

Medidas ópticas bajo altas presiones en celda de diamantes: frente de absorción del Teluro de Galio

F.J. MANJÓN¹, A. SEGURA¹, V. MUÑOZ¹, CH. POWER², Y J. GONZALEZ²

¹ Dpto. Física Aplicada (Universidad de Valencia), C/. Dr. Moliner, 50, 46100 Burjassot (Valencia)

² Centro de Estudio de Semiconductores (Universidad de los Andes), Mérida 5251, Venezuela

Se han realizado medidas del frente fundamental de absorción del telururo de galio monocristalino bajo presión entre 0 y 30 kbar en una celda de yunques de diamante, en condiciones de temperatura ambiente y con luz no polarizada. El análisis del espectro de absorción mediante el modelo de Elliott-Toyozawa nos ha permitido obtener la variación de la energía del gap directo del semiconductor y de la energía de enlace del excitón directo con la presión. La aplicación del modelo de capas al GaTe, al igual que se ha aplicado a otros laminares de la familia III-VI, ha permitido obtener los potenciales de deformación intercapa e intracapa, así como la dependencia de la constante dieléctrica con la presión.

Palabras clave: Teluro de Galio, absorción óptica, celda de yunques de diamante.

High Pressure measurements in DAC: Optical Edge of the Gallium Telluride

Optical absorption near band edge has been performed in gallium telluride single crystals under high pressure conditions inside a DAC. Measurements have been made at increasing pressure up to 30 kbar at room temperature with unpolarized light. The study of the optical absorption coefficient has been made in the light of Elliott-Toyozawa's theory. The pressure dependence of the direct bandgap energy, the direct exciton, and other properties in GaTe have been analyzed and compared with the results observed in other III-VI materials.

Key words: Gallium telluride, absorption coefficient, diamond anvil cell

1. INTRODUCCION

La celda de yunques de diamante permite el estudio de propiedades ópticas y estructurales de los materiales bajo condiciones de alta presión. Una de las características sobresalientes de las medidas bajo altas presiones es la posibilidad de obtener información acerca de las propiedades físico-químicas de los materiales a presión ambiente; así como estudiar posibles nuevas fases de la materia con propiedades diferentes a las de la fase de baja presión.

El telururo de galio (GaTe) es un semiconductor laminar de la familia de los III-VI (InSe, GaSe, GaS) que tiene una fuerte absorción excitónica a temperatura ambiente y aplicaciones potenciales en óptica no lineal y dispositivos biestables gracias a su gran anisotropía. Someter al GaTe a alta presión permite disminuir los parámetros de red del material modificando las interacciones entre los átomos, lo que facilita el estudio de la anisotropía del material. En este trabajo se presentan los resultados preliminares de las medidas del frente de absorción del GaTe bajo alta presión. En particular, se han calculado magnitudes relacionadas con su estructura de bandas, como los potenciales de deformación. Estos serán de gran utilidad como test para futuros cálculos de estructura de bandas aún no realizados debido a la gran complejidad de la estructura cristalina del GaTe (108 electrones de valencia en la celdilla unidad).

2. METODO EXPERIMENTAL

La muestra de GaTe sometida a presión dentro de la celda de yunques de diamante, cuyas dimensiones eran de $140 \times 140 \mu\text{m}^2$ y $4.6 \mu\text{m}$ de grosor, se obtuvo por exfoliación a partir de un lingote de GaTe monocristalino crecido por el método de Bridgman-Stockbarger. Como medio transmisor de la presión se utilizó una mezcla de metanol-etanol en proporción 4:1, y la presión se determinó a partir del desplazamiento del pico de la luminiscencia del rubí (1,2).

El coeficiente de absorción α se obtuvo a partir del espectro de transmitancia de la muestra. Dicho espectro de transmitancia se obtuvo de la comparación entre la luz transmitida a través de la muestra y el espectro directo de una lámpara halógena (3). La luz tras atravesar el sistema óptico incidía sobre un monocromador 1681 SPEX con una focal de 0.22 m y con una red de difracción de 1200 tr/mm, y finalmente la señal luminosa era detectada con un fotomultiplicador. Para obtener el coeficiente de absorción, se midió el grosor a partir de las interferencias de la luz en la muestra en la región de baja absorción del semiconductor a presión ambiente; y se calculó la reflectividad de la muestra en función del índice de refracción, obtenido del trabajo de Sánchez-Royo et al. (4). Las medidas fueron realizadas en condiciones de temperatura ambiente y con luz no polarizada e incidente en dirección perpendicular al plano de las capas.

3. RESULTADOS

3.1. Coeficiente de Absorción Óptica del GaTe en función de la presión

El pico de absorción del nivel fundamental del excitón directo del GaTe se puede medir en condiciones de presión y temperatura ambiente (CA), a diferencia de lo que ocurre en otros laminares III-VI en los que, a temperatura ambiente (TA), el excitón se encuentra totalmente disociado. En la figura 1, se muestra el coeficiente de absorción óptica del GaTe a TA desde presión ambiente (PA) hasta 30 kbar. En dicha gráfica, se observa como el pico de absorción del excitón del gap directo se desplaza a bajas energías a medida que aumenta la presión. Esta conducta es análoga a la que presenta el GaSe por debajo de 13 kbar y el InSe por debajo de 4 kbar, como se ha estudiado en trabajos precedentes (3, 5).

Los espectros de absorción se han ajustado mediante el modelo de Elliott-Toyozawa aplicado al excitón directo. Los cálculos se han realizado tomando la expresión analítica propuesta por Goñi et al. (6), despreciándose en el cálculo los niveles del espectro discreto con valores de índice i superiores a 3 debido a que su intensidad decrece como $1/i^3$. Las anchuras de los niveles excitónicos Γ_2 y Γ_3 han sido relacionadas con las anchuras del nivel 1 del excitón y del continuo, Γ_1 y Γ_g , tal como propone Le Toullec et al. (7) para obtener resultados con significado físico. En el cálculo, los parámetros ajustables son la constante de proporcionalidad C , el Rydberg efectivo R , las anchuras del nivel fundamental del excitón y del continuo Γ_1 y Γ_g , la energía del gap directo E_g , y el parámetro de asimetría b , cuyo valor está limitado por consideraciones físicas.

3.2. Dependencia con la presión de la energía del gap directo

La figura 2 muestra la dependencia de la energía del gap directo con la presión obtenida a partir del ajuste al modelo de Elliott-Toyozawa en el rango entre 0 y 30 kbar. El borde de absorción del gap directo se ha obtenido alrededor de 1.6776 eV en CA, en concordancia con los resultados de Sánchez-Royo (4) y Camassel (8). El ajuste de una ecuación de tipo Murnaghan (9) (línea continua de la figura 2) a los datos de la figura 2, tomando el gap directo fijo a 1.6776 eV en CA, arroja una pendiente del gap a baja presión de -17 ± 2 meV/kbar, superior a la del gap directo del GaSe e InSe (tabla I). Este coeficiente de presión es superior al obtenido por Niilisk (10) del desplazamiento del espectro de fotoconductividad del GaTe bajo presión (-10 meV/kbar). Dado que el espectro de fotoconductividad depende de muchas otras magnitudes (longitud de difusión, recombinación superficial) cuya variación con la presión no se conoce, el coeficiente de presión dado por Niilisk no refleja necesariamente el coeficiente de presión del gap directo.

La evolución de la banda prohibida de energías con la presión en el GaTe es análoga a la observada en GaSe e InSe, como se ha comentado en el apartado anterior: a bajas presiones, se produce un desplazamiento del gap directo hacia bajas energías hasta que se alcanza una presión que corresponde al mínimo de energía del gap directo, P_m (tabla I); a partir de dicha presión, la banda de energías prohibidas del semiconductor se ensancha progresivamente hasta que el material transita a una nueva fase a la presión P_f (tabla I). En nuestras medidas, se observa el decrecimiento del gap directo a baja presión y una tendencia a la saturación alrededor de 30 kbar que indica la proximidad del mínimo del gap directo.

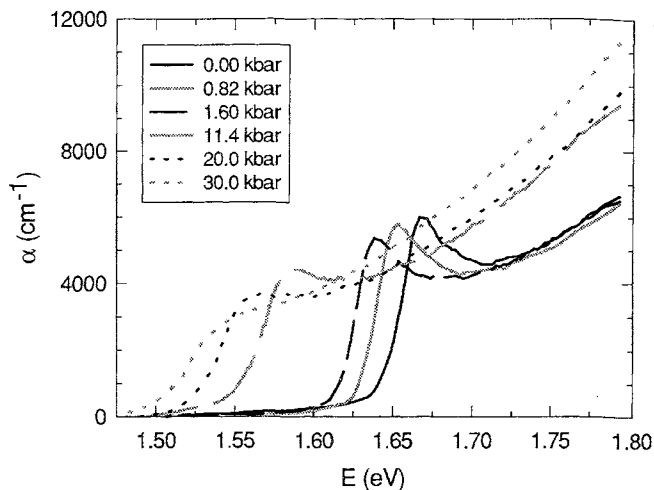


Fig. 1. Coeficiente de Absorción óptica del GaTe a 300 K con luz incidente no polarizada perpendicular a las capas en función de la energía del fotón incidente para presiones entre 0 y 30 kbar. (Grosor de la muestra 4.6 μm).

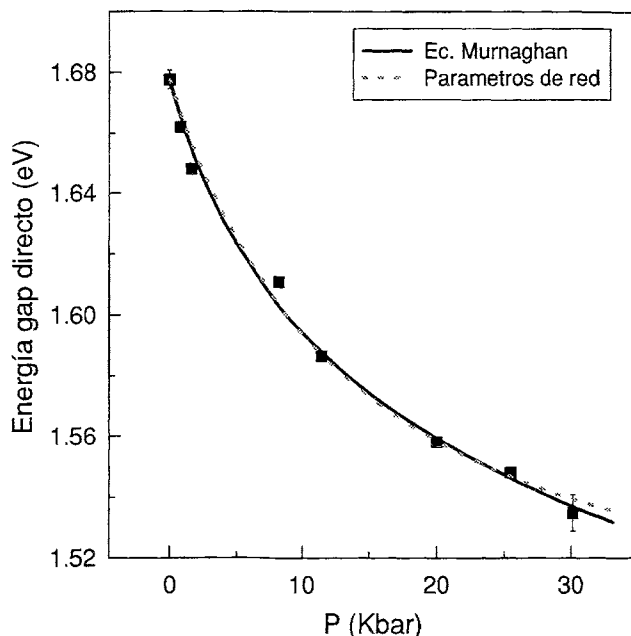


Fig. 2. Energía del gap directo del GaTe a temperatura ambiente respecto de la presión. La línea continua indica el ajuste con una ecuación tipo Murnaghan. La línea discontinua corresponde al ajuste de la dependencia del gap directo con la presión que se obtiene cuando se conoce la variación de los parámetros de red con la presión.

TABLA I
DATOS RELATIVOS A LOS MATERIALES III-IV

	P_m (kbar)	P_f (kbar)	$\frac{dE}{dP}$ (meV/kbar)	$\frac{dE}{dc_1}$ (eV/A)	$\frac{dE}{dc_2}$ (eV/A)	R_{ef} (meV)	$\frac{dR_{ef}}{dP}$ (meV/kbar)	$\frac{d \ln(\epsilon_{011})}{dP}$ (kbar $^{-1}$)
GaSe (3)	13		-4.5	-2.4	-0.60	19.5	-0.42	2.40
InSe (5)	4	105	-1.7	-1.0	-0.30	14.5	-0.23	1.95
GaTe	40	100 (11)	-17	-0.7	-0.66	16.2	-0.39	2.04

No se dispone de cálculos de la estructura de bandas del GaTe debido a la baja simetría y complejidad de su celda unidad, por lo que para obtener resultados acerca de su estructura hemos aplicado un modelo de capas ya usado en el caso del InSe y GaSe. La aplicación del modelo de capas necesita el conocimiento previo de la variación de los parámetros de red del material con la presión. Estas magnitudes han sido obtenidas a partir de las medidas de difracción de rayos X realizadas por U. Schwarz et al. (11), y han posibilitado el estudio de la correlación entre la variación de la energía del gap directo y la variación de los parámetros de la celdilla unidad del material. En dicho modelo de capas (3,5) es posible separar la evolución del gap directo con la presión en dos contribuciones que dependen únicamente de la distancia intracapa c_i e intercapa c_j respectivamente tal como se expresa en la ecuación

$$E_g^d(P) = E_{g,0}^d + \frac{dE^{(1)}}{dc_i} \Delta c_i - \frac{dE^{(2)}}{dc_j} \Delta c_j \quad [1]$$

donde $E_{g,0}^d$ es la energía del gap directo a PA,

$$\frac{dE^{(1)}}{dc_i} \text{ y } \frac{dE^{(2)}}{dc_j}$$

son los potenciales de deformación intracapa e intercapa del gap directo del GaTe (tabla I), y Δc_j y Δc_i son las variaciones de las distancias intracapa e intercapa respectivamente. El potencial de deformación intercapa, relacionado con las interacciones entre las capas vecinas, es igual a $-0.66 \pm 0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$, ligeramente superior al del InSe y GaSe debido a que los enlaces entre las capas son de tipo Van der Waals, los cuales son de la misma naturaleza en todos los materiales laminares III-VI. El potencial de deformación intracapa, relacionado con las interacciones dentro de la capa, vale $-0.7 \pm 0.3 \text{ eV}/\text{\AA}$ y no tiene una gran fiabilidad debido a que es muy sensible a la posición del mínimo de energía del gap directo con la presión, el cual no ha sido medido en este trabajo. Sin embargo, este valor es coherente con el hecho de que el mínimo del gap directo en el GaTe se alcance a mayor presión que en el GaSe e InSe.

3.3. Dependencia con la presión de la energía del Rydberg efectivo del excitón

A 6 K, el pico de absorción del excitón fundamental del gap directo del GaTe está compuesto por dos estructuras que corresponden a los estados excitónicos triplete y singlete del nivel 1S (12), con energías del Rydberg efectivo de 17.6 meV y 15.6 meV, respectivamente (13). Al aumentar la temperatura, ambos picos se mezclan en uno sólo y no ha sido posible distinguirlos hasta la fecha. A temperatura ambiente, el gap directo no está resuelto en el espectro de absorción debido a la superposición del mismo con la estructura del excitón por lo que la energía del Rydberg ha sido estimada a través del modelo de Elliott-Toyozawa. La figura 3 muestra la dependencia del Rydberg efectivo del excitón directo con la presión en el rango entre 0 y 30 kbar, con un valor del Rydberg de 16.2 meV en CA, en acuerdo con trabajos precedentes (4, 8). Debido a la anisotropía del telururo de galio, la energía de enlace del excitón directo (Rydberg efectivo) puede escribirse como

$$R^* = R_\infty \frac{\mu}{(\epsilon_{o\perp}^2 \epsilon_{o//})^{1/2}} \quad [2]$$

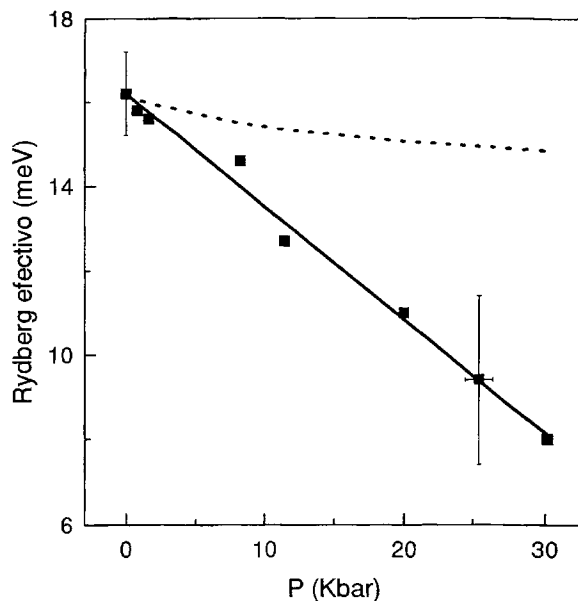


Fig. 3. Rydberg efectivo del excitón directo en función de la presión en el GaTe a 300 K. La línea continua representa el ajuste con una ecuación lineal de primer grado; la línea discontinua representa el ajuste con una ecuación lineal de segundo grado; y la línea de puntos corresponde a la dependencia del Rydberg efectivo con la presión si sólo variase la masa efectiva.

donde R_∞ es el Rydberg del hidrógeno, μ es la masa efectiva del excitón, y $\epsilon_{o\perp}$ y $\epsilon_{o//}$ son las constantes dieléctricas perpendicular y paralela al eje axial. Del ajuste de la dependencia del Rydberg efectivo con la presión con una ecuación lineal de primer grado (línea continua en la figura 3), fijando el Rydberg efectivo, $R^* = 16.2 \text{ meV}$ a PA, se ha obtenido un coeficiente de presión de $-0.39 \pm 0.06 \text{ meV/kbar}$ para el GaTe en el rango de baja presión. Esta dependencia con la presión es explicable si se tiene en cuenta el aumento de la constante dieléctrica ϵ_o y el decrecimiento de la masa efectiva del excitón μ al aumentar la presión, tal como ocurre en otros materiales III-VI (3,5,14). La dependencia de la masa efectiva del excitón con la presión es del orden de la variación de la energía del gap directo

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{\Delta E_g^d}{E_g^d} \quad [3]$$

Si $\epsilon_{o\perp}$ y $\epsilon_{o//}$ fueran independientes de la presión, y suponiendo esta dependencia entre la masa efectiva μ y la energía del gap directo E_g^d , se podría estimar la variación del Rydberg con la presión a partir de la evolución del gap con la presión, y viceversa. Dicha variación del Rydberg viene representada por la línea de puntos en la figura 3. De esta forma, la diferencia entre la variación del Rydberg y la variación de la energía del gap directo (masa efectiva) da una indicación de la dependencia de la constante dieléctrica efectiva, $(\epsilon_{o\perp}^2 \epsilon_{o//})^{1/3}$ con la presión. En la mayoría de los materiales laminares, la constante dieléctrica perpendicular $\epsilon_{o\perp}$ tiene una variación con la presión mucho menor que la constante dieléctrica paralela $\epsilon_{o//}$, por lo que es razonable suponer que la mayor contribución a la variación de la constante dieléctrica efectiva provenga de esta última. La dependencia de la constante dieléctrica paralela con la presión viene dada por la ecuación

$$R^* - R_o^* \frac{\mu}{\mu_o} = \frac{2}{3} R_o^* \frac{\partial \ln \epsilon_{o//}}{\partial P} P \quad [4]$$

donde μ_0 es la masa efectiva a PA, y

$$\frac{\partial \ln \epsilon_{o//}}{\partial P}$$

es el coeficiente relativo de presión para la constante dieléctrica paralela que vale $2.04 \pm 0.04 \text{ kbar}^{-1}$, comparable a los de $\epsilon_{o//}$ en el GaSe e InSe (tabla I), y muy superior al del GaS que vale 0.84 kbar^{-1} (14). Este resultado indica que a pesar de la diferencia de estructura cristalográfica del GaTe con respecto a los otros semiconductores III-VI, el comportamiento en función de la presión de las transiciones ópticas fundamentales y de la constante dieléctrica es muy similar al de estos materiales laminares.

4. CONCLUSIONES

Hemos medido e interpretado los espectros de absorción óptica del GaTe bajo presión con el modelo de Elliott-Toyozawa, el cual nos ha permitido obtener la evolución con la presión de la energía del frente de absorción directo del material, así como la evolución de la energía de enlace del excitón directo. Tanto la dependencia del gap directo con la presión (-17 meV/kbar), como la dependencia de la energía de enlace del excitón (-0.39 meV/kbar) han sido interpretada teniendo en cuenta la estructura laminar del material y ha permitido obtener una estimación de los potenciales de deformación (-0.66 eV/\AA y -0.7 eV/\AA para los potenciales de deformación intercapa e intracapa respectivamente), y de la evolución de la constante dieléctrica del material ($2.04 \pm 0.04 \text{ kbar}^{-1}$). Estos resultados son de gran importancia para futuros cálculos de la estructura de bandas del material, siendo este el primer trabajo donde se estiman dichos potenciales. En definitiva, este trabajo va a permitir entender mejor la naturaleza de la estructura de bandas del GaTe, y conocer de forma más precisa el comportamiento de estos semiconductores y estudiar las posibles aplicaciones técnicas de los mismos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido posible gracias al proyecto CICYT N^o: MAT95-0391 financiado por el Gobierno Español, y a los proyectos N^o GV-2205/94 y GV-3235/95 financiados por la Generalitat Valenciana. Uno de los autores, F.J. Manjón, desea agradecer el apoyo económico de la Conselleria d'Educació i Ciència (Generalitat Valenciana) por el proyecto CEE N^o JOU2-CT93-0340 (DG12). ♦

BIBLIOGRAFIA

1. G.J. Piermarini and S. Block, "Ultrahigh pressure diamond-anvil cell and several semiconductor phase transition pressures in relation to the fixed point pressure scale", *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 973-979 (1975)
2. A. Jayaraman, "Diamond Anvil cell and high-pressure physical investigations", *Rev. Mod. Phys.* **55**, 65-107 (1983); **57**, 1013-1031 (1986)
3. M. Gauthier, A. Polian, J.M. Besson and A. Chevy, "Optical properties of gallium selenide under high pressure", *Phys. Rev. B* **40**, 3837-3854 (1989)
4. J.F. Sánchez-Royo, A. Segura and V. Muñoz, "Anisotropy of the refractive index and absorption coefficient in the layer plane of gallium telluride single crystals", *phys. stat. sol. (a)* **151**, 257-265 (1995)
5. A.R. Goñi, A. Cantarero, U. Schwarz, K. Syassen and A. Chevy, "Low-temperature exciton absorption in InSe under pressure", *Phys. Rev. B* **45**, 4221-4226 (1992)
6. A.R. Goñi, A. Cantarero, K. Syassen and M. Cardona, "Effect of pressure on the low-temperature exciton absorption in GaAs", *Phys. Rev. B* **41**, 10111-10119 (1990)
7. R. Le Toullec, N. Piccioli and J.C. Chervin, "Optical properties of the band-edge exciton in GaSe crystals at 10 K", *Phys. Rev. B* **22**, 6162-6170 (1980)
8. J. Camassel, P. Merle, H. Mathieu and A. Gousskov, "Near-band-edge optical properties of $\text{GaSe}_x\text{Te}_{1-x}$ mixed crystals", *Phys. Rev. B* **19**, 1060-1068 (1979)
9. F.D. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures", *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **30**, 244-247 (1944)
10. A.J. Nilisk and J.J. Kirs, "Photoconductivity of GaS, GaSe, and GaTe Single crystals under high pressure conditions", *phys. stat. sol.* **31**, K91-93 (1969)
11. U. Schwarz, K. Syassen and R. Kniep, "Structural phase transition of GaTe at high pressure", *Journal of Alloys and Compounds* **224**, 212-216 (1995)
12. J.Z. Wan, J.L. Brebner, R. Leonelli and J.T. Graham, "Optical properties of excitons in GaTe", *Phys. Rev. B* **46**, 1468-1471 (1992)
13. J. Z. Wan, J.L. Brebner and R. Leonelli, "Free exciton states in crystalline GaTe", *Phys. Rev. B* **52**, 16561-16566 (1995)
14. A. Segura and A. Chevy, "Large increase of the low-frequency dielectric constant of gallium sulfide under hydrostatic pressure", *Phys. Rev. B* **49**, 4601-4604 (1994)

