

Absorción óptica y dependencia de la brecha de energía con la temperatura en monocristales del sistema $Cd_{1-x}Mn_xIn_2S_4$

L. Betancourt* y V. Sagredo

*Grupo de Magnetismo, Departamento de Física, Facultad de Ciencias,
Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela*

*e-mail: betancou@ula.ve

C. Rincón

*Centro de estudios de semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias,
Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela*

G.E. Delgado

*Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química,
Facultad de Ciencias, Mérida 5101, Venezuela*

Recibido el 24 de noviembre de 2003; aceptado el 12 de octubre de 2004

Las propiedades ópticas de monocristales del sistema espinela $Cd_{1-x}Mn_xIn_2S_4$ ($x=1.0; 0.8$), han sido estudiadas por la técnica de absorción óptica. Del análisis de los datos experimentales, se encontró que la brecha de energía en el $MnIn_2S_4$ ($x = 1.0$) varía desde 2.012 a 1.898 eV entre 9 y 300 K. La dependencia de E_g con la temperatura fue analizada considerando dos modelos teóricos reportados en la literatura. El mejor ajuste fue obtenido usando la expresión de Pässler. La temperatura de Debye del $MnIn_2S_4$ fue estimada alrededor de 153 K, que corresponde a una energía efectiva de los fonones $\epsilon_{eff} = K_B\theta \approx 10$ meV para dicho compuesto.

Descriptores: Espinela; semiconductor ternario; absorción óptica; temperatura de Debye.

The optical properties of spinel single crystals of $Cd_{1-x}Mn_xIn_2S_4$ ($x=1.0; 0.8$) have been studied by optical absorption technique. From the analysis of the experimental data, it was found that the band gap energy E_g of $MnIn_2S_4$ ($x = 1.0$), varies from 2.012 to 1.898 eV between 9 and 300 K. The temperature dependence of E_g , was analyzed by considering two theoretical models reported in the literature. The best fit was obtained by using an expression proposed by Pässler. The Debye temperature of $MnIn_2S_4$ was estimated to be around 153 K, that correspond to an effective phonon energy $\epsilon_{eff} = K_B\theta \approx 10$ meV for this compound.

Keywords: Spinel; ternary semiconductor; optical absorption; Debye temperature.

PACS: 61.10.Nz; 78.20.Ci; 78.40.Fy

1. Introducción

En 1977, Komarov *et al.* [1], reportaron por primera vez efectos magneto-ópticos en $Cd_{1-x}Mn_xTe$, uno de los primeros sistemas de semiconductores en ser estudiados, que pertenece a la familia $II_{1-x}Mn_xVI$. Estos sistemas, también conocidos como semiconductores magnéticos diluidos (DMS), han sido extensamente estudiados debido a que presentan propiedades magnéticas y ópticas muy interesantes [2-4]. Posteriormente, esos estudios fueron extendidos a la familia de semiconductores $II - III_2 - VI_4$, siguiendo la tendencia de realizar la sustitución de los cationes divalentes y trivalentes por iones magnéticos[5-7].

Haciendo referencia a esta familia de ternarios, es conocido que tanto el semiconductor $CdIn_2S_4$ como el $MnIn_2S_4$ presentan una estructura espinela con diferentes grados de inversión: 1/2 en el $CdIn_2S_4$ [8] y 0.8 en $MnIn_2S_4$ [9]. Muchas investigaciones [10-12] se han realizado en las transiciones interbandas en $CdIn_2S_4$. Ellas han establecido que este semiconductor es de brecha indirecta, con $E_g^i = 2.28$ eV y que presenta además una brecha directa con $E_g^d = 2.62$ eV a 300K[13]. Wakaki *et al.* [9], determinaron en el $MnIn_2S_4$ el borde de absorción a 1.88 y 2.04 eV a 300 y 4.2 K, respectivamente.

Hsu *et al.* [14], mediante medidas de susceptibilidad magnética encontraron en el $MnIn_2S_4$ una transición de tipo antiferromagnética a 4.9 K. L. Betancourt [15], observó una transición antiferromagnética en muestras del sistema $Cd_{1-x}Mn_xIn_2S_4$ ($x \geq 0.9$), consistente con la reportada por Hsu en el $MnIn_2S_4$. En el presente trabajo se presenta la caracterización óptica del sistema $Cd_{1-x}Mn_xIn_2S_4$ ($x = 1.0; 0.8$) mediante medidas de absorción óptica. La dependencia con la temperatura de E_g es también discutida en términos de dos modelos teóricos previamente reportados en la literatura [16,17].

2. Experimental

Las muestras usadas para el presente estudio fueron sintetizadas por fusión directa de sus elementos constituyentes, en una ampolla de cuarzo sellada y evacuada al vacío. Éstas fueron colocadas en un horno vertical de una zona, el cual fue calentado controladamente desde temperatura ambiente hasta 1100°C. A fin de obtener monocristales se empleó la técnica de transporte químico (CVT), usando 4mg/cm^3 de I_2 como agente transportador. Se utilizó un horno de dos zonas para el crecimiento, con temperaturas de 850°C para el material

fuelle y 750°C para la zona de deposición de los cristales. El tiempo de crecimiento fue de 18 días, lográndose finalmente cristales de forma octaédrica y de tamaños de hasta 8 mm de arista[18].

Los patrones de difracción de polvo (XRD) fueron obtenidos a temperatura ambiente en un difractómetro Siemens D5005. Este equipo utiliza una geometría de Bragg Brentano en modo de barrido θ/θ y radiación $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$). Para cada composición, los datos se colectaron en el intervalo de 10-100° en 2θ con un intervalo de pasos de 0.02° y un tiempo de conteo de 60 segundos por paso.

Los espectros de transmitancia óptica fueron obtenidos a varias temperaturas en el intervalo de longitudes de onda 400-850nm en muestras de espesores entre 80-100 μm . El sistema empleado fue un monocromador - fotomultiplicador SpetraPro-500 (Acton Research Co.) automatizado. El enfriamiento se realizó mediante un refrigerador del ciclo cerrado de la Janis Corp.

El coeficiente de absorción óptica α fue obtenido de las medidas de transmitancia empleando la relación de Buger-Lambert[19]: $\alpha = (1/d)\ln(I_0/I) + \alpha_r$, donde d es el espesor de la muestra, I_0 e I son las radiaciones incidente y transmitida respectivamente y el término α_r corresponde a una absorción residual, aproximadamente constante, observada en la región de bajas energías del espectro.

3. Resultados y discusión

El análisis de los patrones de difracción de los monocristales confirmó que todas las muestras de composiciones estudiadas cristalizan en el sistema cúbico con una estructura tipo espinela. No se observaron segundas fases en ninguno de los difractogramas. El indexado de las líneas de difracción y cálculo de la constante de celda se realizó con el programa Dicvol 91[20] y los resultados se muestran en la Tabla I. El valor obtenido para la constante de celda unitaria del MnIn_2S_4 ($x = 1.0$) concuerda con el reportado por Lutz y Jung de $a=10.720(1)\text{\AA}$ [21]. En dicha tabla, se aprecia que la

TABLA I. Parámetro de celda a , así como los valores de $E_g(0)$, δ , β , p y θ obtenidos para las dos composiciones x :^(a) Varshni, ^(b) Pässler. El error es indicado entre paréntesis.

x	$a(\text{\AA})$	$E_g(0)$ (eV)	δ (meV/K)	β (K)	p	θ (K)
0.8	10.7494 (0.0002)	2.053 ^a	0.68 ^a	331	—	—
		(0.001)	(0.08)	(69)	—	—
		2.052 ^b	0.47 ^b	—	2.6	200
		(0.001)	(0.02)	—	(0.4)	(16)
1.0	10.7225 (0.0002)	2.013 ^a	0.53 ^a	113	—	—
		(0.001)	(0.02)	(18)	—	—
		2.012 ^b	0.47 ^b	—	2.6	115
		(0.001)	(0.01)	—	(0.5)	(10)

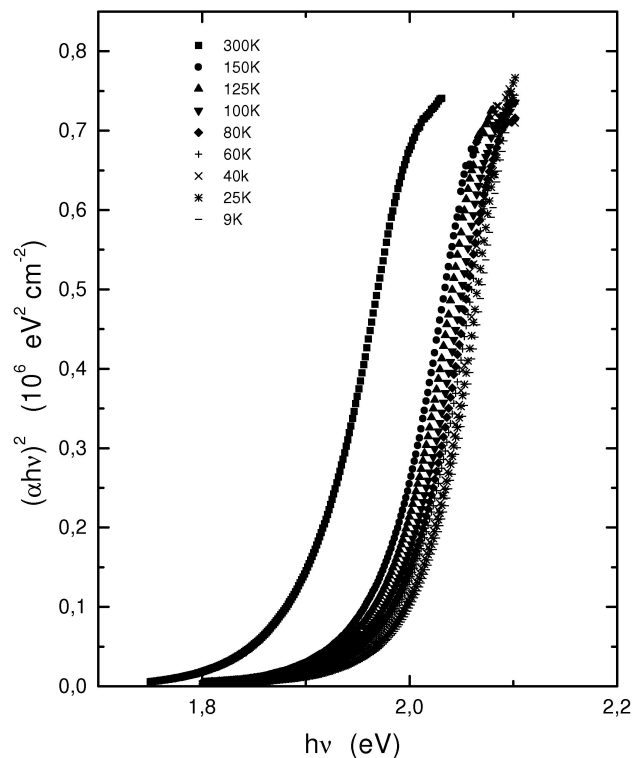


FIGURA 1. Dependencia de $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$ para el MnIn_2S_4 a diferentes temperaturas.

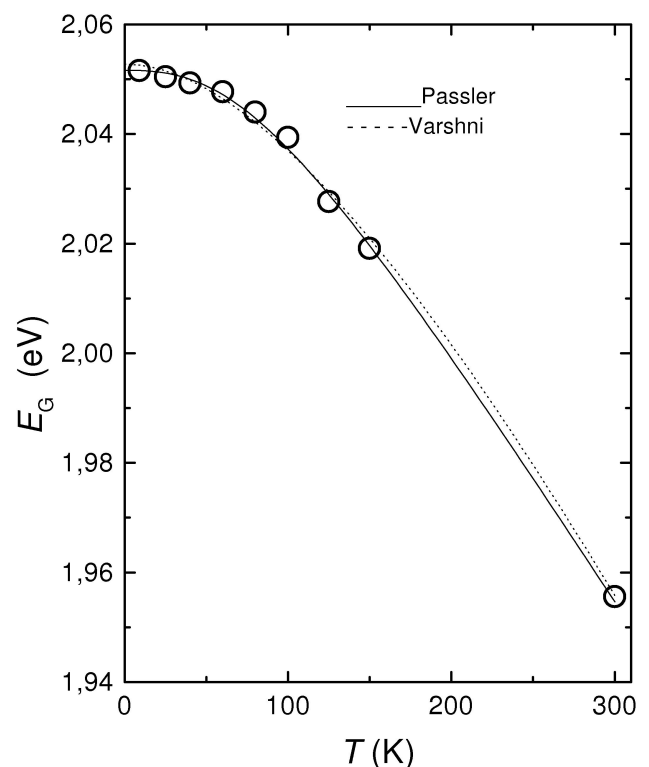


FIGURA 2. Variación de la brecha de energía con la temperatura en el $\text{Cd}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{In}_2\text{S}_4$.

constante de celda disminuye a medida que aumenta la concentración de Mn en la aleación por sustitución de éste en los sitios de Cd, ya que $r_{\text{Mn}} \leq r_{\text{Cd}}$.

El coeficiente de absorción óptica α fue obtenido a varias temperaturas entre 9-300 K. Dado que para un semiconductor de brecha directa, se cumple que $\alpha h\nu \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$, en la Fig. 1 se muestra el gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ como función de la energía del fotón $h\nu$ para el compuesto MnIn_2S_4 . La dependencia lineal observada cerca del borde de absorción indica que la brecha de energía es directa. Resultados similares se observaron en la muestra de $\text{Cd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{In}_2\text{S}_4$. El valor de E_g a cada temperatura fue obtenido por extrapolación de la curva $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ cuando $(\alpha h\nu)^2 \rightarrow 0$. La variación de E_g con T , así obtenida en el compuesto $\text{Cd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{In}_2\text{S}_4$, se muestra en la Fig. 2.

Los resultados experimentales fueron ajustados usando dos modelos reportados en la literatura que describen la dependencia de la brecha de energía con la temperatura: el de Varshni [16] y el Pässler [17]. Varshni propuso una ecuación empírica:

$$E_g(T) = E_g(0) - \delta T^2 / (T + \beta), \quad (1)$$

donde $E_g(0)$ es la brecha de energía a 0K, δ y β son constantes. Este modelo relaciona β con la temperatura de Debye, asumiendo $\beta \sim \theta_D$.

La expresión propuesta por Pässler está dada por

$$E_g(T) = E_g(0) - (\delta\theta/2)([1 + (2T\theta)^p]^{1/p} - 1), \quad (2)$$

donde $E_g(0)$ es la brecha de energía a 0K, θ es la temperatura efectiva del fonón. El parámetro p , el cual varía desde 2,2 a 2,8, gobierna la forma de la función espectral $f(\epsilon)$. Esta función está dada por una ley de potencias de la forma $f(\epsilon) \propto \epsilon^{p-1}$, siendo ϵ la energía del fonón. La Fig. 2 muestra los valores de $E_g(T)$ ajustados mediante las Ecs. (1) y (2). Los diferentes parámetros obtenidos por este ajuste se muestran en la Tabla I.

Como se observa, el valor de $E_g(0)$ predicho por ambos modelos es casi el mismo. Manoogian y Woolley [22] demostraron que β en la Ec. (1), está relacionada con la temperatura

de Debye θ_D mediante la expresión $\beta \approx 3/8\theta_D$. De aquí resultan $\theta_D = (301 \pm 48)\text{K}$ y $(883 \pm 184)\text{K}$ para el MnIn_2S_4 y $\text{Cd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{In}_2\text{S}_4$, respectivamente.

La temperatura efectiva del fonón θ en la Ec. (2) está relacionada con la temperatura de Debye por la expresión $\theta \approx 3/4\theta_D$. Esto da $\theta_D = (153 \pm 13)\text{K}$ en el caso del MnIn_2S_4 y $(267 \pm 21)\text{K}$ para el $\text{Cd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{In}_2\text{S}_4$. Dado que el modelo de Pässler tiene una base física conceptual más sólida que el de Varshni, el cual es eminentemente empírico, es de esperar que los valores obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales de E_g vs T con el modelo Pässler sean los más confiables. Sería conveniente determinar θ_D por medio de medidas de calor específico y poder comparar estos resultados. La energía efectiva del fonón fue estimada por $\epsilon_{eff} = K_B\theta \approx 10\text{meV}$ para el MnIn_2S_4 y $\epsilon_{eff} \approx 17\text{meV}$ para el $\text{Cd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{In}_2\text{S}_4$.

4. Conclusiones

El estudio realizado a las curvas del espectro de absorción óptica nos permite señalar que las muestras estudiadas presentan una brecha de energía directa. Del análisis de la dependencia de E_g con la temperatura, el mejor ajuste fue obtenido usando la expresión de Pässler. De este modelo se determinó $E_g(0)$ y la temperatura de Debye, resultando: 2.012 eV y 153 K para el MnIn_2S_4 y en el $\text{Cd}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{In}_2\text{S}_4$ 2.053 eV y 267 K, respectivamente.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Prof. J. Martín, por su colaboración en la realización de las medidas. Este trabajo fue financiado a través de los Proyectos CDCHT-ULA (C-946-99-05-A) y FONACIT (Proyecto LAB-97000821).

1. A. Komarov, S. Rjabchenko, O. Terletskii, I. Zheru y R. Ivanchuk, *Zh.Eksp. Teor. Fiz.* **73** (1977) 608.
2. R.R. Galazka, Shoichi Nagata y P.H. Keeson, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 3344.
3. D. Bartholomev, J. Furdyna y A. Ramidas, *Phys. Rev. B* **34** (1986) 6943.
4. W. de Jonge y H. T. Swagten, *J. Magn. Mat.* **100** (1991) 322.
5. V. Sagredo y G. Attolini, *Recent Res. Devel. Magnetism and Magnetic Mat.* **1** (2003) 441.
6. M. Alba, J. Hammann y M. Nogues, *J. Phys. C* **15** (1982) 5441.
7. V. Sagredo, L. Betancourt, M. Chourio, G. Attolini y C. Pelosi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32-33** (1993) 391.
8. W. Czaja y L. Krausbauer, *Phys. Status Solidi* **33** (1969) 191.
9. M. Wakaki, T. Ogawa y T. Arai, *Nuovo Cimento D* **2** (1983) 809.
10. A. Anedda y E. Fortin, *J. Phys. Chem. Solids* **40** (1979) 653.
11. F. Meloni y G. Mula, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 392.
12. E. Grilli, M. Guzzi, A. Anedda, F. Raga y A. Serpi, *Solid State Commun.* **27** (1978) 105.
13. H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980) 103.
14. Ching I-Hsu, J.J. Steger, E.A. Domeo y A. Wold, *Journal of Solid State Chemistry* **13** (1975) 304.
15. L. Betancourt. Tesis de Maestría, Universidad de los Andes (1993).
16. Y. P. Varshni, *Physica (Utrecht)* **34** (1967) 149.
17. R. Pässler, *Phys. Status Solidi B* **200** (1997) 155.
18. L. Betancourt, M Chourio y V. Sagredo, *J.M.M.M* **101** (1991) 162.
19. K.V. Shalinova, *Física de los Semiconductores* (Editorial MIR, Moscú 1975) p. 265.
20. A. Boulitif y D. Louër, *J. Appl. Cryst.* **24** (1991) 987.
21. H.D. Lutz y M. Jung, *Z. Anorg. Allg. Chem* **57** (1989) 579.
22. A. Manoogian y J.C. Woolley, *Can. J. Phys* **62** (1984) 285.