

Dependencia con la temperatura de los fonones activos en Raman del compuesto TlGaS_2

F.V. Perez G.^{a,b,*}, Ch. Power^a, J.C. Chervin^c y J. González^a

^aCentro de Estudio de Semiconductores, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela

^bFacultad de Ciencias, Departamento de Física, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela

^cPhysique des Millieux Condés (UA 782), Tour 13, E2, Université P. Et Marie Curie,

4 Place Jessieu, Paris Cedex 05, France,

e-mail: virginia225@yahoo.com

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

Se ha estudiado la dependencia isobárica con la temperatura de los fonones activos en Raman del compuesto laminar TlGaS_2 , en el rango comprendido entre 26 K y ambiente. Este estudio mostró que para los modos internos del material la contribución anarmónica en el decaimiento de los fonones es mayor que la correspondiente contribución en el caso de los modos externos. Se encontró, además, que la variación de la frecuencia de los modos externos con la temperatura se ve afectada en mayor grado por el cambio de volumen que por la participación anarmónica.

Descriptores: Semiconductor; TlGaS_2 ; temperatura.

The isobaric temperature dependence of the Raman active phonons of layer TlGaS_2 compound was studied in the temperature range from 26 K to 300 K, approximately. The results showed that for the internal modes of material the anharmonic contributions to the phonon decay is higher than the corresponding contribution of the external modes. Moreover, the temperature variation of the external mode frequencies temperature variation is more affected for the volume changes of the material than for the anharmonic participation.

Keywords: Semiconductors; TlGaS_2 ; temperature.

PACS: 78.30.-j; 63.20.-e

1. Introducción

Los semiconductores laminares de la familia TI-III-VI_2 , los cuales cristalizan con grupo espacial C_{2h} , son empleados en aplicaciones prácticas como en óptica no lineal, diodos emisores de luz y detectores fotovoltaicos [1,2]. Dentro de un laminar las fuerzas que unen los átomos son variadas y complejas debido a la presencia de interacciones intercapas e intracapas que dan origen a modos vibracionales externos e internos, respectivamente. En el caso del compuesto TlGaS_2 el número de bandas y la simetría asignada a cada una de ellas se obtuvieron por medio de método de correlación, asumiendo C_{2h} como el grupo espacial correspondiente al TlGaS_2 . Con esta premisa el número total de líneas esperadas sobre la base de la teoría de grupos está dada por [3] $\Gamma = 10\text{Ag} + 14\text{Bg} + 10\text{Au} + 14\text{Bu}$ de los cuales $\text{Au} + 2\text{Bu}$ corresponden a los modos acústicos. Para los modos internos tomando en cuenta la simetría C_2 de la capa y la simetría total del cristal se tiene que [3] $\Gamma = 9\text{Ag} + 12\text{Bg}$. Para los modos externos $\Gamma = \text{Ag} + 2\text{Bg}$ [3].

Las medidas en temperatura permiten evaluar las interacciones entre los átomos dentro del compuesto a través del análisis de sus espectros Raman de primer orden. Además, la influencia de las interacciones anarmónicas sobre las vibraciones de la red puede ser experimentalmente estudiada por el cambio de frecuencia con la temperatura. En este trabajo presentamos los resultados preliminares sobre el decaimiento anarmónico de los fonones activos en Raman para los modos externos e internos en el TlGaS_2 .

2. Materiales y método

La muestra de TlGaS_2 empleada en este trabajo fue crecida por Mamedov por medio del método de Brigman. La muestra fue clivada en un plato perpendicular al eje c, con un espesor de 50 μm , el cual fue calculado con el método de interferencia de primer orden utilizando la relación $2nd=kl$, a temperatura y presión ambiente. Para el cálculo se emplearon los valores de n reportados en la Ref. 4. Para las medidas Raman de primer orden se utilizó un micro-raman confocal Dilor XY 800 en la geometría de retrodifusión, además de un láser de Ar con una red de 514.5 nm y una potencia de 2 mW sobre la muestra. Con esta geometría es posible obtener los espectros con una precisión de 0.1cm^{-1} . Como detector se utilizó un CCD enfriado a nitrógeno líquido. La medida del espectro Raman con la temperatura se realizó con un crióstato de flujo continuo de helio, en cuyo interior se encontraba la muestra acompañada por una termocupla de Oro-Hierro. Las medidas de los espectros vibracionales con la temperatura se realizaron en un rango de temperatura comprendido desde 26 hasta 296 K, aproximadamente, y en las Figs. 1 y 2 se muestran los efectos de la temperatura sobre los fonones: modo externo e interno, respectivamente.

3. Análisis y resultados

El decrecimiento isobárico de los picos Raman de los fonones ópticos, con el incremento de la temperatura es debido

TABLA I. Resultados del ajuste con el modelo de anarmonicidad para las bandas del TlGaS₂.

N° Banda	$\omega_0(\text{cm}^{-1})$	C	D	Modo	Simetría
				Vibracional	del modo
1	20.46	0.15	-0.00102	Externo	Ag,Bg
2	27.64	0.14	-0.00107	Externo	Ag,Bg
3	42.63	0.12	-0.00245	Externo	Ag,Bg
4	68.95	0.11	-0.00597	Externo	Ag,Bg
5	73.88	0.241	-0.00585	Interno	Ag,Bg
6	108.107	0.74	-0.00255	Interno	Ag,Bg
7	181.85	1.077	-0.0654	Interno	Ag,Bg
8	308.80	2.754	-0.289	Interno	Ag,Bg
9	314.99	1.810	-0.245	Interno	Ag,Bg
10	323.002	1.487	-0.022	Interno	Ag,Bg
11	386.54	2.879	-0.417	Interno	Ag,Bg

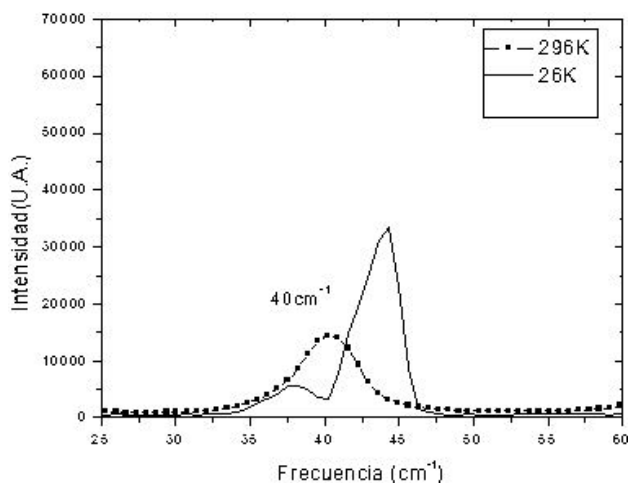


FIGURE 1. Modo externo del TlGaS₂a diferentes temperaturas.

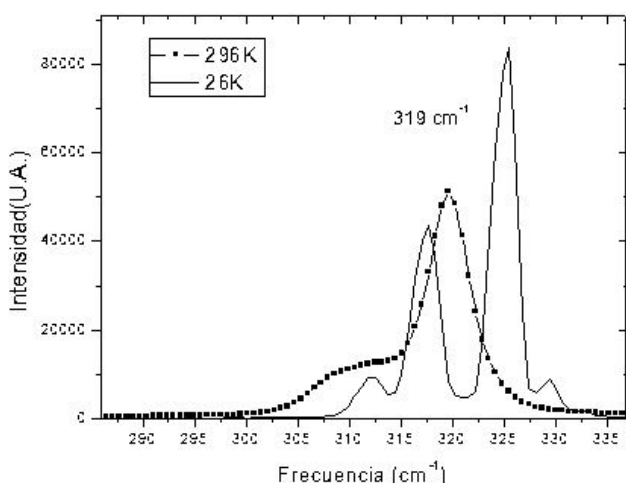


FIGURE 2. Modo interno del TlGaS₂a diferentes temperaturas. al efecto que causa éste parámetro sobre la expansión del vo-

lumen y al acoplamiento anarmónico de estos fonones con fonones de otras ramas vibracionales. El cambio de frecuencia por efecto de la temperatura, viene dado por [5,6]

$$\omega(T) = \omega_0 + \Delta^1(T) + \Delta^2(T), \tag{1}$$

donde $\Delta^1(T)$ es el cambio en frecuencia de la banda a $T \rightarrow 0$ [6] y $\omega_0 + \Delta^2(T)$ es la contribución al cambio de línea por efecto de la dilatación térmica [7]. Por otra parte

$$\Delta^1 = \omega_i(o) \exp \left(-3\gamma_i \int_0^T \alpha(T) dT \right), \tag{2}$$

donde γ_i es el “parámetro de Grüneisen” del modo [8], y es el coeficiente de expansión lineal [9]. La interacción anarmónica de un fonón óptico al decaer: $\Delta^2(T) \propto \alpha(T)$ es el acoplamiento inarmónico y tiene la forma

$$\Delta^2(T) = C \left[1 + \frac{1}{e^{x1} - 1} + \frac{1}{e^{x2} - 1} \right] + D \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right], \tag{3}$$

donde

$$x1 = x2 = \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}$$

e

$$y = \frac{\hbar\omega_0}{3k_B T}.$$

El primer término de la ecuación anterior corresponde al acoplamiento del fonón óptico con dos fonones de la misma frecuencia ($x1=x2$) o con fonones de diferente frecuencia ($x1 \neq x2$); a este término se le conoce como cúbico. El segundo término corresponde al acoplamiento de tres fonones idénticos y se le conoce como cuártico. Los valores experimentales de las frecuencias fueron obtenidos al ajustar múlti-

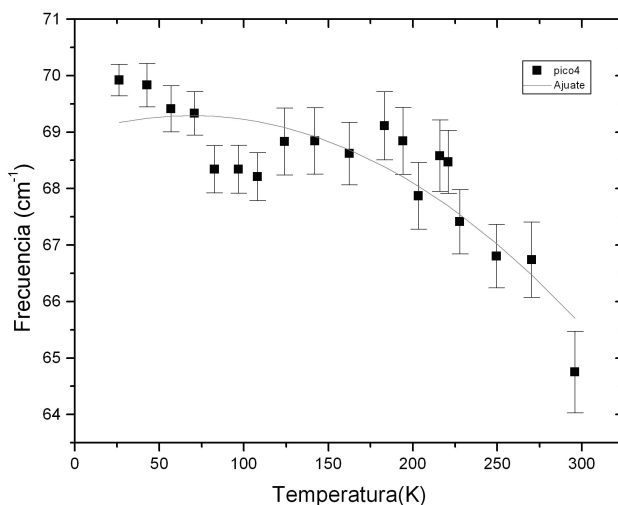


FIGURE 3. Evolución de los modos externos del TlGaS₂ con la temperatura, y ajuste.

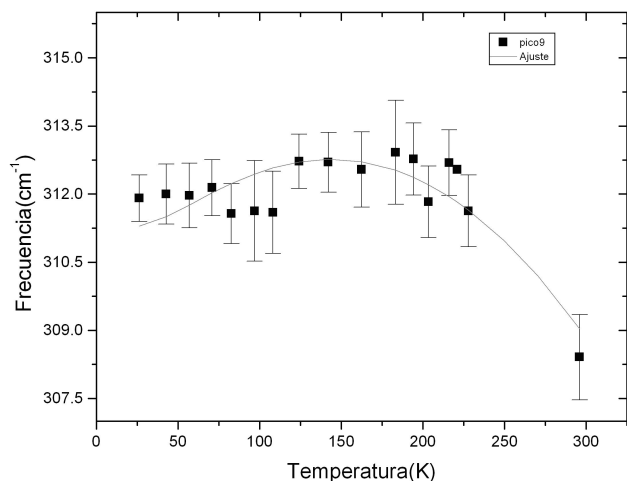


FIGURE 4. Evolución de los modos internos del TLGaS₂ con la temperatura, y ajuste.

ples Lorentzianas a los espectros Raman, obteniéndose así un conjunto de datos de frecuencias contra temperatura para cada pico. A manera de ejemplo en las Figs. 1 y 2 se muestra la evolución en frecuencia de los picos 4 y 9 por efecto de la temperatura correspondiente a los modos externos e internos, respectivamente. Las Figs. 3 y 4 muestran gráficamente los valores de la frecuencia a cada temperatura (como curvas punteadas). Estas curvas se ajustaron con la ecuación 1, la cual describe el decrecimiento de la frecuencia de los fonones por efecto de la temperatura; el resultado se muestra como una línea continua en las mismas Figs. 3 y 4. En la Tabla I se presentan los resultados obtenidos de los ajustes a cada temperatura. De allí se puede observar que el valor absoluto de la constante C (Ec. 3) es siempre mayor que D. Esto indica que la dependencia de la frecuencia con la tempe-

ratura es siempre dominada por interacciones cúbicas. En los modos internos del material la contribución anarmónica en el decaimiento de los fonones es mayor que la correspondiente contribución en el caso de los modos externos. Se encontró, además, que la variación de la frecuencia de los modos externos con la temperatura se ve afectada en mayor grado por el cambio de volumen que por la participación anarmónica.

4. Conclusiones

Se identificaron los modos externos (intercapas) y los modos internos (intracapa) en el TLGaS₂. Se calcularon los coeficientes de anarmonicidad de las bandas del TLGaS₂ desde 26 K hasta temperatura ambiente. De estos resultados se observó una mayor participación en el decaimiento anarmónico de tres partículas en los modos internos que en los externos, y un mayor grado de anarmonicidad en general en los modos internos que externos. Esto podría ser consecuencia de que los modos intracapas, producto de las vibraciones de átomos pertenecientes a una capa que se han unidos a otros pertenecientes a otra capa por fuerzas del tipo iónico-covalente; requieran de mayores mecanismo para dispersar la energía agregada al sistema al aumentar la temperatura, que en el caso de las uniones intercapas (modos externos).

Agradecimientos

Agradecemos al CDCHT de la Universidad de los Andes (Proyecto C-1255-04-05-AA), al CEFI-PCP Materiales (Francia), al FONACIT (Proyecto F-2002000214, Venezuela) por financiar en parte la realización de este trabajo y al CONDES de la Universidad del Zulia por el apoyo financiero para la publicación de este trabajo.

1. N. Kalkan *et al.*, *Solid State Comm.* **99** (1996) 375.
2. K. Yee y T.A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 6478.
3. E. Vinogradov *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (b)* (1979) 383.
4. O. Contreras Tesis de Grado, Universidad de los Andes, (2000).
5. M. Balskanki, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 1928.
6. J. Gonzalez, E. Moya y J.C. Chervin, *J. Phys. Chem. Solids* **56** (1995) 571.
7. J. Menéndez y M. Cardona, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 2051.
8. F.V. Pérez, Ch. Power, J.C. Chervin y J. González (Por publicar).
9. G.L. Belenki, S.G. Abdullayeva, A.V. Solodukhin y R.A. Suleymanov, *Solid State Commun.* **44** (82) 1613.