

Efecto de la presión hidrostática sobre el frente de absorción fundamental del ZnTe en las fases esfalerita y cinnabar

Flor Virginia Pérez^{1*} y Jesús González²

¹Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia
Apartado 526, Maracaibo 4001-A, Venezuela.

²Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias
Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela

Recibido: 12-03-98 Aceptado: 26-10-98

Resumen

El efecto que la presión hidrostática tiene sobre el gap directo del ZnTe ha sido estudiado por medio de las medidas de absorción óptica en una celda de presión de diamantes en muestras finas (13 μm) a temperatura ambiente, hasta 13 GPa. El análisis de los resultados permitió establecer que: El gap directo incrementa linealmente con la presión con un coeficiente de $8,2 \times 10^{-2} \text{ eV GPa}^{-1}$ y un potencial de deformación ag de - 4,95 eV, y una posible transición de fase a 8,9 GPa hacia una fase semiconductor a brecha indirecta, con un coeficiente $dE_g/dP = -2,4 \times 10^{-2} \text{ eV GPa}^{-1}$. Los resultados obtenidos son comparados con los publicados por otros autores.

Palabras clave: Presión hidrostática; propiedades ópticas; ZnTe.

Effects of hydrostatic pressure on the fundamental absorption edge of ZnTe in the sphalerite and cinnabar phases

Abstrac

The effect of hydrostatic pressure on the lowest direct gap ($\Gamma^V_{15} - \Gamma^C_1$) of ZnTe has been investigated by optical absorption measurements in a diamond anvil cell for thin (13 μm) samples at room temperature and for pressures up to 13 Gpa. From the analysis of the data it has been established that: The direct gap exhibits a linear increase with pressure of $8.5 \times 10^{-2} \text{ eV GPa}^{-1}$ with the corresponding linear gap deformation potential being - 4.95 eV; The results are indicative of a possible phase transition at about 8.9 Gpa to semiconductors phase with indirect band gap ($-2.4 \times 10^{-2} \text{ eV GPa}^{-1}$). The present results are discussed in light of related experimental and theoretical studies.

Key words: Hydrostatic pressure; optical properties; ZnTe.

* Autor para la correspondencia. e-mail: fvperez@solidos.ciens.luz.ve

Introducción

A bajas presiones y temperatura ambiente la mayoría de los semiconductores II-VI cristalizan en la estructura de la esfalerita y en algunos casos en la estructura de la wurcita (1). Estos materiales al perturbarse con la presión presentan una transición de fase de primer orden hacia una estructura del tipo NaCl con brecha de energía indirecta, antes de transitar a muy alta presión a una fase metálica (β -estaño) (1). En particular el CdTe muestra, antes de la fase tipo NaCl, una estructura cinnabar a 3,5 GPa (1). En el caso del ZnTe, se han reportado presiones de transición de 9,5GPa (2), 8,9 Gpa (3), y 8,5 GPa (4) hacia una fase con estructura del tipo cinnabar de naturaleza no metálica (4), antes de transitar a una estructura ortorrómbica (3), Tabla 1.

El ZnTe es un compuesto semiconductor de la familia de los II-VI, que surge como una extensión natural de los semiconductores básicos del grupo IV (Si,Ge). Este material en condiciones de temperatura y presión ambiente, cristaliza con la estructura de la esfalerita. Adicionalmente el ZnTe posee una brecha de energía fundamental directa de 2,3 eV (5) en la dirección $\Gamma_{15}^v \Gamma_1^c$, que

hace favorable su aplicación en la construcción de diodos láser que emiten luz visible en condiciones ambientales (6,7). Actualmente existe un creciente interés en estos materiales binarios, debido a su utilización en la construcción de heteroestructuras con posibles aplicación en dispositivos electrónicos (1,8).

En este trabajo estudiamos, utilizando monocristales de ZnTe, la variación de la brecha de energía fundamental con la presión, en la fase esfalerita (ZnTe-I), y en la fase intermedia entre la fase ZnTe-I y la fase de estructura ortorrómbica ZnTe-III. Las brechas de energías a diferentes presiones en el rango de presión estable de la esfalerita, se calcularon con la ayuda del modelo de Elliot-Toyozawa. En la fase ZnTe-II las brechas de energías se calcularon con el modelo de banda parabólica de brecha indirecta. Se observó también en este material, además de la transición de fase a 8,9 Gpa hacia ZnTe-II, una transición de fase a 12 Gpa hacia la fase ZnTe-III donde la muestra deja de ser transparente a la radiación utilizada, razón por la cual no podemos afirmar sobre la naturaleza semiconductor o metálica del material en esta nueva fase.

Tabla 1
Presión de transición del ZnTe en las fases esfalerita (ZnTe-I) y cinnabar (ZnTe-II)

Fase del ZnTe	Presión de Transición (Gpa)	Tipo de Estructura	
ZnTe-II	8.5 ^a	Hexagonal no metálica	Difracción de rayos X y Estudios de Resistividad
	9,5 ^b	cinnabar	Difracción de rayos X
	8,9 ^c	cinnabar	Difracción de rayos X
	9,6 ^c		Absorción óptica
	9,4 ^d		Absorción óptica
ZnTe-III	13,0 ^a		Metálica
	12,0 ^b	NaCl Distorcionada	Difracción de rayos X
	11,0 ^c	Ortorómbica	Difracción de Rayos X
	11,6 ^c		Absorción óptica

^aVer referencia 4. ^bVer referencia 2. ^cVer referencia 3. ^dVer referencia 16. ^ePresente Trabajo.

Materiales y Métodos

El monocristal de ZnTe utilizado en este estudio es de alta pureza, y fue suministrado por R. Tribuolet del Laboratorio CNRS, 92 Medon/Bellevue, Francia. La muestra empleada es de 13 μm espesor, la cual se preparó por medio de cortes y pulido mecánico en ambas caras, hasta reducirla a una pequeña pieza de la dimensión requerida para trabajar dentro de la celda de presión.

El espesor de la muestra se obtuvo por medio del espectro de interferencia de primer orden a temperatura y presión ambiente, mediante el cálculo de la relación conocida $2nd = k\lambda$ (1). Donde n es el índice de refracción de la muestra a la longitud de onda λ , d el espesor de la muestra y k el orden de la interferencia constructiva. Para el cálculo del espesor se empleó el índice de refracción en función de la longitud de onda, reportado en la referencia (9).

En la fase esfalerita (ZnTe-I) y en la cinnabar (ZnTe-II), las medidas del coeficiente de absorción óptico a alta presión y temperatura ambiente se realizaron en el interior de una celda de yunques de diamantes tipo Piermarini (1), rodeando la muestra con un fluido hidrostático que consiste en una mezcla 4 : 1 de metanol : etanol. Esta mezcla mantiene su fluidez sobre los 10 GPa. La muestra fue colocada junto con un rubí ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$) de 10 μm el cual fue utilizado para determinar la presión en el interior de la celda, midiendo el cambio de la luminiscencia de la línea R1 del rubí a medida que variaba la presión. La precisión de la medida era de ± 0,1 GPa. y se determinó 0,4 GPa como el máximo gradiente de presión medido entre algunos de los rubíes. El equipo y las técnicas empleadas en este trabajo se detallan en la referencia (10).

Resultados y Discusiones

Fase Esfalerita (ZnTe-I)

El coeficiente de absorción óptica, se obtuvo por medio de la expresión (1):

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) * [2 \ln(1-R) - \ln(T - T_{min}) - \ln a] \quad [1]$$

donde d es el espesor de la muestra, 13 μm en este caso, T_{min} es la luz parásita, T es el coeficiente de transmisión de la muestra I_t/I_o , α es el factor de corrección de la trasmittancia aparente presente a bajas energías, donde se espera $\alpha = 0$. El factor α , depende de la calidad superficial de la muestra y puede ser obtenido a partir de la relación de (1) con

$$\alpha T = (1-R)^2 \text{ y } R = [(n_{mat} - n_{med})^2 / (n_{mat} + n_{med})^2] \quad [2]$$

donde n_{mat} es el índice de refracción de la muestra (9), n_{med} es el índice de refracción del medio hidrostático, el cual es en este caso la mezcla 4:1 de metanol:etanol. El índice de refracción del metanol:etanol, es extrapolado de los resultados de la referencia (10) por medio de la ley de Clausius-Mossotti.

La Figura 1 muestra los espectros de absorción del ZnTe-I a diferentes presiones. Como puede observarse el frente de absorción en esta fase se desplaza hacia las regiones de energía con longitudes de onda correspondiente al azul. Este comportamiento es similar al que presenta otros semiconductores del grupo II-VI a brecha directa, como lo son CdSe, ZnSe, ZnS, CdS, CdTe (1).

Para el análisis del espectro de absorción, se empleó el modelo de Elliott-Toyoza-wa (12,13), debido a que la forma espectral del coeficiente de absorción depende significativamente de la interacción electrón-hueco aun cuando el excitón se encuentra disociado (3,12,13). El modelo consiste de dos términos, el primero de ellos está relacionado con la contribución de una serie excitónica y el otro por el continuo del excitón ($n \rightarrow \infty$), así la expresión empleada tiene la forma:

$$\alpha(h\nu) = \frac{C_o}{n(h\nu)h\nu} \left[\sum_{a=1}^{\infty} \frac{2R_o}{\alpha^3} \frac{\Gamma_a / 2}{(h\nu - E_a)^2 + (\Gamma_a / 2)^2} + \int_{E_g}^{\infty} \frac{1}{1 - e^{-211Z}} \frac{\Gamma_c / 2}{(h\nu - E_g)^2 + (\Gamma_c / 2)^2} dE \right] \quad [3]$$

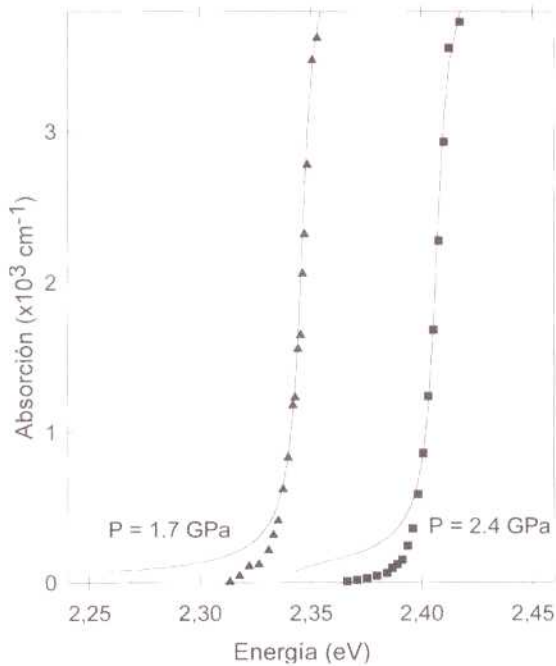


Figura 1. Espectros de absorción del ZnTe en la fase esfalerita (ZnTe-I) en función de la presión. Triángulos y cuadros valores experimentales. Línea continua ajuste por medio del modelo Elliot-Toyozawa.

siendo

$$Z^2 = \frac{R_o}{E - E_g}, \quad C_o = \frac{4\pi R_o^{1/2} (2\mu)^{3/2} e^2 |M_R|^2}{ch^2 m_o}$$

$$E_a = E_o - R_o/a^2$$

donde, R_o es el Rydberg efectivo del excitón, E_a son las energías de los estados de enlaces del excitón, μ masa reducida del excitón, M_R elemento de matriz para la interacción electrón-fonón, m_o masa del electrón libre, c velocidad de la luz, n índice de refracción, e carga del electrón. Γ_a y Γ_c son los anchos de línea a media altura de la Lorentziana de los picos excitónicos y del continuo, respectivamente.

Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, de manera que el excitón se encuentra disociado, esto se concluye al obser-

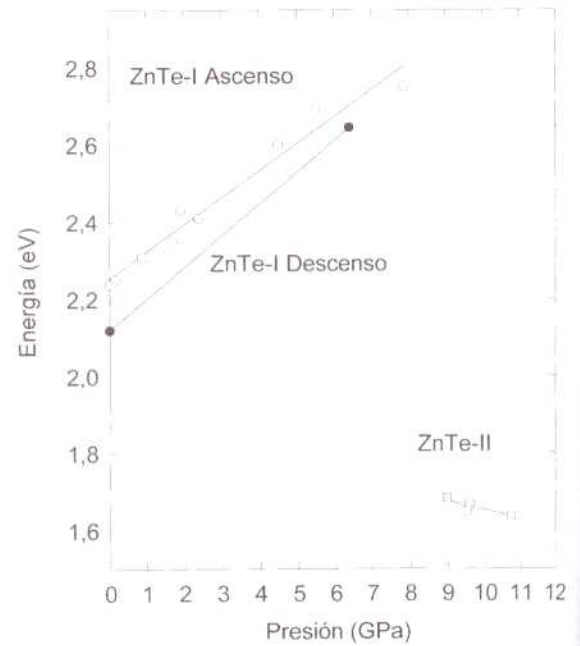


Figura 2. Variación de las Brechas de Energías con la presión en las fases ZnTe-I y ZnTe-II.

var el Rydberg del mismo el cual es de 13 meV (14). Debido a esto, en la ecuación [3] la contribución de la serie excitónica es despreciable y el coeficiente de absorción se describe sólo por la solución analítica correspondiente al continuo del excitón. Del ajuste de esta ecuación a los datos experimentales se obtendrá la brecha de energía fundamental E_g , el valor de C_o y el ancho Γ_c . A manera de ejemplo en la Figura 1 mostramos los ajustes realizados con este modelo a dos presiones diferentes.

Los resultados muestran que la brecha de energía del material en la fase ZnTe-I, aumenta con la presión en todo el intervalo estudiado entre 0 GPa y 7,9 GPa, tal como puede observarse en la Figura 2. Este comportamiento es típico de materiales con el mínimo de la banda de conducción en Γ_{1C} y el máximo de la banda de valencia en Γ_{15V} .

Tabla 2
Coeficientes obtenidos de ajustar $E_g(P) = E_0(P=0) + bP + cP^2$ a la variación de la brecha con la presión a 300 K

	E_g (eV)	b (10^{-2} eV/GPa $^{-1}$)	c (10^{-4} eV/GPa $^{-1}$)	
ZnTe- I	2,30 ^a	9,2	-24	Teórico
	2,25 ^b	11,5	-50	Experimental
	2,29 ^c	10,3	-24	Experimental
	2,27 ^d	10,4	-28	Experimental
	2,24	8,2		Presente Trabajo
ZnTe-II	0,6 ^b			Experimental
	1,89	-2,37		Presente Trabajo

^aVer referencia 5. ^bVer referencia 21. ^cVer referencia 16. ^dVer referencia 22.

Los valores de la brecha de energía, determinados para cada presión, fueron ajustados utilizando diversas curvas, obteniéndose el mejor ajuste para una regresión lineal del tipo:

$$E_g(P) = E_g(0) + b.P \quad [4]$$

en donde la pendiente de la curva, b , resultó ser igual a $8,2 \times 10^{-2}$ eV/Gpa. Esta pendiente se le denomina coeficiente de presión del material, en este caso para la fase ZnTe-I. En la Tabla 2, se muestra lo reportado para esta fase. El potencial de deformación, ag , de la brecha de energía está relacionado con la variación relativa del volumen, por la siguiente expresión:

$$\Delta E_g = -ag \frac{\Delta V}{V_0} \quad [5]$$

donde $\frac{\Delta V}{V_0}$ es la variación relativa del volumen con la presión, la cual puede obtenerse a partir de la ecuación de estado de Murnaghan (15).

$$V(P) = V_0 \left/ \left(1 + \left(\frac{B'}{B_0} \right) P \right)^{\frac{1}{B'}}$$
[6]

donde B_0 es 5,12 GPa y corresponde al módulo volumétrico (5), mientras que B' es de -4,88 (5) y representa la derivada de B a $P = 0$. Utilizando [5] y [6] se estimó un poten-

cial deformación de -4,95 eV. Este valor es bastante cercano al reportado en la referencia (16) y (17), que es de -5 eV y 5,3 eV. Para el ZnTe, entre la fase ZnTe-I y la fase ZnTe-II, se ha reportado una variación en el volumen específico de $\Delta V/V_0 = 15,7\%$ (5).

Finalmente, se encontró en el ZnTe un rango de estabilidad en la fase esfalerita (ZnTe-I) a 300 K, entre 0 GPa y 7,9 Gpa (Figura 2).

Fase Cinnabar (ZnTe-II)

Esta fase se obtuvo al llevar el material a una presión de 9,6 Gpa. Como evidencia de la transición de fase se presenta el cambio de coloración de la muestra de su color original, amarillo, a rojo. Esto resulta de la disminución de la brecha de energía, por efecto de la transición de fase. Los espectros de absorción en esta fase son diferentes a los obtenidos en la fase esfalerita. En particular en la Figura 3 se muestra el espectro de absorción del ZnTe en la fase cinnabar a 9,6 Gpa y el espectro a 5,5 Gpa en la fase esfalerita. Como se observa la forma espectral del frente de absorción del ZnTe a 9,6 Gpa ha cambiado con un corrimiento importante hacia el rojo por efecto de la transición de fase.

Para la fase ZnTe-II, las curvas de absorción experimental se obtienen por medio de la siguiente expresión (1):

$$\alpha = \left[\frac{1}{d} \right] * \ln(I_o / I_t) \quad [7]$$

donde d es el espesor de la muestra, I_o es la luz transmitida por el medio, I_t es la intensidad de luz transmitida por la muestra.

Para el análisis de los datos se emplea el modelo de bandas parabólicas con brecha de energía indirecta. Las brechas de energías a cada presión se calcularon ajustando las curvas de absorción experimental a $\alpha(h\nu)^{1/2}$ contra $h\nu$ y extrapolando a $\alpha = 0$.

La Figura 2, muestra que el comportamiento de la brecha de energía del material en ambas fases, son diferentes. En la fase ZnTe-I se presenta el aumento de la brecha de energía con la presión, típico de semiconductores de brecha directa. Por su parte en la fase ZnTe-II se presenta el comportamiento de un material de brecha indirecta. El coeficiente de presión del material, dE_g/dP , en la fase ZnTe-II, se obtuvo de la misma manera que en la fase ZnTe-I, resultando éste de $-2,37 \times 10^{-2}$ eV/GPa, Tabla 2.

Para otros semiconductores de la familia de los II-VI, tales como el CdS (18) y el ZnS (19,20), las predicciones teóricas muestran que las brechas de energías en sus fases a muy alta presión, NaCl, son indirectas. En el caso del CdTe-II (1), surge una fase metaestable intermedia antes de la fase del tipo NaCl. Esta fase intermedia es del tipo cinnabar (2-4) y se presenta entre la estructura de coordinación tetraédrica (esfalerita) a una estructura de coordinación octaédrica (2).

El cambio de brecha directa a indirecta por medio de la presión, en el ZnTe, podría explicarse por medio del acercamiento de átomos que por efecto de la reducción del volumen permite que se produzcan cambios de simetría, favoreciendo los efectos de hibridación p-d en el punto Γ , además de la interacción d-d entre aniones. Este efecto da origen a que el punto X_c quede por debajo de Γ_c en la banda de conducción, obteniéndose

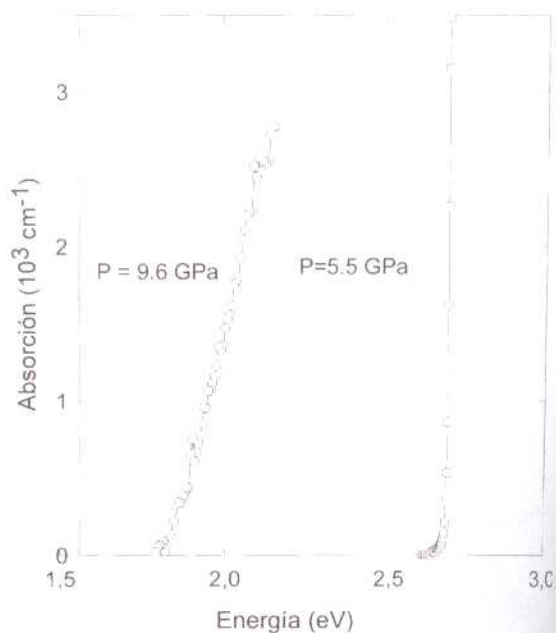


Figura 3. Espectros de absorción del ZnTe a 9.6 Gpa (ZnTe-II) y 5.5 Gpa (ZnTe-I).

una brecha indirecta en la fase intermedia (ZnTe-II) del material (20).

La muestra de ZnTe estudiada mostró a 11,6 Gpa una opacidad a la radiación utilizada, la cual es el resultado de una disminución de la brecha de energía por efecto de la transición de fase. En la mayoría de los semiconductores binarios se ha reportado esta fase como una estructura del tipo NaCl (1).

En el descenso de la presión la transición cinnabar \rightarrow esfalerita se produce a 6,4 Gpa, sin embargo, la naturaleza microcristalina de la muestra después de dos transiciones de fases en el ciclo de subida y de bajada hace que se produzca una pequeña diferencia en la energía de la brecha (Figura 2).

En la Figura 4 se presenta los espectros de absorción del ZnTe a $P = 0$ Gpa. La curva identificada con cuadros muestra el material monocristalino antes de comenzar el ciclo de subida, mientras que la curva con círculos representa el espectro de absorción de



Figura 4. Curvas de absorción del ZnTe a $P = 0$ Gpa en ciclo de ascenso (cuadros) y descenso (círculos) de presión.

la muestra microcristalina después de un ciclo completo de presión. Se observa, claramente el corrimiento en energías hacia longitudes de onda correspondientes al rojo. Esto se debe quizás a la naturaleza desordenada de la muestra, luego de someterla a ciclos de ascenso y descenso de presión (1). Este comportamiento es similar al observado en otros semiconductores de la familia I-III-VI₂ y II-VI (1).

La transición de fase que tiene lugar en el material es reversible. Esto se deduce de la pendiente positiva que se obtiene en ambas etapas, tanto en el ascenso como en el descenso en presión (Figura 2). Este material presenta una histeresis más pequeña que la reportada para el CdTe (1) y para otros semiconductores tetraédricos (22).

Conclusiones

El ZnTe presenta un rango de estabilidad en la fase esfalerita entre 0 Gpa y 7.9

Gpa. Se obtuvo, en esta fase, un coeficiente de presión de $8,2 \text{ eV GPa}^{-1}$ y un potencial de deformación de $-4,95 \text{ eV}$.

La muestra estudiada presentó una transición de fase a 9,6 Gpa, a un material de brecha indirecta, la cual se mantiene estable hasta 10,7 Gpa, el coeficiente de presión en esta fase resultó de $-2,37 \times 10^{-2} \text{ eV Gpa}^{-1}$.

El ZnTe a 11,6 Gpa, se mostró opaco a la radiación utilizada dando muestra de una disminución de la brecha de energía por efecto de la transición de fase. En la mayoría de los semiconductores binarios se ha reportado para esta fase una estructura del tipo NaCl.

Este material presenta sucesivas transiciones de fases reversibles, además de una pequeña histeresis en la fase ZnTe-I entre el ascenso y descenso de la presión.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado gracias al apoyo económico de CONDES-LUZ.

Referencias Bibliográficas

1. GONZALEZ J., PEREZ F.V., MOYA E., CHERVIN J.C. *J Phys Chem Solids* 56:335-340, 1995.
2. SAN MIGUEL A., POLIAN A., GAUTHIER M., ITIÉ J.P. *Phys Rev B* 48: 8683-8688, 1993-II.
3. NEMES R.J., MCMAHON M.I., WRIGHT N.G., ALLAN D.R. *Phys Rev Letters* 73: 1805-1808, 1994.
4. OHTANI A., MOTOBAYASHI M., ONODERA A. *Phys Lett* 75A:435-437, 1980.
5. CHRISTENSEN N.E., CHRISTENSEN O.B. *Phys Rev B* 33:4739-4746, 1986.
6. VENGHAUS H., DEAN P.J. *Phys Rev B* 21:1596-1608, 1980.
7. KAMATA A., MORIYAMA T. *Appl Phys Lett* 67:1751-1756, 1995.

8. PRAKASH M., CHANDRASEKHAR M., CHANDRASEKHAR H.R. *Phys Rev B* 42:3586-3590, 1990-II.
9. MARPLE D.T.F. *J Appl Phys* 35:539-542, 1964.
10. GAUTHIER M., POLIAN A., BESSON J.M., CHEVY A. *Phys Rev B* 40:3837-3845, 1989.
11. GONZÁLEZ J., CALDERÓN E., CAPET F. *Phys Stat Sol (b)* 187:149-156, 1995.
12. ELLIOTT R.J. *Phys Rev* 108:1384-1390, 1957.
13. TOYOZAWA Y. *Prog Theor Phys* 27: 89-95, 1962.
14. SEGALL B., MARPLE D.T.F. *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, M. Aven and J.S. Prener eds., Amsterdam (North Holland), pp. 319, 1967.
15. MURNAGHAN F.D. *Proc Natl Acad Sci U.S.A.* 30: 244-248, 1944.
16. VES S., SCHWARZ U., CHRISTENSEN N.E., SYSSSEN K., CARDONA M. *Phys Rev B* 42: 9113-9118, 1990-I.
17. LIDNER M., SCHÖTZ G.F., LINK P., WAGNER H.P., KUHN W., GEBHARDT W. *J Phys Condens Matter* 4:6401-6416, 1992.
18. BATLOGG B., JAYARAMAN A., VAN CLEVE J.E., MAINES R.G. *Phys Rev B* 27: 3920, 1983.
19. VES S.V., SCHWARZ N.E., SYASSEN K., CARDONA M. *Phys Rev B* 42: 9113-9118, 1990.
20. RINCON, C. *J Phys Chem Solids* 49: 391-394, 1988.
21. JAFFE J.E., PANDEY R. SEEL M.J. *Phys Rev* 47: 6299-6303, 1993.
22. GONZÁLEZ J., FERNÁNDEZ B.J., BESSON J.M., POLIAN A. *Phys Rev B* 40: 3837-3841, 1989.
23. WEINSTEN B.A., ZALLEN R., SLADE H.L., LOZONNEM A. *Phys Rev* 24: 4652-4665, 1981.
24. STRÖSSNER K., VES S., KOO CHUI K., CARDONA M. *Solid State Commun* 61: 275-279, 1986.