

## Dependencia con la presión del índice de refracción del $\text{AgGaS}_2$

Ch. Power, E. Calderón, and J. González\*

*Centro de Estudios de Semiconductores, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes,  
5101 Mérida, Venezuela.*

*\*DCITIMAC – Malta Consolider Team,  
Universidad de Cantabria, Santander, España,  
e-mail: ch\_power@hotmail.com*

J.C. Chervin

*Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés,  
CNRS UMR 7590, Université Pierre et Marie Curie,  
140 rue de Lourmel, F-75015 Paris, France.*

Recibido el 8 de junio de 2010; aceptado el 4 de noviembre de 2010

En el presente trabajo estudiamos el comportamiento en presión del espectro de absorción óptica de una muestra monocristalina de  $\text{AgGaS}_2$ , realizando medidas en el rango de energías del infrarrojo, desde 0.30 hasta 0.70 eV, para presiones  $P$  inferiores a 4 GPa y temperatura ambiente  $T$ , utilizando para ello una celda de yunques de diamantes en combinación con la técnica de micro-espectroscopia infrarroja [1]. Con este estudio determinamos la variación de su índice de refracción  $n$  en función de la presión, en el rango de estabilidad de la estructura calcopirita [2-6], así como la variación en presión de las constantes dieléctricas estática ( $\epsilon_0$ ) y de alta frecuencia ( $\epsilon_\infty$ ). Nuestros resultados del índice de refracción a presión y temperatura ambiente en el  $\text{AgGaS}_2$  pueden compararse con los valores experimentales reportados por Boyd *et al.* [7].

*Descriptores:* Semiconductores I-III-VI<sub>2</sub>; infrarrojo; altas presiones.

In this work, we study the pressure behavior of the optical absorption spectrum of a single crystal  $\text{AgGaS}_2$ , taking measurements in the infrared energy range from 0.30 up to 0.70 eV for pressures values  $P$  below 4GPa and room temperature  $T$ , using a diamond anvil cell in combination with infrared micro spectroscopy technique [1]. With this study, we determine the refraction index  $n$  variations in terms of pressure within the stability range of the chalcopyrite structure [2-6] as well as the changes under pressure of both the static ( $\epsilon_0$ ) and high frequency ( $\epsilon_\infty$ ) dielectric constants. These results can be compared with the experimental values reported by Boyd *et al.* [7].

*Keywords:* I-III-VI<sub>2</sub> semiconductor; infrared; high pressure.

PACS: 74.25.Gz; 74.62.Fj; 78.30.-j; 78.40.Fy

### 1. Introducción

La determinación del índice de refracción presenta un considerable interés en el estudio de semiconductores, dada su directa relación con algunas otras propiedades fundamentales como son la densidad y la estructura de bandas, además de ser una de las características importantes para el desarrollo tecnológico de dispositivos opto-electrónicos [1-7]. El  $\text{AgGaS}_2$  es un compuesto semiconductor de la familia de los I-III-VI<sub>2</sub> que cristaliza con estructura calcopirita y en el grupo espacial (I42d), presentando una brecha fundamental de energía directa de 2.70 eV bajo condiciones termodinámicas de presión  $P$  y temperatura  $T$  ambientes [6,8,9]. El objetivo fundamental de este trabajo es presentar la variación del índice de refracción  $n$  y las constantes dieléctricas ( $\epsilon_0$  y  $\epsilon_\infty$ ) del  $\text{AgGaS}_2$  entre 0.30 y 0.70 eV, en el rango de la estabilidad de la fase calcopirita, hasta presiones inferiores a 4 GPa. El estudio de la constante dieléctrica y por ende el índice de refracción son realizados por medio del análisis de los espectros transmisión en el infrarrojo, los resultados fueron analizados por medio de una ecuación general que contiene las transiciones electrónicas profundas más un término que proviene de las vibraciones de la red.

### 2. Procedimiento experimental

El estudio de la variación del índice de refracción  $n$  del  $\text{AgGaS}_2$  en función de la presión, fue realizado sobre una muestra monocristalina de color amarilla, crecida por la técnica de transporte químico [10,11], cortada sin orientación especial y pulida para presentar caras paralelas separadas entre si por una distancia de 10  $\mu\text{m}$ . La medidas se obtienen por medio de la combinación de un sistema de micro-óptica, el cual contiene un espectrómetro infrarrojo Perkin-Elmer a transformada de Fourier (FTIR) con un rango de medida efectivo entre 0.05 y 0.70 eV, junto con un microscopio IR de dos espejos Cassegrain 24 mm de distancia de trabajo X6 de magnificación, 0.60 de apertura numérica y 38° de apertura óptica y con 18° de ángulo ciego, junto con un detector tipo MCT enfriado a nitrógeno líquido y una celda de yunques de diamante tipo Chervin, como un sistema de presión a membrana de gas helio [12,13]. Esta celda de 76° de apertura, contiene la muestra, el medio transmisor de presión, argón líquido enfriado a 80 K y los rubíes, que funcionan como barómetros cuando se analiza el corrimiento de uno de sus picos de luminiscencia  $R_1$  en función de la presión. La talla de las caras de los diamantes del tipo IIA, contrapuestos en forma

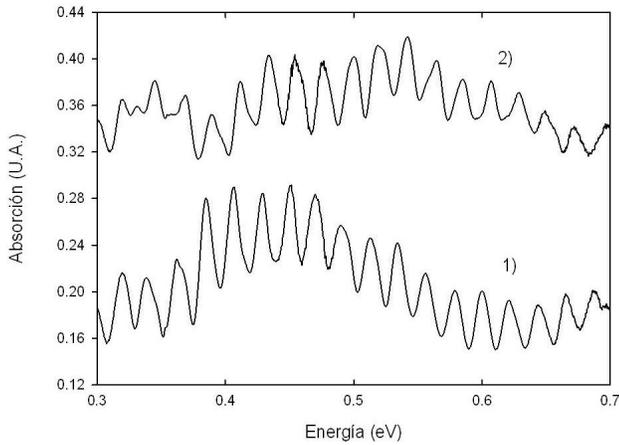


FIGURA 1. Absorción del AgGaS<sub>2</sub> en el rango del infrarrojo, 1) P=0.0 GPa y 2) P=3.5 GPa.

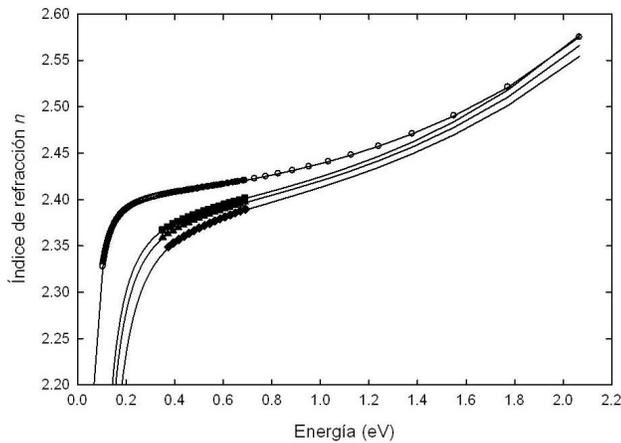


FIGURA 2. Dispersión del índice de refracción del AgGaS<sub>2</sub> en función de la presión: ● P=0.0 GPa, ■ P=1.8 GPa, ▲ P=2.3 GPa y ◆ P=3.5 GPa. ○ Resultados reportados por Boyd *et al.* [7].

de yunque es de 450  $\mu\text{m}$ , estas dimensiones permiten alcanzar 148.3 bars en la presión de membrana.

El rango de medida para el estudio de la variación de  $n$  en función de  $P$ , está comprendido entre presión ambiente y 3.5 GPa. A partir de aproximadamente 4.2 GPa el AgGaS<sub>2</sub> sufre una transición de fase de segundo orden a una estructura monoclinica [5,6].

### 3. Resultados experimentales y discusión

La Fig. 1 muestra el espectro de absorción del AgGaS<sub>2</sub> en el rango del infrarrojo (0.30 - 0.70 eV) a presión ambiente (curva 1) y a P=3.5 GPa, donde es posible observar el patrón de interferencias, en esta región de energías de nuestra muestra semiconductor plano-paralela de 10  $\mu\text{m}$  de espesor. Baojun Chen *et al.* [14] muestran un espectro IR a temperatura ambiente en el rango 0.05 a 0.5 eV. El rango efectivo de medida del sistema infrarrojo está acotado para eliminar la fuerte absorción que surge por las bandas de absorción de los modos de combinación de fonones de los diamantes en el rango de 0.25 a 0.28 eV. El método utilizado para obtener la curva de dispersión del índice de refracción  $n$  en función de la energía,

es la determinación y demarcación descendente de los máximos consecutivos desde 0.7 eV hasta 0.3 eV, por debajo de esta energía no es posible seguir determinando los máximos, ya que la absorción de los diamantes antes mencionada impide mantener la secuencia, aun cuando en la región desde 0.05 hasta 0.25 eV sea posible lograr observar algunas interferencias más. Es posible entonces asignarles un orden entero de interferencia  $k$ , con la respectiva energía o longitud de onda, tal y como lo aplican Boyd *et al.* [7] para el AgGaS<sub>2</sub>, sobre la dispersión del índice en función de la longitud de onda y determinar así el valor del índice de refracción  $n$  y su comportamiento en energía, por medio de las relaciones

$$2n_1d = k\lambda_1, \quad (1)$$

$$2n_2d = (k + \Delta k)\lambda_2, \quad (2)$$

donde  $d$  es el espesor de la muestra,  $k$  es el orden entero de interferencia y  $\Delta k$  es la cantidad de máximos de interferencias entre dos energías. Formándose así un sistema recurrente entre la determinación de la posición del orden entero  $k$  con respecto a la energía. Este mismo método de la determinación del orden y su localización en energía fue utilizado para el resto de las curvas de absorción óptica en el espectro del infrarrojo para cada una de las presiones estudiadas, antes de alcanzar la presión de transición del material cercano a los 4 GPa a una estructura monoclinica [5]. La variación del índice de refracción con respecto a la variación del espesor  $d$  con respecto a la presión, ha sido despreciada, dado que N. Ishizawa *et al* [15] reportan una variación de volumen del AgGaS<sub>2</sub> en su fase calcopirita inferior al 1.5 %.

Para el análisis del comportamiento del índice de refracción en función de la energía utilizaremos un modelo teórico representado por la ecuación [16]

$$n^2 - 1 = C \left[ X_0^{-2} \left( 2 - (1 + X_0)^{0.5} - (1 - X_0)^{0.5} \right) \right] - \left[ \frac{B}{X_1^2} \right] \ln \left[ \frac{1 - X_1^2}{1 - X_{1M}^2} \right] + \left[ \frac{G_{TO}}{E_{TO}^2 - hv^2} \right], \quad (3)$$

donde existen las funciones complementarias:

$$X_0 = \frac{hv}{E_g}, \quad X_1 = \frac{hv}{E_1},$$

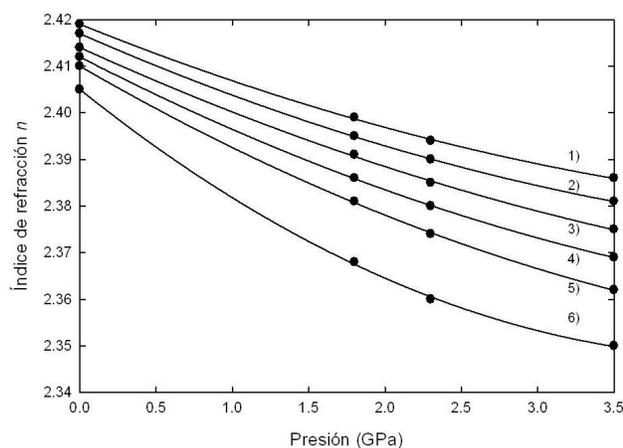
$$X_{1M} = \frac{hv}{E_{1M}}, \quad B = \frac{32\sqrt{3}}{9a_0E_1},$$

TABLA I. Resultados del ajuste para el comportamiento del índice de refracción en función de la energía, a diferentes presiones (GPa) del AgGaS<sub>2</sub> a temperatura ambiente, por medio de la Ec. (3).

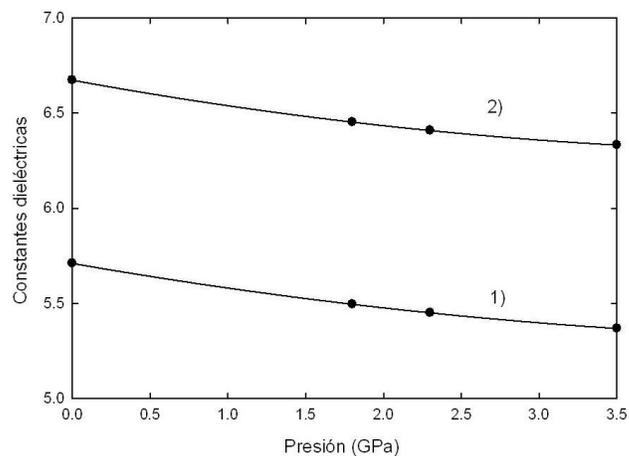
Parámetros	P = 0.0 GPa	P = 1.8 GPa	P = 2.3 GPa	P = 3.5 GPa
C	7.296	7.511	7.567	7.595
E <sub>l</sub> (eV)	5.669	4.686	4.665	4.627
E <sub>1M</sub> (eV)	7.898	7.153	7.181	7.195
G <sub>TO</sub> (eV <sup>2</sup> )	3.478×10 <sup>-3</sup>	0.017	0.020	0.027

TABLA II. Coeficiente del ajuste cuadrático para el índice de refracción, del AgGaS<sub>2</sub>, por medio de la Ec. (4).

	P = 0.0 (GPa)	P = 1.8 (GPa)	P = 2.3 (GPa)	P = 3.5 (GPa)	Energía (eV)	$n$ ( $\omega=0$ )	$\partial n/\partial P$ (GPa <sup>-1</sup> )	$\partial^2 n/\partial P^2$ $\times 10^{-3}$ (GPa <sup>-2</sup> )
Índice de Refracción	2.405	2.368	2.360	2.350	0.30	2.405	-0.024	2.096
	2.410	2.381	2.374	2.362	0.45	2.410	-0.019	1.549
	2.412	2.386	2.380	2.369	0.50	2.412	-0.017	1.348
	2.414	2.391	2.385	2.375	0.55	2.414	-0.015	1.196
	2.417	2.395	2.390	2.381	0.60	2.417	-0.014	1.092
	2.419	2.399	2.394	2.386	0.65	2.419	-0.013	1.037

FIGURA 3. Variación del índice de refracción del AgGaS<sub>2</sub> como función de la presión a diferentes energías, las líneas continuas representan el ajuste cuadrático: 1) 0.65 eV, 2) 0.60 eV, 3) 0.55 eV, 4) 0.50 eV, 5) 0.45 eV y 6) 0.30 eV.

Este modelo considera que el comportamiento en energía de  $n$  es debido a tres términos importantes. El primero a la contribución de la brecha fundamental de energía ( $E_g=2.7$  eV a  $T=300$  K) a la dispersión del índice de refracción [16,17], válido para un punto crítico tridimensional tipo  $M_0$ ; El segundo término basado en las transiciones electrónicas profundas  $E_1$ , (punto crítico bidimensional) [16], más un último término que proviene de las vibraciones de la red. Esta última contribución descrita por un oscilador con frecuencia natural del orden de los fonones transversales ópticos TO. En esta ecuación  $E_{1M}$ , nos permite extender las bandas parabólicas a energías finitas,  $h\nu$  representa la energía del fotón,  $E_{TO}$  es la energía correspondiente a un fonón de centro de zona ( $E_{TO}=45.7$  meV =  $368$  cm<sup>-1</sup>), desconociendo su variación con respecto a la presión la despreciamos [18],  $G_{TO}$  es un parámetro de dispersión que está relacionado con el incremento en la permitividad de un cristal a longitudes de onda larga [16]. Para este análisis tenemos como parámetros de ajuste  $C$  (amplitud),  $E_1$ ,  $E_{1M}$  y el término  $G_{TO}$ . Como puede observarse el término  $B$  presenta una dependencia con la transición  $E_1$  y con el parámetro de red  $a=5.76$  Å ( $P=$  ambiente,  $T=300$  K) [15]. K. Strössner *et al.*, [16] expresan  $a_0$  en radios de Bohr y a  $E_1$  en Hartree, nosotros hemos las transformaciones necesarias para obtener el término  $B$  adimensio-

FIGURA 4. Variación de las constantes dieléctricas de alta y baja frecuencia 1)  $\epsilon_\infty$  y 2)  $\epsilon_0$  como función de la presión.

nal. Además consideramos la variación del parámetro de red en función de la presión

$$a(P) = 5.7601 \text{ \AA} - 0.0206 \text{ \AA GPa}^{-1} P$$

dada por N. Ishizawa *et al.*, [15] junto con el coeficiente de presión de la brecha fundamental de energía  $4.0 \times 10^{-2}$  eV GPa<sup>-1</sup> [19].

En la Fig. 2 mostramos el comportamiento de  $n$  en función de la energía para cada una de las presiones estudiadas. A nuestros resultados experimentales a presión ambiente (círculos cerrados) le añadimos los resultados experimentales propuestos por Boyd *et al.* [7] (círculos abiertos), para energías mayores de 0.7 eV y menores de 0.3 eV, posteriormente realizamos el ajuste por medio de la Ec. 3 y observamos que este modelo (línea continua) es capaz de reproducir el comportamiento en todo este rango de energías. Los valores obtenidos de estos ajustes son presentados en la Tabla I. Comparando nuestro valor de  $E_1 = 5.669$  eV a condiciones ambientes con el reportado por Artus *et al.* [20]  $E_1 = 4.28$  eV encontramos gran diferencia, evaluando el modelo de la dispersión del índice [Ec. 3], con los datos de Artus *et al.*, debemos tener un valor de brecha de energía que sobrepase los 3.2 eV bajo condiciones ambientes para obtener este resultado.

La Fig. 3 presenta los datos experimentales del índice de refracción  $n$  en función de la presión a diferentes energías, se

observa como el índice de refracción muestra un comportamiento con la presión de la forma

$$n(\lambda, P) = n(\lambda) + \left[ \frac{\partial n(\lambda, P)}{\partial P} \right]_{\lambda} P + \left[ \frac{\partial^2 n(\lambda, P)}{\partial^2 P} \right]_{\lambda} P^2, \quad (4)$$

los coeficientes obtenidos para cada energía son presentados en la Tabla II, su comportamiento es similar al observado en los materiales del grupo II-VI y III-V [16,17].

En el rango de estabilidad de la fase calcopirita del AgGaS<sub>2</sub> hasta 4 GPa, determinamos la constante dieléctrica de alta frecuencia  $\epsilon_{\infty}$ , utilizando la expresión  $\epsilon_{\infty}(\omega) = n_{\infty}^2(\omega)$ . Los valores de  $n_{\infty}$  a cada presión son obtenidos a partir de la extrapolación a frecuencia cero de la región de mínima dispersión del índice (Fig. 2) sin considerar el término de los fonones (Ec. 3) [16], los cuales pueden expresarse como:

$$n_{\infty}(P) = 2.3898 - 2.97 \times 10^{-2} P \text{ (GPa)}^{-1} + 2.61 \times 10^{-3} P^2 \text{ (GPa)}^{-2}, \quad (5)$$

A partir de nuestros resultados de la variación en presión de la constante dieléctrica de alta frecuencia y la relación de Lyddane-Sachs-Teller [15], podemos determinar el comportamiento a baja frecuencia de la constante dieléctrica:

$$\epsilon_0 = \epsilon_{\infty} \left( \frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} \right)^2; \quad (6)$$

los modos de vibración de los fonones ópticos TO=45.7 meV y LO=49.4 meV, son los reportados por Koschel *et al.* [21]. Hemos considerado el coeficiente de presión del fonón LO ( $6.57 \times 10^{-2}$  meV GPa<sup>-1</sup>) [18]. En la Fig. 4 es posible obser-

var el comportamiento de  $\epsilon_{\infty}$  y  $\epsilon_0$  en función de la presión, regido este último por la relación cuadrática

$$\epsilon_{\infty}(P) = 5.7103 - 0.1421P + 1.27 \times 10^{-2} P^2, \quad (7)$$

$$\epsilon_0(P) = 6.6722 - 0.1486P + 1.46 \times 10^{-2} P^2, \quad (8)$$

donde los coeficiente de presión obtenidos para las constantes dieléctricas del AgGaS<sub>2</sub> son comparables con los valores reportados para los semiconductores binarios GaAs y GaP [22,23].

## 4. Conclusiones

A partir del estudio de la transmisión óptica del AgGaS<sub>2</sub> en el rango del infrarrojo desde 0.3 a 0.7 eV, en función de la presión hidrostática inferior a 4 GPa, nos fue posible determinar dentro del rango de estabilidad de la estructura calcopirita, el comportamiento del índice de refracción  $n$  en función de la presión, así como la variación de la constante dieléctrica de alta y baja frecuencia. Además pudimos comprobar que este comportamiento del índice de refracción es afectado directamente por una contribución de la brecha fundamental de energía, por algunas transiciones electrónicas profundas como la transición E<sub>1</sub> y también por las vibraciones de la red.

## Agradecimientos

Los autores de este proyecto queremos agradecer al CDCHT de la Universidad de Los Andes, Mérida Venezuela, por su soporte financiero, a través del proyecto C-1570-08-05-B.

1. R. LeToullec, J.P. Pinceaux y P. Loubeyre, *High Pressure Research* **1** (1988) 77.
2. A. Werner, H.D. Hochheimer y A. Jayaraman, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 3836.
3. C. Carlone, D. Olego, A. Jayaraman y M. Cardona, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 3877.
4. T. Tinoco, A. Polian, J.P. Itié, E. Moya y J. González, *J. Phys. Chem. Solids* **56** (1995) 481.
5. H. Kitahara, N. Ishizawa, F. Marumo y Y. Noda, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 2690.
6. J. González, Ch. Power, E. Calderón y J.C. Chervin. *Inst. Phys. Conf.* **152** (1998) 95.
7. G.D. Boyd, H.M. Kasper, J.H. McFee y E.G. Storz, *IEEE J. of Quantum Electron* **8** (1972) 12.
8. J.L. Shay y J.H. Wernick, *Ternary Chalcopyrites Semiconductors*, (Pergamon Press, Oxford, 1975).
9. J. González, Y. Cuinet y J. Lefebvre, *Crys. Res. Technol.* **31** (1996) 453.
10. Y. Noda, T. Kurasawa, N. Sugai, Y. Furukawa y K. Masumoto, *J. of Crystal Growth* **99** (1990) 757.
11. Y. Noda, T. Kurasawa, Y. Furukawa, and K. Masumoto, *J. of Crystal Growth* **115** (1991) 802.
12. J.C. Chervin, B. Canny y J.M. Besson, *Rev. Sci. Instrum.* **66** (1995) 2595.
13. M.Y. Eremets, M. Gauthier, A. Polian, J.C. Chervin y J.M. Besson. *Phys. Rev. B*, **52** (1995) 8854.
14. Baojun Chen *et al.*, *Journal of Crystal Growth*, **292** (2006) 490.
15. N. Ishizawa, H. Kitahara, T. Komori, Y. Noda y F. Marumo, *Jpn J. Appl. Phys.* **32** (1993) 171.
16. K. Strössner, S. Ves, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 6614.
17. S. Gopalan, P. Lautenschlager y M. Cardona, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 5577.
18. C. Carlone, D. Olego, A. Jayaraman y M. Cardona, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 3877.
19. Ch. Power, S. Guilliland, A. Segura y J. González, *Phys Status Solidi (b)* **235** (2003) 326.

20. L. Artus, Y. Bertran y A. Lopez-Soler, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** (1987) 111.
21. W.H. Koschel y M. Bettini, *Phys. Status Solidi (b)* **72** (1975) 729.
22. S. Adachi, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 5863.
23. A.R. Goñi, K. Syassen, K. Strössner y M. Cardona, *Semicon. Science and Technol.* **4** (1989) 246.