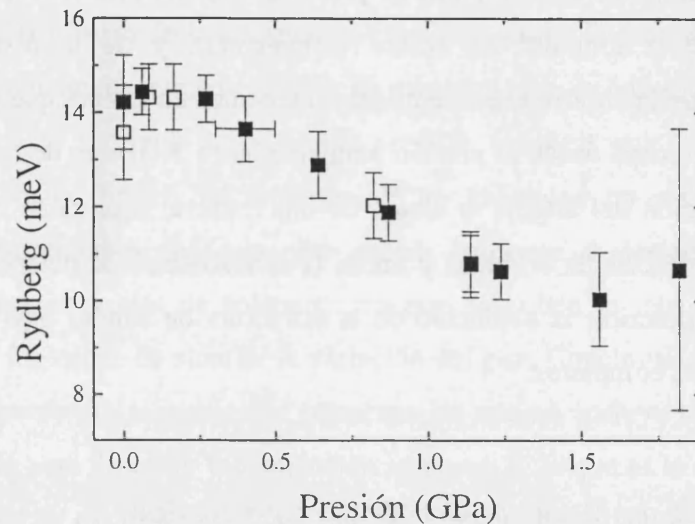


Fig. 5. 24. Variación del Rydberg del GaTe con la presión. El valor del Rydberg representado por cuadrados rellenos está deducido de la muestra de  $6.1 \mu\text{m}$  de espesor, y el representado por cuadrados huecos de la de  $4.6 \mu\text{m}$ . El error de la presión sólo se ha representado en un punto por claridad.

Si siguiendo el modelo  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ , si el elemento de matriz de la transición fundamental es lo suficientemente intenso para que su contribución domine sobre la de niveles energéticamente superiores, la masa efectiva del electrón es proporcional al *gap* directo. Como el coeficiente de absorción es del orden de la mitad del valor típico de los semiconductores III-V como el GaAs, el modelo  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  se puede aplicar razonablemente bien. Al ser la masa efectiva del hueco en los semiconductores laminares III-VI bastante más grande que la del electrón, podemos considerar que la masa reducida del excitón es muy próxima a la del electrón. Bajo estas suposiciones la dependencia con la presión de la constante dieléctrica estática se puede deducir de la variación del Rydberg, como se muestra en la Fig. 5. 26.

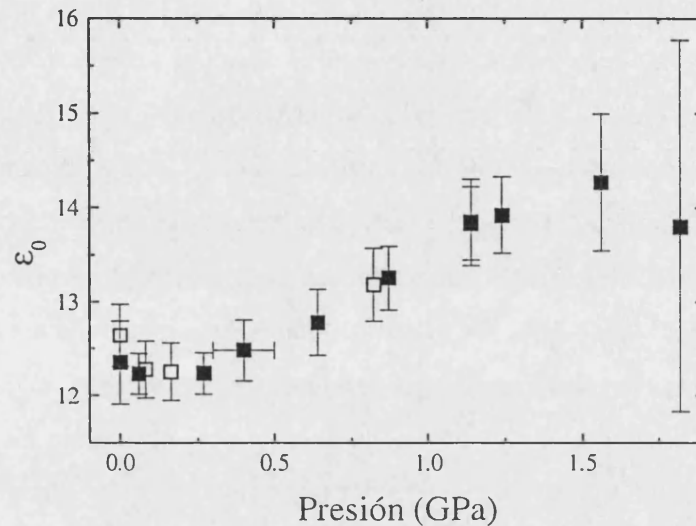


Fig. 5. 26. Variación de la constante dieléctrica estática del GaTe con la presión. El valor de la constante dieléctrica representado por cuadrados rellenos está deducido de la muestra de  $6.1 \mu\text{m}$  de espesor, y el representado por cuadrados huecos de la de  $4.6 \mu\text{m}$ . El error de la presión sólo se ha representado en un punto por claridad.

El valor del coeficiente de presión de la constante dieléctrica a  $P = 0 \text{ GPa}$  es de  $d\epsilon_0/dP \approx 1.3 \pm 0.1 \text{ GPa}^{-1}$ . En un apartado anterior estudiamos la variación del índice de refracción con la presión y vimos que su aumento implica una variación de la contribución electrónica cuando la polarización es paralela al eje  $c$  de  $d\epsilon_{\infty}^{\parallel c}/dP = 0.26 \pm 0.02 \text{ GPa}^{-1}$ , y un incremento de  $d\epsilon_{\infty}^{\perp c}/dP = 0.41 \pm 0.02 \text{ GPa}^{-1}$  cuando la polarización es perpendicular al eje  $c$  y está dentro del plano de las capas. Concluimos pues que el GaTe se comporta como el GaS, GaSe o InSe, y exhibe un fuerte incremento de la constante dieléctrica estática cuando la polarización es perpendicular a las capas.

### 3.3. Evolución del elemento de matriz con la presión.

La Fig. 5. 27 muestra la evolución con la presión de la constante  $C_0$  definida en la ec. (2.53). Se observa que  $C_0$  decrece en todo el rango de presiones. El hecho de que a presiones más bajas  $C_0$  disminuya aparentemente de un modo más lento es debido a un

efecto de la técnica utilizada ya que en este intervalo de presiones no hemos introducido la contribución del *gap* indirecto en el ajuste. Así mismo, para presiones mayores de 1 GPa la estructura del excitón empieza a desdibujarse y es difícil separar la contribución del Rydberg excitónico y de  $C_0$  a la intensidad de la absorción excitónica (ec. (2.54), por lo que el error en la determinación de  $C_0$  aumenta. Como se aprecia en la ec. (2.53)  $C_0$  depende del índice de refracción, de la masa reducida del excitón y del elemento de matriz asociado a la transición directa. La variación del índice de refracción la podemos despreciar en este tipo de análisis. En el apartado anterior razonamos que se puede suponer que la masa reducida del excitón varía proporcionalmente a la energía del *gap* directo. En la Fig. 5. 28 se representa  $C_0$  en función de la energía del *gap* directo elevada a  $3/2$ . Como la disminución de  $C_0$  con la presión es mayor que la atribuible a la disminución de la masa reducida del excitón, se llega a la conclusión de que el elemento de matriz debe disminuir, como ya ha sido observado en GaSe<sup>29</sup> e InSe<sup>61</sup>.

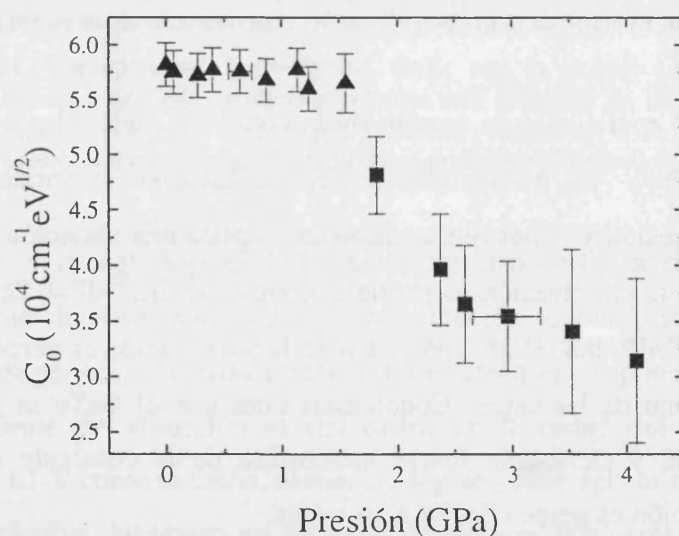


Fig. 5. 27. Evolución bajo presión de la constante  $C_0$  definida en la ec. (2.53). Los puntos experimentales representados con triángulos han sido deducidos introduciendo en el ajuste únicamente la contribución del *gap* directo, mientras que en los representados con cuadrados se ha incluido también la contribución del *gap* indirecto.

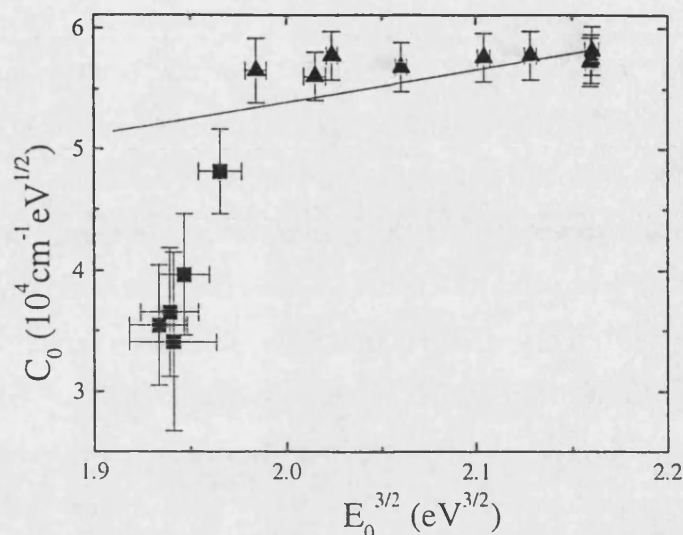


Fig. 5. 28. Evolución de la constante  $C_0$  en función de la energía del *gap* directo. La línea recta representa el comportamiento que seguiría  $C_0$  si el elemento de matriz se mantuviera constante. Los puntos experimentales representados con triángulos han sido deducidos introduciendo en el ajuste únicamente la contribución del *gap* directo, mientras que en los representados con cuadrados se ha incluido también la contribución del *gap* indirecto.

Cuando la polarización es paralela a las capas el carácter permitido de la transición se asocia a la contribución de las bandas  $p_x$  y  $p_y$  de la banda de valencia al nivel predominantemente  $p_z$  antienlazante que constituye la banda superior de valencia. La disminución del elemento de matriz de la transición con la presión se interpreta entonces como causado por el incremento de la diferencia energética ( $\Delta E_{V12}$ ) entre ambos tipos de bandas. Dicho incremento ha sido observado en el GaSe<sup>128</sup>. En el InSe el comportamiento del elemento de matriz también ha sido relacionado con  $\Delta E_{V12}$ , ya que se ha comprobado que el elemento de matriz disminuye en el rango de bajas presiones en el que  $\Delta E_{V12}$  se incrementa, y aumenta por encima de 2 GPa, cuando  $\Delta E_{V12}$  disminuye<sup>61</sup>. Los resultados de la Fig. 5. 27 sugieren que, a pesar de las diferencias estructurales con el InSe, el elemento de matriz en el GaTe está también relacionado con la diferencia  $\Delta E_{V12}$ . Al mostrar el *gap* directo en el GaTe un coeficiente de presión negativo a lo largo de un rango de presiones más amplio es de esperar que  $\Delta E_{V12}$  aumente en un intervalo de presiones también más amplio (con respecto al InSe o al GaSe). Según cálculos ab-initio de estructura de bandas

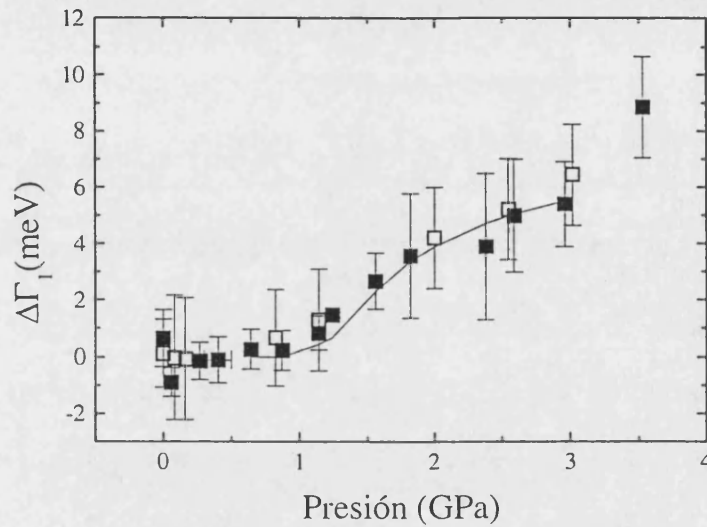
en el InSe, la diferencia  $\Delta E_{V12}$  está relacionada tanto con el desdoblamiento spín-órbita del anión (de acuerdo con lo que han propuesto varios autores<sup>40,129</sup>) como con la dispersión de la banda superior de valencia. Siguiendo estos cálculos, en el punto  $\Gamma$  de la zona de Brillouin la interacción spín-órbita sería la causante de que los niveles  $p_x$ - $p_y$  se situaran unos 0.4 eV por debajo de la banda  $p_z$ . En el punto Z, donde tiene lugar la transición directa, la dispersión de la banda  $p_z$  haría que está pasase a estar situada energéticamente por encima de las  $p_x$ - $p_y$ . Si el GaTe tuviera la misma estructura que el InSe podríamos construir su banda de valencia desplazando hacia bajas energías la banda de valencia antienlazante  $p_z$  (respecto de las  $p_x$ - $p_y$ ) la misma cantidad que constituye la diferencia energética entre los desdoblamientos spín-órbita del Te y del Se, es decir, 0.6 eV<sup>130</sup>. Si suponemos la misma anchura para las bandas  $p_z$  del GaTe y del InSe,  $\Delta E_{V12}$  en el punto Z valdría unos 0.5 eV (a comparar con los 1.1 eV del InSe). Si la mezcla de bandas es proporcional a  $(\Delta E_{V12})^{-1}$ , la intensidad de la absorción, que es proporcional al elemento de matriz al cuadrado, sería unas cuatro veces más grande en el GaTe que en el InSe, que es lo que señalan los experimentos. Evidentemente el GaTe no tiene la misma estructura que el InSe, pero como razonamos en el apartado 3.2, sus celdas unidad contienen una única capa y la distribución de aniones en ambos semiconductores es muy similar, por lo que la dispersión de la banda antienlazante  $p_z$  del GaTe no debe ser muy diferente a la del InSe. La menor simetría del GaTe, con seis moléculas por celda unidad, se puede introducir mediante un plegado de orden tres en una dirección dentro de las capas y no debe de afectar al carácter y a la dispersión de la banda superior de valencia. La existencia de un tercio de enlaces Ga-Ga paralelos al plano de las capas distorsiona la disposición de los aniones (que no definen exactamente un plano) e incrementa la interacción anión-anión entre las subcapas. Como consecuencia debe haber una mayor contribución de los orbitales  $p_x$ - $p_y$  a la banda superior de valencia (que se considera fundamentalmente  $p_z$ ).

### 3.5. Aumento de la anchura del excitón con la presión

La Fig. 5. 29 muestra el incremento de la anchura del excitón con la presión. Dentro de la incertidumbre del ajuste la anchura se mantiene constante hasta 1.2 GPa y aumenta a



partir de dicha presión. Hemos estimado que a 1.2 GPa se produce el cruce entre los *gaps* directo e indirecto en el GaTe. Por tanto podemos interpretar el incremento de la anchura como debido a la dispersión intervale entre los mínimos correspondientes a las transiciones directa e indirecta.



4

Fig. 5. 29. Incremento de la anchura del excitón con la presión en el GaTe. A partir de 1.2 GPa la anchura aumenta como consecuencia de la dispersión intervale entre los mínimos correspondientes a los *gaps* directo e indirecto. La línea continua representa un ajuste a la ecuación (5. 15).

A partir del ensanchamiento del excitón podemos deducir información acerca del potencial de deformación intervale. Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer el hamiltoniano del cristal se puede descomponer en tres términos asociados al movimiento de los átomos de la red, al movimiento de los electrones y a la interacción electrón-fonón. El término de la interacción electrón-fonón se puede escribir como el producto de un potencial de deformación por una distancia. El potencial de deformación tiene unidades de  $eV/\text{\AA}$  y da una idea del cambio de energía en el sistema a través de la interacción entre los átomos de la red y los electrones cuando se produce un desplazamiento de los átomos de la red. Cuando además se cuantiza el desplazamiento de los átomos de la red y se escribe en términos de fonones, el elemento de matriz de la interacción electrón-fonón se puede escribir como<sup>127,131</sup>:

$$(5.11) \quad |M_s| = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\rho E_q}} D_{12} \sqrt{N_q + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}}$$

$E_q$  y  $N_q$  son la energía y el número de ocupación del fonón (óptico o acústico) que interviene en el proceso,  $\rho=5.44 \text{ g/cm}^3$  es la densidad del GaTe y  $D_{12}$  es el potencial de deformación asociado a la dispersión intervale entre los dos mínimos de la banda de conducción asociados a las transiciones directa e indirecta. Los signos más y menos hacen referencia a la creación o aniquilación de un fonón.

Para calcular la probabilidad de dispersión utilizamos la regla dorada de Fermi:

$$(5.12) \quad \frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_s|^2 \int dE_2 \rho_2(E_2) \delta(E_2 - E_1 \pm E_q)$$

$E_2$  y  $E_1$  representan las energías de los estados inicial y final.  $\rho_2$  es la densidad de estados finales. Dentro de la aproximación de la masa efectiva, considerando que el spín se conserva en el proceso de dispersión y llamando  $M$  a la multiplicidad del estado final, la densidad de estados finales disponibles se puede escribir:

$$(5.13) \quad \rho_2(E_2) = \frac{M \sqrt{2} m_2^{\frac{3}{2}} \sqrt{E_2}}{2\pi^2 \hbar^3}$$

$m_2$  es la masa efectiva asociada al mínimo del estado final. El incremento de la anchura del excitón está relacionada con la probabilidad de transición mediante

$$(5.14) \quad \Delta\Gamma = \frac{\hbar}{\tau}$$

Combinando las ecs. (5.12), (5.13) y (5.14) se llega finalmente a:

$$(5.15) \quad \Delta\Gamma = \frac{S}{E_q} \left( (N_q + 1) \Theta(\Delta E_{12} - E_q) \sqrt{\Delta E_{12} - E_q} + N_q \sqrt{\Delta E_{12} + E_q} \right)$$

siendo  $\Theta$  la función escalón y valiendo la constante S:

$$(5.16) \quad S = \frac{M m_2^{3/2} D_{12}^2}{2\sqrt{2\pi\hbar\rho}}$$

Una ecuación del tipo de la (5.15) reproduce bien el comportamiento del incremento de la anchura del excitón representado en la Fig. 5.29. Desgraciadamente no se tiene mucha información ni acerca de la estructura de la banda de conducción del GaTe ni acerca de la posición del mínimo indirecto en la zona de Brillouin. La simetría de la celda monoclinica implica un valor de  $M=2$  (si el mínimo del estado final está situado en el plano de simetría o en el eje de rotación binario) o  $M=4$  (si el mínimo del estado final está situado en cualquier otro sitio). En el segundo caso y asignando un valor de  $0.4 m_0$  para  $m_2$  (como en el InSe), el ajuste de la ec. (5.15) a los datos experimentales conduce a  $D_{12}=3.0 \pm 1.5 \text{ eV/\AA}$  y  $E_q=21 \pm 11 \text{ meV}$ .



# Capítulo VI

## Conclusiones

### *Espectroscopia fina de absorción de rayos X*

Gracias a los resultados de las experiencias de espectroscopia de absorción de rayos X bajo presión llevadas a cabo disponemos de más información acerca de las transiciones de fase en la familia de semiconductores laminares III-VI. En el InSe y en el GaTe hemos podido contrastar la existencia de transiciones de fase a estructuras tipo NaCl a una presión de  $10.5 \pm 1$  GPa en ambos casos. También en ambos casos las transiciones son irreversibles. En el GaTe, al relajar la presión desde la fase de alta presión el desorden aumenta y no se

recupera el difracción lineal característico de la fase de baja presión. Todo parece indicar que el GaTe se vuelve amorfo en la bajada de presión. No existen datos de difracción de rayos X para el InSe en la bajada de presión. En las experiencias XAFS resultó imposible encontrar una estructura local que ajustara correctamente los espectros correspondientes a la bajada de presión. Ambos hechos pueden estar relacionados con la existencia de una modificación monoclinica del InSe, con una estructura intermedia entre la del InSe y la del GaTe, y cuyo rango de estabilidad es muy próximo al del InSe. La fase formada al liberar la presión puede estar compuesta por una mezcla altamente desordenada de ambas fases. En caso del GaSe no disponemos de espectros a presión suficientemente alta para determinar con seguridad la presión de transición y el carácter de la fase de alta presión. Los resultados experimentales apuntan a que la transición pudiera realizarse a unos 30 GPa. Existen indicios para pensar que la transición pudiera ser de tipo disociativo.

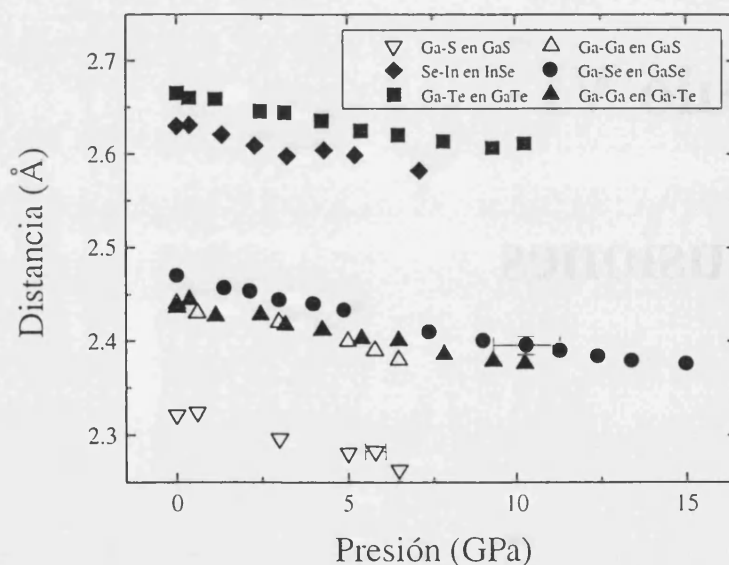


Fig. 6. 1. Evolución de distancias anión-cation y cation-cation en compuestos laminares III-VI. La distancia Ga-Ga en el GaTe se refiere a los enlaces situados dentro del plano de las capas. Las distancias representadas con símbolos rellenos han sido obtenidos tras un análisis EXAFS. Los distancias representadas con símbolos huecos se han determinado con medidas de XRD<sup>12</sup>.

Por último, según H. d'Amour et al.<sup>12</sup>, en el GaS se produce una transición de fase a 1.5 GPa que implica un cambio de politipo, en el que el grupo espacial ( $P6_3/mmc$ ) no cambia

pero donde los átomos de Ga pasan a ocupar posiciones 4(e) en lugar de 4(f) . A más altas presiones, del orden de 20 GPa, se ha observado un ennegrecimiento de las muestras acompañado por cambios irreversibles en el coeficiente de absorción. El carácter de esta transición no ha sido establecido.

La pendiente asociada a la variación de la distancia anión-catión es similar en todos los compuestos de la familia, y similar también a la distancia catión-catión determinada en el GaS<sup>12</sup> mediante medidas de XRD (Fig. 6. 1 y Tabla 6. 1).

	$B_0^{dca}$ (GPa)	$B_0^{dcc}$ (GPa)	$d\phi/dP$ ( $^{\circ}$ GPa <sup>-1</sup> )
GaS <sup>12,*</sup>	81±7	81±6	0.12±0.16
GaSe <sup>**</sup>	90±4	-	0.29±0.04
GaTe <sup>***</sup>	124±6	102±8	0.23±0.03
InSe	116±20	-	0.29±0.04

\* A partir de datos XRD después de la transición de fase de baja presión.

\*\*Este trabajo.

\*\*\*  $d_{cc}$  se refiere al enlace Ga-Ga paralelo a las capas.

Tabla 6. 1. Módulos de compresibilidad isotérmicos asociados a la distancia catión-anión ( $d_{ca}$ ) y a la distancia catión-catión ( $d_{cc}$ ) en los semiconductores laminares III-VI.  $\phi$  es el ángulo entre el enlace anión-catión y los planos de aniones

La comparación entre la disminución de los parámetros de red y la distancia de enlace muestra que en estos compuestos el ángulo  $\phi$  entre el enlace anión-catión y los planos de aniones aumenta con la presión. El incremento en la distancia intracapa provocado por el aumento de la contribución  $2 \cdot d_{ac} \sin\phi$  no se compensa con la disminución de la longitud  $d_{cc}$ , y como consecuencia la distancia intracapa aumenta (Fig. 6. 2). El comportamiento de la distancia intracapa es ligeramente diferente en el caso del InSe o GaTe por una parte o en el del GaSe o GaS por otra. Nuestros resultados contrastan con hipótesis anteriores<sup>19,29,30</sup> que suponían que las capas se comprimían de manera isotrópica. Nuestro cálculo también lleva a variaciones de la distancia intercapa más acusadas que las obtenidas en dichos trabajos. La compresibilidad intercapa muestra un comportamiento similar en los cuatro compuestos, aunque la magnitud de la compresión es diferente y se ordena según la relación entre la distancia intracapa y la intercapa a presión ambiente.

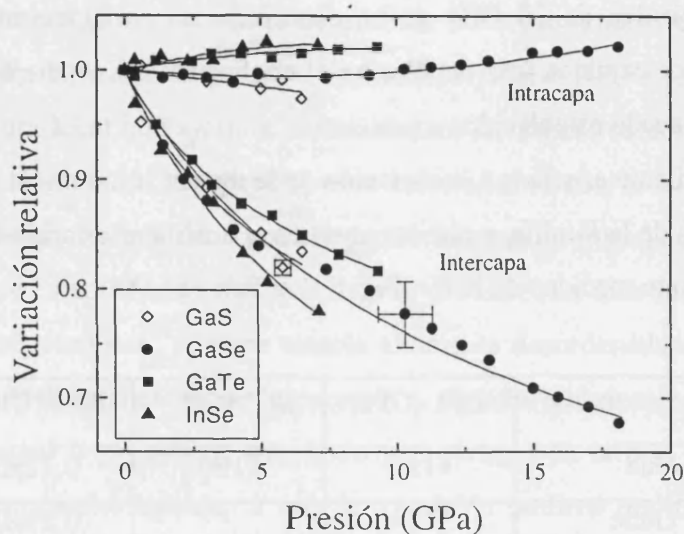


Fig. 6. 2. Variación de las distancias inter e intracapa con la presión para los semiconductores laminares de la familia III-VI. Las líneas son guías para la vista. Las distancias representadas con símbolos rellenos han sido deducidas indirectamente de los datos obtenidos tras un análisis EXAFS. Los distancias representadas con símbolos huecos se han determinado directamente con medidas de XRD<sup>12</sup>.

La desestabilización de la estructura tiene una génesis diferente en cada uno de los compuestos. En el InSe la debilidad del enlace In-In provoca que éste se rompa y que uno de los átomos de In salte al espacio intercapa. El fenómeno va acompañado de transiciones parciales en torno a las dislocaciones, lo que a su vez tensa la muestra y que favorece la aparición de nuevos defectos. El proceso en cadena termina con la transición de fase. El GaSe por contra no sufre cambios estructurales hasta presiones más elevadas. Uno de los posibles orígenes de la desestabilización de la estructura podría estar relacionado con la enorme compresión del espacio intercapa que se produce al aumentar la presión. A partir de unos 15 GPa la distancia entre los átomos de Se sería tan pequeña que empezarían a formarse agregados de Se en los que el enlace sería covalente. En el GaTe la interacción entre las esferas de Te tiende a regularizar las capas pseudo hexagonales de átomos de Te. Para igualar la distancia Te-Te en la dirección perpendicular al eje  $c$  con la correspondiente distancia en la dirección paralela, los enlaces Ga-Ga paralelos a las capas se ven obligados a rotar y desestabilizan la estructura. No disponemos de información suficiente para determinar que es lo que sucede en el GaS.





### *Estudio de las propiedades ópticas del GaTe*

A lo largo de toda la segunda parte del trabajo hemos ido deduciendo información sobre la estructuras de bandas del GaTe, lo que nos ha posibilitado explicar la variación con la presión de muchas de sus propiedades ópticas. En primer lugar se ha establecido una analogía entre la estructura de bandas del GaTe y la de los otros semiconductores laminares III-VI, partiendo del hecho de que todos los laminares III-VI, incluido el GaTe, comparten el mismo tipo de enlaces intra e intercapa y la misma coordinación atómica. El miembro de la familia más adecuado para realizar las comparaciones es el InSe, porque al igual que el GaTe tiene una única capa por celda unidad. La principal diferencia entre la estructura de bandas del GaTe y la del resto de semiconductores de la familia viene dada por el hecho de que un tercio de los enlaces Ga-Ga son paralelos al plano de las capas. Por este motivo la traslación fundamental en el plano de las capas incluye tres unidades  $\text{Ga}_2\text{Te}_2$ , a diferencia de los otros compuestos, en los que sólo incluye una. La banda inferior de conducción de conducción debe tener una dispersión parecida a la del resto de semiconductores de la familia, ya que tiene su origen en orbitales s del catión cuya coordinación es la misma en todos los compuestos. En todo caso en el GaTe dos enlaces Ga-Ga de cada tres permanecen perpendiculares a las capas. Respecto a la banda superior de valencia, está constituida fundamentalmente por orbitales  $p_z$  antienlazantes del anión. Como la disposición de los aniones de una capa con respecto a otra es similar en el GaTe y en el InSe, su dispersión en la dirección  $\Gamma Z$  también ha de serlo. Es lógico pensar pues que la transición directa en el GaTe se da en borde de zona. En el punto  $\Gamma$  la interacción spín-órbita hace que la banda antienlazante  $p_z$  esté situada por debajo de las  $p_x$  y  $p_y$ . En el punto Z la dispersión de la banda  $p_z$  causa que las bandas  $p_x$ - $p_y$  pasen a estar situadas por debajo de la  $p_z$ . Si consideramos que la banda  $p_z$  tiene la misma dispersión que en el InSe, la diferencia de desdoblamiento spín-órbita entre el Se y el Te es la causante de que la diferencia energética entre la banda superior de valencia  $p_z$  y las  $p_x$ - $p_y$  sea 0.5 eV, en lugar de los 1.1 eV del InSe. La presencia del enlace Ga-Ga paralelo a las capas distorsiona la disposición de los aniones y hace que estos no definan exactamente un plano. Como

consecuencia el solapamiento entre los orbitales  $p_z$  y los  $p_x$ - $p_y$  debe aumentar y el desdoblamiento entre los niveles enlazantes y antienlazantes  $p_x$ - $p_y$  también.

Así mismo, en este trabajo hemos determinado el índice de refracción del GaTe a presión ambiente en la dirección perpendicular a las capas y en el rango de longitudes de onda entre 1 y 1.7  $\mu\text{m}$ . De un ajuste a una ecuación del tipo de Phillips-Van Vechten obtenemos  $n_{\infty\perp}=2.673\pm 0.005$  y  $E_{0\perp}=3.37\pm 0.07$  eV. El *gap* de Penn en la dirección perpendicular a las capas es del orden del obtenido en el plano de las capas cuando la dirección de la polarización coincide con el eje  $c$  (3.58 eV) o es perpendicular (3.37 eV). Posteriormente, a partir de medidas interferométricas bajo presión en el infrarrojo, hemos determinado la variación del índice de refracción con la presión cuando la polarización es paralela al eje  $c$  y cuando es perpendicular (dentro del plano de las capas), obteniendo  $d[\text{Ln}(n^{\parallel c})]/dP=0.014\pm 0.001$   $\text{GPa}^{-1}$  y  $d[\text{Ln}(n^{\perp c})]/dP=0.022\pm 0.001$   $\text{GPa}^{-1}$  respectivamente. El primer valor es similar al obtenido en otros semiconductores de la familia cuando la polarización es paralela a las capas. La magnitud más elevada del segundo valor se entiende pensando que el índice de refracción tiene su origen en transiciones cuyo estado inicial está constituido básicamente por bandas de valencia con carácter  $p_x$ - $p_y$ . En la dirección perpendicular a  $c$  se sitúan los enlaces Ga-Ga paralelos a las capas. En su entorno la densidad atómica es menor, por lo que la compresibilidad en esta dirección es mayor (respecto a la correspondiente a la dirección del eje  $c$ ). Al comprimirse el material en esta dirección el grado de solapamiento de los orbitales  $p_x$ - $p_y$  aumenta considerablemente y la dispersión de estas bandas también, por lo que el *gap* de Penn disminuye y hace aumentar de un modo más importante el índice de refracción.

El coeficiente de absorción del GaTe ha sido analizado utilizando un modelo de Elliot-Toyozawa. En el GaTe la interacción electrón-fonón es fuerte, por lo que el ensanchamiento de las líneas de absorción excitónicas es gaussiano. Para describir la forma fuertemente asimétrica del pico excitónico ha sido necesaria la introducción fenomenológica de la contribución proveniente de un proceso de absorción resonante con emisión simultánea de fonones polares ópticos.

El *gap* directo sigue un comportamiento no lineal. A bajas presiones disminuye con un coeficiente de  $-85.7\pm 0.4$  meV/GPa, llegando a un mínimo a la presión de  $2.9\pm 0.5$  GPa. Posteriormente aumenta. Los resultados de las medidas estructurales bajo presión muestran

que para analizar la variación del *gap* directo con la presión no es posible utilizar los modelos anteriores que escribían la variación del *gap* en función de las distancias intra e intercapa, introduciendo dos potenciales de deformación. En su lugar intentamos desarrollar un modelo LCAO sencillo, en el que incluíamos las variaciones correctas de las distancias, pero con un modelo tan simplificado no pudimos simular la variación con la presión de la interacción intercapa. Por ello concluimos que es necesaria la realización de cálculos de estructura de bandas completos, como los desarrollados para el InSe. Las conclusiones de estos cálculos se pueden utilizar para interpretar cualitativamente la variación del *gap* directo en el GaTe. Según estos cálculos el desplazamiento lineal de la banda de conducción se puede atribuir al desdoblamiento enlazante-antienlazante causado por la disminución de la longitud de enlace catión-catión. El desplazamiento no lineal de la banda de conducción se asocia al aumento del solapamiento de orbitales  $p_z$  de capas adyacentes. A baja presión la distancia intercapa disminuye muy rápidamente y domina la variación del *gap*, haciéndolo disminuir. A presiones más elevadas la variación de la distancia intercapa tiende a saturarse y el desdoblamiento enlazante-antienlazante asociado al catión pasa a ser el término dominante, aumentando el *gap*. La inclinación de los orbitales  $p_z$  del Te respecto del plano de las capas y la mayor extensión de los orbitales de Te respecto de los de Se sugieren una interacción intercapa más grande en el GaTe que en el resto de compuestos de la familia. Como la interacción intercapa es más intensa el solapamiento entre los orbitales  $p_z$  del Te es más efectivo y el mínimo en la variación del *gap* se alcanza a una presión más alta.

El *gap* indirecto disminuye con la presión, al principio muy rápidamente, para ir saturándose al ir aumentando la presión. A  $1.2 \pm 0.5$  GPa se produce el cruce de bandas. A esa misma presión la anchura del excitón aumenta, por lo que el ensanchamiento se achaca a la dispersión intervale entre los mínimos de la banda de conducción correspondientes a las transiciones directa e indirecta

La disminución del Rydberg excitónico con la presión es debida al aumento de la constante dieléctrica estática,  $d\epsilon_0/dP \approx 1.3 \pm 0.1$  GPa<sup>-1</sup>. Como de las medidas de índice de refracción paralelo a las capas se deducía un aumento considerablemente más pequeño de la contribución electrónica a la constante dieléctrica estática, llegamos a la conclusión de que la constante dieléctrica en la dirección perpendicular a las capas debe aumentar de un modo análogo a como lo hace en el resto de semiconductores de la familia.

El elemento de matriz de la transición directa disminuye con la presión, lo que se ha asociado a la disminución con la presión de la mezcla de la banda antienlazante  $p_z$  con las  $p_x$ - $p_y$ , debido al aumento de la diferencia energética entre ambos tipos de bandas al comprimir el material.

# Bibliografía

1. A. Chevy, A. Kuhn y M.S. Martin, *J. Cryst. Growth* **38**, 118 (1977).
2. S. Jandl, M. Manville y J. Deslandes, *Can. J. Phys.* **59**, 198 (1981).
3. C. Carlone, S. Jandl y M.R. Shanks, *Phys. Stat. Solidi (b)* **103**, 123 (1981).
4. A. Linkforman, D. Carré, J. Etienne y B. Bachet, *Acta Cryst.* **B31**, 1252 (1975).
5. J. Rigoult, A. Rimsky y A. Kuhn, *Acta Cryst.* **B36**, 916 (1980).
6. A. Gousskov, J. Camassel y L. Gousskov, *Prog. Crystal Growth and Charact.* **5**, 323 (1982).
7. U. Schwarz, A. R. Goñi, K. Syassen, A. Cantarero y A. Chevy, *High Pressure Res.* **8**, 396 (1991).
8. G. C. Vezzoli, *Mat. Res. Bull.* **6**, 1201 (1971).
9. H. Iwasaki, Y. Watanabe, N. Kuroda y Y. Nishina, *Physics* **105B**, 314 (1981).
10. K. Cenzual, L.M. Gelato, M. Penzo y E. Parthé, *Acta Cryst.* **B47**, 433 (1991).
11. A. Kuhn y A. Chevy, *Acta Cryst.* **B32**, 983 (1976).
12. H. d'Amour, W.B. Holzapfel, A. Polian y A. Chevy, *Solid State Commun.* **44**, 853 (1982).
13. S. Benazeth, Nguyen-Huy Dung, M. Guittard y P. Laruelle, *Acta Cryst.* **C44**, 234 (1988).
14. W. Schubert, E. Dörre y M. Kluge, *Z. Metallk.* **46**, 216 (1955).
15. A. Khun, A. Chevy y R. Chevalier, *Phys. Stat. Sol. (a)* **31**, 469 (1975).
16. J.C.J.M. Terhell y R.M.A. Lieth, *Phys. Stat. Sol. (a)* **5**, 719 (1971).
17. F. Jellinek y H. Hahn, *Z. Naturforsch.* **16**, 713 (1961).
18. A. Kuhn, R. Chevalier y A. Rimsky, *Acta Cryst.* **B31**, 2841 (1975).
19. M. Gauthier, Tesis Doctoral, Universidad París VI (1984).
20. K. J. Dunn y F.P. Bundy, *Appl. Phys. Lett.* **36**, 709 (1980).
21. U. Schwarz, K. Syassen y R. Kniep, *J. of Alloys and Compounds* **224**, 212 (1995).
22. G. Scamarcio, A. Cingolani y M. Lugara, *Phys. Rev.* **B40**, 1783 (1989).
23. D. Errandonea, Tesis Doctoral, Universidad de Valencia (1998).
24. J. Pellicer-Porres, F.J. Manjón, A. Segura, C. Power, J. González y V. Muñoz, **FALTA**.

25. M. Schlüter, *Il Nuovo Cimento* **13**, 313 (1973).
26. Y. Depeursinge, *Il Nuovo Cimento* **38B**, 153 (1977).
27. Y. Depeursinge, *Il Nuovo Cimento* **64B**, 111 (1981).
28. A. Bourdon, A. Chevy y J.M. Besson, en "Physics of Semiconductors", Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, editado por B.L.H. Wilson, IOP Conf. Proc. N° 43 (Institute of Physics and Physical Society, Londres 1979), pág. 1371.
29. M. Gauthier, A. Polian, J.M. Besson y A. Chevy, *Phys. Rev.* **B40**, 3837 (1989).
30. A.R. Goñi, A. Cantarero, U. Schwarz, K. Syassen y A. Chevy, *Phys. Rev.* **B45**, 4221(1992).
31. P. Gomes da Costa, R.G. Dandrea, R.F. Wallis y M. Balkanski, *Phys. Rev.* **B48**, 14135 (1993).
32. C. Ulrich, A.R. Goñi, K. Syassen, O. Jepsen, A. Cantarero y V. Muñoz, en *Proceedings of the joint XV AIRPAT and XXXIII EHPRG International Conference (1995)*, World Scientific (1996).
33. V. Grasso, G. Mondio y G. Saitta, *Phys. Letters* **46A**, 95 (1973).
34. R. Girlanda, V. Grasso, G. Mondio y E. Doni, *Solid State Commun.* **57**, 253 (1986).
35. D. Gili-Tos, M. Grandolfo y P. Vecchia, *Phys. Rev.* **B7**, 2565 (1973).
36. E. Burattini, M. Grandolfo, G. Mariutti y C. Ranghiasi, *Surface Science* **37**, 198 (1973).
37. J. Camassel, P. Merle y H. Mathieu, *Physica* **99B**, 309 (1980).
38. M. Garriga, comunicación privada.
39. J. F. Sánchez-Royo, A. Segura y V. Muñoz, *Phys. Stat. Sol. (a)* **151**, 257 (1995).
40. J. Camassel, P. Merle, H. Mathieu y A. Gousskov, *Phys. Rev.* **B19**, 1060 (1979).
41. R.A. Taylor y J.F. Ryan, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20**, 6175 (1987).
42. J.Z. Wan, J.L. Brebner, R. Leonelli y J.T. Graham, *Phys. Rev.* **B46**, 1468 (1992).
43. J.Z. Wan, J.L. Brebner, R. Leonelli, G. Zhao y J.T. Graham, *Phys. Rev.* **B48**, 5197 (1993).
44. J.Z. Wan, J.L. Brebner y R. Leonelli, *Phys. Rev.* **B52**, 16561 (1995).
45. J.Z. Wan, J.L. Brebner y R. Leonelli, *Phys. Rev.* **B53**, 15413 (1996).
46. J.Z. Wan, R. Leonelli y J.L. Brebner, *Phys. Letters* **A219**, 345 (1996).

- 
47. J.Z. Wan, F. H. Pollak, J.L. Brebner y R. Leonelli, *Solid State Commun.* **102**, 17 (1997).
  48. A. J. Niilisk y J.J. Kirs, *Phys. Stat. Sol.* **31**, K97 (1969).
  49. R. Le Toullec, N. Piccioli y J. C. Chervin, *Phys. Rev.* **B22**, 6162 (1980).
  50. N. Kuroda, I. Munakata y Y. Nishina, *Solid State Commun.* **33**, 687 (1980).
  51. N. Piccioli, R. Le Toullec, F. Bertrand y J. C. Chervin, *J. Physique* **42**, 1129 (1981).
  52. C. Manfredotti, R. Murri, A. Rizzo, L. Vasanelli y G. Micocci, *Phys. Stat. Sol. (a)* **29**, 475 (1975).
  53. M. Mejatty, A. Segura, R. Le Toullec, J.M. Besson, A. Chevy y H. Fair, *J. Phys. Chem. Solids*, **39**, 25 (1978).
  54. D. Errandonea, F.J. Manjón, J. Pellicer-Porres, A. Segura y V. Muñoz, *Phys. Stat. Sol. (b)* **211**, 33 (1999).
  55. Bertrand, Tesis Doctoral, Universidad París VI (1979).
  56. N. Kuroda y Y. Nishina, *Phys. Rev.* **B19**, 1312 (1979).
  57. J. Martínez-Pastor, A. Segura, C. Julien y A. Chevy, *Phys. Rev.* **B46**, 4607 (1992).
  58. D. Errandonea, A. Segura, V. Muñoz y A. Chevy, *Phys. Stat. Sol. (b)* 201 (1999).
  59. N. Piccioli, Tesis Doctoral, Universidad París VI (1987).
  60. A. Polian, Tesis Doctoral, Universidad París VI (1982).
  61. F.J. Manjón, Tesis Doctoral, Universidad de Valencia (1999).
  62. G.L. Belenkii, L.N. Alieva, R. Kh. Nani, E. Yu Salaev y V. Ya. Shteinshraiber, *Sov. Phys. Solid State* **19**, 162 (1977).
  63. G.A. Samara, *Phys. Rev.* **B27**, 3494 (1983)
  64. F. Cerdeira, E.A. Meneses y A. Gousskov, *Phys. Rev.* **B16**, 1648 (1977).
  65. J. C. Irwin, B.P. Clayman y D. G. Mead, *Phys. Rev.* **B19**, 2099 (1979).
  66. N.M. Gasanly, B.M. Dzhavadov, V.I. Tagirov, E.A. Vinogradov, *Phys. Stat. Sol. (b)* **100**, K53 (1980).
  67. K.R. Allakhvediev, S.S. Babaev, E. Yu. Salaev, M.M. Tagyev, E.A. Vinogradov, A.F. Goncharov, N.N. Melnik, S. I. Subbotin y V.V. Panfilov, *Solid State Commun.* **35**, 705 (1980).
  68. N. Kuroda, O. Ueno y Y. Nishina, *Phys. Rev.* **B35**, 3860 (1987).
  69. S. Shigetomi, T. Ikari y H. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 3282 (1998).

70. Tablas Landolt-Börnstein sobre compuestos III-VI, Neue Serie, Groupe III, **17f**, editado por O. Madelung, Springer Verlag, Berlin (1983).
71. A. Segura, B. Marí, J.P. Martínez-Pastor y A. Chevy, *Phys. Rev.* **B43**, 4953 (1991).
72. D. Errandonea, A. Segura, J.F. Sánchez-Royo, V. Muñoz, C. Ulrich, P. Grima y A. Chevy, *Phys. Stat. Sol. (b)* **198**, 129 (1996).
73. D. Errandonea, A. Segura, J.F. Sánchez-Royo, V. Muñoz, P. Grima, A. Chevy y C. Ulrich, *Phys. Rev.* **B55**, 16217 (1997).
74. E.A. Stern, Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, editado por D.C. Konigsberger y R. Prins, Wiley Interscience, Nueva York (1988).
75. Teo B.K. y Lee P.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 2815 (1979).
76. Rehr J.J., Mustre de León, Zabinsky SI, Albers R.C. *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 5135 (1991).
77. J. Pellicer-Porres, A. San Miguel y A. Fontaine, *J. of Synchrotron Rad.* 5, 1250 (1998).
78. Tolentino H., Dartyge E., Fontaine A. y Tourillon G. *J. Appl. Cryst*, 21, 15-21 (1988).
79. A. San Miguel, Tesis Doctoral, Université Paris VI (1993).
80. E.A. Stern, B. Bunker y S.M. Heald, *Phys. Rev.* B21, 5521 (1980).
81. R.S. Knox, *Supplements to Solid State Physics*, Academic Press, New York (1963).
82. O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory*, Springer Verlag, Berlin (1981).
83. P. Yu y M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer Verlag, Berlin (1996).
84. Y. Toyozawa, *Progress of Theoretical Physics* 20, 53 (1958).
85. J.C. Phyllips, *Rev. Modern Phys.* 12, 317 (1970).
86. J.A. Van Vetchen, *Phys. Rev.* 182, 891 (1969).
87. P. Bolsaitis y I.L. Spain, *High Pressure Technology*, vol. 1., editado por I.L. Spain y J. Paauwe, Marcel Dekker, NuevaYork (1977).
88. F.D. Murnaghan, *Am. J. Math* 49, 235 (1937).
89. C.E. Wier, E.R. Lippincot, A. Van Valkenburg y E.N. Bunting, *J. of Research, National Bureau of Standards* 63A, 55 (1959).
90. A. Van Valkenburg, *Diamond Research*, 17.
91. R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett y S. Block, *Science* 176, 284 (1972).
92. G.J. Piermarini, S. Block, *Rev. Sci. Instrum.* 46, 973 (1975).
93. *High Pressure Techniques in Chemistry and Physics*, editado por W.B. Holzapfel y N.S. Isaacs, Oxford university Press, Oxford (1997).



- 
94. M.I. Eremets, *High Pressure Experimental Methods*, Oxford University Press, Oxford (1996).
  95. A. Jayaraman, *Rev. of Modern Physics* 55, 65 (1983).
  96. J.R. Ferraro, *Vibrational spectroscopy at high external pressures*, Academic Press, Orlando (1984).
  97. S. Block and G.J. Piermarini, *Physics Today* 29, 44 (1976)
  98. D.J. Dunstan y I.L. Spain, *J. of Physics E: Scientific Instruments* 22, 439 (1989).
  99. I.L. Spain y D.J. Dunstan, *J. of Physics E: Scientific Instruments* 22, 923 (1989).
  100. R.L. Mills, D.M. Liebenberg, J.C. Bronson y L.C. Smith, *Rev. Sci. Instrum.* 51, 891 (1980).
  101. J.A. Schouten, N.J. Trappeniers, L.C. van der Berg, *Rev. Sci. Instrum.* 54, 1209 (1983).
  102. G.J. Piermarini, S. Block y J.S. Barnett, *Journal of Applied Physics* 44, 5377 (1973).
  103. R. Le Toullec, J.P. Pinceaux y P. Loubeyre, *High Pressure Research* 1, 77 (1988).
  104. R. Le Toullec, P. Loubeyre y J.P. Pinceaux, *High Pressure Research* 8, 691 (1992).
  105. J.C. Chervin, B. Canny, M. Gauthier y Ph. Pruzan, *Rev. of Sci. Instrum* 64, 203 (1993).
  106. J.C. Chervin, B. Canny, J.M. Besson y Ph. Pruzan, *Rev. of Sci. Instrum* 66, 2595 (1995).
  107. *Handbook on synchrotron radiation. Volumen 2.* E. E. Koch. Ed. por Geoffrey V. Marr .
  108. Highlights 1994/1995 ESRF. Comunicación interna.
  109. *Applications of synchrotron radiation.* C.R.A Catlow, G.N. Greaves. Ed. Blackie, 1990.
  110. L.D. Landau y E.M. Lifshitz, *Electrodinámica de los medios continuos*, Ed. Reverté, Barcelona, 1975.
  111. N. Piccioli, R. Le Toullec, F. Bertrand y J.C. Chervin, *J. Physique* 42, 1129 (1981).
  112. R. Le Toullec, N. Piccioli, M. Mejatty y M. Balkanski, *Il Nuovo Cimento* 38B, 159 (1977).
  113. A. Polian, J.M. Besson, M. Grimsditch y H. Vogt, *Phys. Rev.* B25, 2767 (1982).
  114. N. Piccioli, Tesis doctoral, Universidad París VI, París (1987).
  115. J. Casas, *Óptica*, Cooperativa de Artes Gráficas, Zaragoza (1985).

- 
116. J. P. Itié, A. Polian, M. Gauthier y A. San Miguel, ESRF Highlights 1996/1997, ESRF editorial office, Grenoble (France), (1997).
117. M. Hagelstein, A. San Miguel, A. Fontaine and J. Goulon, J. de Phys. IV 7, 303 (1997).
118. R. M. Martin, G. Lucovsky y K. Heliwell, Phys. Rev. B13, 1383 (1976).
119. K. Tanaka, Phys. Rev. B42, 11245 (1990).
120. Y. Akahama, M. Kobayashi y H. Kawamura, Phys. Rev. B47, 20 (1993).
121. Y. Akahama, M. Kobayashi y H. Kawamura, Phys. Rev. B56, 5027 (1997).
122. J.J. Rehr, S.I. Zabinsky and R.C. Albers, Phys. Rev. Let. 69, 3397 (1992).
123. M. Grimsditch, P. Loubeyre y A. Polian, Phys. Rev. B10, 7192 (1986)
124. R. Le Toullec, N. Piccioli and J.C. Chervin, Phys. Rev. B12, 6162-70 (1980).
125. N. Kuroda, I. Munakata and Y. Nishina, Solid State Commun. 33, 687-91 (1980).
126. W.A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond", Ed. Dover, Nueva York (1989).
127. P.Y. Yu y M. Cardona, "Fundamentals of semiconductors", Ed. Springer-Verlag, Berlín (1996).
128. N. Kuroda, O. Ueno y Y. Nishina, J. of the Phys. Soc. of Japan 55, 581 (1986).
129. N. Kuroda, I. Munakata y Y. Nishina, Solid State Commun. 33, 687 (1980).
130. D.J. Chadi, Phys. Rev. B16, 790 (1977).
131. A.R. Goñi, A. Cantarero, K. Syassen and M. Cardona, Phys. Rev. B14, 10111-19, (1990).



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

FACULTAD DE CIÈNCIES FÍSQUES

Reunit el Tribunal que subscriu, en el dia de la data,  
acordà d'alargar, per unanimitat, a aquesta Tesi Doctoral  
d'En/ Na/ N' Julio Pellicer Torres

la qualificació SOBRESALLENTE CON LAUDES POR UNANIMIDAD

València a 17 de Septiembre de 1979

El Secretari,

El President,



*[Handwritten signature]*

*[Handwritten signature: A. Cantans]*