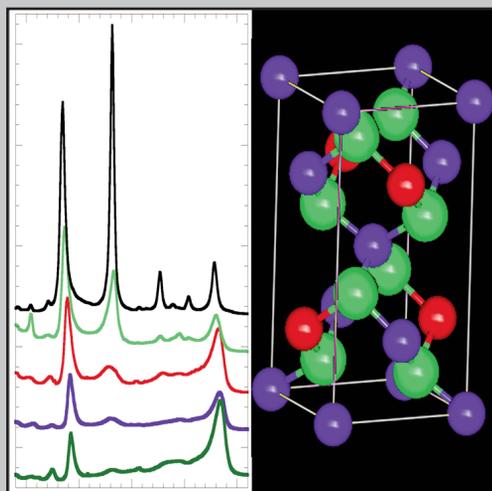


**Estudio mediante espectroscopia
Raman de la serie de semiconductores
tetraédricos $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$**



Pablo Alonso Gutiérrez

**Estudio mediante espectroscopia Raman de la serie
de semiconductores tetraédricos**



Colección de Estudios de Física

Vol. 78

Esta colección recoge las tesis presentadas en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Zaragoza desde su constitución en 1987.

Colección de Estudios de Física

Vol. 78

Estudio mediante espectroscopia Raman
de la serie de semiconductores tetraédricos



Pablo Alonso Gutiérrez



Prensas Universitarias de Zaragoza

ALONSO GUTIÉRREZ, Pablo

Estudio mediante espectroscopia Raman de la serie de semiconductores tetraédricos $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ / Pablo Alonso Gutiérrez. — Zaragoza : Prensas Universitarias de Zaragoza, 2009

VII, 233 p. ; 24 cm. — (Colección de Estudios de Física ; 78)

Bibliografía: p. 218-233. — ISBN 978-84-92774-15-9

1. Semiconductores—Tesis doctorales. 2. Espectroscopia Raman—Tesis doctorales

543.42(043.2)

621.315.59(043.2)

Cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública o transformación de esta obra solo puede ser realizada con la autorización de sus titulares, salvo excepción prevista por la ley. Diríjase a CEDRO (Centro Español de Derechos Reprográficos, www.cedro.org) si necesita fotocopiar o escanear algún fragmento de esta obra.

© Pablo Alonso Gutiérrez

© De la presente edición, Prensas Universitarias de Zaragoza
1.ª edición, 2009

Prensas Universitarias de Zaragoza. Edificio de Ciencias Geológicas, c/ Pedro Cerbuna, 12,
50009 Zaragoza, España. Tel.: 976 761 330. Fax: 976 761 063
puz@unizar.es <http://puz.unizar.es>

Impreso en España

Imprime: Servicio de Publicaciones. Universidad de Zaragoza

D.L.: Z-2738/2009

Índice

1. Introducción.....	1
2. Detalles experimentales.....	5
2.1 Instalación experimental	5
2.2 Muestras analizadas	7
3. Semiconductores ternarios tetraédricos.	9
3.1 Estructura cristalográfica. Semiconductores tetraédricos	11
3.2 Aplicaciones de los semiconductores ternarios	16
3.2.1 Materiales fotovoltaicos	16
3.2.2 Aplicaciones en el campo de la óptica no lineal	18
3.3 Semiconductores magnéticos.....	20
3.4 La serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$	22
3.5 Modos de vibración de los semiconductores con vacantes ordenadas	25
3.5.1 Relaciones de dispersión. Método de folding	25
3.5.2 Coordenadas de simetría y modos normales	29
3.5.3 Espectros Raman.....	36
4. Espectroscopia Raman del $MnGa_2Se_4$	39
4.1 Introducción. Estructura del $MnGa_2Se_4$	39
4.2 Espectro Raman del $MnGa_2Se_4$. Asignación de modos	42
4.3 Efecto de la anisotropía óptica en el espectro Raman.....	46
4.3.1 Modos A. Influencia de la anisotropía en la propagación de la luz	50
4.3.1.1 Planteamiento del problema	50

4.3.1.2	Influencia de la anisotropía en la propagación de la luz	52
4.3.1.3	Cálculo de intensidades de los modos A	54
4.3.1.4	Resultados y discusión	56
4.3.2	Modos polares B y E. Influencia de la anisotropía en las vibraciones cristalinas	59
4.3.2.1	Introducción	59
4.3.2.2	Frecuencias de los modos polares	60
4.3.2.3	Intensidades de los modos polares.	68
4.3.3	Comparación con las predicciones del método de folding.....	81
4.4	Interacciones anarmónicas en el espectro Raman.....	84
4.4.1	Asimetría del modo Se-vacante. Espectros Raman del MnGa_2Se_4 en función de la temperatura.....	86
4.4.2	Modelo del acoplamiento anarmónico	89
4.4.2.1	Interacciones discreto-continuo.....	89
4.4.2.2	Acoplamiento anarmónico discreto-continuo fonónico	92
4.4.3	Resultados y discusión de los parámetros de acoplamiento... ..	94
4.4.3.1	Dependencia de la anchura con la temperatura	95
4.4.3.2	Término independiente de la temperatura. Efecto isotópico.....	98
4.4.3.3	Origen del continuo fonónico.....	100
4.4.3.4	Acoplamiento del continuo con el modo de 135 cm^{-1}	102
4.4.4	Resumen.....	105
5.	Espectroscopia Raman de la serie $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$.....	107
5.1	Introducción. Evolución de la estructura a lo largo de la serie	107
5.2	Espectros Raman.....	117
5.3	Efectos de desorden	123
5.3.1	Orden de largo alcance.....	123
5.3.1.1	Análisis del modo de 180 cm^{-1} .Evolución con x	124

5.3.1.2 Interpretación.....	126
5.3.2 Orden local.....	129
5.3.2.1 Efectos de desorden en el modo respiratorio.....	129
5.3.2.2 Modelo de correlación espacial.....	132
5.3.2.3 Ajuste del perfil del modo respiratorio.....	134
5.3.2.4 Formación de dominios ordenados. Parámetro de orden de corto alcance.....	139
5.4 Efectos del tratamiento térmico en la distribución catiónica.....	152
5.4.1 Motivación. Difracción de neutrones a alta T.....	152
5.4.1.1 Análisis de difracción de neutrones y resultados.....	155
5.4.1.2 Difractogramas dinámicos.....	171
5.4.2 Análisis comparativo de los espectros de las muestras de partida y las calentadas.....	175
5.4.2.1 Orden de largo alcance.....	175
5.4.2.2 Orden local.....	182
5.4.3 Evolución de la distribución catiónica con el tratamiento térmico controlado.....	184
5.4.3.1 Introducción y motivación.....	184
5.4.3.2 Detalles experimentales.....	185
5.4.3.3 Espectros Raman en función de la temperatura.....	187
5.4.3.4 Interpretación de los resultados. Parámetros de orden. Ocupaciones atómicas de las muestras ordenadas.....	195
Resumen y conclusiones.....	215
Bibliografía.....	218

Capítulo 1

Introducción

La utilización cada vez mayor de los materiales semiconductores en aplicaciones prácticas ha sido posible gracias a los avances en la investigación en este campo durante todo el siglo XX. Actualmente, muchos de los dispositivos utilizados en la vida cotidiana llevan incorporados este tipo de materiales, como parte principal de los circuitos integrados, en los diodos LED, formando parte de células fotovoltaicas, etc... La creciente demanda de semiconductores hace necesaria la continua investigación con el objetivo de mejorar sus prestaciones, buscar nuevos materiales que permitan sintonizar mejor las propiedades necesarias para aplicaciones prácticas, o perfeccionar los mecanismos de fabricación e integración en los dispositivos. Para ello en primer lugar es necesaria una buena caracterización de estas propiedades.

La espectroscopia Raman ha sido una técnica de caracterización muy utilizada en la investigación de los semiconductores. Esta técnica es no destructiva, relativamente sencilla, y no requiere una preparación específica de las muestras a analizar. Además, presenta una alta sensibilidad a la simetría cristalina, y en general a la estructura de los materiales, tanto a nivel macroscópico como a nivel local, por lo que es una buena técnica complementaria a las técnicas difractométricas. Por otra parte, la espectroscopia Raman se ha utilizado para estudiar cambios en el material a través de las modificaciones producidas por la temperatura, la presión, o el nivel de dopaje en el espectro fonónico. El espectro es también sensible a las impurezas, ya que éstas pueden provocar la aparición de modos locales, y a otros fenómenos, como el estrés direccional, o el carácter uniaxial, que pueden producir desdoblamientos o cambios de simetría en los modos.

La espectroscopia Raman es también sensible a la configuración electrónica a través de los fenómenos de resonancia, en los que las excitaciones coinciden con las transiciones electrónicas del material. Esta característica es importante en el estudio de los semiconductores, ya que permite estudiar el gap, y sus variaciones con otros parámetros, como presión, temperatura, o dopaje.

En esta tesis se presenta un estudio mediante espectroscopia Raman de la serie de semiconductores tetraédricos $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. Esta serie de materiales pertenece a la familia de semiconductores ternarios II-III-VI, en la que uno de los cationes divalentes es sustituido por un ion magnético. Las propiedades características de esta familia de compuestos, como anisotropía óptica, no centrosimetría, o desorden estructural, junto con la presencia de Mn confieren a estos materiales unas propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas que los hacen interesantes tanto desde el punto de vista básico como aplicado. Frente a otros compuestos que presentan dilución atómica, esta serie es sintetizable en todo el rango de composición ($0 \leq x \leq 1$), lo que permite sintonizar en mayor medida propiedades físicas tales como las constantes de red o el gap. Además, la presencia de vacantes ordenadas y la mezcla catiónica inducen la aparición de fenómenos orden-desorden, que afectan a las propiedades básicas de los materiales. Para poder estudiar todas estas propiedades y hacer útiles estos materiales en el campo de las aplicaciones prácticas se hace necesaria una caracterización en profundidad de los mismos.

El trabajo realizado tiene como objetivo el estudio de las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de esta serie a partir de su influencia en el espectro Raman. El interés de este trabajo es doble: Por una parte, desde el punto de vista de la técnica, estos materiales son sistemas que presentan una buena cantidad de propiedades que se pueden observar mediante espectroscopia Raman. El estudio de la influencia de estas propiedades en el espectro nos permitirá adquirir un buen dominio de la técnica utilizada. Por otra parte, desde un punto de vista aplicado, la espectroscopia Raman nos permitirá estudiar propiedades que es necesario conocer para la utilización práctica de estos materiales, como la anisotropía óptica, las

interacciones entre fonones, o la estructura electrónica a través del gap. Se presentará un estudio en detalle de la influencia de la anisotropía óptica en las reglas de selección de los modos, no sólo en cuanto a sus frecuencias, sino también en sus intensidades. También se determinará cómo se manifiestan en los espectros Raman las interacciones básicas de los materiales, como el decaimiento anarmónico de los estados fonónicos a estados formados por dobles fonones.

Una buena parte de esta tesis consiste en el estudio de los fenómenos orden-desorden en la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. Estos van más allá de la solución sólida de Zn y Mn, ya que los tres cationes están mezclados en los mismos sitios cristalográficos. La mezcla catiónica da lugar a la variación del orden macroscópico con la composición y además causa la formación de dominios con orden local diferente al orden de largo alcance. A través de los espectros Raman podemos determinar tanto el orden de largo alcance como el tamaño promedio de los dominios locales en cada compuesto de la serie.

En el capítulo 2 de esta memoria se presenta una breve descripción de la instalación experimental utilizada y de las muestras analizadas. En el capítulo 3 se exponen algunas de las características y aplicaciones actuales de los semiconductores, en particular de la familia de semiconductores ternarios con coordinación tetraédrica, a la que pertenecen los materiales estudiados. En este capítulo también se describen las características de esta serie, y la forma de sus modos de vibración deducida por justificaciones de simetría (teoría de grupos). Además se presenta una revisión bibliográfica de los modos Raman obtenidos para compuestos similares a los de la serie. En los capítulos 4 y 5 se describen los resultados obtenidos en esta tesis en cuanto al análisis por espectroscopia Raman de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$.

El capítulo 4 se centra en el $MnGa_2Se_4$, sistema con orden estructural total. Su espectro Raman presenta mayor definición, y se pueden estudiar con detalle otros fenómenos sin interferencia de los efectos debidos al desorden. En este capítulo se identifican los modos Raman y se determina la relación de parámetros tensoriales de cada modo. Además se estudia el efecto de la anisotropía óptica en los espectros

Raman a través de la dependencia de las frecuencias e intensidades de los modos con la dirección de polarización de la luz y el plano de medida. Por otra parte se analiza la interacción de los modos Raman con otras excitaciones del material a partir del estudio del perfil y su dependencia con la temperatura.

En el capítulo 5 se presenta el análisis del resto de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. Tras estudiar de forma general la variación de los espectros Raman con la composición de la muestra, nos centramos en el estudio de los fenómenos de desorden estructural. En primer lugar estudiamos el grado de orden en función de la composición, tanto el orden de largo alcance como el orden local. También estudiamos el grado de orden en función de la temperatura, y la influencia del tratamiento térmico en éste. En particular se concluye que el grado de orden de cada muestra depende de la historia térmica de ésta, y se puede alterar mediante un tratamiento térmico controlado. De esta forma, sería posible sintonizar adecuadamente el grado de orden de estos materiales para los requerimientos necesarios.

Capítulo 2

Detalles experimentales

En esta sección se describe brevemente el equipo utilizado para medir los espectros Raman, así como el método de síntesis y las características de las muestras analizadas.

2.1. Instalación experimental

Se ha utilizado un espectrómetro modular DilorXY, que consta de tres monocromadores de red. De ellos, los dos primeros se encuentran dispuestos en modo sustractivo, de forma que no dispersan la luz, sino que tienen como función seleccionar la ventana de medida y suprimir la luz directa del láser. El tercer monocromador cumple la función propiamente dispersora. El control de las rendijas de entrada y de salida al espectrómetro permite variar la resolución espectral. Hemos utilizado normalmente una apertura de rendijas de 100 μm , excepto en las medidas de alta temperatura, en las que es de 110-120 μm , con lo que se obtiene una resolución de entre 1.6 y 1.8 cm^{-1} .

La fuente de excitación es un láser COHERENT INNOVA 300C de Ar^+ , del que se ha utilizado normalmente la línea de 514.53 nm. La potencia de la luz a la salida del láser ha sido en todos los casos de 10 mW, para evitar el deterioro de las muestras. Mediante una lámina $\lambda/2$ situada en el recorrido del haz incidente se puede rotar la dirección de polarización de la luz. Además, en el camino óptico del láser se colocan un monocromador de prismas y un filtro interferencial para la longitud de onda utilizada, con el fin de suprimir las líneas de plasma. El haz incide sobre la muestra a través de un microscopio Olympus BH2-MA-2. Las medidas se han realizado

utilizando objetivos de 50 aumentos, que proporcionan una resolución espacial de unas 4 μm . Para las medidas en función de la temperatura, en las que las muestras están dentro de un criostato o una placa calefactora, ha sido necesario utilizar el objetivo de 50X de larga distancia de trabajo, $WD \approx 1 \text{ cm}$. La apertura numérica de los objetivos es de 0.75 para el objetivo normal, y 0.55 para el objetivo de larga distancia de trabajo. Con todo ello, al final, la potencia de la luz incidente sobre la muestra es del orden de 1 mW.

Las medidas realizadas se han hecho en configuración *backscattering* (retrodispersión), es decir, se mide la luz dispersada en la misma dirección y sentido contrario a la luz incidente. Esta luz es recogida de nuevo por el microscopio, y mediante una lámina semirreflejante entra en el espectrómetro.

La luz dispersada a la salida del tercer monocromador es detectada por un CCD refrigerado por nitrógeno líquido, modelo Symphony, de Jobin-Yvon, situado en la focal del espectrómetro. El detector consta de una red de 1024x256 píxeles, de la que se puede seleccionar el área de detección tanto en el eje de frecuencias (1024 píxeles) como en el de intensidades (256 píxeles).

Para las medidas a baja temperatura, la muestra se coloca en un microcriostato Air-Liquide, que puede funcionar refrigerado tanto con helio líquido como con nitrógeno líquido. La temperatura de la muestra se regula con el bombeo del líquido criogénico y una resistencia que calienta de forma controlada, pudiéndose estabilizar con un error que varía entre 0.5 K y 10 K dependiendo del rango de temperaturas. Para las medidas a alta temperatura, la muestra se coloca, con un vacío de hasta 10^{-5} mmHg para evitar la oxidación de las muestras, en una placa calefactora Linkam TS1500 en la que se alcanzarán temperaturas superiores a 650 °C con un error de estabilidad de temperatura de unos 0.5 grados.

2.2. Muestras analizadas

La serie de muestras $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ ha sido sintetizada por la doctora M.C. Morón, del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, mediante el método de transporte químico en fase vapor (CVT)[1,2]. Mediante este método, los compuestos se sintetizan a partir de los elementos puros. Los elementos, junto con el agente de transporte químico, que es el yodo, se colocan en uno de los extremos de una ampolla de cuarzo, que tiene forma alargada. La ampolla se cierra herméticamente, y se somete a un vacío de 10^{-6} mmHg. Después se introduce en un horno de dos zonas, de manera que se pueden calentar los dos extremos de la ampolla de forma independiente. El proceso consta de dos etapas. En la primera etapa, el extremo de la ampolla en el que están los elementos se calienta a unos 850 °C, y el extremo opuesto se calienta a 900 °C, de forma que los elementos permanecen en el primer extremo, y allí empiezan a reaccionar con el yodo, por lo que se forman yoduros metálicos, que son los que se difunden después. En la segunda etapa, las temperaturas se invierten, de forma que el primer extremo se calienta a 900 °C, y el segundo a 850 °C. Esta es la etapa de crecimiento, en la que las especies se evaporan en el punto caliente, y en fase gaseosa se difunden al punto frío, donde precipitan formando los monocristales deseados. Los tiempos de ambas etapas son muy largos, del orden de una semana. Al terminar este proceso, las muestras se extraen refrigerando bajo agua el extremo de la ampolla en el que no están los monocristales, y rompiendo la ampolla.

Se obtuvieron monocristales de color rojizo de composiciones nominales $x = 0, 0.10, 0.24, 0.50, 0.64, 0.77, 0.9$ y 1. La forma de los monocristales es triangular, de espesor ≤ 1 mm y dimensión máxima de 3 mm, orientados mayoritariamente en el plano (112) tetragonal, aunque para la muestra de $x = 1$ también se han encontrado monocristales con los planos (001) y (111) accesibles.

Además de las muestras monocristalinas, en algunas medidas se han utilizado muestras en polvo, obtenidas a partir de los monocristales, que han sido machacados para la realización de experimentos de difracción. No obstante, al medir los espectros Raman a través del microscopio, es posible encontrar y seleccionar en la muestra

pequeños cristales de aproximadamente 5 μm , de forma que se obtienen espectros de la misma calidad que para los monocristales, sin efectos adicionales de dispersión.

Como se detallará más adelante, algunas de estas muestras en polvo, de composiciones $x = 0, 0.24, 0.5, 0.77$ y 1, fueron analizadas previamente en un experimento de difracción de neutrones a alta temperatura, para el cual se calentaron hasta unos 650°C, y después fueron enfriadas dentro del recipiente de medida de forma no controlada, aunque más lenta que en la síntesis. Como se expondrá en esta tesis, algunas de las características de las muestras fueron alteradas durante este proceso térmico. Así, distinguiremos dos series de muestras: Las muestras tal y como han sido sintetizadas, que llamaremos serie AG (“as grown”), y la serie de muestras calentada como hemos descrito, que llamaremos serie AH (“after heated”)

Capítulo 3

Semiconductores ternarios tetraédricos.

La serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ pertenece a la familia de los semiconductores tetraédricos ternarios o pseudoternarios. En este capítulo presentaremos las características de esta familia y expondremos brevemente algunas de las aplicaciones prácticas para las que estos materiales se consideran buenos candidatos.

Los materiales semiconductores han sido muy estudiados durante todo el siglo XX por sus aplicaciones en el campo de dispositivos electrónicos y ópticos. El semiconductor más utilizado todavía hoy es el silicio, aunque también se han introducido en dispositivos otros semiconductores tetraédricos binarios de tipo II-VI o III-V, como el GaAs. Actualmente, se están investigando otros materiales semiconductores con estructuras más complejas con la finalidad de obtener mejores propiedades para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, y a su vez utilizar materiales más baratos, manejables, y más respetuosos con el medio ambiente. En los últimos años se han desarrollado semiconductores orgánicos con materiales poliméricos.

El campo de aplicaciones de los semiconductores es muy amplio. Desde su utilización a principios del siglo XX como detectores de radio, los semiconductores, fundamentalmente silicio y germanio, y tras el dominio de sus técnicas de dopado, cobraron gran importancia con el desarrollo de los diodos y transistores para sistemas electrónicos. A lo largo del siglo XX, estos materiales se han introducido también en

el desarrollo de láseres para dispositivos lectores de información o utilizados en herramientas de fabricación industrial. Algunas de las aplicaciones más recientes de los materiales semiconductores están en el campo de las energías renovables, concretamente en la fabricación de células fotovoltaicas, dispositivos que transforman la energía solar en energía eléctrica. En los últimos años, algunos tipos de semiconductores con gran anisotropía óptica se están considerando materiales prometedores en el campo de la óptica no lineal.

Dentro de los materiales semiconductores, un caso particular son los llamados semiconductores magnéticos, que suelen ser semiconductores binarios o ternarios, en los que uno de los iones es magnético. En estos materiales se busca la combinación de buenas propiedades semiconductoras con propiedades magnéticas interesantes, generalmente ferromagnetismo, de tal forma que se amplíe su campo de aplicaciones. Las aplicaciones en electrónica de los semiconductores clásicos se basan en el control del dopaje n o p, mientras que en los semiconductores magnéticos, el control del estado de spin abre un nuevo abanico de posibilidades en el campo de la espintrónica (electrónica basada en los estados de spin en vez de en los portadores de carga). Las investigaciones en este campo se han enfocado recientemente en el estudio de los semiconductores magnéticos diluidos (DMS) [3], obtenidos por dopaje de materiales semiconductores con metales de transición. Controlando el grado de dopaje se pueden sintonizar las propiedades conductoras y magnéticas de estos materiales. El arseniuro de galio dopado con Mn ($\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$) ha sido el primer material de este tipo y el más estudiado. La serie $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$ estudiada en esta tesis se enmarca dentro de este tipo de materiales, aunque aquí no contemplaremos aspectos relacionados con el magnetismo. En esta sección se expondrá un repaso de las propiedades de los semiconductores tetraédricos (semiconductores cuyos átomos se encuentran en coordinación tetraédrica) para situar los compuestos de nuestra serie dentro de este campo.

3.1. Estructura cristalográfica. Semiconductores tetraédricos.

En esta sección enmarcaremos la serie de materiales estudiada dentro del grupo de semiconductores con coordinación tetraédrica.

El semiconductor más simple y utilizado en dispositivos y aplicaciones es el silicio, que pertenece al grupo IV de la tabla periódica. El silicio tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras, con grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Otros semiconductores muy utilizados son el GaAs (III-V) y ZnSe (II-VI), que tienen estructura de tipo zincblenda con grupo espacial $F\bar{4}3m$. En esta estructura las subredes catiónica y aniónica son cúbicas centradas en las caras, y los átomos tienen coordinación tetraédrica. Otro grupo aparte lo forman los semiconductores binarios o pseudobinarios del grupo III-VI con estructura hexagonal de tipo wurtzita, como GaN, AlN, etc..., cuya investigación se dirige actualmente al campo de la espintrónica.

El mayor interés del estudio de los semiconductores ternarios o cuaternarios reside en su simetría más baja, que les otorga propiedades optoelectrónicas adicionales, actualmente muy útiles en el campo de la óptica no lineal. Con la bajada de simetría se persigue obtener propiedades más diversas y flexibles que en los semiconductores monoatómicos o binarios.

En la figura 3.1 se presenta un esquema parcial de las familias de semiconductores con coordinación tetraédrica [4]. Los compuestos con coordinación tetraédrica satisfacen la regla de Grimm-Sommerfeld [5], es decir, tienen un número medio de cuatro electrones de valencia por átomo. En la figura 3.2 se representan las celdas unidad de las estructuras correspondientes a los compuestos de la figura 3.1.

El grupo espacial de los compuestos binarios II-VI con estructura tipo zincblenda es el $F\bar{4}3m$. En las calcopiritas, la introducción de dos cationes diferentes, cada uno con un sitio cristalográfico propio, se traduce en el doblado de la celda unidad en la dirección c , y la estructura es tetragonal con grupo espacial $I\bar{4}2d$.

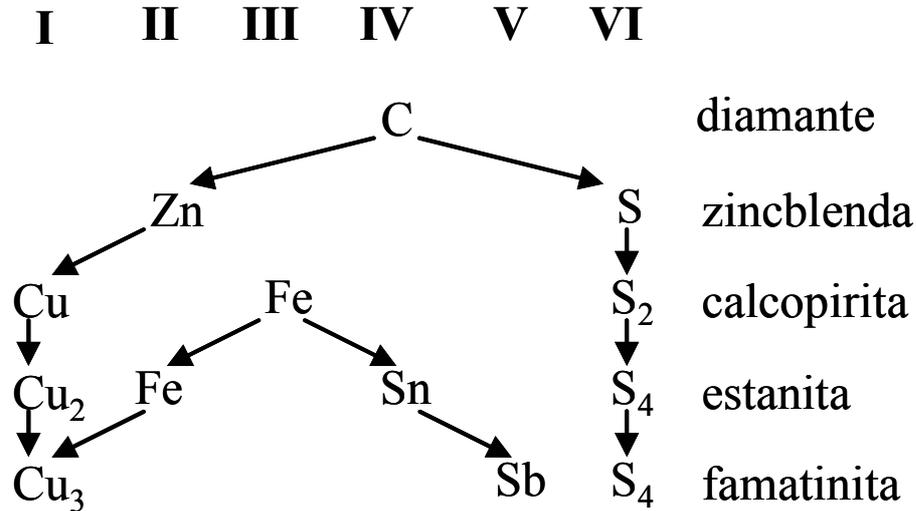
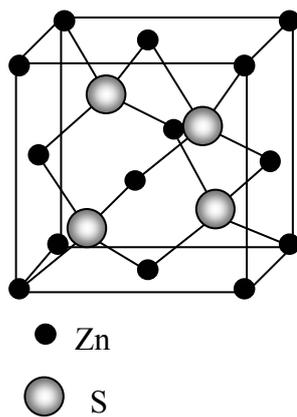


Figura 3.1 Familia de semiconductores con coordinación tetraédrica. Los elementos que aparecen en el esquema pueden ser sustituidos por cualquiera de la misma columna en la tabla periódica (por ejemplo S por Se o Te). Además de estos tipos de compuestos existen los compuestos con vacantes ordenadas, que se tratarán a continuación.

La pérdida de simetría debida a la existencia de dos tipos de cationes en la calcopirita lleva a dos distorsiones respecto a la estructura ideal [6], en la que se tendría un doblado perfecto de la celda unidad de la zincblenda. Por una parte se produce una distorsión tetragonal, de forma que c/a difiere del valor ideal 2.0 (normalmente $c/a < 2$). La evolución térmica de este parámetro es curiosa, ya que se ha encontrado que el valor de c/a disminuye conforme aumenta la temperatura, lo que indica mayor distorsión a mayor temperatura, contrariamente a lo que cabría esperar. Por otra parte, la presencia de dos tipos de cationes en el entorno tetraédrico del anión, produce otra distorsión, que es el desplazamiento del anión respecto a su posición cristalográfica ideal en el sitio $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ hacia la pareja de cationes de mayor valencia, es decir, hasta el sitio $(x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ en notación cúbica de la zincblenda. La estructura cristalina tiene entonces un parámetro interno libre x .

En la figura 3.2 se muestran otras estructuras de menor simetría que pueden presentar también los semiconductores tetraédricos debidas a la introducción de mayor variedad de cationes o elementos de grupos más alejados entre sí, como las familias I_2 -II-IV-VI₄ (estanita, grupo $I\bar{4}2m$) y I_3 -V-VI₄ (famatinita, grupo $I\bar{4}2m$).

1) Zincblenda



2) Calcopirita

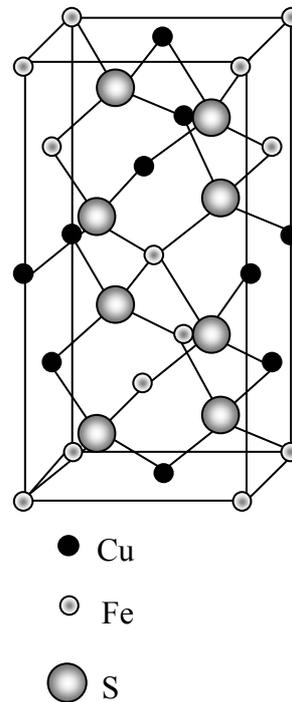


Figura 3.2. Estructura cristalina de los semiconductores con coordinación tetraédrica.

1) Estructura zincblenda (ZnS) $F\bar{4}3m$; 2) Estructura calcopirita (CuFeS₂) $I\bar{4}2d$

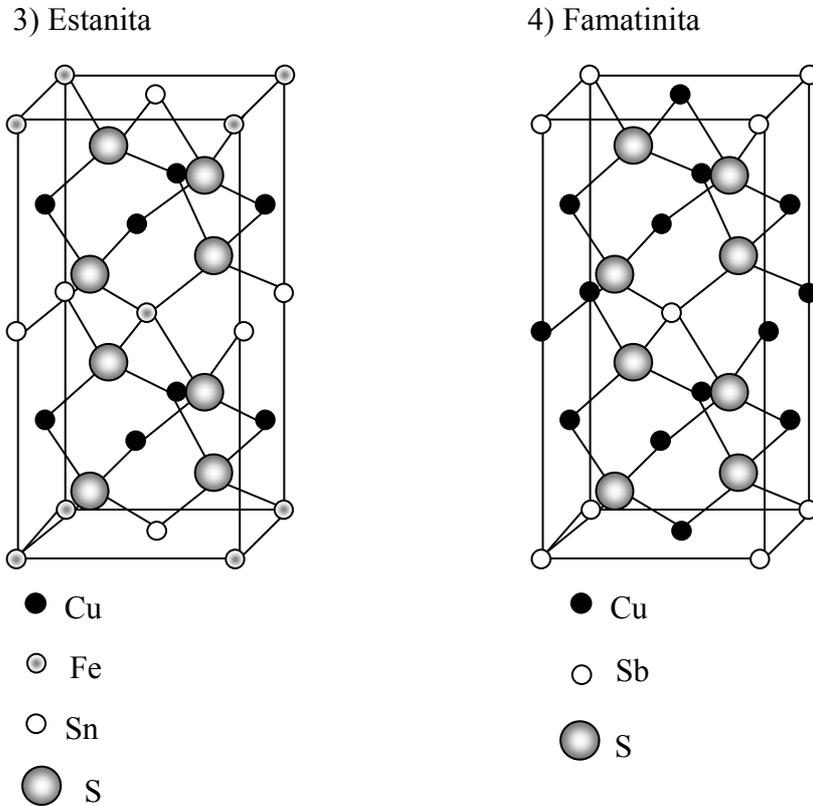


Figura 3.2 continuación 3) Estructura estanita (CuFeSnS_4) $I\bar{4}2m$; 4) Estructura famatinita (Cu_3SbS_4) $I\bar{4}2m$

Si en las estructuras anteriores se sustituye un catión divalente por otro trivalente, aparecen vacantes de catión para conservar la neutralidad de carga. Estas aparecen en sitios cristalográficos concretos, lo que da lugar a los compuestos con vacantes ordenadas (OVC), entre los cuales se encuentran compuestos binarios III-VI como $\text{In}_2\text{□Te}_3$, donde □ denota la vacante, o semiconductores ternarios con fórmula II-III₂-□-VI₄ o I₂-II-□-VII₄. Estas familias de compuestos también cumplen la regla de Grimm-Sommerfeld si se cuenta la vacante como un átomo con valencia 0. Las estructuras cristalinas que suelen adoptar estos compuestos son la calcopirita defectiva (grupo espacial $I\bar{4}$) y la estanita defectiva (grupo espacial $I\bar{4}2m$), mostradas en la

figura 3.3. Los semiconductores tetraédricos con vacantes ordenadas tienen propiedades ópticas y electrónicas similares a los compuestos de tipo calcopirita con la ventaja de que la presencia de vacantes ordenadas facilita la introducción de diferentes cationes en la red por lo que se pueden controlar más fácilmente sus propiedades y sintonizarlas según el grado de sustitución catiónica.

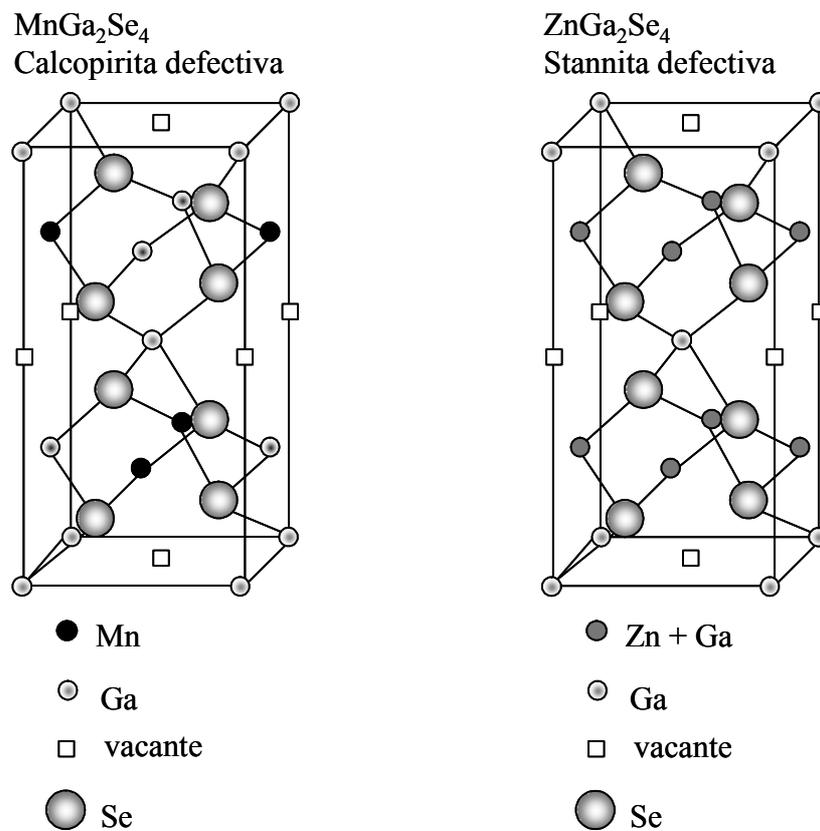


Figura 3.3: Estructura cristalina de los compuestos con vacantes ordenadas del tipo II-III₂-□-VI₄. La estructura calcopirita defectiva a la que pertenece el MnGa₂Se₄ presenta orden catiónico total (grupo espacial $I\bar{4}$), mientras que en la estannita defectiva a la que pertenece el ZnGa₂Se₄ el Zn y parte del Ga comparten un sitio cristalográfico (grupo espacial $I\bar{4}2m$)

3.2. Aplicaciones de los semiconductores ternarios

En esta sección describiremos brevemente algunas de las aplicaciones prácticas para las que los compuestos de la misma familia que los estudiados en esta tesis presentan buenas propiedades y se proponen como materiales integradores de dispositivos [7, 8]. Si bien el campo de aplicaciones de los materiales semiconductores es muy extenso, en esta sección nos limitamos a exponer las aplicaciones específicas para las que se orienta actualmente la investigación de los semiconductores ternarios descritos en la sección anterior.

3.2.1 Materiales fotovoltaicos:

En los últimos años, los materiales de tipo calcopirita han suscitado cierto interés en el campo de investigación para aplicaciones fotovoltaicas [9]. Si bien actualmente el mercado de las células fotovoltaicas y paneles solares está dominado por el silicio tanto en forma monocristalina como policristalina y amorfa, el reciente interés en las energías renovables y la mayor utilización y demanda de la energía solar obligan a la búsqueda e investigación de nuevos tipos de materiales.

Las celdas fotovoltaicas funcionan a partir de la generación de pares electrón-hueco en una unión p-n a partir de la energía de la luz incidente del sol. Para que este proceso sea eficiente el semiconductor tiene que ser capaz de absorber una gran parte del espectro solar. El espectro de la luz solar es muy extenso, y un semiconductor sólo puede convertir en electricidad con buena eficiencia fotones con la energía del gap. Los fotones con energías menores a las del gap no son absorbidos, y los fotones con energías mayores a las del gap se absorben y su energía se reduce a la del gap por termalización de los portadores. Un problema de utilizar el silicio para estas aplicaciones es que es un semiconductor de gap indirecto, y la absorción de la luz es mucho mayor en los semiconductores de gap directo. Así, se necesitarían capas de gran grosor para absorber la luz de forma eficiente (100 μm para el 90% de absorción). La razón de su dominio en el mercado frente a otros materiales como el

GaAs, de gap directo y 90% de absorción en 1 μm , es el alto desarrollo de técnicas de fabricación y deposición de placas de Si, que permiten la producción de gran cantidad de material de alta calidad para esta industria.

Los requerimientos para un material ideal para celdas fotovoltaicas son: gap entre 1.1 y 1.7 eV, estructura de gap directo, materiales fácilmente disponibles y no tóxicos, y fácil técnica de deposición para la fabricación de placas.

El estudio a nivel de laboratorio de algunos semiconductores ternarios como CuInSe_2 , CuGaSe_2 , y CuInS_2 y sus aleaciones $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ ha dado resultados prometedores en este campo de aplicaciones [10, 11, 12, 13]. Estos semiconductores ternarios son de gap ancho, en torno a los 2 eV, pero mediante aleaciones controladas y determinados procesos de fabricación es posible sintonizar el gap adecuado para una aplicación concreta. Una ventaja que tienen estos materiales es que sus propiedades electrónicas no se ven muy afectadas por la desviación de la estequiometría, por lo que no se requieren cristales de tan alta calidad como en el caso del silicio, y las técnicas de deposición del material para la fabricación de las celdas solares son más flexibles. De todas formas, la eficiencia de los dispositivos basados en estos materiales es aún muy limitada, del orden del 10 %. En algunas pruebas de laboratorio se ha llegado a eficiencias cercanas al 19 %. Gracias a la gran flexibilidad de estos materiales en cuanto a la sintonización de sus propiedades se puede esperar que en el futuro aparezcan mejoras en este campo.

Por otra parte es de esperar que los compuestos con vacantes ordenadas sean también buenos candidatos para estas aplicaciones tecnológicas, ya que su estructura electrónica es muy similar a la de los semiconductores ternarios de tipo calcopirita, y la presencia de las vacantes ordenadas facilita la sustitución iónica y el dopaje, por lo que se esperan mayores posibilidades en la sintonización de sus propiedades. Se han estudiado las propiedades de algunos compuestos de esta familia orientadas a este campo de aplicaciones, como es el caso del CdIn_2Se_4 [14], que aún tiene una eficiencia del 3%.

3.2.2. Aplicaciones en el campo de la óptica no lineal.

De unos años a esta parte los semiconductores ternarios con estructura de tipo calcopirita como AgGaSe_2 y ZnGeP_2 son considerados buenos materiales para aplicaciones en el campo de la óptica no lineal [15] como sistemas láser que utilizan la generación del segundo armónico o la oscilación paramétrica óptica. Su estructura es muy favorable para las propiedades de óptica no lineal. Las calcopiritas tienen propiedades muy semejantes a otros semiconductores como el silicio, el GaAs o el CdTe, ya que la estructura de todos ellos es esencialmente de tipo diamante. Además, las calcopiritas presentan un carácter uniaxial debido al doblado de la celda y a la distorsión tetragonal. Esto les confiere una birrefringencia alta, propiedad muy importante en este campo. Recientemente se han empezado a estudiar también las calcopiritas de litio de tipo LiBC_2 ($\text{B} = \text{In, Ga}$; $\text{C} = \text{S, Se, Te}$) en este campo [16, 17].

Los materiales de tipo calcopirita tienen un coeficiente de segundo orden de óptica no lineal muy alto, por ejemplo 217 pm/V en el CdGeAs_2 , o 75 pm/V en el ZnGeP_2 . En compuestos binarios como el GaAs el valor de este coeficiente es 90 pm/V y en el CdSe es de -18 pm/V. Para utilizar los materiales de tipo calcopirita para la fabricación de láseres que se basen en la generación del segundo armónico también se busca que tengan una birrefringencia adecuada para que se den las condiciones de “phase matching”, de forma que se cumpla que las ondas de primer orden, y las ondas generadas por el segundo armónico viajen a través del cristal a la misma velocidad, es decir, que vean el mismo índice de refracción. Es posible conseguir esto si el índice de refracción del rayo extraordinario a 2λ es igual o superior al del rayo ordinario en λ . Para que se cumpla esta condición es preferible en muchos casos que la birrefringencia sea negativa, como ocurre en el AgGaSe_2 o el AgGaTe_2 . Para los materiales que presenten una birrefringencia muy alta o muy baja a temperatura ambiente, una buena solución es que tengan una dependencia adecuada de la birrefringencia con la temperatura. La birrefringencia de los materiales de tipo calcopirita puede ser aumentada calentándolos. Como ejemplo de esta utilidad, se ha

demostrado que la eficiencia de generación de segundo armónico de un láser de CO₂ utilizando ZnGeP₂ es mucho mayor a 160 °C que a temperatura ambiente. Los cristales utilizados en el campo de la óptica no lineal para láseres tienen que tener también una transparencia muy alta, ya que una pequeña absorción en el bombeo puede producir distorsión en el haz láser. El principal factor que limita la transparencia de los semiconductores de tipo calcopirita es la presencia de defectos portadores de carga, como vacantes y antisitios, que reducen el gap del material. Uno de los objetivos fundamentales en este campo de investigación es reducir la concentración de defectos en estos materiales.

Es de esperar que en un futuro la importancia de los semiconductores con vacantes ordenadas sea parecida a la de las calcopiritas en este campo. La mayor distorsión tetragonal y uniaxialidad que confieren las vacantes hace esperar materiales más birrefringentes. Los compuestos de tipo II-III-VI presentan un alto valor de la susceptibilidad no lineal que los hace útiles también en este campo. Además, el gap de las calcopiritas y estanitas defectivas es en muchos casos mayor que el de sus análogos no defectivos, por lo que su rango de transparencia es mayor. Por ejemplo el gap del CdGa₂S₄ es 3.44 eV, y el del CdGa₂Se₄ es 2.41 eV frente a los valores de 2.73 y 1.83 eV para las calcopiritas AgGaS₂ y AgGaSe₂ respectivamente. En la bibliografía se pueden encontrar estudios de las propiedades ópticas de otros compuestos de esta familia, como el ZnGa₂S₄ [18] o el CdGa₂S₄ [19], cuyas propiedades dicroicas lo hacen un buen material para un sensor de radiación polarizada. Para optimizar las propiedades de los materiales de esta familia en el campo de la óptica no lineal se han estudiado también series de compuestos con dilución catiónica, como Cd_xHg_{1-x}Ga₂S₄ [20, 21]. También se han considerado otros sistemas mezclados [22], como CdGa₂(S_xSe_{1-x})₄, HgGa₂(S_xSe_{1-x})₄, Cd_{1-x}Hg_xGa₂Se₄, Cd_{1-x}Hg_xGa₂Te₄, CdGa₂(Se_xTe_{1-x})₄ o HgGa₂(Se_xTe_{1-x})₄, y semiconductores cuaternarios con vacantes ordenadas [23, 24] de tipo A^IB^{III}C^{IV}D^{VI}₄, como el AgAlGeSe₄, y compuestos semejantes. Algunos de estos compuestos como el CuAlSiSe₄, CuGaSiSe₄, AgGaSnSe₄ y CuAlSnSe₄ presentan alta no linealidad por lo que serían apropiados para ser aplicados en este campo si se desarrollan técnicas adecuadas en su síntesis y procesamiento.

3.3. Semiconductores magnéticos.

Dentro de la familia de semiconductores tetraédricos merecen especial atención los semiconductores magnéticos y los semiconductores magnéticos diluidos o semimagnéticos. En este tipo de materiales se sustituye total o parcialmente un catión del semiconductor por un ion magnético, por lo que a las propiedades semiconductoras se añaden propiedades magnéticas que amplían el rango de posibilidades de estos materiales para aplicaciones prácticas. En la bibliografía se pueden encontrar estudios amplios de semiconductores magnéticos binarios [25, 26, 27, 28], de tipo zincblenda o wurtzita, como el MnAs o el semiconductor magnético diluido $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, y también óxidos de metales 3d. La coordinación tetraédrica u octaédrica de los cationes posibilita diversos tipos de interacciones magnéticas y se pueden crear nuevos estados, como es el caso del spin-glass.

Los semiconductores magnéticos del tipo II-III₂-VI₄ se caracterizan por la gran variedad de estructuras que presentan dependiendo de las composiciones y de la temperatura. Esta variedad de estructuras da lugar a comportamientos magnéticos diferentes, desde el antiferromagnetismo en compuestos con orden total, como el MnGa_2Se_4 ($T_N = 6.4$ K [29]) y el compuesto $\beta\text{-MnGa}_2\text{S}_4$ ($T_N = 11$ K [30]), hasta el comportamiento tipo spin-glass en compuestos con desorden catiónico, como el MnIn_2Te_4 ($T_{sg} = 3.87$ K).

En el caso de los semiconductores magnéticos diluidos o DMS (de “diluted magnetic semiconductors”), la sustitución parcial de cationes no magnéticos por magnéticos permite modificar y sintonizar las propiedades magnéticas de estos materiales, además de las propiedades típicas del material semiconductor, como el gap, las constantes de red, etc... Dentro de estos se han estudiado principalmente sistemas binarios, como el $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$. La sustitución desordenada de iones magnéticos en estos compuestos da lugar a la aparición de fases de tipo spin-glass a baja temperatura, lo que se atribuye a la frustración de las interacciones antiferromagnéticas en el cristal, debidas a la topología de la red. En los DMS basados en los semiconductores de tipo II-III₂-VI₄ se observan mayoritariamente las fases

calcopirita defectiva, con orden catiónico, y estanita defectiva con desorden catiónico. El comportamiento magnético a baja temperatura puede variar entre antiferromagnético y spin-glass dependiendo del contenido del Mn y del grado de orden de la subred catiónica.

3.4. La serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$

La serie de compuestos $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ está incluida dentro de la familia de semiconductores ternarios con vacantes ordenadas del tipo II-III₂-□-VI₂. Estos compuestos tienen distorsión tetragonal con $c \leq 2a$. La coordinación de los átomos es cuasi-tetraédrica, en el sentido de que hay una distorsión en los sitios del Se con respecto al sitio $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ propio de la zincblenda en ejes cúbicos (distorsión tetraédrica). En los compuestos de tipo $I\bar{4}2m$ hay dos coordenadas libres, ya que el Se está en la posición (x, x, z) , mientras que en los de tipo $I\bar{4}$ las tres coordenadas son libres, y el Se está en una posición (x, y, z) .

Las diferencias estructurales entre los distintos compuestos de la serie se deben principalmente al orden catiónico. En el $MnGa_2Se_4$ el orden catiónico es total, y su grupo espacial es el $I\bar{4}$. Cada sitio cristalográfico está ocupado por un solo tipo de catión (Mn en el sitio 2d, Ga en los sitios 2a y 2c). En el $ZnGa_2Se_4$, de grupo espacial $I\bar{4}2m$, existe desorden catiónico parcial, en el que los átomos de Zn y la mitad de los átomos de Ga están ocupando el sitio 4d de forma aleatoria. Para los compuestos intermedios, la progresiva sustitución de Mn por Zn da lugar a la disminución del orden estructural, produciéndose el cambio de grupo espacial para $x = 0.5$, de tal manera que para $0 < x \leq 0.5$ el grupo espacial es el $I\bar{4}2m$ y para $0.5 < x < 1$ el grupo espacial es $I\bar{4}$. En el primer caso los cationes Zn, Mn y Ga se encuentran en el sitio 4d de manera aleatoria, mientras que en el segundo caso las poblaciones de cada catión en los sitios 2c y 2d son o pueden ser diferentes.

Las características estructurales de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ dan lugar a propiedades ópticas, electrónicas y semiconductoras interesantes, tanto desde el punto de vista científico básico como aplicado. La estructura tetragonal del material y su carácter no centrosimétrico originan propiedades de anisotropía óptica y no linealidad que los hacen útiles para dispositivos optoelectrónicos. Además, la presencia de vacantes y diferentes tipos de cationes en la red, da lugar a fenómenos orden-

desorden, que en semiconductores son importantes debido al efecto que tienen en el gap.

En la figura 3.4 se presenta la dependencia del gap a temperatura ambiente con la composición. [31]. La aproximación de cristal virtual predeciría una dependencia del gap lineal con la composición [27] pero, como se puede ver en la figura, esto no ocurre en la serie estudiada, sino que se observa un mínimo muy marcado entre $x = 0.1$ y $x = 0.5$. En muchos compuestos de tipo zincblenda, como por ejemplo en la serie $Zn_{1-x}Mn_xSe$ [32] o las series ZnS_xSe_{1-x} y ZnS_xTe_{1-x} [33] se observa este fenómeno, conocido como “bowing”, que consiste en la disminución del gap en las concentraciones intermedias respecto al predicho por la aproximación del cristal virtual. Esta desviación, normalmente del orden de 0.1 eV suele ser simétrica en función de la composición y es debida a efectos de desorden estructural producidos por la mezcla catiónica. En el caso de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ el “bowing” es mayor y asimétrico por lo que podemos suponer que la dependencia del gap está relacionada tanto con el orden local, dado por la mezcla catiónica, como con el orden de largo alcance.

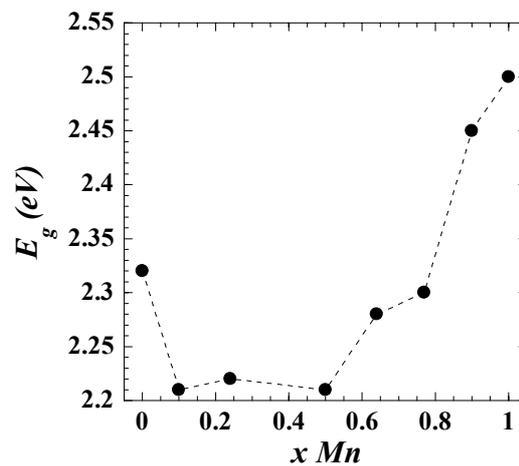


Figura 3.4 Dependencia del gap de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ con la composición. Los valores del gap han sido obtenidos mediante medidas de absorción (ver [31])

Desde el punto de vista magnético estos materiales se engloban en la familia de los semiconductores magnéticos diluidos, debido a la progresiva sustitución del Zn por Mn a lo largo de la serie. El grado de orden catiónico también influye en sus fases magnéticas. Según Woolley *et al.* [34, 35], por encima de $x = 0.7$, los compuestos presentan comportamiento antiferromagnético a baja temperatura. Según estos autores, el MnGa_2Se_4 tiene $T_N = 8.5$ K y el resto presentan temperaturas de Néel entre 4 y 8 K siguiendo una dependencia lineal con la concentración. Por otro lado, Morón *et al.* [36, 37] han encontrado que estos materiales se ordenan antiferromagnéticamente a baja temperatura ($T_N = 6.4$ K para el MnGa_2Se_4) para concentraciones mayores que $x = 0.9$, mientras que los compuestos con menor concentración de Mn presentan fase spin-glass a bajas temperaturas, con la transición de fase entre 1 y 4 K dependiente de la concentración de Mn. Esta diferencia en los datos de los dos autores, sugiere que el comportamiento magnético de estos materiales puede variar en función de las condiciones de síntesis, historia térmica, etc.

El interés fundamental de esta serie es que es sintetizable en todo el rango de concentración de Mn ($0 \leq x \leq 1$), mientras que en otras series de compuestos no es posible obtener compuestos de todas las concentraciones. La posibilidad de sintetizar toda la serie permite sintonizar las propiedades descritas, como el gap, o las constantes de red en un amplio rango mediante el control de la concentración de Mn.

3.5. Modos de vibración de los semiconductores con vacantes ordenadas.

El trabajo de esta tesis consiste principalmente en el estudio de algunas propiedades físicas de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ mediante espectroscopia Raman. Esta técnica ha sido muy utilizada para la caracterización de los semiconductores con vacantes ordenadas del tipo AB_2X_4 [38, 39, 40, 41, 42, 43]. No obstante, la mayoría de los trabajos encontrados en la literatura se limita a la asignación de modos en el espectro, sin abordar el estudio de otros fenómenos físicos importantes que pueden tener lugar en estos materiales. En este apartado explicaremos los modos Raman que se esperan en los OVC y expondremos algunos resultados encontrados en la literatura.

3.5.1 Relaciones de dispersión. Método de folding

Uno de los problemas al estudiar las vibraciones ópticas de los compuestos de esta familia es que no hay datos en la bibliografía sobre sus relaciones de dispersión. No obstante sí que hay muchos estudios de las de los semiconductores binarios con estructura zincblenda, que se pueden considerar los compuestos originarios de la familia AB_2X_4 . A partir de las relaciones de dispersión de un compuesto binario se pueden estimar las de un semiconductor ternario mediante el método conocido como método de “folding” [4, 44, 45, 46].

Este método se basa en el plegamiento de las relaciones de dispersión de la zincblenda en algunas direcciones determinadas para obtener las del compuesto ternario. Al pasar de la zincblenda AX al compuesto AB_2X_4 se produce el doblado de la celda unidad por lo que la primera zona de Brillouin se pliega en algunas direcciones de alta simetría. Debido a esta relación estructural, es posible utilizar las relaciones de dispersión de la zincblenda “dobladas”, para obtener una idea de cómo serán las relaciones de dispersión del compuesto ternario. En las referencias [44] y [45] se aplica este método en la calcopirita $AgGaSe_2$ y en la referencia [46] a la calcopirita $AgGaS_2$.

En las estructuras que nos ocupan vamos a considerar solamente los puntos que con el plegamiento pasan al punto Γ , ya que en espectroscopia Raman se detectan los

fonones de centro de zona. En la figura 3.5 se representa la zona de Brillouin típica de una zincblenda, y la de un compuesto con estructura tetragonal de tipo calcopirita. El punto Γ , el punto X en la dirección z, y dos puntos W distintos (W^a y W^b) de la zincblenda son puntos de centro de zona Γ de la red tetragonal.

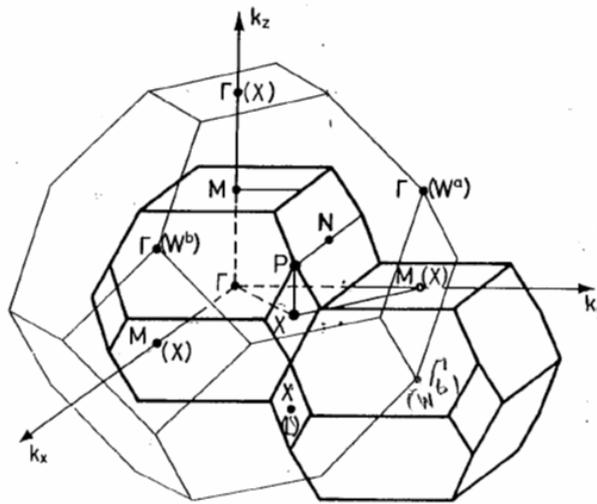


Figura 3.5 Zona de Brillouin de la red correspondiente a la calcopirita y estanita defectiva, y su relación con la red de la zincblenda.

Así, se puede hacer una primera aproximación de las ramas fonónicas del compuesto AB_2X_4 plegando las ramas de la zincblenda en una dirección Γ -X y en dos direcciones Γ -W, de forma que los puntos de borde de zona de estas ramas (X y 2W) pasan a ser de centro de zona. Para saber la simetría de los modos es necesario conocer cómo se transforman las representaciones irreducibles con la reducción de simetría y el cambio de grupo espacial (de la zincblenda $F\bar{4}3m$ a los grupos $I\bar{4}$ e $I\bar{4}2m$). Este cálculo se puede hacer con las tablas de caracteres de los grupos puntuales correspondientes. En la tabla 3.1 se muestra cómo se transforman las representaciones de los puntos Γ , X y W que se pliegan.

Tabla 3.1 Representaciones de simetría de la red recíproca de la estructura zincblenda y sus equivalentes en la calcopirita defectiva y la estanita defectiva.

$F\bar{4}3m$	$I\bar{4}$	$I\bar{4}2m$
$2\Gamma_{15}$	$2(B + E)$	$2(B_2 + E)$
X_1	A	A_1
X_3	B	B_2
$2X_5$	2E	2E
$2 \times W_1$	2 A	$A_1 + A_2$
$2 \times 2W_2$	4B	$2B_1 + 2B_2$
$2 \times W_3$	E	E
$2 \times 2W_4$	2E	2E
	$3A + 7B + 7E$	$2A_1 + A_2 + 2B_1 + 5B_2 + 7E$

En la figura 3.6 se representan las relaciones de dispersión de las zincblendas ZnSe [47] y GaAs [48], que son los compuestos binarios más cercanos a los materiales estudiados en cuanto a masas atómicas y constantes de red. Aplicando el plegamiento en las direcciones apropiadas, en centro de zona de los compuestos tetragonales se tendrían los siguientes modos: $2\Gamma_{15} + (X_1 + X_3 + 2X_5) + 2(W_1 + 2W_2 + W_3 + 2W_4)$, lo que según las transformaciones de la tabla 3.1 daría $3A + 7B + 7E$ en el grupo $I\bar{4}$, mientras que en el grupo $I\bar{4}2m$ habría $2A_1 + A_2 + 2B_1 + 5B_2 + 7E$. De estos modos se ha de descontar una pareja de modos $B + E$ en el grupo $I\bar{4}$ o $B_2 + E$ en el grupo $I\bar{4}2m$ que corresponden a las traslaciones, provenientes de la rama acústica en centro de zona.

Con este método se obtienen todavía más modos de los esperados, debido a que aún no se está considerando el efecto de las vacantes en el doblado de la celda. La presencia de vacantes ordenadas [4] hace que se pierda otra pareja de modos $B + E$ y $B_2 + E$ para los grupos $I\bar{4}$ e $I\bar{4}2m$ respectivamente.

El modo A_2 de la estanita defectiva es prohibido en Raman por simetría. Entonces en el espectro Raman de los compuestos con grupo espacial $I\bar{4}$ se esperan 13 modos activos con simetrías $3A + 5B + 5E$, y en el grupo $I\bar{4}2m$ se esperan 12 modos activos: $2A_1 + 2B_1 + 3B_2 + 5E$.

Según las relaciones de dispersión de las zincblendas de la figura 3.6, los modos de los compuestos ternarios se esperarían agrupados en dos zonas: Los modos de baja frecuencia, hasta $\nu \sim 120 \text{ cm}^{-1}$, que provendrían del doblado de las ramas transversales acústicas de las zincblendas, y la zona de alta frecuencia, por encima de $\nu \sim 170 \text{ cm}^{-1}$, cuyos modos provendrían del doblado de la rama longitudinal acústica y de las ramas ópticas.

Si el doblado de la red fuera perfecto, las frecuencias de los modos en el compuesto ternario serían iguales a las de los modos de la zinc-blenda de los que provienen. En la realidad, el doblado no es perfecto debido a la distorsión tetragonal ya descrita, a la presencia de dos cationes diferentes y la vacante en los compuestos AB_2X_4 , y a la asimetría del anión X, que se desplaza ligeramente del sitio cristalográfico $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ de la zincblenda. Estos efectos hacen que las frecuencias finales de los modos ópticos se vean desplazadas respecto de las de las ramas plegadas de la zincblenda.

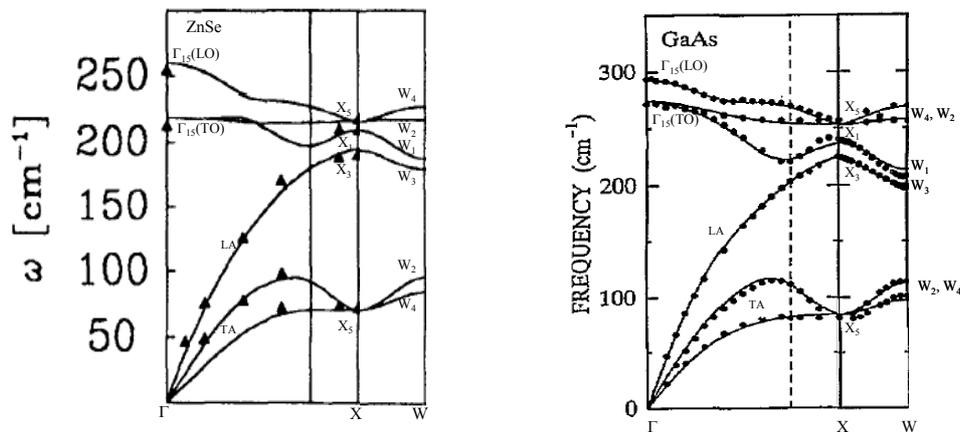


Figura 3.6 Relaciones de dispersión de ZnSe [47] y GaAs [48] en las direcciones Γ -X-W.

3.5.2 Coordenadas de simetría y modos normales.

La cantidad de modos esperados y su simetría pueden obtenerse de la teoría de grupos, y el método de folding da una idea aproximada de sus frecuencias, pero para entender mejor algunos fenómenos relacionados con los modos normales es necesario conocer los desplazamientos atómicos en cada uno de ellos. Conociendo la simetría del compuesto y las posiciones atómicas se pueden calcular las coordenadas de simetría asociadas a cada representación irreducible. Los modos normales de vibración serán combinaciones lineales de estas coordenadas de simetría. Así, se puede saber en muchos casos cómo son las vibraciones de los átomos del cristal en los modos de una simetría determinada y estimar las características de los potenciales de vibración asociados a cada modo.

Para determinar las coordenadas de simetría en los grupos $I\bar{4}$ e $I\bar{4}2m$ definiremos la celda unidad y cada sitio cristalográfico según la figura 3.7. En la tabla 3.2 se especifican las coordenadas atómicas de los sitios cristalográficos ocupados en las estructuras de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. Se especifican los átomos que ocupan cada sitio en los dos compuestos extremos de la serie: $MnGa_2Se_4$, con estructura $I\bar{4}$ y $ZnGa_2Se_4$ con estructura $I\bar{4}2m$. Nótese que en la figura 3.7 hay varios átomos cuyo número coincide, debido a que los grupos espaciales $I\bar{4}$ e $I\bar{4}2m$ son centrados en el cuerpo, lo que implica la existencia de dos subredes equivalentes relacionadas entre sí mediante la traslación $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Con las posiciones atómicas, y utilizando las tablas de caracteres de cada grupo se pueden calcular las coordenadas de simetría asociadas a las distintas representaciones irreducibles en los dos grupos espaciales. Éstas se dan en las tablas 3.4 y 3.5:

Tabla 3.2: Sitios cristalográficos ocupados en las estructuras calcopirita defectiva y estanita defectiva.

N° átomo (fig. 3.7)	$I\bar{4}$			$I\bar{4}2m$		
	Coordenada	Sitio	átomo	coordenadas	sitio	átomo
1	$(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$	2d	Mn	$(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$	4d	Zn + Ga
2	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$	2c	Ga	$(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$		
3	$(0, 0, 0)$	2a	Ga	$(0, 0, 0)$	2a	Ga
4	(x, y, z)			(x, x, z)		
5	$(-x, -y, z)$			$(-x, -x, z)$		
6	$(y, -x, -z)$	8g	Se	$(x, -x, -z)$	8i	Se
7	$(-y, x, -z)$			$(-x, x, -z)$		

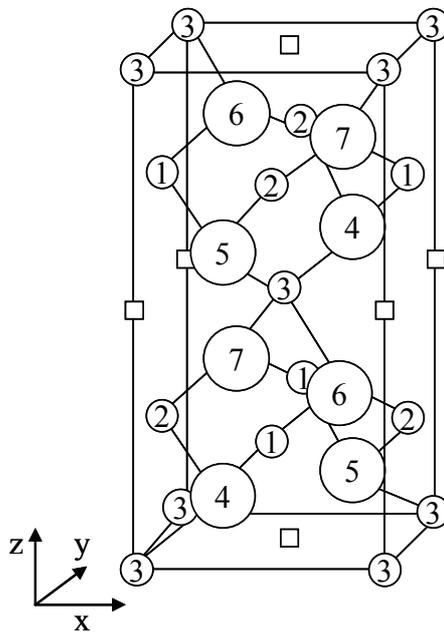


Figura 3.7 Estructura de la calcopirita defectiva AB_2X_4 con grupo espacial $I\bar{4}$.

1 = A; 2,3 = B y 4,5,6,7 = X. En la estanita defectiva con grupo espacial $I\bar{4}2m$ los sitios 1 y 2 tienen mezcla A + B.

Tabla 3.4: Coordenadas de simetría del compuesto AB₂X₄ con grupo espacial $I\bar{4}2m$

$I\bar{4}2m$	
A ₁	$q_1 = \frac{1}{2\sqrt{2}}(x_4 - x_5 + x_6 - x_7 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7)$ $q_2 = \frac{1}{2}(z_4 + z_5 - z_6 - z_7)$
A ₂	$q_3 = \frac{1}{2\sqrt{2}}(x_4 - x_5 - x_6 + x_7 - y_4 + y_5 - y_6 + y_7)$
B ₁	$q_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 - z_2)$ $q_5 = \frac{1}{2\sqrt{2}}(x_4 - x_5 + x_6 - x_7 - y_4 + y_5 + y_6 - y_7)$
B ₂	$q_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 + z_2)$ $q_7 = z_3$ $q_8 = \frac{1}{2\sqrt{2}}(x_4 - x_5 - x_6 + x_7 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7)$ $q_9 = \frac{1}{2}(z_4 + z_5 + z_6 + z_7)$
E	$q_{10} = \{x_1, y_1\}$ $q_{11} = \{x_2, y_2\}$ $q_{12} = \{x_3, y_3\}$ $q_{13} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}}(x_4 + x_5), \frac{1}{\sqrt{2}}(y_6 + y_7) \right\}$ $q_{14} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}}(x_6 + x_7), \frac{1}{\sqrt{2}}(y_4 + y_5) \right\}$ $q_{15} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}}(z_4 - z_5), \frac{1}{\sqrt{2}}(z_6 - z_7) \right\}$

Tabla 3.5: Coordenadas de simetría del compuesto AB_2X_4 con g.e. $I\bar{4}$

$I\bar{4}$	
A	$q_1 = \frac{1}{2}(x_4 - x_5 - y_6 + y_7)$ $q_2 = \frac{1}{2}(x_6 - x_7 + y_4 - y_5)$ $q_3 = \frac{1}{2}(z_4 + z_5 - z_6 - z_7)$
B	$q_4 = z_1$ $q_5 = z_2$ $q_6 = z_3$ $q_7 = \frac{1}{2}(x_4 - x_5 + y_6 - y_7)$ $q_8 = \frac{1}{2}(x_6 - x_7 - y_4 + y_5)$ $q_9 = \frac{1}{2}(z_4 + z_5 + z_6 + z_7)$
E	$q_{10} = \{x_1, y_1\}$ $q_{11} = \{x_2, y_2\}$ $q_{12} = \{x_3, y_3\}$ $q_{13} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}}(x_4 + x_5), \frac{1}{\sqrt{2}}(y_6 + y_7) \right\}$ $q_{14} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}}(x_6 + x_7), \frac{1}{\sqrt{2}}(y_4 + y_5) \right\}$ $q_{15} = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}}(z_4 - z_5), \frac{1}{\sqrt{2}}(z_6 - z_7) \right\}$

Las vibraciones de los modos Raman de los compuestos de nuestra serie son combinaciones lineales ortogonales entre sí de estas coordenadas de simetría.

En general no sabemos cuáles son las combinaciones lineales que forman los modos de estos compuestos, pero podemos deducir las de los modos no polares, cuyo estudio será de gran importancia a lo largo de esta tesis. Un modo característico de los compuestos con vacantes ordenadas es el modo totalmente simétrico de tipo respiratorio en el que todos los aniones vibran a la vez en la dirección anión-vacante [4]. De acuerdo con la figura 3.5 podemos ver que este modo es de la forma:

$$\frac{1}{2\sqrt{3}}(x_4 + y_4 - z_4 - x_5 - y_5 - z_5 + x_6 + y_6 + z_6 - x_7 + y_7 + z_7)$$

Este modo se obtiene en el grupo $I\bar{4}2m$ con la combinación lineal de las coordenadas de simetría $(2/3)^{1/2}(q_1 - (1/\sqrt{2}) \cdot q_2)$, (ver tabla 3.4) por lo que la combinación lineal ortogonal a ésta dará las vibraciones del segundo modo A_1 . Esta combinación lineal es:

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(q_1 + \sqrt{2} \cdot q_2) = \frac{1}{2\sqrt{6}}(x_4 - x_5 + x_6 - x_7 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + 2z_4 + 2z_5 - 2z_6 - 2z_7)$$

En el grupo $I\bar{4}$, el modo respiratorio se obtiene con la combinación lineal $(1/\sqrt{3})(q_1 + q_2 - q_3)$ (ver tabla 3.5). Como veremos más adelante, al cambiar del grupo $I\bar{4}$ al grupo $I\bar{4}2m$ uno de los modos A pasa a tener simetría A_2 , por lo que supondremos que tiene los mismos desplazamientos que este último (ver tabla 3.4). Estos desplazamientos se obtendrían en el grupo $I\bar{4}$ con la combinación lineal $(1/\sqrt{2})(q_1 - q_2)$. El tercer modo A, que se obtiene con la combinación lineal ortogonal a estas dos, resulta ser $(1/\sqrt{6})(q_1 + q_2 + 2q_3)$. Se puede comprobar que este último modo A coincide con el segundo modo A_1 del grupo $I\bar{4}2m$. Con esta hipótesis, las vibraciones atómicas en los modos totalmente simétricos son las mismas en los dos grupos espaciales. Como veremos más adelante, la evolución de las frecuencias en el

espectro Raman de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ es suave al cambiar de grupo espacial, lo que indicaría que no hay variaciones significativas en la vibración de los modos. En la tabla 3.6 se dan las combinaciones lineales para obtener los modos totalmente simétricos que veremos en capítulos posteriores en los espectros Raman, denotando cada modo con su frecuencia Raman aproximada, y en la figura 3.8 se representan las vibraciones de los aniones en el entorno tetraédrico de la vacante correspondientes a estos tres modos:

Tabla 3.6: Combinaciones lineales de las coordenadas de simetría que dan los modos totalmente simétricos para los dos grupos espaciales.

v aprox. (cm⁻¹)	$\bar{I}\bar{4}2m$	$\bar{I}\bar{4}$
140	$A_1^{(1)} = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(q_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} q_2 \right)$	$A^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{3}} (q_1 + q_2 - q_3)$
185	$A_2 = q_3$	$A^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_1 - q_2)$
210	$A_1^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (q_1 + \sqrt{2} q_2)$	$A^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (q_1 + q_2 + 2q_3)$

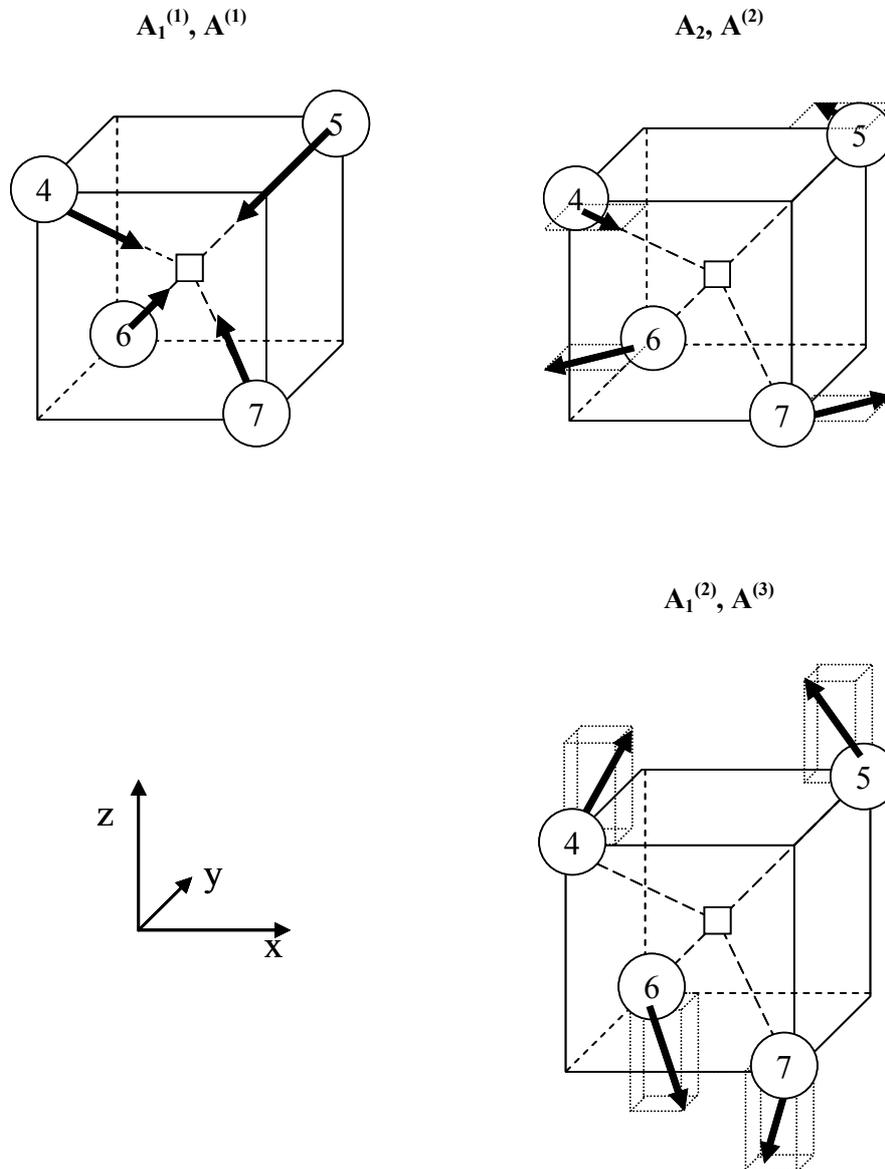


Figura 3.8: Representación de los modos totalmente simétricos en el entorno tetraédrico de la vacante. El etiquetado de cada modo corresponde a su simetría en los grupos $I\bar{4}2m$ e $I\bar{4}$, respectivamente.

3.5.3 Espectros Raman.

En la literatura se pueden encontrar numerosos estudios mediante espectroscopia Raman de semiconductores tetraédricos de las familias ABX_2 de tipo calcopirita, y en menor medida de la familia AB_2X_4 con vacantes ordenadas. En la tabla 3.2 presentamos una recopilación de las frecuencias de los modos Raman de algunas calcopiritas o estanitas defectivas.

Un estudio comparativo de estos datos puede permitir estimar el peso de cada átomo en cada modo Raman. Se puede observar como primer paso que el rango de frecuencias del espectro Raman está determinado por el anión y el catión trivalente. En el $CdAl_2S_4$ se llega hasta 500 cm^{-1} , mientras que en los compuestos con Ga y S la frecuencia máxima es de $390\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, al igual que en los compuestos con el par Al-Se. En los compuestos con Ga-Se se puede llegar hasta 290 cm^{-1} , y en el $HgIn_2Te_4$, en el que los átomos B y X son más pesados, se llega hasta 189 cm^{-1} . Así, como es de esperar, cuanto más pesados son los elementos constituyentes, menores son las frecuencias de los fonones. Los modos A están asociados a vibraciones únicamente de los aniones y, como se puede ver en la tabla, su frecuencia apenas cambia con diferentes cationes trivalentes o divalentes. Por ejemplo el modo A de menor frecuencia (modo respiratorio) está en el rango de $210\text{-}230\text{ cm}^{-1}$ en los compuestos con S, en $\sim 140\text{ cm}^{-1}$ en los compuestos con Se, y en aproximadamente 100 cm^{-1} en los compuestos con Te. En cuanto a los modos polares, su frecuencia sí que depende de los cationes. No obstante, en los modos B y E de alta frecuencia se observa muy poca dependencia con el catión divalente. Por ejemplo, el modo E de frecuencia más alta aparece a $\nu = 395, 392$ y 385 cm^{-1} para el $ZnGa_2S_4$, $CdGa_2S_4$ y $HgGa_2S_4$, respectivamente. Por el contrario en los modos B y E de baja frecuencia, ésta sí que varía sensiblemente según el catión divalente. Por tanto se puede concluir que en los modos de alta frecuencia intervienen vibraciones del anión y del catión trivalente, mientras que en los de baja frecuencia los tres átomos están implicados en las vibraciones fonónicas. Otro hecho que se puede observar es que los modos de alta frecuencia tienen mayor grado de polaridad en todos los casos, con desdoblamientos

LO-TO apreciables, mientras que en los modos de baja frecuencia, el desdoblamiento es muy pequeño, en muchos casos inapreciable. También se puede observar que en líneas generales el desdoblamiento aumenta al disminuir la masa y el radio iónico del anión, en la secuencia Te, Se, S y también al disminuir los del catión trivalente.

Tabla 3.7 Frecuencias de los modos Raman en algunos compuestos de tipo calcopirita defectiva y estanita defectiva.

	CdAl ₂ S ₄ Ref [49]	ZnGa ₂ S ₄ Ref [40]	ZnGa ₂ S ₄ Ref [50]	CdGa ₂ S ₄ Ref [43]	HgGa ₂ S ₄ Ref [51]	ZnAl ₂ Se ₄ Ref [52]	CdAl ₂ Se ₄ Ref [49]	HgAl ₂ Se ₄ Ref [52]	MnGa ₂ Se ₄ (esta tesis)	ZnGa ₂ Se ₄ (esta tesis)	ZnGa ₂ Se ₄ Ref [50]	CdGa ₂ Se ₄ Ref [40]	CdIn ₂ Te ₄ Ref [42]	HgIn ₂ Te ₄ Ref [38]
A	215.5	230	232	217	225	141.7	135.5	138.8	134.8	143.1 A ₁	143	141	100 A ₁	100 A ₁
A	310	320	321	310	316	191.3	185	187.5	181.7		182	188		
A	374.5	367	-	-	391		215	215.2	207.8	207.3 A ₁	210	210	124 A ₁	132 A ₁
B _{TO}	95	-		162	167		80							50 B ₁
B _{LO}	98	-	125	168	170	103.3	81.5	58.1	92.5	92 B ₁	92.5	76		
B _{TO}	206.5		171	238	236		131.5		120.3				75 B ₂	
B _{LO}	210.5	170	177	245	239	140.3	133.5	136.4	124.6	125.6 B ₁	126	124	76 B ₂	74 B ₂
B _{TO}	293	278	277	262	254		197		225.5					
B _{LO}	300.5	-	285	269	258	225.9	203		228.4	232.6 B ₂	222	196		152
B _{TO}	411	-	-	330	323	330.9	315		236.8	240 B ₂			151 B ₂	155 B ₁
B _{LO}	424.5	-	-	343	343		348		243.1	247.3 B ₂	233.5	222	156 B ₂	
B _{TO}	449.5	380	369	367	369	381.4	377.5	380.8	255.3	265.3 B ₂	260	264	187 B ₂	184 B ₂
B _{LO}	495.5	399	401	393	386		392.5		276.1	285.3 B ₂	286.5	280	190 B ₂	189 B ₂
E _{TO}	91.5		108	86	64		67.5		76.1				44	
E _{LO}	98	108	110	6	68	86.7	71	58.1	76.75	84	82	68	45	42
E _{TO}	183.5			136.5	134		123.5						64	
E _{LO}	185	137	140	144	133	127.9	124	120.2	104.9	107.2	106	105	65	61
E _{TO}	259			238	234	198.3	178		212.8		190		138	
E _{LO}	267	260	261	253	238		185		216.5	217.4	198	178	140	122
E _{TO}	424.5			318	325	341.7	338.5	336.5	239.9	240	241		169	
E _{LO}	435.5	357	337	346	350	354.3	350.5	346.6	247.5	247.3	248	241	183	162
E _{TO}	449.5	371	363	360	365				373			262	187	181
E _{LO}	504	392	395	385	383	401.0	402	396.6	280.0	285.3	280.5	278	190	188

Capítulo 4

Espectroscopia Raman del

MnGa_2Se_4

4.1. Introducción. Estructura del MnGa_2Se_4

Esta tesis será dividida en dos grandes apartados. En primer lugar estudiaremos de forma detallada el espectro del MnGa_2Se_4 y posteriormente expondremos el comportamiento del resto de los compuestos de la serie $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$, centrándonos en los efectos de orden/desorden.

El estudio del MnGa_2Se_4 presenta un grado de dificultad menor a priori, debido a su mayor sencillez desde el punto de vista estructural. Esta sencillez se debe tanto a la presencia de únicamente tres tipos de átomos en la celda unidad como al mayor orden estructural. El carácter ordenado del MnGa_2Se_4 facilita el estudio espectroscópico y, dado que muchas de las características de este compuesto son comunes a toda la serie, podremos trasladar las propiedades y efectos que se determinen en esta sección a los demás compuestos de la serie.

La estructura cristalográfica de este compuesto se ha determinado mediante difracción de neutrones [36]. El compuesto MnGa_2Se_4 presenta una estructura tetragonal con vacantes ordenadas, con grupo espacial $I\bar{4}$, en el que cada tipo de átomo tiene un sitio cristalográfico definido. La celda unidad de este compuesto consta de dos fórmulas. Los aniones de Se se encuentran en el sitio cristalográfico 8g,

de coordenadas (x,y,z) , $(-x,-y,z)$, $(y,-x,-z)$ y $(-y,x,-z)$, la mitad de los átomos de Ga está en el sitio 2a $(0,0,0)$, y la otra mitad en el sitio 2c $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$. Los cationes de Mn están localizados en el sitio cristalográfico 2d $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4})$. Las vacantes ordenadas se hallan en el sitio cristalográfico 2b $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

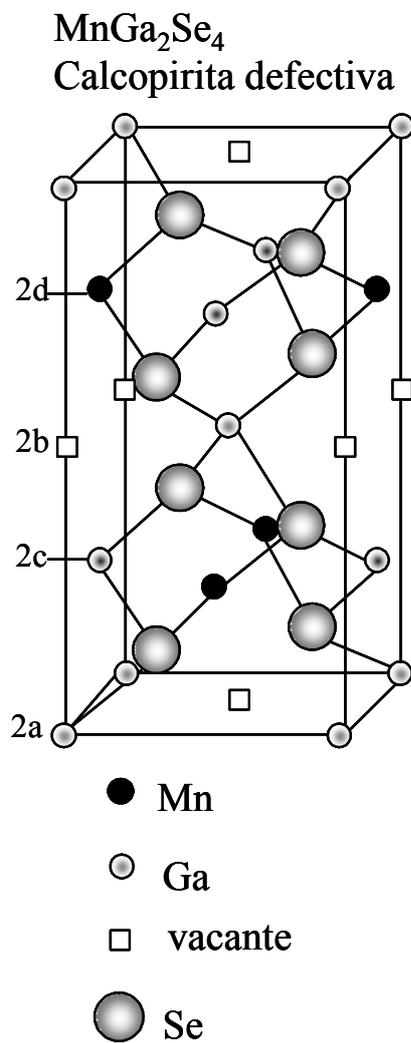


Figura 4.1. Estructura cristalina del $MnGa_2Se_4$. Se detallan los diferentes sitios cristalográficos ocupados, así como el sitio cristalográfico de la vacante.

A diferencia del resto de los compuestos de la serie, el orden catiónico es total en este compuesto. Debido a la semejanza de los sitios cristalográficos 2c y 2d es relativamente fácil que se produzcan intercambios catiónicos entre ambos. El intercambio se ve favorecido por la dilución Zn/Mn y se refleja en los estudios de difracción de neutrones con un porcentaje del Mn total ocupando el sitio 2c. Cuando la ocupación de los sitios 2c y 2d es aleatoria el grupo espacial pasa a ser $I\bar{4}2m$ y ambos sitios se unifican en uno sólo, el 4d. Según los resultados del análisis cristalográfico, en el $MnGa_2Se_4$ la ocupación del sitio 2c es 100% de Galio y la ocupación del sitio 2d es 100% de Mn. (ref. 36)

4.2. Espectro Raman del MnGa_2Se_4 . Asignación de modos

En este apartado presentaremos el espectro Raman a temperatura ambiente del MnGa_2Se_4 , y haremos una asignación preliminar de modos. En la figura 4.2 se representa el espectro Raman a temperatura ambiente de una muestra monocristalina de este compuesto en un plano arbitrario y una dirección arbitraria de polarización de la luz. Observamos que el espectro presenta picos estrechos y bien definidos, propios de una estructura ordenada. El rango de frecuencias de los modos Raman es de 75 a 280 cm^{-1} . Como hemos visto en la sección anterior, la frecuencia óptica máxima de los semiconductores ternarios tetraédricos viene determinada por la naturaleza del catión trivalente y del anión, es decir, en este caso, por la subred Ga-Se. Así pues, las frecuencias máximas del MnGa_2Se_4 son muy parecidas a las de los compuestos ZnGa_2Se_4 , CdGa_2Se_4 , AgGaSe_2 , CuGaSe_2 e incluso Ga_2Se_3 .

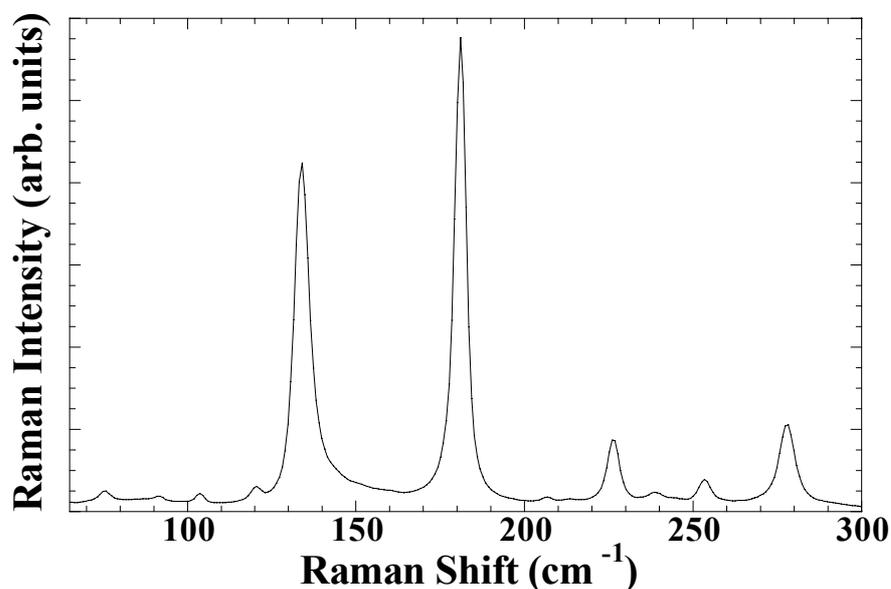


Figura 4.2: Espectro Raman del MnGa_2Se_4 . Puede observarse que los modos son estrechos y bien definidos, como corresponde a una estructura totalmente ordenada.

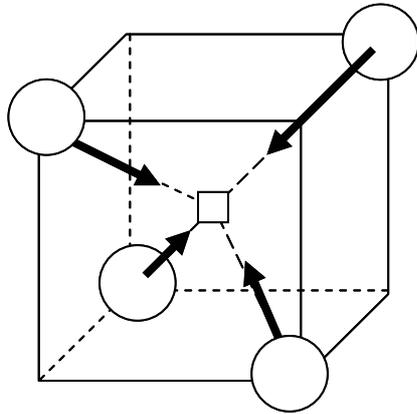
Como se ha dicho en el apartado anterior, de acuerdo con la celda unidad del $MnGa_2Se_4$ se esperan 13 modos activos Raman, distribuidos en $3A + 5B + 5E$. Los modos de tipo A son modos no polares totalmente simétricos en los que sólo los átomos del anión vibran, mientras que los modos B y E son modos polares y en sus vibraciones están implicados también los diferentes cationes. Debido a su carácter polar se esperan en el espectro dos frecuencias, correspondientes a las componentes longitudinal y transversal del modo.

Al disponer de muestras monocristalinas podemos medir espectros Raman incidiendo en planos cristalográficos concretos, y seleccionar la dirección de polarización de la muestra respecto al cristal. De esta manera se puede asignar la simetría a cada pico del espectro, y así identificar los 13 modos esperados. La asignación detallada de los modos se verá en secciones posteriores. Mencionaremos aquí solamente los modos más significativos.

Una característica común a todos los compuestos con vacantes ordenadas es la aparición en el espectro Raman de un pico muy intenso, a frecuencia intermedia, que se atribuye al modo respiratorio en el que los aniones vibran en la dirección de la vacante ($A^{(1)}$ en la figura 3.8). El espectro del $MnGa_2Se_4$ muestra dos modos muy intensos en frecuencias $\nu = 134.7 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu = 181.8 \text{ cm}^{-1}$. El primer modo se asigna a este modo respiratorio de tipo A debido a la coincidencia de su frecuencia con los cálculos realizados de la frecuencia del modo respiratorio a partir de las masas atómicas y las distancias de enlace de este compuesto. Se observa que en diferentes polarizaciones y planos cristalográficos, el comportamiento del segundo modo es semejante al modo respiratorio, por lo que su simetría es también de tipo A. Este modo se asigna a las vibraciones de los átomos de Se en dirección perpendicular a la dirección Se-vacante ($A^{(2)}$ en la figura 3.8). Como veremos más adelante este modo es permitido en los compuestos de tipo $I\bar{4}$ y prohibido en los de tipo $I\bar{4}2m$, por lo que su análisis será de gran importancia en apartados posteriores de esta tesis. En la figura 3 representamos un esquema de las vibraciones de los átomos de Se en el entorno tetraédrico de la vacante para estos dos modos. El tercer modo A aparece en

207.5 cm^{-1} y es muy poco intenso. Este modo tiene un comportamiento con la polarización diferente a los otros dos modos A, por lo que los parámetros de su tensor son diferentes, aunque también es de simetría A. Otro modo importante en el espectro es el modo de más alta frecuencia ($\approx 280 \text{ cm}^{-1}$) que se identifica como el modo derivado del de centro de zona de la zincblenda.

Modo respiratorio 134.7 cm^{-1}



Modo 181.8 cm^{-1}

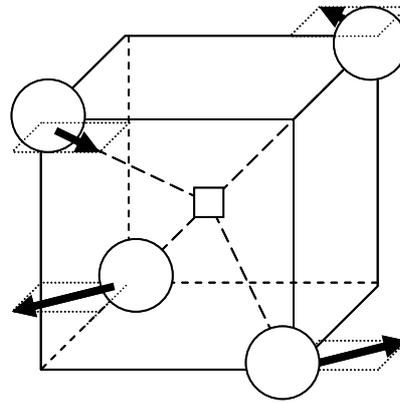


Figura 4.3. Representación gráfica de las vibraciones de los átomos de selenio (círculos) en el entorno tetraédrico de la vacante (cuadrado) para los modos A de 134.7 y 181.8 cm^{-1} .

Para llegar a una caracterización completa de los modos, es necesario determinar los parámetros de los tensores Raman a partir de los espectros medidos en diferentes planos cristalográficos y direcciones de polarización de la luz incidente. La intensidad Raman de un modo σ se expresa usualmente como:

$$I(\sigma) = C \left| \sum_{i,j=x,y,z} e_d^i R(\sigma)^{ij} e_L^j \right|^2 \quad (4.1)$$

donde \vec{e}_L y \vec{e}_d son los vectores de polarización de las luces incidente y dispersada y $R(\sigma)^{ij}$ es la componente ij del tensor Raman asociado al modo σ .

La forma de los tensores Raman depende de la simetría del material. Los tensores Raman asociados a los modos permitidos según el grupo puntual del material están tabulados. Para el grupo $\bar{4}$ la forma de los tensores es la siguiente:

Tabla 4.2. Tensores Raman de la simetría $\bar{4}$. En los modos B y E se pone entre paréntesis la dirección de polarización del modo.

A	$B(z)$	$E(x)$	$E(-y)$
$\begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} d & c \\ c & -d \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & e \\ & f \\ e & f \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} & -f \\ & e \\ -f & e \end{pmatrix}$

El carácter no centrosimétrico y anisótropo del $MnGa_2Se_4$ complica el cálculo de las intensidades a partir de la ecuación 4.1. En la sección siguiente se explicarán en detalle estos problemas y la influencia del carácter anisótropo del $MnGa_2Se_4$ en el espectro Raman.

4.3. Estudio del efecto de la anisotropía en el espectro Raman del MnGa_2Se_4 .

En esta sección se describirá en detalle el espectro Raman del MnGa_2Se_4 considerando la influencia del carácter anisótropo del medio en las frecuencias e intensidades de los modos.

Como se ha dicho anteriormente, los compuestos tetragonales estudiados en esta tesis presentan anisotropía óptica. En particular, estos compuestos son materiales uniáxicos [53], que tienen una dirección característica (eje óptico) respecto de la cual las propiedades ópticas del material, fundamentalmente sus constantes dieléctricas y sus índices de refracción, presentan dependencia direccional. Este hecho es digno de tener en cuenta, no sólo en cualquier experimento de tipo espectroscópico, sino en cualquier tipo de aplicación que tenga que ver con la propagación de la luz. En particular, necesitaremos entender y estudiar estos efectos para llevar a cabo un estudio preciso de las propiedades vibracionales de nuestra serie, e identificar los modos Raman correctamente.

El carácter uniáxico de los materiales causa ciertas peculiaridades en el comportamiento de los modos Raman en función de la dirección de polarización y propagación de la luz incidente. Loudon [54] desarrolló un modelo en el que se considera la influencia de la anisotropía del medio en las frecuencias e intensidades de los modos Raman. Este modelo ha sido utilizado desde hace tiempo para explicar el comportamiento de los modos polares, por ejemplo en compuestos binarios tipo wurtzita, como ZnO [55, 56, 57] y AlN [58], o ternarios como niobato de litio [59] y calcopiritas defectivas como CdGa_2Se_4 [39]. El modelo de Loudon es utilizado en este capítulo para la interpretación del espectro Raman.

El pequeño tamaño de los monocristales (unos 2 mm) no hace posible cortarlos seleccionando planos cristalográficos, por lo que nos vemos obligados a realizar el estudio en planos naturales de crecimiento. Como hemos dicho en el capítulo 2, el plano de crecimiento más frecuente es el (112) tetragonal. En notación cúbica, que es la que usaremos en este apartado, este plano tiene índices (111). Afortunadamente, en

algunos cristales de este compuesto hemos podido encontrar también los planos (001) y (11½). En la figura 4.4.a. representamos los planos disponibles sobre un dibujo esquemático de la celda unidad.

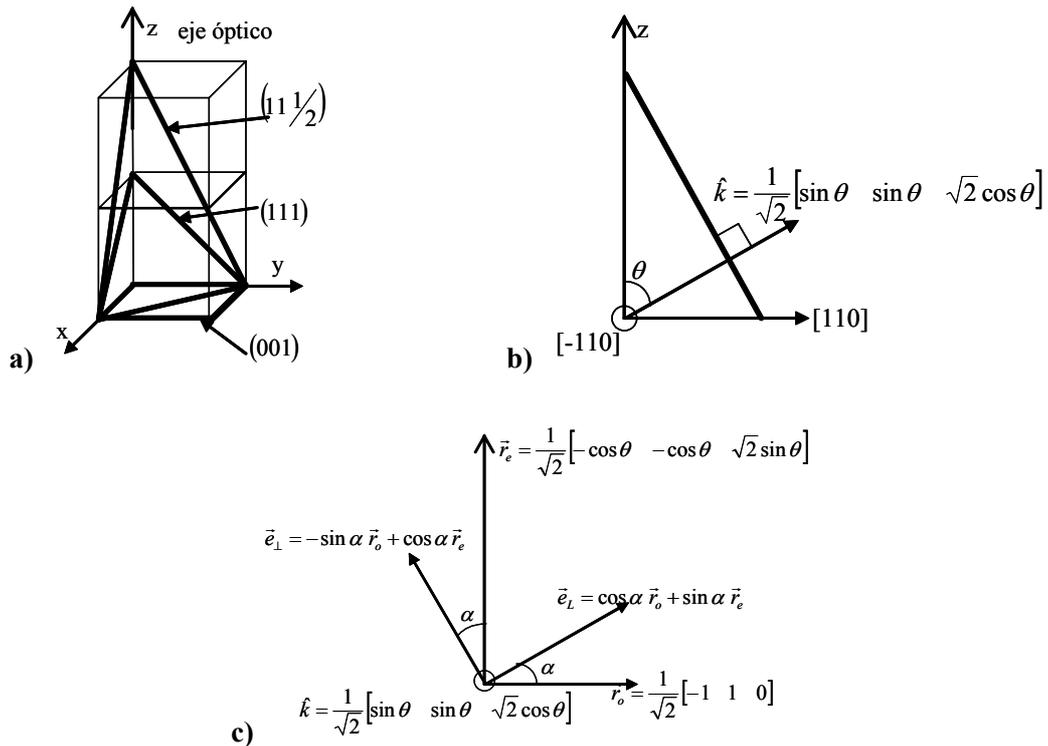


Figura 4.4. a) Esquema de la celda unidad del MnGa_2Se_4 en el que se destacan, en notación cúbica, los planos cristalográficos disponibles; b) Esquema donde se muestra el vector normal al plano cristalográfico en función del ángulo θ ; c) Sistema de referencia utilizado para definir la dirección de polarización de la luz.

Los experimentos presentados en este capítulo se midieron en retrodispersión sobre cada uno de los tres planos mencionados. Es conveniente, para desarrollos posteriores, definir el ángulo θ formado por el eje óptico del material (eje z) y la dirección normal al plano de crecimiento (ver figura 4.4.b). En los planos (001), (111) y (11½) los valores de θ son respectivamente $\theta = 0^\circ$, 55.74° y 70.53° . De la misma

manera, describiremos la dirección de polarización de la luz mediante el ángulo α formado por el vector de campo eléctrico de la luz incidente y la dirección $[-110]$ (fig. 4.4.c.), que es común a los tres planos. Este ángulo es controlado mediante un portamuestras rotatorio que nos permite girar la muestra sin variar la polarización de la luz. En los experimentos realizados tenemos polarizadores a la entrada y a la salida de la muestra, de tal manera que podemos polarizar la luz incidente y la dispersada ambas en la misma dirección (configuración paralela), o en direcciones perpendiculares (configuración cruzada). Denotaremos I_{\parallel} a la intensidad del modo resultante de la configuración paralela, y I_{\perp} a la resultante en configuración cruzada.

Dividiremos el estudio de los modos en dos apartados. Por una parte estudiaremos los modos no polares, en cuyo caso solamente la luz incidente y la difractada presentan propiedades anisótropas. El comportamiento de los modos polares es algo más complejo ya que tanto los fotones como los fonones tienen características anisótropas. La polaridad de los modos hace que la frecuencia e intensidad de éstos dependan de la dirección relativa de propagación y polarización, y a su vez de la orientación de estas direcciones respecto al eje óptico. Nuestro primer objetivo es determinar el efecto de la anisotropía en las reglas de selección de los modos, por lo que primero estudiaremos los modos no polares. Una vez determinado el efecto en la luz, se estudiará el carácter anisótropo de los modos polares.

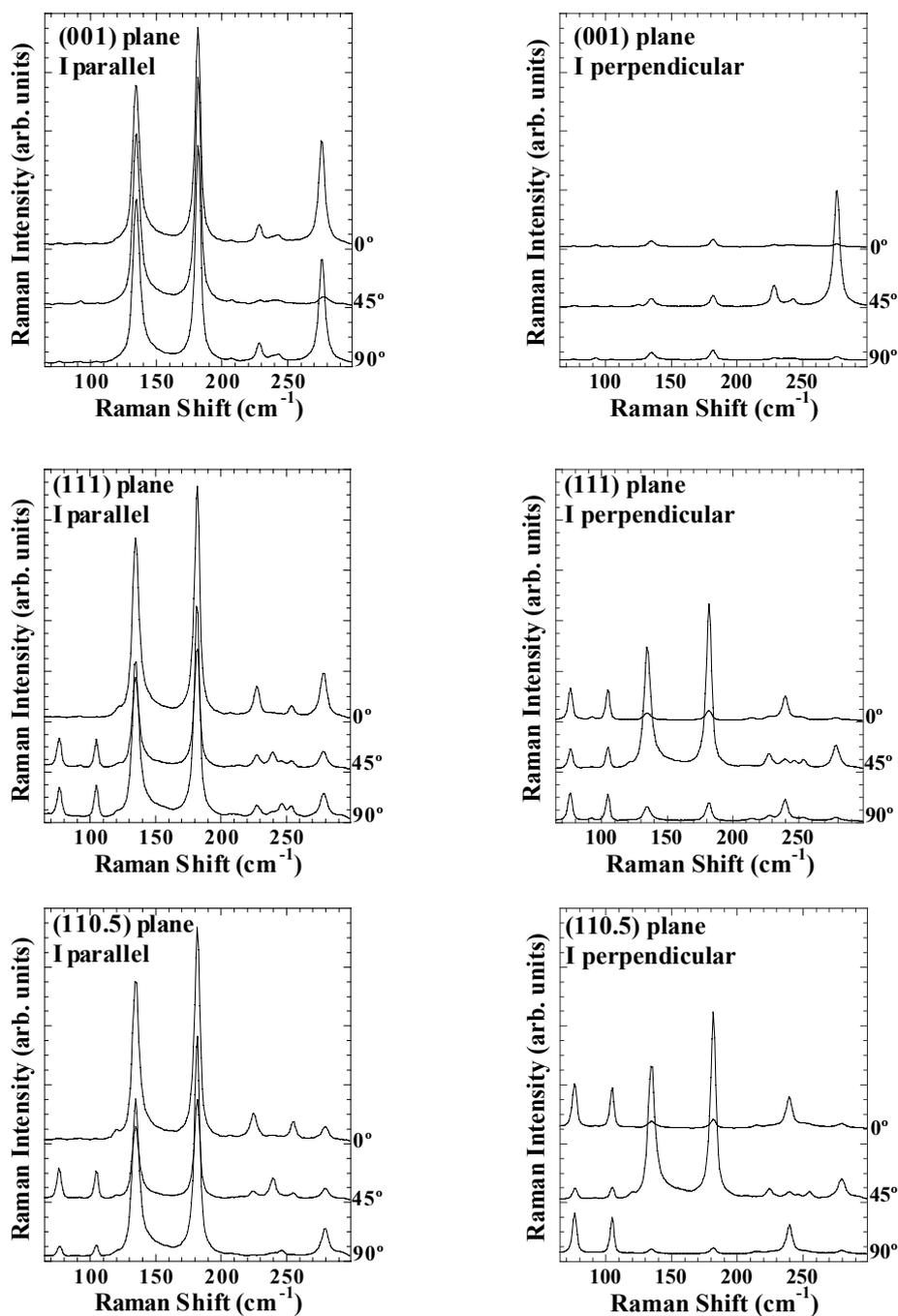


Figura 4.5. Espectros Raman en los planos (001), (111) y (11½), en configuración paralela (izquierda) y cruzada (derecha), en algunas direcciones de polarización.

4.3.1. Modos A. Influencia de la anisotropía en la propagación de la luz.

4.3.1.1. Planteamiento del problema

En este apartado plantearémos brevemente las contradicciones que surgen si analizamos las intensidades de los modos mediante la ecuación 4.1, sin tener en cuenta la anisotropía del material. En el espectro Raman del $MnGa_2Se_4$ se han identificado los tres modos con simetría A en 134.7 cm^{-1} , 181.8 cm^{-1} y 207.5 cm^{-1} (ver sección 4.2).

En la simetría $\bar{4}$ los tensores Raman de los modos A son de la forma

$$A = \begin{pmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{pmatrix}$$

A partir de la expresión 4.1 y sin tener en cuenta la anisotropía del material, las intensidades paralela y cruzada para un modo A , según la configuración descrita en la sección anterior (ver figura 4.4) tienen la siguiente forma:

$$I_{\parallel}(\alpha) = [a - (a - b)\sin^2 \alpha \sin^2 \theta]^2 \quad (4.2)$$

$$I_{\perp}(\alpha) = (a - b)^2 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \sin^4 \theta$$

Para el plano (001), los resultados experimentales concuerdan con esta expresión, ya que I_{\parallel} permanece constante, con $I_{\parallel} = a^2$, y la intensidad en cruzado es $I_{\perp} = 0$. Sin embargo, en los planos $(11\frac{1}{2})$ y (111) , aparecen discrepancias entre las intensidades experimentales y las predichas por esta fórmula. Como se observa en la figura 4.5, en los modos A de 134.7 y 181.8 cm^{-1} , las intensidades para $\alpha = 0^\circ$ y 90° son iguales entre sí en los dos planos. A 45° , I_{\parallel} presenta un mínimo mientras que I_{\perp} presenta un máximo, como se puede ver tanto en los espectros (figura 4.5) como en las representaciones de $I(\alpha)$ de las figuras 4.6 y 4.7. Para que en el plano (111) haya un mínimo en I_{\parallel} , se ha de cumplir que $a/b < 0$. Con esta condición, para que $I_{\parallel}(0^\circ) = I_{\parallel}(90^\circ)$, ha de cumplirse que $b = -2a$ con lo cual la intensidad para 45° sería $I_{\parallel}(45^\circ) = 0$.

En los datos experimentales, observamos que esto no se cumple, y que para 45° , los modos A tienen una intensidad apreciable. Esta intensidad es demasiado grande, aproximadamente la mitad de la intensidad de 0° , para explicarla como fugas de polarización. Por otra parte, estos parámetros tampoco explican los resultados obtenidos para el plano $(11\frac{1}{2})$. En este plano, con $b = -2a$, tendríamos que $I_{\parallel}(90^\circ) = (25/9)a^2 \gg I_{\parallel}(0^\circ) = a^2$, lo que no concuerda con los resultados experimentales. Observamos que $I_{\parallel}(0^\circ, (111)) \approx I_{\parallel}(90^\circ, (111)) \approx I_{\parallel}(0^\circ, (11\frac{1}{2})) \approx I_{\parallel}(90^\circ, (11\frac{1}{2}))$, lo que sólo se puede explicar con $a = b$. Pero imponiendo estos valores en la expresión 4.2 se obtiene que la intensidad de los modos A siempre sería $I_{\parallel} = a^2$ e $I_{\perp} = 0$. Los efectos de desfase en la luz incidente y dispersada debidos al carácter uniáxico del medio explican la presencia de un mínimo a 45° , tal y como explicaremos en el apartado siguiente.

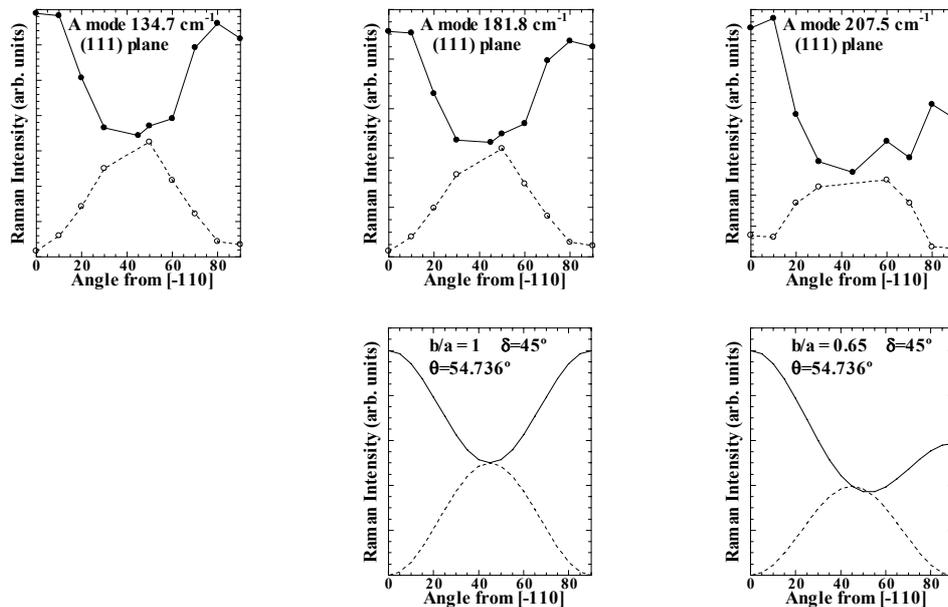


Figura 4.6. En las figuras superiores se muestra la dependencia experimental $I(\alpha)$ de los modos A en el plano (111) . En las figuras inferiores se representan las dependencias teóricas calculadas con la ecuación 4.8 y los parámetros dados en la tabla 4.3. Se representan con línea continua y puntos sólidos I_{\parallel} y con línea discontinua y puntos huecos I_{\perp} .

4.3.1.2. Influencia de la anisotropía en la propagación de la luz.

Al ser los modos A de carácter no polar, la anisotropía del medio no influye en las vibraciones de los fonones pero sí en la propagación de la luz través del medio. A continuación se define de forma precisa lo que es un medio uniáxico, las magnitudes físicas que lo caracterizan, y cómo influye el carácter uniáxico en la propagación de la luz.

Los medios uniáxicos tienen un índice de refracción que varía con la dirección de polarización de la luz, por lo que la propagación de la luz dentro del material depende de la dirección en la que ésta incide en él [53]. Existen dos direcciones de polarización particulares que dan los valores extremos del índice de refracción. Para la luz polarizada perpendicularmente al eje óptico, el índice de refracción es n_o , llamado índice de refracción ordinario, mientras que la luz polarizada paralelamente al eje óptico se propaga con el índice de refracción extraordinario n_e . Un haz de luz que atraviesa el material uniáxico se descompone en una componente que está polarizada perpendicularmente al eje óptico y se propaga con índice de refracción n_o . Se le denomina rayo ordinario. La componente restante se denomina rayo extraordinario y su polarización no tiene en general una dirección determinada dentro del cristal, así que se propaga con un índice de refracción variable con la dirección de propagación de la luz. Este índice de refracción efectivo n_{eff} depende de los índices de refracción ordinario y extraordinario de la forma:

$$\frac{1}{n_{eff}^2} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \quad (4.3)$$

donde el ángulo θ es el ángulo que forma la dirección de propagación del haz con el eje óptico. Este ángulo coincide en nuestro caso con el definido anteriormente para los planos del cristal (ver figuras 4.4.b y c) ya que nuestro experimento está configurado en retrodispersión. Para $\theta = 0$, el rayo extraordinario también está polarizado en dirección perpendicular al eje óptico, y como vemos en 4.3 su índice de refracción es también n_o . Para $\theta = 90^\circ$, la polarización del rayo extraordinario se produce en el eje z ,

paralelo al eje óptico, y en este caso $n_{eff} = n_e$. Se define la birrefringencia de un material como la diferencia entre los índices de refracción ordinario y extraordinario: $\Delta = n_e - n_o$.

La diferencia de índices hace que el rayo ordinario y el extraordinario se propaguen a diferentes velocidades a través del medio anisótropo, lo que produce un desfase entre ambas componentes que causa un cambio en la polarización de la luz. El desfase viene dado por [53]:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (n_{eff} - n_o) d \quad (4.4)$$

siendo d la distancia que recorre la luz en el medio uniáxico, y λ la longitud de onda de la luz.

Este desfase se produce tanto entre la componente ordinaria y extraordinaria de la luz incidente que recorre el medio hasta que se produce la interacción Raman, como entre las componentes de la luz dispersada desde que se produce la interacción hasta que ésta sale del medio. El orden de los sucesos es: *i*) la luz incidente entra en el material, y se produce el desfase entre la onda ordinaria y la extraordinaria; *ii*) la luz interacciona con el medio y *iii*) la luz dispersada recorre el camino de vuelta en la misma dirección y sentido contrario, produciéndose de nuevo el desfase entre la onda ordinaria y la extraordinaria. La anisotropía del medio también introduce diferencias en los factores de transmisión, absorción y reflexión debido a la diferencia de índices. En nuestros cálculos supondremos que la diferencia de índices es pequeña, de tal manera que para estos factores la diferencia es despreciable y no influye en la intensidad Raman.

4.3.1.3. Cálculo de las intensidades de los modos A.

En los cálculos para obtener $I_{\parallel}(\alpha)$ y $I_{\perp}(\alpha)$ teniendo en cuenta los efectos de desfase se tienen que separar los vectores de polarización de la luz incidente y dispersada, \vec{e}_L y \vec{e}_d , en suma de componentes ordinaria y extraordinaria. Para dar cuenta del desfase, se introduce en la componente ordinaria una fase mediante el factor $e^{i\delta}$ tanto para la luz incidente como para la dispersada, donde δ es el desfase entre la componente ordinaria y extraordinaria dado por la expresión 4.4. Con estas consideraciones los cálculos se hacen utilizando la ecuación 4.1.

Considerando la geometría de la figura 4.4.c, la luz incide en la muestra en una dirección genérica con vector de propagación $\vec{k} = (1/\sqrt{2})(-\sin \theta, -\sin \theta, -\sqrt{2} \cos \theta)$. El eje óptico está en la dirección [001], de tal manera que la dirección cristalográfica [-110], común a los tres planos que estudiaremos, es perpendicular al eje óptico. Esta es la dirección de vibración de la componente ordinaria, siendo la de la componente extraordinaria perpendicular a esta dirección, y ambas perpendiculares a la dirección de propagación. Así, los vectores de polarización ordinario y extraordinario serán paralelos a

$$\begin{aligned}\vec{r}_o &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-1, 1, 0) \\ \vec{r}_e &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-\cos \theta, -\cos \theta, \sqrt{2} \sin \theta)\end{aligned}\quad (4.7)$$

respectivamente.

Utilizaremos como ejes de coordenadas en cada plano estas dos direcciones, como vemos en la figura 4.4.c. La dirección de polarización de la luz se denota con un ángulo α desde de la dirección [-110], de manera que una dirección de polarización general se expresa como:

$$\vec{e}_L = \cos \alpha \vec{r}_o + \sin \alpha \vec{r}_e$$

Introduciendo un factor de desfase en el rayo ordinario tenemos

$$\vec{e}_L' = \cos \alpha \vec{r}_o e^{i\delta} + \sin \alpha \vec{r}_e$$

La luz difractada después de la interacción Raman vendrá dada por:

$$\vec{e}_d' = R^i \vec{e}_L'$$

donde R^i es el tensor Raman correspondiente al modo i .

La luz difractada se puede descomponer también en sus componentes ordinaria y extraordinaria de la forma:

$$\vec{e}_d' = \cos \beta \vec{r}_o + \sin \beta \vec{r}_e$$

donde β depende de α , del desfase δ y de las componentes del tensor Raman. La propagación desde el punto de interacción hasta la salida de la muestra da lugar a otro factor de desfase $e^{i\delta}$ en la componente ordinaria, de tal forma que la polarización a la salida del medio es:

$$\vec{e}_d = \cos \beta \vec{r}_o e^{i\delta} + \sin \beta \vec{r}_e$$

Las intensidades de la luz en configuración paralela y cruzada se hallan proyectando \vec{e}_d sobre el vector apropiado en cada caso, siendo en configuración paralela el vector \vec{e}_L y en configuración cruzada, el vector unitario perpendicular a éste, que es $\vec{e}_\perp = -\sin \alpha \vec{r}_o + \cos \alpha \vec{r}_e$. Las intensidades medidas son $I_{\parallel} = |\vec{e}_L \cdot \vec{e}_d|^2$ e $I_{\perp} = |\vec{e}_\perp \cdot \vec{e}_d|^2$.

Operando como hemos descrito, las expresiones para la intensidad de los modos A en configuración paralela y cruzada son:

$$I_{\parallel} = a^2 \cos^4 \alpha + (a \cos^2 \theta + b \sin^2 \theta)^2 \sin^4 \alpha + 2a(a \cos^2 \theta + b \sin^2 \theta) \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \cos 2\delta \quad (4.8.a)$$

$$I_{\perp} = \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \left[a^2 + (a \cos^2 \theta + b \sin^2 \theta)^2 - 2a(a \cos^2 \theta + b \sin^2 \theta) \cos 2\delta \right] \quad (4.8.b)$$

En el límite $\delta = 0$ estas expresiones coinciden con las expresiones (4.2). Para el plano (001) ($\theta = 0^\circ$), según la expresión 4.3, $n_{eff} = n_o$, por lo tanto, según 4.4, $\delta = 0$, es decir, para este plano no hay efectos de desfase. Entonces $I_{\parallel} = a^2$ y $I_{\perp} = 0$ para toda dirección de polarización sobre el plano (001), tal y como se observa experimentalmente.

4.3.1.4. Resultados y discusión.

En los planos (111) y (11 $\frac{1}{2}$), las dependencias angulares $I(\alpha)$ deben ajustarse con las expresiones 4.8 utilizando como parámetros ajustables los del tensor Raman y el desfase δ . De las intensidades de los modos a 0° y 90° se puede obtener la relación b/a . Las dependencias angulares se ajustan con el parámetro de desfase δ , que depende de θ y λ (ver fórmulas 4.3 y 4.4) pero no de un modo concreto, por lo tanto deberemos poder ajustar la dependencia de los tres modos A con el mismo parámetro de desfase en cada plano. En las figuras 4.6 y 4.7 representamos para los tres modos A los valores experimentales de $I(\alpha)$ y las dependencias calculadas con la expresión 4.8 y los parámetros b/a y δ que aparecen en la tabla 4.3. Con estos parámetros obtenemos una buena correspondencia entre la dependencia teórica y los datos experimentales.

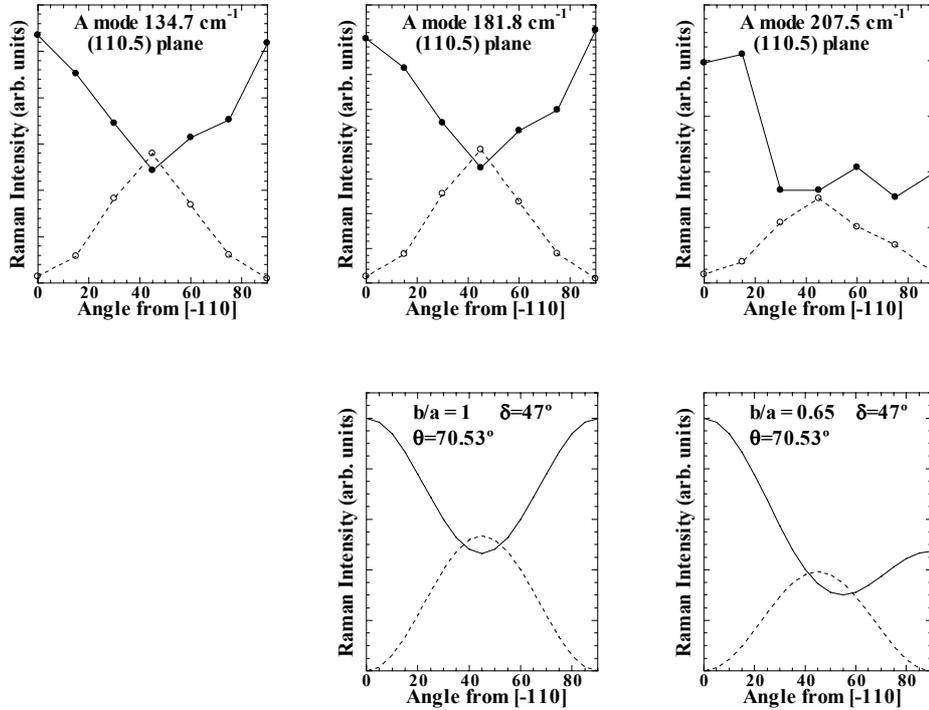


Figura 4.7.: Lo mismo que la figura 6, para el plano (11½).

Tabla 4.3: Parámetros obtenidos al ajustar mediante la ecuación 4.8 las intensidades experimentales de los tres modos A con $\lambda = 514.53$ nm en los dos planos medidos.

<i>Modo (cm⁻¹)</i>	<i>b/a</i>	δ	$\delta(11\frac{1}{2})$
			(111)
134.7	~1	45°	47°
181.8	~1		
207.5	0.65		

De estos resultados podemos concluir que la presencia de un mínimo en $I_{||}(\alpha)$ y la aparición de intensidad distinta de 0 en $I_{\perp}(\alpha)$ se deben a la anisotropía óptica del material. No tener en cuenta estos efectos puede conducir a una asignación errónea de los modos, o a la determinación errónea de los parámetros de los tensores Raman.

Para concluir este apartado, comentaremos la posibilidad de estimar una magnitud física importante en los materiales uniáxicos, como es la birrefringencia, a partir de los espectros Raman. Como hemos visto, de la dependencia angular de las intensidades podemos obtener experimentalmente el parámetro de desfase δ entre la componente ordinaria y la extraordinaria. Este parámetro depende de la longitud de onda de la luz, que es conocida, de la birrefringencia $\Delta n = n_{eff} - n_o$ y de la distancia que recorre la luz dentro del medio.

Al no conocer la longitud de penetración de la luz dentro de la muestra, es decir, la distancia d , no podemos hacer una determinación precisa de Δn . No obstante, con la expresión 4.4 se puede hacer una estimación cualitativa. Por ejemplo tomando $\lambda = 514.5$ nm y una longitud de penetración típica de 10μ obtenemos para el plano (111) una birrefringencia $\Delta n_{eff} = 0.00643$ y para el plano $(11\frac{1}{2})$ $\Delta n_{eff} = 0.00672$. Analizando diferentes planos y longitudes de onda, o bien midiendo la longitud de penetración de la luz, sería posible obtener el valor real de Δn .

4.3.2. Modos polares B y E. Influencia de la anisotropía en las vibraciones cristalinas

4.3.2.1. Introducción

El procedimiento a seguir para determinar $I(\alpha)$ en los modos B y E en cuanto al tratamiento de la luz es el mismo que para los modos A . Pero a diferencia de éstos, los modos B y E son modos polares, que se caracterizan por el desplazamiento neto de las cargas positivas respecto de las negativas en la dirección de polarización, por lo que se espera que sean sensibles a la anisotropía del medio.

En los modos polares, la vibración de los átomos induce un dipolo. La dirección del dipolo inducido es la dirección de polarización del fonón. Los modos polares se manifiestan en el espectro Raman con dos frecuencias características, dependiendo de la dirección relativa de polarización del fonón respecto a su dirección de propagación. Los modos polarizados paralelamente a su dirección de propagación se llaman modos longitudinales, mientras que los modos transversales son los polarizados perpendicularmente a la dirección de propagación. Se utiliza el subíndice LO para los modos longitudinales ópticos y TO para los modos transversales ópticos. En el $MnGa_2Se_4$ los modos B y E son polares, de tal forma que tendremos modos de tipo B_{LO} , B_{TO} , E_{LO} , y E_{TO} .

Para asignarle a un modo carácter longitudinal o transversal es necesario conocer la dirección de propagación del fonón en el experimento realizado. De acuerdo con las reglas de conservación del momento se cumple que $\vec{k}_L = \vec{k}_d + \vec{q}_s$ donde \vec{k}_L , \vec{k}_d y \vec{q}_s son los momentos del fotón incidente, fotón dispersado y fonón, respectivamente. En nuestros experimentos la configuración es *backscattering*, por lo que $\vec{k}_L \parallel \vec{k}_d$ y por lo tanto \vec{q}_s es paralelo a ambos. Entonces los modos LO son los polarizados en la dirección de propagación de la luz incidente y los modos TO son los polarizados perpendicularmente a ésta.

En un material anisótropo, el campo creado por los modos polares también se ve afectado por el carácter anisótropo del medio, de tal forma que hay que considerar la dirección de propagación y de polarización del modo respecto al eje óptico. Como la luz, los fonones se dividen en dos componentes: fonón ordinario, cuya frecuencia no depende de θ y fonón extraordinario, en el que la frecuencia e intensidad dependen de este ángulo.

El carácter polar de los modos B y E , junto con la anisotropía del medio, pueden explicar el comportamiento de las frecuencias y las intensidades de los modos. Esta combinación de propiedades se manifiesta en el espectro Raman en una dispersión direccional de las frecuencias y en la aparición de modos de simetría mezclada. En los apartados siguientes explicaremos estos dos efectos y el formalismo necesario para tratarlos e identificar los modos polares correctamente.

4.3.2.2. Frecuencias de los modos polares

El formalismo asociado a los modos polares en medios uniáxicos fue desarrollado por Loudon [54]. En los modos de vibración polares se produce un desplazamiento local entre las cargas positivas y negativas, lo que crea campos dipolares eléctricos locales que desplazan la frecuencia de vibración de los modos. Cuando una radiación incide sobre el material, el campo electromagnético asociado interacciona con el campo dipolar creado por las vibraciones. Debido a esta interacción se produce una separación de la frecuencia natural del modo en dos frecuencias asociadas a polarización paralela (frecuencia longitudinal ω_{LO}) y perpendicular (frecuencia transversal ω_{TO}) del modo respecto a la dirección de propagación. Estas dos frecuencias están relacionadas por la ecuación de Lydanne-Sachs-Teller, que para un medio isótropo con un solo modo óptico es [60]:

$$\left(\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} \right)^2 = \frac{\varepsilon(\mathbf{0})}{\varepsilon(\infty)} \quad (4.13)$$

donde $\varepsilon(0)$ es la constante dieléctrica estática del material y $\varepsilon(\infty)$ es su constante dieléctrica óptica.

Un medio uniáxico se caracteriza por la anisotropía axial de sus propiedades internas, como la constante dieléctrica, que se transforma en un tensor con componentes diferentes en la dirección del eje óptico y en direcciones perpendiculares:

$$\varepsilon(\omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp}(\omega) & & \\ & \varepsilon_{\perp}(\omega) & \\ & & \varepsilon_{\parallel}(\omega) \end{pmatrix} \quad (4.14)$$

El campo dipolar creado por los modos polares depende de la constante dieléctrica anisótropa de tal manera que el comportamiento tanto de la radiación como de los fonones dentro del material depende de la dirección de polarización relativa al eje óptico. Por lo tanto, además de vibraciones longitudinales y transversales asociadas al carácter polar de los modos se ha de distinguir entre vibraciones con polarización paralela y perpendicular al eje óptico, asociadas al carácter anisótropo del medio. Entonces para cada modo polar se definen cuatro frecuencias características: ω_L^{\parallel} , ω_T^{\perp} , ω_T^{\parallel} , ω_L^{\perp} , denotando L y T carácter longitudinal y transversal, y los superíndices \parallel y \perp polarización paralela y perpendicular al eje óptico. Estas frecuencias están relacionadas entre sí también por la relación de Lyddane-Sachs-Teller aplicada a medios uniáxicos [54]:

$$\left(\frac{\omega_L^{\parallel}}{\omega_T^{\parallel}} \right)^2 = \frac{\varepsilon_{\parallel}(0)}{\varepsilon_{\parallel}(\infty)} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\omega_L^{\perp}}{\omega_T^{\perp}} \right)^2 = \frac{\varepsilon_{\perp}(0)}{\varepsilon_{\perp}(\infty)} \quad (4.15)$$

En la simetría $\bar{4}$ los modos de tipo B están polarizados en la dirección z del cristal, paralela al eje óptico, por lo que les corresponde el carácter \parallel , mientras que los modos E lo están en las direcciones x e y , y les corresponde el carácter \perp . A partir de

ahora, por claridad, renombraremos las frecuencias características como sigue: $\omega_L^{\parallel} = B_{LO}$; $\omega_T^{\parallel} = B_{TO}$; $\omega_L^{\perp} = E_{LO}$ y $\omega_T^{\perp} = E_{TO}$.

De la misma forma que para la radiación electromagnética, también en los fonones aparecen dos tipos de soluciones en los medios uniaxiales: Por una parte se distinguen los fonones ordinarios, cuya polarización es a la vez perpendicular al eje óptico y a la dirección de propagación. Se trata por tanto de los modos E_{TO} , y su frecuencia es independiente de θ . Todos los demás se llaman fonones extraordinarios. Su carácter y sus frecuencias dependen de las cuatro frecuencias características y del ángulo θ entre la dirección de propagación del fonón y el eje óptico, siendo soluciones de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{\parallel} \left[\frac{B_{LO}^2 - \omega^2}{B_{TO}^2 - \omega^2} \right] \cos^2 \theta + \varepsilon_{\perp} \left[\frac{E_{LO}^2 - \omega^2}{E_{TO}^2 - \omega^2} \right] \sin^2 \theta = 0 \quad (4.16)$$

donde ε_{\parallel} y ε_{\perp} son las constantes dieléctricas ópticas en dirección paralela y perpendicular al eje óptico. La ecuación 4.16 no es en general fácil de resolver. Para obtener soluciones simples es más conveniente seguir el esquema de Loudon y considerar dos casos límite que ocurren en la mayoría de cristales y son explicados a continuación.

Como hemos visto, dentro de un cristal uniaxial actúan dos tipos de fuerzas electrostáticas: Por un lado, las fuerzas de corto alcance, que dan lugar a una separación de la frecuencia del fonón en longitudinal y transversal, y por otro lado, las fuerzas de largo alcance causadas por la anisotropía del medio, que diferencian los fonones con polarización paralela y perpendicular al eje óptico. En la práctica, es habitual que un tipo de fuerzas predomine sobre el otro, lo cual permite simplificar bastante las soluciones de 4.16.

i) Si las fuerzas electrostáticas de corto alcance causadas por la polaridad de los modos son mayores que las causadas por la anisotropía del medio, la separación entre frecuencias “longitudinales” y “transversales” es mayor que la separación en

frecuencias “paralelas” y “perpendiculares” al eje óptico. Esto ocurre en los modos que tienen un carácter polar fuerte. Se cumple que la diferencia entre el carácter longitudinal y transversal de los modos es predominante sobre la diferencia entre el carácter B o E , ($|B - E| \ll |LO - TO|$). Con esta aproximación las soluciones de 4.16 son

$$\omega^2 = B_{TO}^2 \sin^2 \theta + E_{TO}^2 \cos^2 \theta \quad \text{modos extraord. cuasi-transversales} \quad (4.17.a)$$

$$\omega^2 = B_{LO}^2 \cos^2 \theta + E_{LO}^2 \sin^2 \theta \quad \text{modos extraord. cuasi-longitudinales} \quad (4.17.b)$$

Estas ecuaciones corresponden a modos con carácter B y E mezclado, siendo la mezcla dependiente de la dirección de propagación del modo. Solamente en los planos de alta simetría (001) ($\theta = 0^\circ$) y (110) ($\theta = 90^\circ$) encontramos modos con simetría pura B o E . Utilizaremos la notación de modos cuasiLO y cuasiTO para los modos cuasilongitudinales y cuasitransversales, respectivamente. Este caso corresponde a una aproximación o comportamiento isótropo o cuasicúbico.

ii) En el caso contrario la separación entre frecuencias “paralelas” y “perpendiculares” al eje óptico es mayor que entre frecuencias de carácter longitudinal y trasversal de forma que $|B - E| \gg |LO - TO|$. Las soluciones de 4.16 serán de la forma:

$$\omega^2 = B_{TO}^2 \sin^2 \theta + B_{LO}^2 \cos^2 \theta \quad \text{modos } B \text{ extraordinarios} \quad (4.18.a)$$

$$\omega^2 = E_{TO}^2 \cos^2 \theta + E_{LO}^2 \sin^2 \theta \quad \text{modos } E \text{ extraordinarios} \quad (4.18.b)$$

Utilizaremos la notación \tilde{B} y \tilde{E} para este tipo de modos. En este caso la anisotropía del medio predomina sobre la polaridad, por lo que los modos extraordinarios se separan en polarizados paralelamente y perpendicularmente al eje óptico, de tipo B y E respectivamente. El carácter de los modos varía entre longitudinal y transversal según la dirección de propagación sin producirse en ningún momento mezcla de simetrías B y E .

En la figura 4.8 se representan con puntos las frecuencias de los modos polares en función del ángulo θ que forman la dirección de propagación de la luz y el eje óptico. Las líneas discontinuas indican los ajustes de 4.17 y 4.18 a estos datos. La asignación de los modos B_{LO} se ha hecho a través de los espectros en el plano (001), donde solamente esos modos son activos, además de los modos A. Los modos E_{TO} , a pesar de ser permitidos en este plano, tienen intensidad nula, según la forma de sus tensores Raman. Los modos B_{TO} y E_{LO} se detectarían para $\theta = 90^\circ$ pero el plano (110) no está accesible. La asignación de los restantes modos se ha hecho en base al análisis de los diagramas rotacionales en cada plano utilizando el formalismo de Loudon para intensidades, que explicaremos en la sección siguiente. Utilizando esos resultados, se encuentra que los modos de alta frecuencia ($\omega > 230 \text{ cm}^{-1}$) se pueden asignar a modos de carácter cuasiLO y cuasiTO, correspondientes al caso i), mientras que los modos de frecuencias menores corresponden al caso ii) y se asignan como cuasimodos \tilde{B} y \tilde{E} .

También se identifican los cinco modos de tipo E_{TO} en los que la frecuencia no varía con θ , correspondientes a las componentes ordinarias. En el plano (001) las frecuencias de estos modos coinciden con las de los modos cuasiTO extraordinarios. Aunque son prohibidos en este plano se pueden ver picos débiles debidos a fugas de polarización. De los modos E_{TO} de alta frecuencia, el más intenso es el modo de 239.6 cm^{-1} . En 252.2 y 212.8 cm^{-1} aparecen también modos menos intensos de frecuencia constante con θ . A baja frecuencia los modos ordinarios aparecen a 76 y 105 cm^{-1} superpuestos con los modos de tipo \tilde{E} .

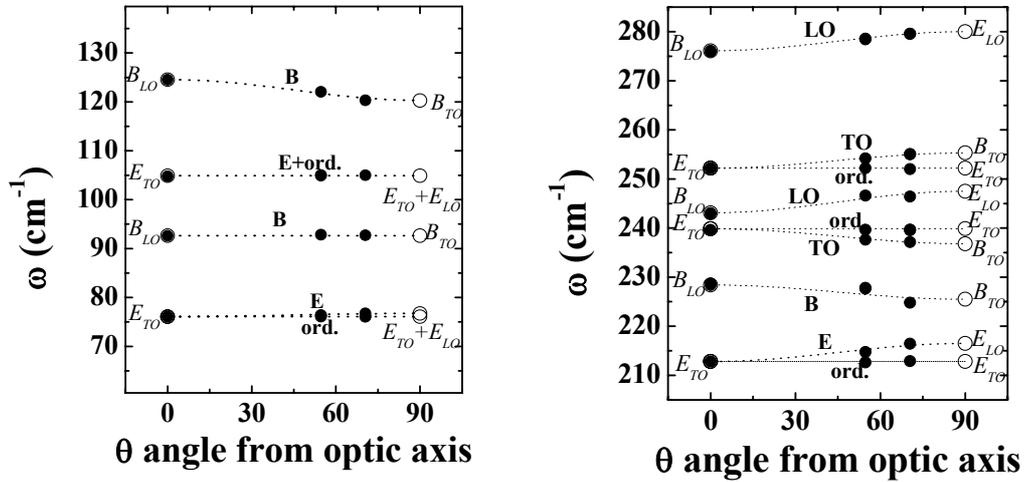


Figura 4.8. Frecuencias de los modos polares de baja frecuencia (izquierda) y de alta frecuencia (derecha) en función del plano de incidencia de la luz, representado por el ángulo θ entre la normal al plano y el eje óptico. Las líneas discontinuas representan los ajustes de 4.17 y 4.18 a estos datos.

En la tabla 4.4 se presenta la asignación de los modos polares del espectro y los parámetros utilizados para ajustar las dependencias de la figura 4.8 con las ecuaciones 4.17 o 4.18. Se indican en la tabla las frecuencias a 0° , obtenidas de los espectros en el plano (001), y a 90° del eje óptico, obtenidas de los ajustes, así como los valores experimentales en los planos intermedios (111) y (11½). Tanto en la tabla como en la figura puede apreciarse que la polaridad de los modos aumenta conforme aumenta la frecuencia de éstos. A bajas frecuencias la separación LO-TO es despreciable, mientras que en el último par de modos, la separación $B_{LO} - B_{TO}$ es de 21 cm^{-1} y la separación $E_{LO} - E_{TO}$ es de 28 cm^{-1} .

Tabla 4.4: Asignación de los modos polares en el espectro. En la primera columna se asigna el tipo de modo correspondiente a cada pico. Las tres columnas siguientes indican los valores de las frecuencias obtenidos en los espectros de los tres planos medidos mientras que la última columna corresponde al valor utilizado para ajustar las dependencias de las frecuencias con las ecuaciones 4.17 y 4.18.

Asignación	Frec. $\theta = 0^\circ$	Frec. (111)	Frec. (11½)	Frec. $\theta = 90^\circ$
<i>cuasiLO.</i>	$B_{LO}=276.1$	278.4	279.5	$E_{LO}=280.0$
<i>cuasiTO.</i>	$E_{TO}=252.2$	254.1	255.0	$B_{TO}=255.3$
E_{TO} .	$E_{TO}=252.2$	252.2	252.2	$E_{TO}=252.2$
<i>cuasiLO.</i>	$B_{LO}=243.1$	246.6	246.4	$E_{LO}=247.5$
<i>cuasiTO.</i>	$E_{TO}=239.9$	237.6	237.1	$B_{TO}=236.80$
E_{TO} ord.	$E_{TO}=239.9$	239.9	239.9	$E_{TO}=239.9$
\tilde{B}	$B_{LO}=228.4$	227.8	224.8	$B_{TO}=225.5$
\tilde{E}	$E_{TO}=212.8$	214.7	216.4	$E_{LO}=216.5$
E_{TO} ord.	$E_{TO}=212.8$	212.7	212.9	$E_{TO}=212.8$
\tilde{B}	$B_{LO}=124.6$	122.0	120.3	$B_{TO}=120.3$
$\tilde{E} + E_{TO}$ ord.	$E_{TO}=104.9$	105.0	105.0	$E=104.9$
\tilde{B}	$B_{LO}=92.7$	92.8	92.7	$B_{TO}=92.7$
\tilde{E}	$E_{TO}=76.1$	76.3	76.7	$E_{LO}=76.75$
E_{TO} ord.	$E_{TO}=76.1$	76.1	76.1	$E_{TO}=76.1$

El desdoblamiento LO-TO del MnGa_2Se_4 puede compararse al de otros compuestos relacionados de tipo zincblenda o calcopirita. En términos generales, el desdoblamiento aumenta a lo largo de la secuencia de aniones Te, Se, S, O, y es mayor en los compuestos de tipo zincblenda. Por ejemplo: 75 cm^{-1} para ZnS [61], 64 cm^{-1} en CdS [56], 40 cm^{-1} en ZnSe [62], $\approx 30 \text{ cm}^{-1}$ en CuGaS_2 [63], y $\approx 20 \text{ cm}^{-1}$ en CuGaSe_2 [64]. Para la calcopirita defectiva CdGa_2Se_4 , muy semejante al MnGa_2Se_4 en estructura y parámetros de red, el desdoblamiento es de 18 cm^{-1} [65]. Como es de esperar, para los óxidos se encuentran valores más altos. Por ejemplo en ZnO está

entre 180-200 cm^{-1} [56], en BeO en 370-400 cm^{-1} [56] y en el cuarzo es de 160 cm^{-1} [66]. Por lo tanto, el desdoblamiento LO-TO en el MnGa_2Se_4 es del mismo orden que en compuestos relacionados.

De la relación entre las frecuencias longitudinales y transversales se puede obtener una magnitud física importante como es la relación entre las constantes dieléctricas óptica y estática del material. Debido a la existencia de varios modos polares en el espectro, la ecuación utilizada para determinar esta relación no es exactamente la expresión 4.15, sino que se utiliza una relación de Lyddane-Sachs-Teller generalizada de la forma [67]:

$$\frac{\varepsilon_{\parallel}(0)}{\varepsilon_{\parallel}(\infty)} = \prod_i \left(\frac{\omega_{Li}^{\parallel}}{\omega_{Ti}^{\parallel}} \right)^2 \quad \text{y} \quad \frac{\varepsilon_{\perp}(0)}{\varepsilon_{\perp}(\infty)} = \prod_i \left(\frac{\omega_{Li}^{\perp}}{\omega_{Ti}^{\perp}} \right)^2 \quad (4.19)$$

donde los productos en i son a lo largo de todos los modos polares del espectro. Con estas dos ecuaciones y los valores de las frecuencias de la tabla 4.5 se obtienen valores para las componentes paralelas y perpendiculares de $\varepsilon_{\parallel}(0)/\varepsilon_{\parallel}(\infty)=1.3557$ y $\varepsilon_{\perp}(0)/\varepsilon_{\perp}(\infty)=1.3823$. Estos valores son similares a los obtenidos para el CdGa_2Se_4 (ref. 65) de 1.45 y 1.35 respectivamente. Con estos datos, si se conociera la constante dieléctrica óptica podría determinarse la constante dieléctrica estática, como se ha hecho en otros materiales [56], pero hasta ahora no hay datos en la literatura de los valores de las constantes dieléctricas del MnGa_2Se_4 .

4.3.2.3. Intensidades de los modos polares.

Una vez asignados los modos del espectro analizaremos su intensidad en función del ángulo representada en las figuras 4.9 a 4.12. Al realizar estos análisis se ha de tener en cuenta, al igual que en la sección 4.3.1, el efecto de la anisotropía del medio en la luz incidente y dispersada, que se introduce en los cálculos exactamente de la misma forma y con los mismos parámetros de desfase que en la sección anterior, ya que el desfase δ no depende de los modos, sino del material. Además de este efecto se ha de tener en cuenta el carácter polar de los modos, y la importancia que tienen sus direcciones de polarización y propagación respecto al eje óptico.

Según el modelo de Loudon, el carácter polar de los modos en un medio uniaxial no solamente afecta a las frecuencias, sino que también influye en las intensidades de los modos. La intensidad Raman de un modo polar depende de los parámetros de los tensores Raman, de la dirección de polarización del modo, y también del campo dipolar creado por la vibración de los iones y de la dirección de propagación del fonón. Según el formalismo de Loudon [54] la intensidad de un modo polar, teniendo en cuenta estos efectos es de la forma:

$$I = C \left| \sum_{i,j,k=x,y,z} e_d^i R_{ij}^k (\xi^k + \beta \hat{k}^k) e_L^j \right|^2 \quad (4.20)$$

donde ξ^k es el vector de polarización del modo y el vector unitario \hat{k} indica la dirección de propagación. R^k es el tensor Raman asociado al modo polarizado en la dirección k , de tal manera que por ejemplo R^z será el tensor $B(z)$. El parámetro β es proporcional al campo dipolar creado por los iones. Como hemos dicho en la discusión de las frecuencias, solamente en los modos de alta frecuencia tiene importancia el carácter polar y se produce mezcla de simetrías.

En simetría $\bar{4}$, los tensores de los modos B y E son:

$$B(z) = \begin{pmatrix} c & d \\ d & -c \end{pmatrix}$$

$$E(x) = \begin{pmatrix} & e \\ & f \\ e & f \end{pmatrix} \quad E(-y) = \begin{pmatrix} & -f \\ & e \\ -f & e \end{pmatrix}$$

Entre paréntesis se indica la dirección de polarización del modo al que se asocia el tensor. Como se ve en la figura 4.4 la dirección $[-110]$ está contenida en los tres planos de medida, y además es perpendicular al eje óptico y a la dirección de propagación de la luz. Estas son las condiciones de polarización de un fonón ordinario. Debido a esto, es conveniente utilizar otros tensores para describir los modos E de tal forma que uno de ellos represente la componente ordinaria, con polarización en la dirección $y' \parallel [-110]$. La componente extraordinaria estará polarizada en la dirección $x' \parallel [110]$. De esta forma los tensores de los modos E se reformulan como sigue:

$$E_{extr} = E(x') = \frac{1}{\sqrt{2}}(E(x) - E(-y)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} & e+f \\ & f-e \\ e+f & f-e \end{pmatrix}$$

$$E_{ord} = E(y') = \frac{1}{\sqrt{2}}(E(x) + E(-y)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} & e-f \\ & e+f \\ e-f & e+f \end{pmatrix}$$

En el cálculo de la intensidad de los modos ordinarios el carácter anisótropo sólo afecta a los vectores de polarización de la luz, de tal forma que se puede utilizar la expresión usual $I(\alpha) = C|\bar{e}_s R \bar{e}_L|^2$, siendo en este caso R el tensor propio del modo ordinario $E(y')$. Las expresiones $I(\alpha)$ para estos modos son:

$$I_{\parallel}^{ord}(\alpha) = C \left[(f \sin 2\alpha \sin \theta \cos \delta - e \sin^2 \alpha \sin 2\theta)^2 + (f \sin 2\alpha \sin \theta \sin \delta)^2 \right] \quad (4.21.a)$$

$$I_{\perp}^{ord}(\alpha) = C \left[(f \cos 2\alpha \sin \theta \cos \delta - e \sin 2\alpha \sin \theta \cos \theta)^2 + (f \cos 2\alpha \sin \theta \sin \delta)^2 \right] \quad (4.21.b)$$

La intensidad de los modos extraordinarios depende de sus direcciones de polarización y propagación por lo que para calcularlas tenemos que utilizar la ecuación 4.20. En retrodispersión, la dirección de propagación del fonón es paralela a la dirección de la luz incidente. Con la geometría de nuestro experimento (figura 4.4) esta dirección es:

$$\hat{k} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -\sin \theta & -\sin \theta & -\sqrt{2} \cos \theta \end{pmatrix} \quad (4.22)$$

Al igual que para las frecuencias, dividiremos el estudio de las intensidades de los modos extraordinarios en los dos casos límite discutidos en el apartado anterior.

i) En los modos de baja frecuencia ($\omega < 230 \text{ cm}^{-1}$) la anisotropía predomina sobre el carácter polar de los modos. Los modos extraordinarios están polarizados en dirección paralela (tipo *B*) o perpendicular (tipo *E*) al eje óptico. Las direcciones de polarización son, respectivamente, $\vec{\xi} = [001]$ y $\vec{\xi} = (1/\sqrt{2})[110]$. La polarización $[-110]$, que es también perpendicular al eje óptico se asigna a los modos ordinarios. En estos modos la separación *LO-TO* es despreciable o lo suficientemente pequeña para que podamos suponer $\beta = 0$ en la ecuación 4.20. Utilizando esta ecuación la intensidad de los modos extraordinarios de tipo \vec{B} es:

$$I(\vec{B}) = C \left| \sum_{i,j=x,y,z} e_d^i B_{ij}(z) e_L^j \right|^2 \quad (4.23)$$

y para los modos extraordinarios de tipo \tilde{E} :

$$I(\tilde{E}) = \frac{C}{2} \left| \sum_{i,j=x,y,z} e_d^i (E_{ij}(x) - E_{ij}(-y)) e_L^j \right|^2 = C \left| \sum_{i,j=x,y,z} e_s^i E_{ij}(x') e_L^j \right|^2 \quad (4.24)$$

De 4.23 y 4.24 se desprende que los modos extraordinarios de baja frecuencia se comportan como modos B y E puros. El tensor asociado a los modos extraordinarios de tipo \tilde{E} es el $E(x')$, tal y como esperábamos al reformular los tensores E . Desarrollando 4.23 y 4.24 con el tratamiento ya descrito para los vectores de polarización de la luz, las intensidades para los modos \tilde{B} están dadas por:

$$I_{\parallel}^{\tilde{B}}(\alpha) = C \left[\left(d \cos^2 \alpha \cos 2\delta + c \sin 2\alpha \cos \theta \cos \delta - d \sin^2 \alpha \cos^2 \theta \right)^2 + \left(d \cos^2 \alpha \sin 2\delta + c \sin 2\alpha \cos \theta \sin \delta \right)^2 \right] \quad (4.25.a)$$

$$I_{\perp}^{\tilde{B}} = C \left[\left(d \sin \alpha \cos \alpha \cos 2\delta + c \cos 2\alpha \cos \theta \cos \delta + d \sin \alpha \cos \alpha \cos^2 \theta \right)^2 + \left(d \sin \alpha \cos \alpha \sin 2\delta + c \cos 2\alpha \cos \theta \sin \delta \right)^2 \right] \quad (4.25.b)$$

y para los modos \tilde{E} :

$$I_{\parallel}^{\tilde{E}}(\alpha) = C \left[\left(e \sin 2\alpha \sin \theta \cos \delta + f \sin^2 \alpha \sin 2\theta \right)^2 + \left(e \sin 2\alpha \sin \theta \sin \delta \right)^2 \right] \quad (4.26.a)$$

$$I_{\perp}^{\tilde{E}}(\alpha) = C \left[\left(e \cos 2\alpha \sin \theta \cos \delta + f \sin 2\alpha \sin \theta \cos \theta \right)^2 + \left(e \cos 2\alpha \sin \theta \sin \delta \right)^2 \right] \quad (4.26.b)$$

ii) En los modos extraordinarios de alta frecuencia la polarización es longitudinal o transversal, habiéndolos llamado en el apartado anterior modos cuasi-longitudinales o cuasi-transversales. En el caso longitudinal, $\tilde{\xi} \parallel \hat{\kappa}$, por lo que se puede sacar fuera del

sumatorio de 4.21 el factor $(1 + \beta)^2$. Desarrollando 4.20 con el vector \hat{k} dado por la ecuación 4.21 obtenemos que para los modos cuasi-longitudinales, la intensidad en función del ángulo es:

$$I(LO) = C(1 + \beta)^2 \left| \sum_{i,j=x,y,z} e_d^i (-\sin \theta E(x') - \cos \theta B(z)) e_L^j \right|^2 \quad (4.27)$$

El campo dipolar creado por los modos transversales es nulo, por lo que $\beta = 0$. En los modos TO o cuasiTO la dirección de polarización es perpendicular a la dirección de propagación. Las direcciones perpendiculares a \hat{k} son por una parte la dirección $[-110]$, que corresponde a los modos ordinarios de tipo E y por otra parte la dirección que depende del ángulo, $\vec{\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\cos \theta \quad -\cos \theta \quad \sqrt{2} \sin \theta)$, que corresponde a los modos extraordinarios. Utilizando esta dirección en 4.20 se obtiene que la intensidad de los modos cuasi-transversales es:

$$I(TO) = C \left| \sum_{i,j=x,y,z} e_d^i (-\cos \theta E(x') + \sin \theta B(z)) e_L^j \right|^2 \quad (4.28)$$

Las ecuaciones 4.27 y 4.28 evidencian de nuevo la mezcla de carácter B y E de los modos cuasiLO y cuasiTO igual que ocurría con las frecuencias. La mezcla depende de la dirección de propagación de los modos dada por el ángulo θ . Para $\theta = 0$ no hay mezcla y las ecuaciones 4.27 y 4.28 se transforman en intensidades para modos $B(LO)$ y $E(TO)$ respectivamente. Para $\theta = 90^\circ$ ocurre lo contrario y los modos LO son de tipo E mientras que los TO son de tipo B . Este comportamiento coincide con el discutido en el caso de las frecuencias.

Desarrollando en las intensidades el tratamiento de la polarización de la luz en medios anisótropos obtenemos para los modos cuasiLO:

$$\begin{aligned}
I_{\parallel}^{\text{LO}}(\alpha) = C(1 + \beta)^2 & \left[(e \sin 2\alpha \sin^2 \theta \cos \delta + d \cos^2 \alpha \cos \theta \cos 2\delta - \right. \\
& - c \sin 2\alpha \cos^2 \theta \cos \delta + f \sin^2 \alpha \sin \theta \sin 2\theta + d \sin^2 \alpha \cos^3 \theta)^2 + \\
& \left. + (e \sin 2\alpha \sin^2 \theta \sin \delta + d \cos^2 \alpha \cos \theta \sin 2\delta - c \sin 2\alpha \cos^2 \theta \sin \delta)^2 \right]
\end{aligned} \tag{4.29.a}$$

$$\begin{aligned}
I_{\perp}^{\text{LO}}(\alpha) = C(1 + \beta)^2 & \left[(e \cos 2\alpha \sin^2 \theta \cos \delta - d \sin \alpha \cos \alpha \cos \theta \cos 2\delta - \right. \\
& - c \cos 2\alpha \cos^2 \theta \cos \delta + f \sin 2\alpha \sin^2 \theta \cos \theta - d \sin \alpha \cos \alpha \cos^3 \theta)^2 + \\
& \left. + (e \cos 2\alpha \sin^2 \theta \sin \delta - d \sin \alpha \cos \alpha \cos \theta \sin 2\delta - c \cos 2\alpha \cos^2 \theta \sin \delta)^2 \right]
\end{aligned} \tag{4.29.b}$$

Las intensidades de los modos cuasiTO son:

$$\begin{aligned}
I_{\parallel}^{\text{TO}}(\alpha) = C & \left[(e \sin 2\alpha \sin \theta \cos \theta \cos \delta + d \cos^2 \alpha \sin \theta \cos 2\delta + \right. \\
& + c \sin 2\alpha \sin \theta \cos \theta \cos \delta + f \sin^2 \alpha \sin 2\theta \cos \theta + d \sin^2 \alpha \sin \theta \cos^2 \theta)^2 + \\
& \left. + (e \sin 2\alpha \sin \theta \cos \theta \sin \delta + d \cos^2 \alpha \sin \theta \sin 2\delta + c \sin 2\alpha \sin \theta \cos \theta \sin \delta)^2 \right]
\end{aligned} \tag{4.30.a}$$

$$\begin{aligned}
I_{\perp}^{\text{TO}}(\alpha) = C & \left[(e \cos 2\alpha \sin \theta \cos \theta \cos \delta + d \sin \alpha \cos \alpha \sin \theta \cos 2\delta + \right. \\
& + c \cos 2\alpha \sin \theta \cos \theta \cos \delta + f \sin 2\alpha \sin \theta \cos^2 \theta + d \sin \alpha \cos \alpha \sin \theta \cos^2 \theta)^2 + \\
& \left. + (e \cos 2\alpha \sin \theta \cos \theta \sin \delta + d \sin \alpha \cos \alpha \sin \theta \sin 2\delta + c \cos 2\alpha \sin \theta \cos \theta \sin \delta)^2 \right]
\end{aligned} \tag{4.30.b}$$

Las ecuaciones 4.25, 4.26, 4.29 y 4.30 se han utilizado para ajustar las dependencias $I_{\parallel}(\alpha)$ e $I_{\perp}(\alpha)$ en los planos (111) y (11½) (figuras 4.9 a 4.12) y de esta manera asignar a cada modo su naturaleza y determinar los parámetros de los tensores Raman. Para el plano (001) se utilizan las expresiones usuales para medios isótropos. En el plano (001) solamente los modos A y B son permitidos, por lo que podemos determinar las relaciones c/d de cada modo de tipo B de los espectros en este plano.

En las figuras 4.9 y 4.10 se representan la intensidad en función del ángulo de polarización de los modos de baja frecuencia para los planos (111) y (11½), respectivamente, y las dependencias $I(\alpha)$ calculadas con las expresiones 4.21, 4.25 y

4.26, ya que los modos de baja frecuencia son modos de tipo \tilde{B} o $E_{ord} + \tilde{E}$. Se puede observar una buena correspondencia entre los datos experimentales y las dependencias calculadas con los parámetros de los tensores dados en la tabla 4.5 y los valores de δ determinados en el estudio de los modos no polares (ver tabla 4.2).

Los modos de alta frecuencia se han asignado como modo E_{TO} ordinario o bien como modos cuasiLO o cuasiTO. Las figuras 4.11 y 4.12 muestran los diagramas rotacionales experimentales y calculados de estos modos. Las dependencias teóricas se han calculado mediante las expresiones 4.29 y 4.30, más la 4.21 para los modos ordinarios, con los parámetros de los tensores dados en la tabla 4.5. La correspondencia entre las intensidades teóricas y las experimentales es buena excepto para algunos modos poco intensos.

Tabla 4.5. Parámetros de ajuste de los tensores Raman de cada modo obtenidos al ajustar las dependencias angulares de la intensidad con las expresiones de $I(\alpha)$ correspondientes en cada caso

$\omega(\text{cm}^{-1})$ aprox.	asignación	Parámetros del tensor
77	$\tilde{E} + E_{TO}$	no determinados
93	\tilde{B}	$c/d = -2$
105	$\tilde{E} + E_{TO}$	no determinados
120-124	\tilde{B}	$c/d = 0.2$
213-216	$\tilde{E} + E_{TO}$	no determinados
225-228	\tilde{B}	$c/d = 0.1$
237-240	cuasiTO + E_{TO}	$c/d = 0$
243-246	cuasiLO	$e/d = 0; f/d = -2.5$
252	E_{TO}	$c/d = 0$
252-255	cuasiTO	$e/d = 0; f/d = -0.85$
276-280	cuasiLO	

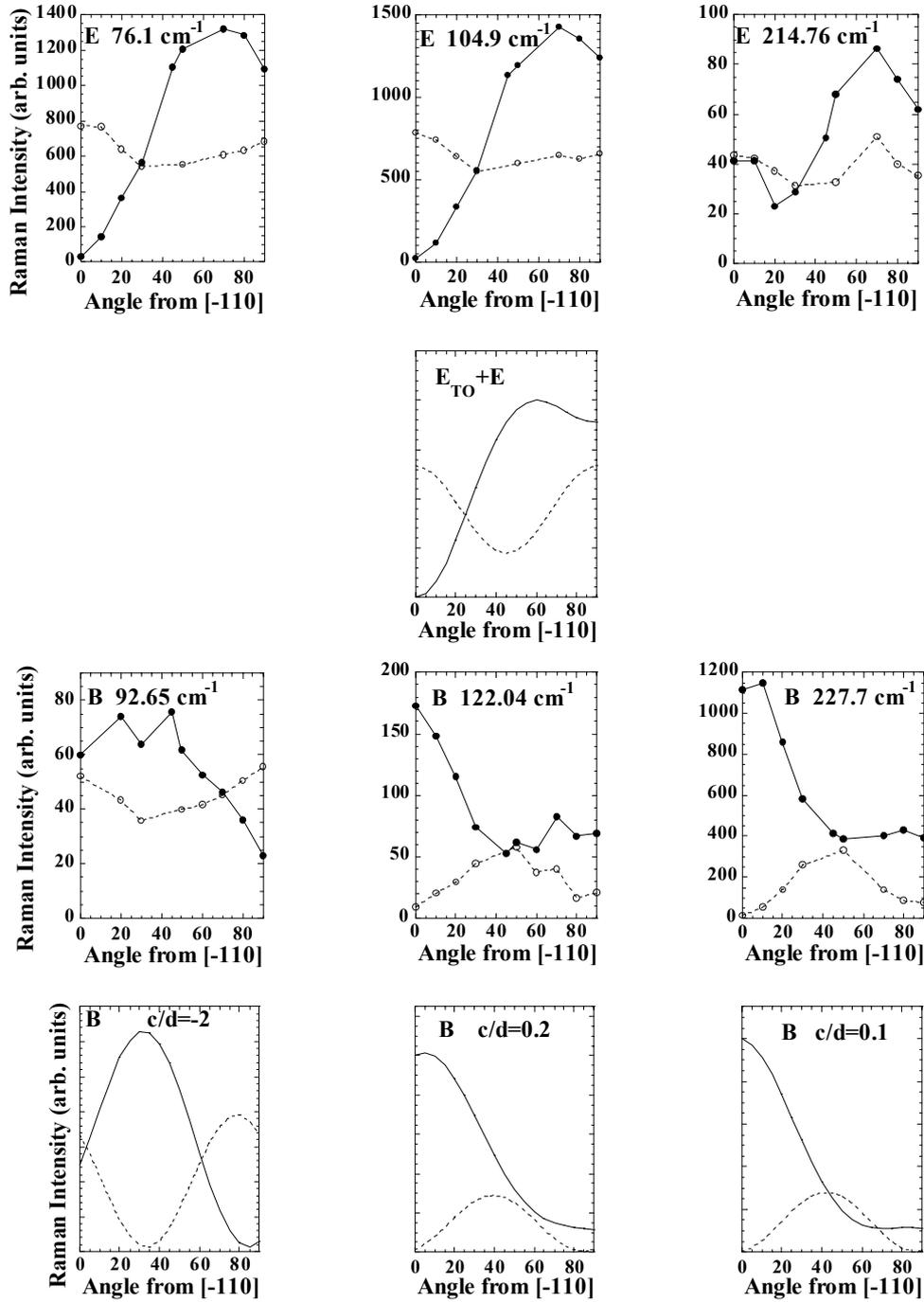


Figura 4.9. $I(\alpha)$ experimentales y calculadas de los modos \tilde{B} y \tilde{E} en el plano (111). $I_{||}$: puntos sólidos y línea continua; I_{\perp} : puntos huecos y línea discontinua

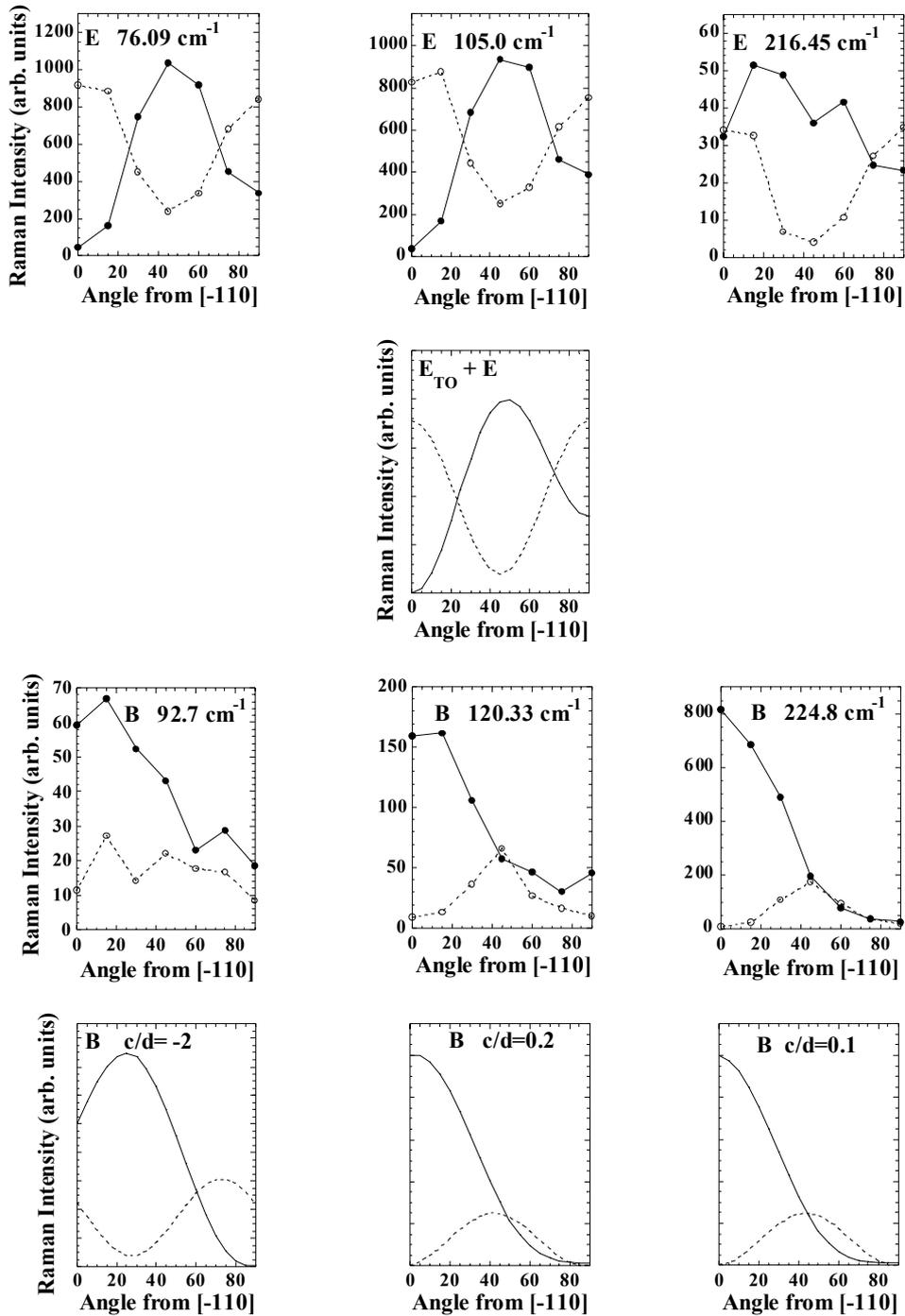


Figura 4.10. Lo mismo que en la figura 4.11, para el plano $(11\frac{1}{2})$

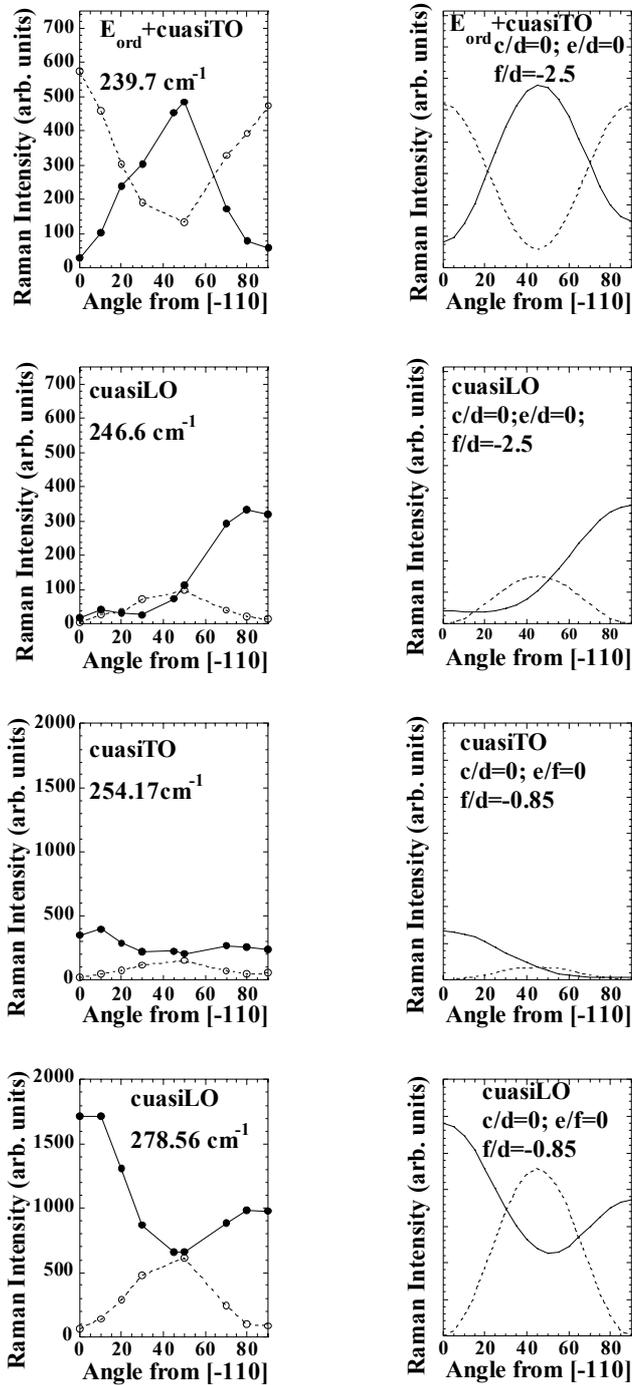


Figura 4.11. Modos cuasiLO y cuasiTO en el plano (111). A la izquierda representamos las dependencias experimentales y a la derecha las calculadas. La simbología es la misma que en figuras anteriores.

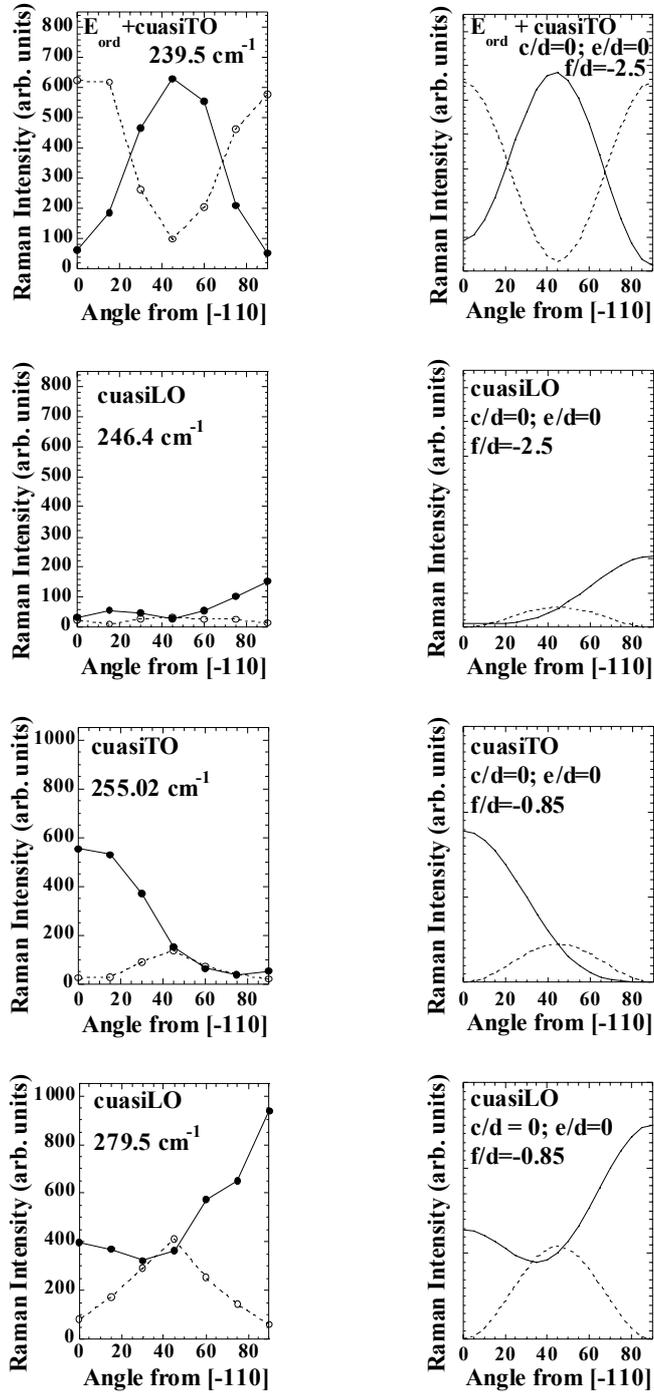


Figura 4.12. Lo mismo que la figura 11 para el plano $(11\frac{1}{2})$

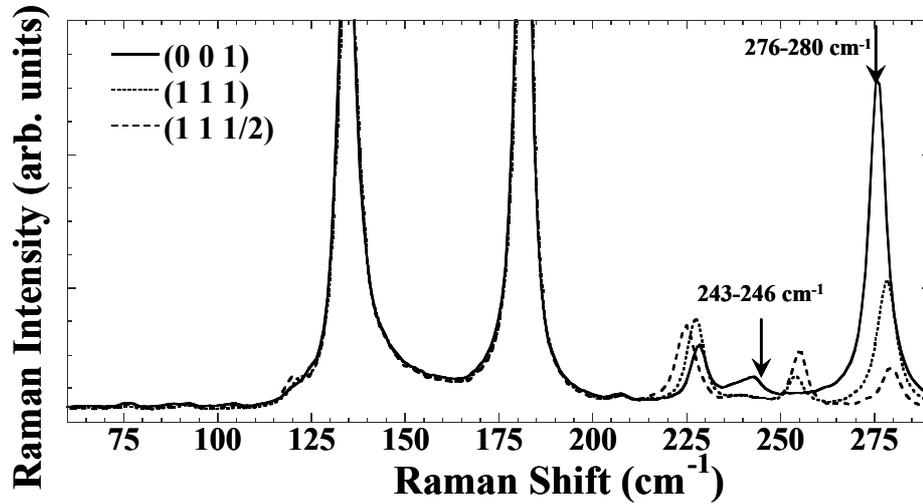


Figura 4.13. Espectros en la dirección $[-110]$ para los tres planos

Con esta asignación se puede explicar también la variación de la intensidad de los modos de alta frecuencia en diferentes planos (ver figura 4.13). Según la ecuación 4.29.a, la intensidad de los modos cuasiLO para la dirección $[-110]$ ($\alpha = 0$) es $I_{\parallel} = C(I+\beta)^2 d^2 \cos^2 \theta$. La dependencia con el ángulo θ explica el decrecimiento de las intensidades de estos modos desde el plano (001) ($\theta = 0^\circ$) al plano (11½) ($\theta = 70.53^\circ$).

La información más interesante que se puede obtener de estos resultados es la relacionada con la actividad de los modos cuasiLO. El campo dipolar asociado a su carácter longitudinal produce una contribución extra en la intensidad Raman dada por el factor $(I+\beta)^2$, (ver 4.29). Para estimarlo tenemos que comparar la intensidad de las parejas cuasiLO-cuasiTO para cada plano θ . Para facilitar la comparación hemos representado en las figuras 4.11 y 4.12 la intensidad de cada pareja de modos en la misma escala. Con este procedimiento obtenemos valores de $\beta = -0.2 \pm 0.1$ para el modo cuasiLO de $243\text{-}246 \text{ cm}^{-1}$ y $\beta = 1.5 \pm 0.2$ para el modo cuasiLO de $276\text{-}280 \text{ cm}^{-1}$.

De los parámetros β se puede obtener información relacionada con el comportamiento óptico no lineal. Debido al fuerte campo extra \vec{E} creado por los modos longitudinales, la susceptibilidad eléctrica es función de \vec{E} y de la coordenada fonónica Q , ambas en la dirección de propagación del fonón, Así, para un modo longitudinal, los elementos de matriz del tensor Raman son de la forma [68]:

$$d_{LO} = \frac{\partial \chi}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial Q} + \frac{\partial \chi}{\partial Q} = d_E \frac{\partial E}{\partial Q} + d_Q \quad (4.31)$$

mientras que para un modo transversal $d_{TO} = d_Q$.

donde E es la coordenada del campo a lo largo de \vec{q}_{LO} y Q representa la coordenada fonónica. E y Q están relacionadas por la ecuación de movimiento de la red $\mu(\omega_{TO}^2 - \omega_{LO}^2)Q = e^*E$ donde e^* es la carga efectiva del modo y μ su masa efectiva por lo que $\frac{\partial E}{\partial Q} = \frac{\mu}{e^*}(\omega_{TO}^2 - \omega_{LO}^2)$, y 4.31 se puede escribir como

$$d_{LO} = \left(1 - \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{C_{FH} \omega_{TO}^2}\right) d_Q \quad (4.32)$$

donde C_{FH} es el coeficiente de Faust-Henry [69], dado por:

$$C_{FH} = \frac{d_Q}{d_E} \frac{e^*}{\mu} \frac{1}{\omega_{TO}^2} \quad (4.33)$$

De esta forma la relación de intensidades entre las componentes longitudinal y transversal de un modo Raman es:

$$\frac{I_{LO}}{I_{TO}} = \frac{d_{LO}^2}{d_{TO}^2} = \left(1 - \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{C_{FH} \omega_{TO}^2}\right)^2 \quad (4.34)$$

El coeficiente de Faust-Henry mide la intensidad relativa del mecanismo de interacción electro-óptico respecto al del potencial de deformación mecánico, al igual

que el parámetro β manejado en este capítulo. Recordando que el coeficiente entre intensidades cuasiLO-cuasiTO es $(1+\beta)^2$ se tiene que $\beta = (d_E/d_Q)(\mu/e^*)(\omega_{TO}^2 - \omega_{LO}^2)$ y así la relación del coeficiente de Faust-Henry con β es:

$$C_{FH} = \frac{1}{\beta} \frac{\omega_{TO}^2 - \omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}$$

Con el valor de $\beta = 1.5$ para el modo con $\omega_{TO} = 255 \text{ cm}^{-1}$ y $\omega_{LO} = 280 \text{ cm}^{-1}$ se obtiene un valor de $C_{FH} = -0.14$, que es de la misma magnitud que el tabulado en las zincblendas II-VI análogas [68]. Haciendo el cálculo inverso, con los valores de C_{FH} conocidos para otros compuestos y esta relación, podemos determinar los valores del parámetro β . Por ejemplo $\beta = 3.24$ para el ZnS, 2.95 para el ZnTe, y para el ZnSe, se obtiene 0.6 ó ≈ 2 , dependiendo del C_{FH} utilizado para ese compuesto.

4.3.3. Comparación con las predicciones del método de folding.

Una vez realizada la asignación de los modos del espectro Raman del MnGa_2Se_4 , podemos comparar estos modos con los que se obtendrían mediante el doblado perfecto de las relaciones de dispersión de los compuestos binarios. Así podemos hacer una correspondencia de los modos Raman obtenidos en este compuesto con los modos de borde de zona en los puntos X y W de las zincblendas. En la figura 4.14 se representan las relaciones de dispersión de las zincblendas ZnSe y GaAs, que son las más parecidas a nuestro compuesto en dimensiones de red y en composición (ver sección 3.5) junto con un esquema de las frecuencias de los modos Raman asignados en este capítulo. En la tabla 4.6 se dan los valores de las frecuencias para el MnGa_2Se_4 y los valores de las frecuencias de las dos zincblendas en los puntos X y W de borde de zona que se doblan.

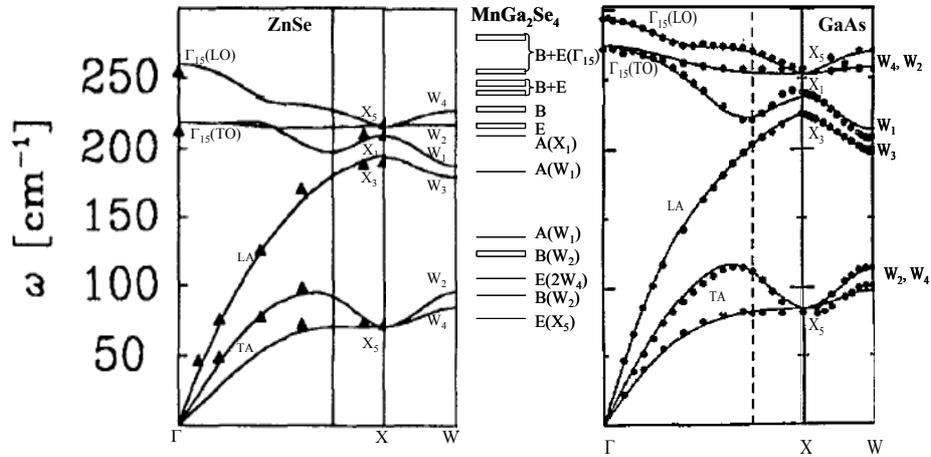


Figura 4.14 Relaciones de dispersión de las frecuencias ZnSe [47] (izquierda) y GaAs [48] (derecha) junto con un esquema de las frecuencias de los modos Raman del MnGa_2Se_4 tal y como se han asignado en este capítulo.

Tabla 4.6: Frecuencias de los modos Raman del MnGa_2Se_4 y frecuencias de las zincblendas ZnSe y GaAs en los puntos Γ , X y W.

MnGa_2Se_4		Simetría	ZnSe	GaAs
Simetría	ω (cm^{-1})		ω (cm^{-1})	ω (cm^{-1})
E	76.1-76.7	X_5	74	79
B	92.7	W_2	95	
E	104.9-105.0	$2W_4$	84	100, 110
B	120.3-124.6	W_2	95	
A	134.7	$2W_1$	190	205
A	181.8			
A	207.5	X_1	211	237
E	212.8-216.4	$2W_3$	179	195
B	224.8-228.4	X_3	195	221
cuasiTO(B+E)	236.8-239.9	X_5	216	253
cuasiLO(B+E)	243.1-247.5	$2W_2+2W_4$	216, 226	258, 268
cuasiTO(B+E)	252.2-255.3	$\Gamma_{15}(\text{TO})$	221	268
cuasiLO(B+E)	276.1-280.0	$\Gamma_{15}(\text{LO})$	258	290

Al comparar las frecuencias obtenidas para el MnGa_2Se_4 con las de las zincblendas ZnSe y GaAs se observan diferencias debido a las variaciones en la composición y el volumen de la celda unidad. Los modos de baja frecuencia se identifican fácilmente como provenientes de las ramas transversales acústicas de la zincblenda. En cuanto a los modos totalmente simétricos, que provienen de los puntos X_1 y W_1 , es de destacar la importante disminución de frecuencia en el modo respiratorio respecto al modo W_1 de la zincblenda. Esta disminución, excesiva para tratarse de efectos de dimensiones de red o de masas atómicas, muestra el efecto de las vacantes en el potencial de vibración de este modo, mucho mayor que en otros modos, ya que en el modo respiratorio, los aniones vibran en la dirección Se-vacante, como vimos en el capítulo 3.

La zona de alta frecuencia presenta mayor complicación, al estar los modos muy próximos entre sí. Únicamente se puede identificar el modo de más alta frecuencia como el modo que proviene del de centro de zona de la zincblenda. Observamos que en nuestro caso este modo está más próximo en frecuencia al del GaAs que al del ZnSe , lo que se debe a que en este modo vibra la subred Ga-Se. En la región de alta frecuencia de las zincblendas, descontando el modo de centro de zona, tenemos los siguientes modos $X_3 + X_5 + 2W_2 + 2W_3 + 2W_4$, que se transformarían en $3B + 3E$ (ver sección 3.4). No obstante, en el MnGa_2Se_4 tenemos en esa región dos modos de tipo B y dos de tipo E. Como se vio en la sección 3.4, después del doblado perfecto de la zincblenda, ha de descontarse una pareja de modos B+E debido a la presencia de las vacantes ordenadas. Con la comparación realizada en esta sección se puede decir que la pareja descontada es de los modos de esta región de frecuencias.

4.4. Interacciones anarmónicas en el espectro Raman del MnGa_2Se_4 .

En esta sección estudiaremos las interacciones anarmónicas que se producen en el MnGa_2Se_4 a través de la evolución del espectro Raman con la temperatura. Es bien conocido que los procesos de decaimiento fonónico anarmónico se manifiestan en forma de ensanchamientos de las líneas en el espectro. El estudio de las anchuras de los modos es importante en el sentido de que la anchura depende del tiempo de vida del fonón τ a través de la relación $1/\tau = 2\pi c\Gamma$ donde c es la velocidad de la luz en cm/s y Γ es la anchura total a media altura del pico. De esta forma se puede obtener información sobre los tiempos de vida de las excitaciones electrónicas de los materiales, lo que es importante para sus aplicaciones por ejemplo en láseres o en aplicaciones electrónicas. La dependencia de la anchura con la temperatura también proporciona información acerca de los mecanismos de decaimiento del fonón.

Además de ensanchar los picos, los procesos anarmónicos producen corrimientos de frecuencia y formas asimétricas. Si el estado fonónico se encuentra cercano en energía a excitaciones de segundo orden con alta densidad de estados el acoplamiento entre ambos puede dar lugar a picos asimétricos y ensanchados, y a un aumento de intensidad en la región de los estados de segundo orden. Este proceso se conoce en la literatura como resonancia de Fermi [70], y ha sido encontrado en compuestos tipo zincblenda como GaP [71], ZnS [72], en el cuarzo [73] y haluros de cobre [74,75], así como en el óxido de zinc con estructura de tipo wurtzita [76] o en aleaciones de semiconductores como $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [77, 78] entre otros. Se ha estudiado también este fenómeno en función de la presión para la zincblenda CuBr [79].

En este capítulo nos centraremos en el estudio de la forma del modo A de 134.7 cm^{-1} . Este modo es característico de los compuestos con vacantes ordenadas y corresponde a la vibración Se-vacante, como ya hemos dicho en secciones anteriores de esta tesis. Como se puede observar en el espectro Raman de este compuesto, el modo de 134.7 cm^{-1} presenta una marcada asimetría que es independiente tanto de la longitud de onda de excitación (desde el rojo, 633 nm hasta el violeta 457 nm) como de las condiciones geométricas del experimento (polarización de la luz, plano de

incidencia, etc...). La única magnitud física que afecta a la forma del pico es la temperatura. Por lo tanto en este apartado realizaremos un estudio de este fenómeno a partir de los espectros Raman a diferentes temperaturas, desde temperatura de Helio líquido (4.2 K) hasta temperatura ambiente (300 K). En la sección 5.4.3 se ampliará el estudio de los efectos de acoplamiento hasta 800 K. Para explicar la forma asimétrica de este modo se propone un modelo consistente en el decaimiento anarmónico del fonón a un continuo de estados fonónicos formado por dobles fonones.

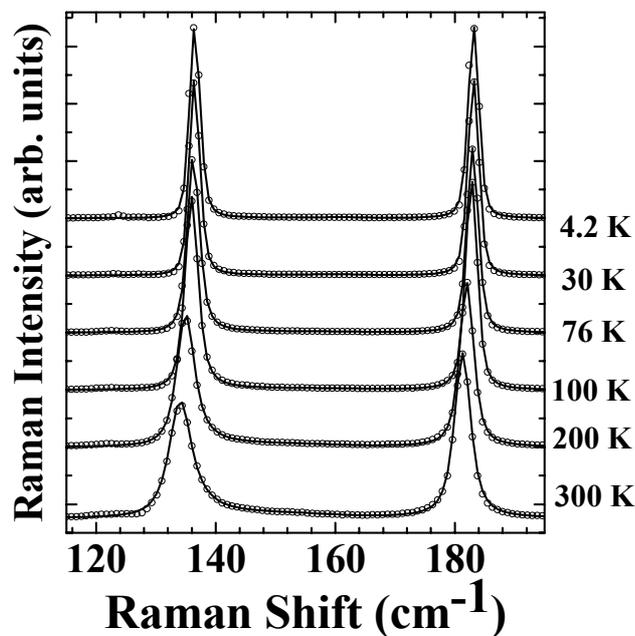


Figura 4.14. Evolución en función de la temperatura del espectro Raman del MnGa₂Se₄ en la región de los dos modos A de frecuencias 134.7 y 181.8 cm⁻¹. Se representan los datos experimentales (círculos blancos) y los perfiles calculados con el modelo de acoplamiento anarmónico (línea continua). El modo de 181.8 se ajusta con un perfil lorentziano.

4.4.1 Asimetría del modo Se-vacante. Espectros Raman del MnGa_2Se_4 en función de la temperatura.

En la figura 4.14 representamos la región de los modos A de 134.7 cm^{-1} y 181.8 cm^{-1} de los espectros Raman del MnGa_2Se_4 a diferentes temperaturas. Los espectros han sido medidos en una dirección arbitraria del plano cristalográfico (112) tetragonal. No hemos seleccionado una dirección específica porque, como hemos dicho, la disposición geométrica no influye en el carácter asimétrico de este modo. En esta región del espectro también aparece el modo B de 122 cm^{-1} con intensidad muy débil. Se observa que la asimetría del modo de 135 cm^{-1} aumenta con la temperatura, siendo despreciable a bajas temperaturas. En la figura 4.15 representamos la evolución con la temperatura de las frecuencias de los dos modos A, comparándola con la del modo E de 77 cm^{-1} . La dependencia del modo de baja frecuencia es mucho más débil que la de los dos modos A. El corrimiento de frecuencia de los dos modos A es del mismo orden, unos $2\text{-}2.5 \text{ cm}^{-1}$. Otra magnitud de interés desde el punto de vista de las posibles interacciones anarmónicas es la anchura de los modos. En la figura 4.16 representamos la evolución con la temperatura de la semianchura a media altura de los picos correspondientes a los dos modos A y al modo E de 77 cm^{-1} . A los valores de las semianchuras medidos directamente se les descuenta mediante deconvolución del espectro la contribución debida a la parte instrumental. La variación mayor de la anchura con la temperatura se observa en el modo respiratorio. En la sección siguiente introduciremos un modelo de acoplamiento para explicar este comportamiento.

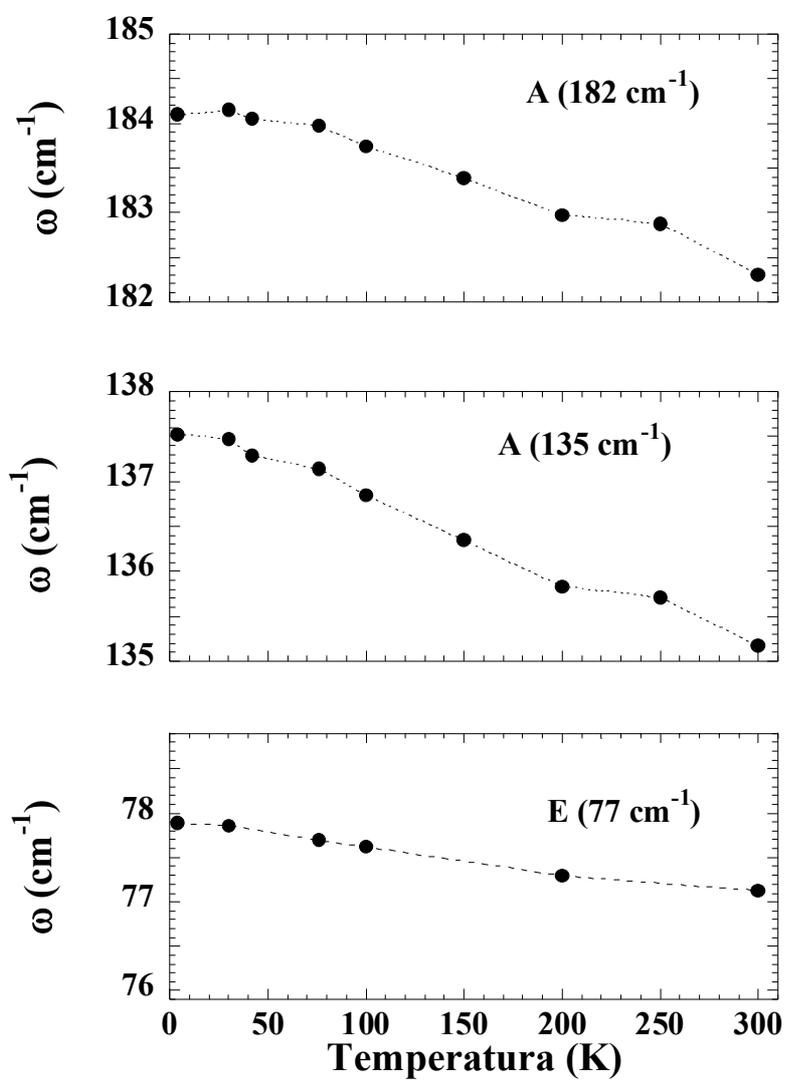


Figura 4.15. Evolución con la temperatura de las frecuencias de los picos correspondientes a los modos E de 77 cm^{-1} y A de 135 y 182 cm^{-1}

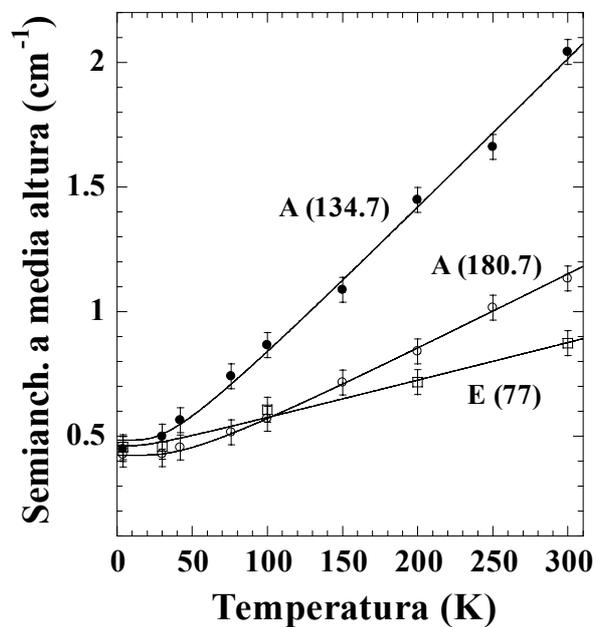


Figura 4.16 Evolución de las semianchuras con la temperatura. Con puntos se representan los valores experimentales, a los que se les ha deconvolucionado la anchura instrumental. Con líneas continuas se representan los ajustes con la expresión del decaimiento mediante el canal de Klemens (ecuación 4.39). Los parámetros de los ajustes se dan en el texto.

4.4.2 Modelo de acoplamiento anarmónico.

4.4.2.1. Interacciones discreto-continuo

Entre los procesos que dan lugar a anchuras dependientes con la temperatura, los más habituales son los procesos de difusión atómica y los procesos anarmónicos. El primer caso se desecha para el MnGa_2Se_4 al no estar el experimento en un rango de temperaturas que posibilite la difusión de los átomos. Por otra parte, la asimetría en un pico Raman se suele atribuir a efectos de desorden o a efectos anarmónicos. La primera opción no es posible en nuestro caso al estar el compuesto totalmente ordenado. Los procesos que pueden ocasionar el ensanchamiento del pico son las interacciones entre excitaciones básicas del material. Las formas asimétricas en un espectro Raman pueden deberse a interacciones entre un estado discreto, que puede ser un fonón o un estado electrónico, y un continuo de estados, que también puede ser de naturaleza fonónica o electrónica. Si el continuo de estados es lo suficientemente ancho como para ser considerado constante, la asimetría del pico se reproduce de forma satisfactoria con el perfil de Fano [80], dado por la expresión

$$I(E) \propto \frac{(\varepsilon + q)^2}{1 + \varepsilon^2} \quad (4.35)$$

donde $\varepsilon = (E - E_d)/\Gamma$ siendo E_d la energía del estado discreto y Γ su tiempo de vida. El parámetro q da el grado de asimetría. Para valores de $|q| \geq 10$, la forma del pico es indistinguible de una lorentziana, y para valores de $|q|$ decrecientes, la forma del pico se va haciendo más asimétrica, hasta llegar a un pozo simétrico para $q = 0$. En nuestro caso hemos intentado ajustar la forma del pico del modo A con esta expresión, sin obtener resultados satisfactorios, lo que nos indica que la suposición de un continuo constante no es válida para modelar la forma del espectro.

Un modelo más general que da cuenta de la interacción entre un estado discreto y un continuo de estados es el desarrollado por Klein [81]: En este modelo se suponen

dos estados con energías E_d y E_c acoplados entre sí por un parámetro de interacción V , de tal forma que el hamiltoniano del sistema puede escribirse como

$$H = \begin{pmatrix} E_d & V \\ V & E_c \end{pmatrix} \quad (4.36)$$

En lugar de tratar con los autoestados y autovalores de este sistema es preferible utilizar el formalismo de los operadores de funciones de Green. Se define el operador de la función de Green del sistema como

$$G(E) = (H - E)^{-1} = \begin{pmatrix} E_d - E & V \\ V & E_c - E \end{pmatrix}^{-1} \quad (4.37)$$

Introduciendo las actividades Raman de los dos estados, T_d y T_c , la intensidad Raman se calcula a partir del operador de Green como:

$$I(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \sum_{i,j=d,c} T_i \langle i | G(E) | j \rangle T_j \right\} \quad (4.38)$$

Desarrollando este sumatorio se obtiene como expresión para la intensidad del espectro Raman:

$$I(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \frac{T_d^2 (E_c - E) - 2VT_d T_c + T_c^2 (E_d - E)}{(E_d - E)(E_c - E) - V^2} \right\} \quad (4.39)$$

En este modelo se suponen hasta ahora dos estados discretos. El acoplamiento entre un estado discreto de energía E_c con un continuo de estados puede tratarse con expresiones similares a éstas, sin más que sustituir el término $(E_c - E)$ por $1/g(E)$, donde $g(E)$ es la función de Green asociada al continuo. Se define la densidad de estados del continuo como $\rho(E) = -\pi^{-1} \text{Im}[g(E)]$ y su transformada de Hilbert $R(E) = -\text{Re}[g(E)]$. Así, desarrollando 4.39, se obtiene que la intensidad Raman de una excitación de energía E_d acoplada con un continuo genérico tiene la forma:

$$I(E) = \frac{T_c^2}{\pi} \frac{\pi\rho(E)[E_d - E - VT_d/T_c]^2}{[E_d - E + V^2R(E)]^2 + [\pi\rho(E)V^2]^2} \quad (4.40)$$

Se puede comprobar que el perfil de Fano es un caso particular de esta expresión genérica. Si el continuo es constante, se tiene que $\rho(E) = 1$ y $R(E) = 0$, y 4.40 se convierte en 4.35 con la equivalencia $(E_d - E)/\pi V^2 = \varepsilon$ y $-T_d/(\pi VT_c) = q$.

En la expresión 4.40 se ve que el perfil depende de varios parámetros. T_d y E_d son la actividad Raman y energía del discreto, T_c es la actividad Raman del continuo y V es el parámetro de acoplamiento entre el discreto y el continuo de estados. Suponemos que los parámetros V y T_c son independientes de E . El continuo está caracterizado por las funciones $\rho(E)$ y $R(E)$, definidas anteriormente.

En la mayoría de los casos, la actividad del continuo es muy débil, de tal forma que la expresión 4.40 se puede simplificar haciendo $T_c = 0$. La expresión resultante es

$$I(E) = \frac{T_d}{\pi} \frac{\pi\rho(E)V^2}{(E_d - E + V^2R(E))^2 + (\pi\rho(E)V^2)^2} \quad (4.41)$$

La expresión 4.41 puede verse como una pseudo-lorentziana en la que la anchura está dada por el término $\pi\rho(E)V^2$ y la posición es $E_d + V^2R(E)$. Hay por tanto un ensanchamiento y un corrimiento del pico Raman respecto a E_d dependientes de la forma del continuo y de la intensidad del acoplamiento entre el discreto y el continuo.

Además de la anchura debida al acoplamiento, el estado discreto puede tener un tiempo de vida propio debido a otros procesos, responsables de una anchura intrínseca γ , que introducimos en 4.41 de forma aditiva:

$$I(E) = \frac{T_d}{\pi} \frac{\pi\rho(E)V^2 + \gamma}{(E_d - E + V^2R(E))^2 + (\pi\rho(E)V^2 + \gamma)^2} \quad (4.42)$$

4.4.2.2. Acoplamiento anarmónico discreto-continuo fonónico

Para poder utilizar esta expresión, es necesario conocer la naturaleza y forma del continuo de estados. Como se ha dicho anteriormente, el continuo puede ser de naturaleza electrónica o fonónica. El MnGa_2Se_4 es un semiconductor de gap ancho (2.5 eV según la ref. [31]) por lo que no existen excitaciones electrónicas de energía cercana a la de los modos A ($100\text{-}200\text{ cm}^{-1}$), de forma que se desestima la posibilidad de que el continuo tenga un origen electrónico. Por otra parte, la dependencia del proceso con la temperatura según se infiere de los datos experimentales, nos induce a pensar que el discreto se acopla con un continuo de tipo fonónico. Al estar todos los modos Raman en primer orden identificados en el espectro (ver sección 4.3) y no esperarse en este compuesto modos activados por el desorden, el origen del continuo fonónico ha de buscarse en excitaciones de orden superior.

En la bibliografía no existen datos de la densidad de estados fonónica para el MnGa_2Se_4 , por lo que no podemos utilizar una función de Green exacta para el cálculo del perfil definida como suma de estados del continuo. En lugar de esto, se utilizará una función de Green similar a la de un estado fonónico, que tiene forma de perfil simétrico con una posición central ω_c y una anchura propia γ_c . Esta aproximación será justificada más adelante. La expresión es:

$$g(\omega) = \frac{2\omega_c}{\omega_c^2 - \omega^2 + i2\omega_c\gamma_c} \quad (4.43)$$

de manera que:

$$R(\omega) = \frac{-2\omega_c(\omega_c^2 - \omega^2)}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + (2\omega_c\gamma_c)^2} \quad (4.44.a)$$

$$\rho(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{(2\omega_c)^2 \gamma_c}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + (2\omega_c\gamma_c)^2} \quad (4.44.b)$$

Introducimos estas expresiones en el perfil de Klein para ajustar los espectros a diferentes temperaturas de la figura 4.14. Al poder obtener buenos ajustes haciendo $T_c = 0$, utilizamos la expresión 4.41 en lugar de la 4.40. Como parámetros de ajuste tenemos por parte del discreto su posición ω_d y su anchura γ_d , de la misma forma que para el continuo tenemos ω_c y γ_c . El continuo y el discreto están relacionados por el parámetro de acoplamiento V . La actividad Raman del discreto T_d aparece en 4.41 como un factor de escala.

Para reducir el número de parámetros de ajuste hemos supuesto la anchura del discreto γ_d independiente de la temperatura, de manera que toda la dependencia con la temperatura del perfil se atribuye al acoplamiento. Se obtienen buenos ajustes con un valor de $\gamma_d = 0.20 \pm 0.02 \text{ cm}^{-1}$. Para dar cuenta de la anchura instrumental del equipo, el paso final de cada ajuste es convolucionar la expresión 4.36 con una gaussiana de semianchura 0.82 cm^{-1} , que es el valor correspondiente a la rendija empleada.

4.4.3. Resultados y discusión de los parámetros de acoplamiento

Con la expresión 4.41 obtenemos buenos ajustes de los espectros experimentales en función de la temperatura, como podemos ver en las líneas continuas de la figura 4.14. En la figura 4.17 representamos los valores obtenidos de las frecuencias del continuo y del discreto en función de la temperatura así como la frecuencia del máximo del pico Raman observado en el espectro. Como puede verse, se ha producido un corrimiento entre la frecuencia obtenida del ajuste y la experimental que aumenta con la temperatura debido al acoplamiento. Para el parámetro de acoplamiento V se obtiene una dependencia suave con la temperatura desde valores de 4.5 hasta 9 cm^{-1} a RT, como puede verse en la figura 4.17.

Una vez realizado el ajuste de los espectros con el modelo de acoplamiento anarmónico, discutiremos en la siguiente sección el significado y procedencia de los parámetros de ajuste utilizados. Usualmente, la frecuencia de un modo Raman disminuye al aumentar la temperatura, mientras que en nuestro caso, la frecuencia del discreto obtenida de los ajustes se mantiene prácticamente constante, lo que se atribuye a que la expansión térmica de la red es muy pequeña. Este fenómeno es frecuente en los semiconductores tetraédricos, e incluso en algunos casos se tiene expansión térmica negativa, y la frecuencia aumenta con la temperatura. En cuanto a la frecuencia del continuo, debido a la anchura de su perfil y a su poca intensidad, es difícil determinar valores exactos, lo que se traduce en grandes barras de error. En este caso sí que se aprecia disminución de la posición del pico Raman con la temperatura. Esta disminución es grande, mayor que la del modo de 182 cm^{-1} , debido a que el continuo está formado por dobles fonones, por lo que la dependencia con la temperatura es más fuerte.

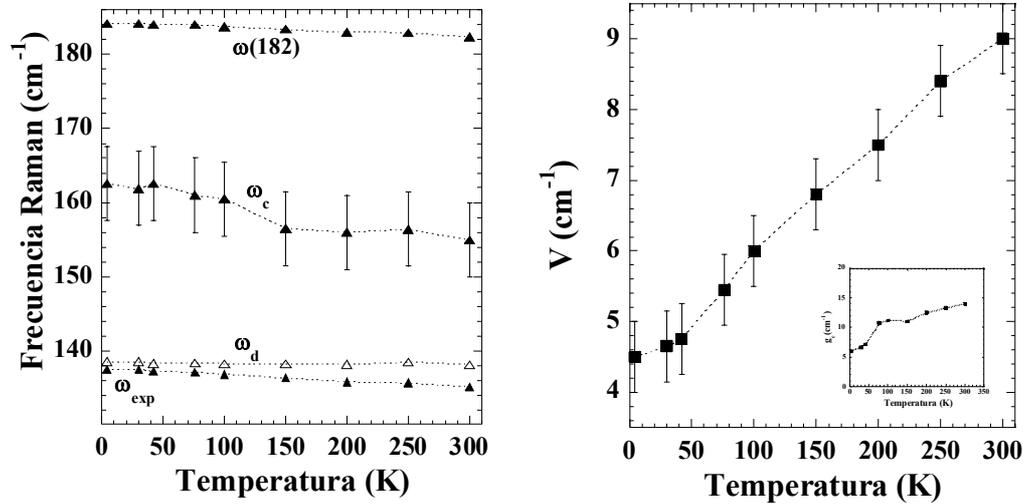


Figura 4.17 En la figura de la izquierda se representan las frecuencias ω_d y ω_c provenientes del ajuste del perfil de los espectros con la ecuación 4.36. Las frecuencias ω_{exp} y $\omega(181.8)$ son las posiciones de los dos picos Raman en el espectro. Se observa un corrimiento que aumenta con la temperatura entre ω_d y ω_{exp} debido al acoplamiento. En la figura de la derecha se representan los valores del parámetro de acoplamiento V obtenidos del ajuste en función de la temperatura y en el encarte los valores de g_c

4.4.3.1. Dependencia de la anchura con la temperatura

En la figura 4.18 se representan los valores experimentales de la semianchura del modo A en función de la temperatura. La anchura debida a procesos anarmónicos de tercer orden, en los que un fonón de frecuencia ω_0 decae a un estado de dos fonones, tiene la forma [82, 83] $\Gamma_{anh} = \Gamma_0 [1 + n(\omega_a, T) + n(\omega_b, T)]$, donde $n(\omega, T)$ representa un factor de Bose-Einstein y las frecuencias de los fonones a y b satisfacen $\omega_0 = \omega_a + \omega_b$. Γ_0 es proporcional a la tercera derivada del potencia vibracional con respecto a las coordenadas fonónicas de los fonones implicados en el proceso. Es, por tanto, indicativo de la magnitud del acoplamiento anarmónico. Con frecuencia se encuentra que el decaimiento anarmónico se produce a dos fonones de la misma frecuencia (ver, por ejemplo, la referencia [84] para la calcopirita AgGaSe_2) lo que se conoce como canal de Klemens [82]. En nuestro caso, el mejor ajuste de esta expresión a las

anchuras experimentales se obtiene con $\omega_a = \omega_b = \omega_0 / 2$, pero para obtener ajustes óptimos es necesario añadir a esta expresión un término independiente de la temperatura. Así, la dependencia de la anchura con la temperatura se reproduce bien con la expresión:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 [1 + 2n(\omega_0/2, T)] + \gamma_d \quad (4.45)$$

con los valores de $\omega_0 = 137.5 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_0 = 0.30 \pm 0.01$ y el término independiente $\gamma_d = 0.18 \pm 0.03$, siendo este valor el mismo que el utilizado en los ajustes de los espectros, dentro de error.

El modelo de Klemens es un caso particular de acoplamiento anarmónico en el que se produce un decaimiento a dos fonones, que además son de la misma energía. Los buenos ajustes de las anchuras obtenidos con la expresión 4.45 apoyan el modelo de decaimiento anarmónico, y explican $\rho(\omega)$ como un continuo formado por dobles fonones. Según la expresión 4.42, la contribución del acoplamiento a la anchura es aproximadamente $\Gamma_v = V^2 \pi \rho$, de manera que la anchura total del pico sería

$$\Gamma = V^2 \pi \rho + \gamma_d \quad (4.46)$$

Comparando 4.45 y 4.46 se tiene que el término $V^2 \pi \rho$ debe dar la misma dependencia con la temperatura que $\Gamma_0(2n+1)$. Es decir, el parámetro de acoplamiento V lleva implícita una dependencia con la temperatura de tipo Bose-Einstein [85], de forma que $V^2 = V_0^2(2n+1)$. Aun así, la expresión 4.46 no es del todo exacta debido a que la dependencia con la frecuencia de $R(\omega)$ añade otra contribución a la anchura, como se discute en la referencia [85]. Una expresión aproximada de la anchura que tiene en cuenta este efecto es:

$$\Gamma_{\text{exp}} = \frac{(\Gamma_v + \gamma_d)}{[1 - V^2 r_1(\omega_1)]} \quad (4.47)$$

donde $r_1(\omega_1)$ es la derivada primera de la transformada de Hilbert $R(\omega)$ en la posición experimental del pico ω_1 . Hemos calculado esta expresión con los valores obtenidos en los ajustes de los espectros y la hemos comparado con la anchura experimental, obteniendo para todas las temperaturas diferencias despreciables entre los datos experimentales y los valores calculados.

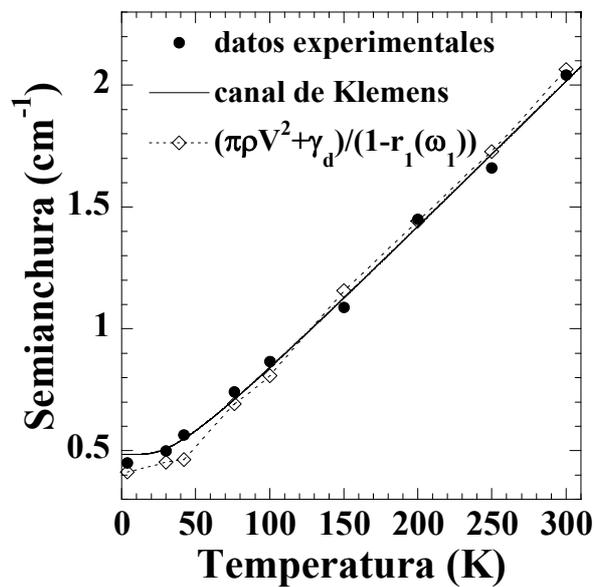


Figura 4.18 Evolución de la anchura del modo en función de la temperatura. Con círculos negros se representan los puntos experimentales. Con rombos blancos se representa la anchura con la ecuación 4.47 utilizando los parámetros de los ajustes. La línea continua representa la dependencia con el modelo de Klemens.

4.4.3.2. Término independiente de la temperatura. Efecto isotópico.

La necesidad de introducir el término γ_d para ajustar el perfil indica que, además del acoplamiento anarmónico, otros mecanismos independientes de la temperatura influyen en las anchuras de los picos. Como ya hemos dicho, al ser la estructura del MnGa_2Se_4 totalmente ordenada, se descartan efectos debidos al desorden, por lo que quedan pocos efectos para poder explicar esta anchura residual. Para estudiar si el término independiente de la temperatura es propio del modo de 135 cm^{-1} o es común a todo el espectro Raman de este compuesto, hacemos los mismos ajustes de la dependencia de la anchura con la temperatura (con la expresión $\gamma + \Gamma_0(1 + 2n)$) para otros modos del espectro. En la figura 4.16 se presentan los ajustes con esta dependencia (líneas continuas) para el modo A de 182 cm^{-1} y el modo E de 77 cm^{-1} además de para el modo A estudiado en este capítulo. Los valores de γ obtenidos ajustando las dependencias experimentales con la expresión 4.45 son $\gamma_d = 0.22 \pm 0.03\text{ cm}^{-1}$ para el modo A de 182 cm^{-1} y $\gamma_d = 0.40 \pm 0.05\text{ cm}^{-1}$ para el modo E de 77 cm^{-1} . La diferencia entre los valores obtenidos en los dos modos A está dentro de la barra de error, mientras que el valor del parámetro para el modo E es bastante diferente.

Un efecto que produce ensanchamiento de los picos y que no depende del orden estructural es el denominado efecto de desorden isotópico [86, 87], que ha sido observado tanto en semiconductores elementales [88, 89] como en compuestos binarios [88, 90, 91]. Debido a la existencia de diferentes isótopos de un elemento se producen fluctuaciones espaciales en la masa que rompen la periodicidad del cristal, lo cual da lugar a un desplazamiento y una anchura en la energía del fonón respecto a lo esperado según la aproximación del cristal virtual, de forma muy similar a lo que ocurre en el caso del acoplamiento anarmónico.

Estos efectos se tratan de forma perturbativa partiendo de la aproximación del cristal virtual, consistente en utilizar el valor promedio de las masas isotópicas y así recuperar la periodicidad del cristal. Para el cálculo perturbativo se definen los factores de fluctuación de masa de orden n como

$$g_n = \sum_i c_i \left(\frac{\langle M \rangle - M_i}{\langle M \rangle} \right)^n \quad (4.48)$$

donde $\langle M \rangle = \sum c_i M_i$ y c_i es la abundancia natural del isótopo i .

La perturbación de primer orden es cero, debido a que $g_1 = 0$, por lo que se tienen que considerar términos de orden superior. Para tenerlos en cuenta se consideran interacciones de segundo orden entre fonones. Estas interacciones son elásticas, armónicas e independientes de la temperatura, aunque formalmente se tratan de la misma forma que las anarmónicas, con g_2 en el papel del acoplamiento V y con la densidad de estados de primer orden, en vez de la de segundo orden. En un cristal monoatómico, la contribución de los efectos isotópicos a la anchura Raman está dada por:

$$\Gamma_0 = \frac{\pi}{12} g_2 \omega^2 N_{a1}(\omega_0) \quad (4.49)$$

Como se puede observar de 4.49, la anchura debida a la fluctuación de masa isotópica en segundo orden, es directamente proporcional a g_2 . Si en el cristal hay varios tipos de átomos hay que considerar la fluctuación de masa isotópica de cada elemento constituyente y la proyección de la densidad de estados sobre cada uno de ellos.

En el compuesto que nos ocupa tenemos tres átomos: Mn, Ga y Se. El selenio tiene seis isótopos diferentes, con las siguientes masas y abundancias naturales: 74 (0.9 %), 76 (9.4 %), 77 (7.6 %), 78 (23.8 %), 80 (46.9 %) y 82 (8.8 %), y su factor de fluctuación de masa es $g_2(\text{Se}) = 4.6 \times 10^{-4}$. El galio tiene dos isótopos de masas y abundancias naturales 69 (60.1 %) y 71 (39.9 %), así $g_2(\text{Ga}) = 1.97 \times 10^{-4}$. El Mn no presenta variedad isotópica, por lo que no contribuye a este efecto. Los modos A del MnGa_2Se_4 llevan asociadas únicamente vibraciones de los átomos de Selenio, por lo que no se tiene en cuenta la proyección de la densidad de estados sobre los cationes, y únicamente $g_2(\text{Se})$ intervendrá en la anchura, mientras que los modos B y E implican

vibraciones tanto de cationes como de aniones y habría que considerar contribución de $g_2(\text{Se})$ y $g_2(\text{Ga})$. Esto explica la diferencia encontrada en γ_0 entre los modos A de 136 y 182 cm^{-1} (0.19 y 0.22 cm^{-1} , respectivamente) y el modo E de 77 cm^{-1} (0.40 cm^{-1}).

Podemos comparar la magnitud del efecto isotópico en el modo respiratorio del MnGa_2Se_4 con el encontrado en otros materiales relacionados, como son el ZnSe y el GaAs. En la referencia 90 se presenta un estudio del efecto isotópico en el espectro Raman de la zincblenda ZnSe, cuyos átomos son similares en masas a los de nuestro material. Aquí tanto el Zn ($g_2 = 5.95 \times 10^{-4}$) como el Se influyen en el efecto isotópico, al tener los dos átomos variedad de isótopos naturales. Para una composición natural de ZnSe, la contribución a la anchura en el modo TO ($\omega_{\text{TO}} = 210 \text{ cm}^{-1}$) debida al efecto isotópico es de 0.7 cm^{-1} , mientras que en cristales crecidos con el isótopo puro ^{68}Zn y composición natural de selenio, esta contribución es de aproximadamente 0.2 cm^{-1} . Este último valor es igual al encontrado en los modos A del MnGa_2Se_4 . Por otra parte, en el GaAs [91], en el que sólo el Galio presenta variedad isotópica, el efecto en la anchura del modo TO ($\omega_{\text{TO}} = 267 \text{ cm}^{-1}$) es únicamente de 0.06 cm^{-1} , lo cual se atribuye tanto a que $g_2(\text{Ga})$ es mucho menor como a la menor densidad de estados fonónica en este compuesto.

4.4.3.3. Origen del continuo fonónico

Como se ha dicho anteriormente, suponemos que el origen del continuo es de tipo fonónico. La dependencia de la anchura y de la asimetría con la temperatura apoya esta hipótesis. Los cálculos del perfil se han ajustado bien a la forma experimental del pico suponiendo un perfil simétrico para el continuo, pero hasta ahora no hemos especificado de forma precisa la naturaleza y origen de este continuo.

Los estados del continuo han de tener una componente de la misma simetría que el fonón discreto acoplado, en este caso simetría Γ_1 . Como se ha establecido anteriormente, la concordancia entre la anchura experimental y la expresión 4.45 apoya la hipótesis de que el continuo está formado por dobles fonones, lo cual proporciona una simetría mayoritaria Γ_1 . El problema principal para determinar el

origen del continuo es que no se dispone de datos de la dinámica de red ni de la densidad de estados fonónicos del MnGa_2Se_4 . Debido a esto, utilizaremos como primera aproximación los datos disponibles de los compuestos binarios más semejantes al compuesto bajo estudio, que son los semiconductores de tipo zincblenda, y los relacionaremos con los compuestos con vacantes ordenadas mediante el método de folding [4], explicado en la sección 3.3. De los compuestos que se pueden considerar originarios del MnGa_2Se_4 , el Ga_2Se_3 es también un compuesto de vacantes ordenadas con simetría tetragonal, y el MnSe tiene estructura de tipo wurtzita. Las zincblendas más semejantes al MnGa_2Se_4 en cuanto a masa de los átomos constituyentes y parámetros de red son el ZnSe y el GaAs . A partir de los datos de sus relaciones de dispersión (ver figura 3.6), aplicando el método de folding se puede obtener una idea aproximada de las relaciones de dispersión del material bajo estudio.

De los datos de los ajustes con el modelo de Klein (ecuación 4.36) hemos obtenido valores de la energía del continuo ω_c que están entre 155 y 165 cm^{-1} , por lo que buscaremos combinaciones de dos fonones en ese rango de energías. Mediante la inspección de las relaciones de dispersión se puede ver que las únicas combinaciones que satisfacen $2\omega_i \approx 160 \text{ cm}^{-1}$ en el ZnSe y GaAs provienen de las ramas TA en puntos de alta simetría. En la zincblenda ZnSe podemos encontrar una rama TA en la que la frecuencia en el punto de simetría X es de aproximadamente 75 cm^{-1} , mientras que la rama TA del GaAs está en $\omega(\text{TA}_X) \approx 80 \text{ cm}^{-1}$ [47, 48]. El modo E que se observa en el espectro Raman del MnGa_2Se_4 en 77 cm^{-1} pertenece a una rama óptica proveniente del plegamiento de una de estas ramas TA, en concreto lo hemos atribuido al plegamiento del modo X_5 de baja frecuencia. No obstante, no hemos restringido únicamente a los modos ópticos de centro de zona, también los dobles fonones acústicos pueden acoplarse con el discreto, siempre que cumplan las reglas de selección. Las ramas TA son muy planas en borde de zona, por lo que dan lugar a una densidad de estados alta, y la frecuencia de los dobles fonones ($2 \times \omega_{TA}$) provenientes de ellas está en el rango adecuado para dar lugar al continuo de estados. En la figura 4.19 se representa la densidad de estados de dobles fonones en el ZnSe en el rango de

frecuencias estudiado [92]. En la zona de $150\text{-}160\text{ cm}^{-1}$, la densidad de dobles fonones proviene de 2TA y presenta un máximo que se puede aproximar a un perfil simétrico de la forma que hemos hecho en los ajustes del perfil del modo.

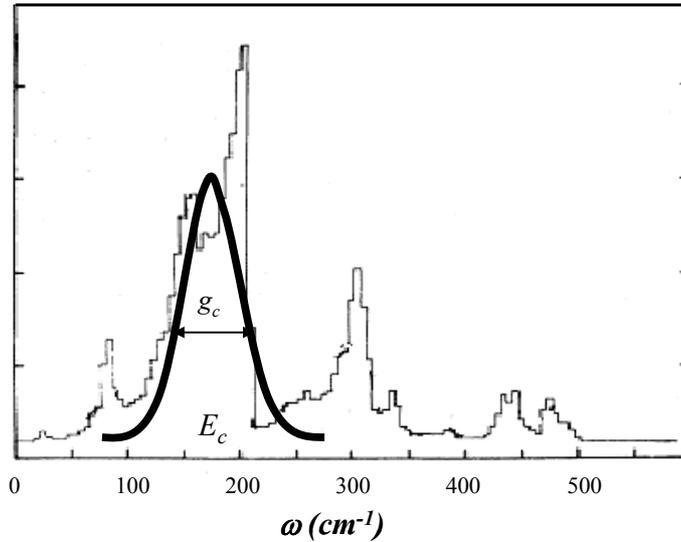


Figura 4.19 Densidad de estados de dobles fonones de la zincblenda ZnSe [92]. La curva de trazo grueso muestra la aproximación a un perfil simétrico realizada en los cálculos del perfil Raman.

4.4.3.4 Anarmonicidad del modo de 135 cm^{-1} vs. anarmonicidad del de 182 cm^{-1} .

En este capítulo hemos explicado la asimetría del modo de 135 cm^{-1} como debida al decaimiento anarmónico de este fonón a un estado formado por dobles fonones en la región de $155\text{-}165\text{ cm}^{-1}$. Observando la dependencia con la anchura y la forma del modo estudiado y comparándola con el modo *A* de 182 cm^{-1} , puede verse que para este último modo la forma del pico es mucho más simétrica, por lo que los efectos de acoplamiento deben ser menores. De hecho, ajustando la dependencia con la anchura de este último modo (figura 4.16) con la expresión del canal de Klemens se obtiene un valor de $\Gamma_\theta = 0.20$ frente al valor de $\Gamma_\theta = 0.30$ obtenido para el modo de 135 cm^{-1} .

El continuo, con $\omega_c \approx 155\text{-}160\text{ cm}^{-1}$, se encuentra a la misma distancia de los dos modos A, por lo que se podría esperar a priori un acoplamiento similar para ambos modos. La diferencia entre estos dos modos radica en la diferencia entre sus potenciales de vibración. Como se explica en la referencia [85], el término de acoplamiento anarmónico depende fuertemente del potencial de vibración interatómico, concretamente de sus terceras derivadas respecto a las coordenadas normales de vibración, que dan el coeficiente Γ_0 .

El objetivo de este apartado no es calcular de forma exacta los potenciales interatómicos envueltos en cada modo, sino ofrecer una explicación cualitativa para justificar por qué el acoplamiento del continuo con los dos modos simétricos es diferente. En ambos modos A vibran solamente los aniones de selenio, por lo que los potenciales de estos modos dependen de la dirección de vibración del Se en relación a su entorno tetraédrico [93]. En la figura 4.20 mostramos un esquema de las vibraciones del Se en el entorno tetraédrico de la vacante (ver también la referencia [94] para un esquema de los modos en los compuestos de tipo calcopirita defectiva). El modo de 135 cm^{-1} se atribuye al modo respiratorio en el que los átomos del selenio vibran en la dirección Se-vacante. Las vibraciones del selenio en el modo de 182 cm^{-1} tienen dirección perpendicular a ésta.

La presencia de una vacante como un átomo con masa cero provoca una gran asimetría en las fuerzas interatómicas. De forma cualitativa puede suponerse que la asimetría tendrá más importancia cuando la vibración del selenio sea en la dirección Se-vacante que cuando sea en una dirección tangencial a la vacante, por lo que en el primer caso los potenciales de vibración serán más asimétricos, y por tanto con mayor grado de anarmonicidad.

La forma del potencial de vibración del modo Se-vacante origina términos de acoplamiento fuertes, y por lo tanto mayores ensanchamientos y asimetrías del perfil que en otros modos de vibración del MnGa_2Se_4 . La dependencia del acoplamiento con la anarmonicidad del potencial de vibración es más crítica que la influencia de la proximidad entre el discreto y el continuo.

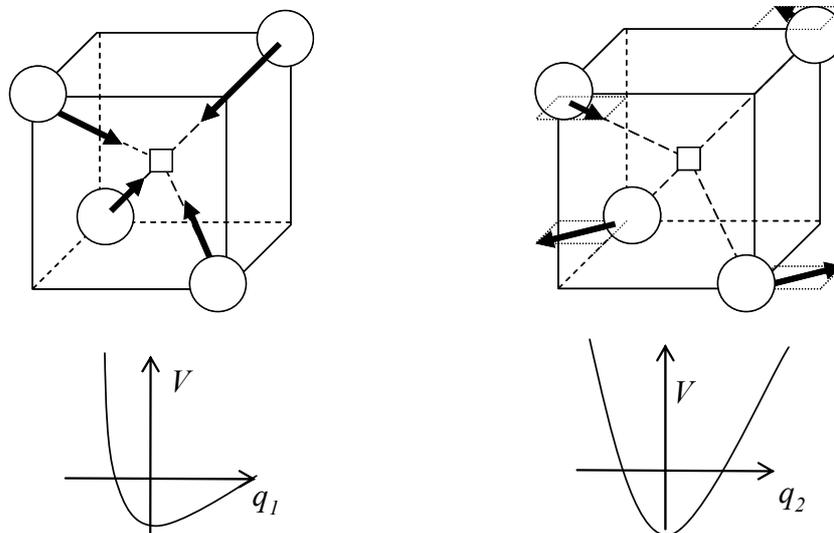


Figura 4.20 Esquema de las vibraciones de los Selenios en el entorno de la vacante en los dos modos A: modo respiratorio a la izquierda y modo de 182 cm^{-1} a la derecha. Debajo de los esquemas se muestra un diagrama cualitativo de los potenciales de vibración de estos dos modos. La vibración hacia la vacante en el modo respiratorio confiere mayor asimetría al potencial interatómico, por lo tanto mayor anarmonicidad.

En la literatura se han reportado efectos de resonancia de Fermi en numerosos compuestos binarios de tipo zincblenda [71, 72, 74]. En estos compuestos se han encontrado fuertes acoplamientos anarmónicos entre los modos TO y LO de centro de zona, cuya simetría es Γ_{15} , y excitaciones provenientes de ramas acústicas combinadas para dar simetría Γ_{15} . En los compuestos con vacantes ordenadas, por el contrario, el mayor acoplamiento ocurre entre excitaciones de simetría Γ_1 , que son las más intensas en segundo orden. En el modo respiratorio, un potencial de vibración fuertemente anarmónico y la proximidad a un continuo de estados de dobles fonones con una alta densidad de estados favorecen el acoplamiento discreto-continuo.

4.4.4 Resumen

En este capítulo se ha explicado la asimetría dependiente con la temperatura existente en el modo respiratorio Se-vacante como debida al acoplamiento anarmónico entre un estado discreto y un continuo de estados de tipo fonónico. El continuo de estados con el que se acopla el modo de la vacante proviene de los estados de dobles fonones originados a partir de las ramas TA de los compuestos de tipo zincblenda. Este acoplamiento se traduce en un corrimiento de la frecuencia Raman del fonón hacia frecuencias menores, y un ensanchamiento asimétrico del pico Raman creciente con la temperatura.

El acoplamiento puede explicarse como un decaimiento anarmónico de tercer orden del fonón a un estado formado por dobles fonones de frecuencia $\approx \omega_d / 2$ (canal de Klemens). Este proceso explica la evolución de la semianchura con la temperatura. La variedad isotópica del Selenio da una contribución extra a la anchura del modo que es independiente de la temperatura. El acoplamiento entre el discreto y el continuo se ve favorecido por tres factores: *i*) La anarmonicidad del potencial de vibración del modo respiratorio; *ii*) la proximidad entre el discreto y el continuo y *iii*) la alta densidad de estados de los dobles fonones $2TA$ que forman el continuo.

Los efectos descritos en este capítulo son consecuencia directa de la presencia de un sitio catiónico vacío en la celda unidad del $MnGa_2Se_4$. La presencia de las vacantes ordenadas causa potenciales de vibración fuertemente anarmónicos para algunos modos, particularmente para el modo A de tipo respiratorio, lo que favorece el acoplamiento de este modo con otras excitaciones de la red, y da lugar en el espectro a un perfil asimétrico.

Capítulo 5

Espectroscopia Raman de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$.

5.1. Introducción. Evolución de la estructura a lo largo de la serie

En esta sección estudiaremos los espectros Raman a lo largo de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. Estos compuestos tienen estructuras semejantes al $MnGa_2Se_4$, por lo que las propiedades determinadas en la sección anterior son también esperables en el resto de los compuestos. La diferencia básica entre el $MnGa_2Se_4$ y el resto de la serie es la estructura totalmente ordenada del primero, como ya hemos dicho anteriormente. La introducción de un tercer catión, el Zn, da lugar a estructuras parcialmente desordenadas. En esta sección estudiaremos el desorden estructural de estos compuestos a través del espectro Raman de monocristales tal y como se obtienen de la síntesis por CVT.

En estudios previos a esta tesis [36, 37, 95, 96] realizados mediante difracción de neutrones en tiempo de vuelo se determinó la estructura cristalina de los compuestos de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. A priori, para cualquier valor de x la estructura más ordenada posible consistiría en la disposición de todo el Ga en el sitio cristalográfico 2c, mientras que el sitio 2d estaría ocupado por Zn y Mn en el porcentaje correspondiente a cada composición. Esta estructura implicaría aun así cierto grado de desorden estructural, debido a la presencia de dos cationes (Zn y Mn) en un sitio de la red.

Sin embargo, en la realidad, la estructura cristalina no es exactamente así. En los análisis de difracción de neutrones se ha detectado que parte del Mn ocupa el sitio cristalográfico 2c, lo que da lugar a efectos adicionales de desorden. El porcentaje de Mn en el sitio 2c aumenta a lo largo de la serie conforme baja el contenido de Mn. En $x = 0.9$ casi todo el Mn (0.87) se encuentra aún en el sitio 2d, con muy poco en el sitio 2c, mientras que en $x = 0.5$ el Mn se encuentra distribuido prácticamente a partes iguales en los dos sitios cristalográficos. Por debajo de $x = 0.5$ estos dos sitios se convierten en uno solo, el 4d, en el que el Zn, el Mn y la mitad del Ga de la fórmula están distribuidos aleatoriamente. El grupo espacial es $I\bar{4}$ para $x > 0.5$, e $I\bar{4}2m$ para $x \leq 0.5$.

La mezcla catiónica en los sitios 2c y 2d o en el 4d da lugar a efectos de desorden estructural que producen pérdida de periodicidad en la red y formación de dominios locales. Estos fenómenos se manifiestan en el espectro Raman, como iremos viendo a lo largo de este capítulo.

El desorden catiónico en la serie se restringe únicamente a los sitios 2c y 2d, o 4d. En ningún compuesto se ha observado ningún otro tipo de intercambios catiónicos. El sitio 2a está siempre ocupado totalmente por Ga, y el sitio de la vacante nunca es ocupado por ningún catión, dentro de la resolución de la difracción de neutrones, de forma que las vacantes conservan siempre su estructura ordenada. En la figura 5.1 representamos las estructuras cristalográficas en los dos grupos espaciales, que ya hemos comentado en el capítulo 3.

Estas dos estructuras se consideran derivadas de la estructura de tipo zincblenda. Todos los compuestos de la serie presentan los dos tipos de distorsiones explicadas en el capítulo 3. Por una parte el Se se desplaza con respecto a la posición $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ propia de la zincblenda a una posición genérica (x, y, z) . En los compuestos con $x > 0.5$ (grupo $I\bar{4}$), se tiene que $x(\text{Se}) \neq y(\text{Se})$, mientras que para el grupo $I\bar{4}2m$, propio de los compuestos con $x \leq 0.5$ se cumple que $x(\text{Se}) = y(\text{Se})$. Por otra parte todos los compuestos presentan distorsión tetragonal, en el sentido de que la celda unidad presenta un ligero achatamiento, es decir, $c < 2a$. Se define el parámetro de distorsión

tetragonal como $\sigma = 2 - c/a$. A lo largo de la serie σ varía con la concentración de Mn y el grado de orden de la muestra.

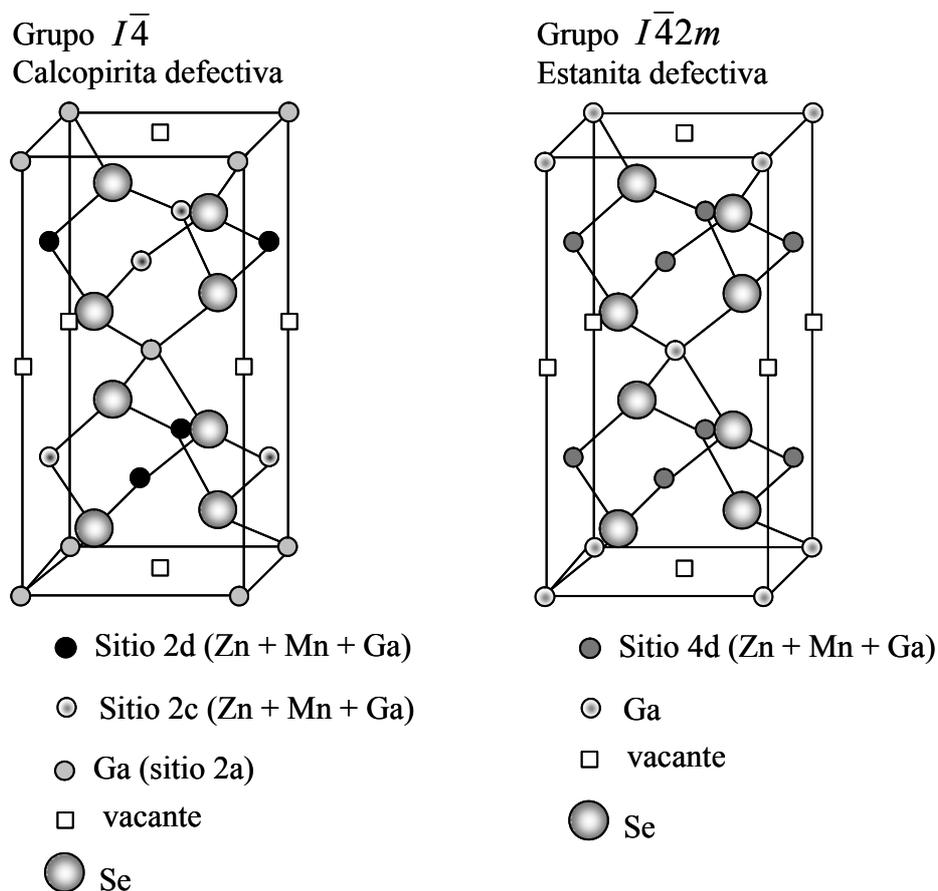


Figura 5.1. Estructura cristalográfica de los compuestos de la serie. En la estructura con grupo $I\bar{4}$ (izquierda) los sitios 2c y 2d son distinguibles pese a estar ocupados por los tres cationes, mientras que en la estructura $I\bar{4}2m$ estos dos sitios se transforman en un único sitio 4d. El Zn, el Mn y la mitad del Ga del compuesto se hallan distribuidos aleatoriamente en este sitio 4d.

Las tablas 5.1 y 5.2 muestran los parámetros estructurales (constantes de red, coordenadas del átomo de Se y factores de ocupación en los sitios 2c y 2d o 4d) obtenidos mediante difracción de neutrones a temperatura ambiente de las muestras de

la serie [36, 37]. En la tabla 5.1 se dan estos datos para los compuestos con grupo espacial $I\bar{4}2m$. La concentración total de Mn en estos compuestos es $Occ(Mn)\times 2$.

Tabla 5.1 Datos obtenidos en [36] para los compuestos de la serie con grupo $I\bar{4}2m$

x nominal	0	0.1	0.24	0.37	0.5
a (Å)	5.51177(1)	5.52158(1)	5.53518(1)	5.55136(1)	5.56647(1)
c (Å)	10.94640(2)	10.94987(2)	10.94987(2)	10.95447(2)	10.94394(2)
x(Se)=y(Se)	0.26437(8)	0.26391(9)	0.26380(9)	0.26323(8)	0.26304(10)
z (Se)	0.11645(6)	0.11643(6)	0.11623(6)	0.11622(5)	0.11591(6)
Occ(Mn)4d	0	0.052(2)	0.120 (2)	0.1715(21)	0.241(2)

En la tabla 5.2 se muestran estos datos para los compuestos con grupo $I\bar{4}$. En estos casos la concentración de Mn es la suma de $Occ(Mn)2d + Occ(Mn)2c$.

Tabla 5.2 Datos obtenidos en [37] para los compuestos de la serie con grupo $I\bar{4}$

x nominal	0.64	0.77	0.90	1
a (Å)	5.59332(1)	5.62098(1)	5.64854(1)	5.67325(1)
c (Å)	10.90208(1)	10.85582(3)	10.80234(3)	10.76294(3)
x (Se)	0.2556(3)	0.2538(3)	0.2505(2)	0.2476(2)
y (Se)	0.2679(2)	0.2689(2)	0.2694(2)	0.2703(1)
z (Se)	0.11544(6)	0.11502(7)	0.11476(6)	0.11432(6)
Occ(Mn) 2d	0.469(6)	0.663(5)	0.872(4)	1.0
Occ(Mn) 2c	0.162(6)	0.110(5)	0.028(3)	0.0

En estas tablas no se dan las ocupaciones del Zn y el Ga en los dos sitios cristalográficos, debido a que no es posible distinguirlos mediante difracción de neutrones ya que sus factores de scattering son muy semejantes.

La evolución de los parámetros con el contenido de Mn es suave en todos los casos pero se aprecian tendencias diferentes en las regiones de $x \leq 0.5$ y $x > 0.5$. En la

figura 5.2 se representan los parámetros de red a y c . Se puede observar que la dependencia de a con x es lineal, pero con diferente pendiente en la zona $I\bar{4}$ y en la zona $I\bar{4}2m$. El parámetro c se mantiene constante para los compuestos de tipo $I\bar{4}2m$ y disminuye linealmente con x en los compuestos $I\bar{4}$.

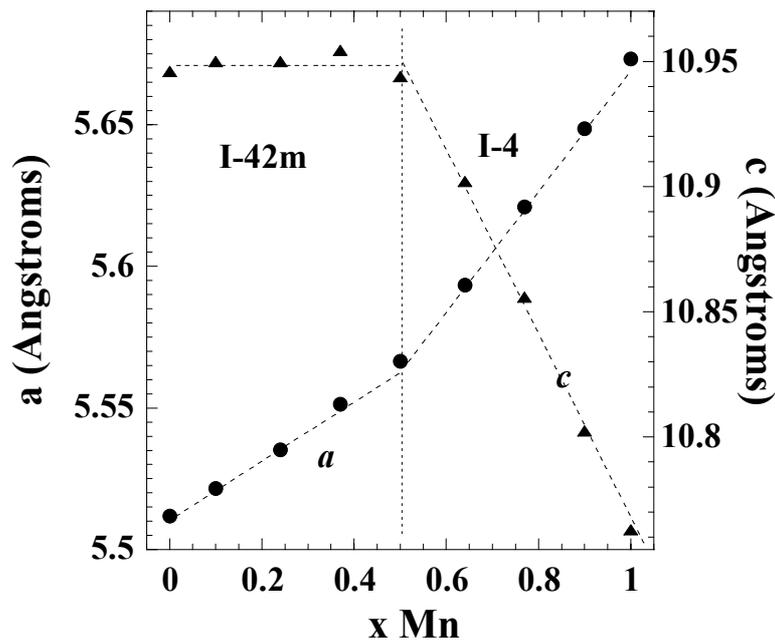


Figura 5.2 Parámetros de red a y c de los compuestos de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ según las referencias [36] y [37].

La evolución de las coordenadas atómicas del Se con la composición (figura 5.3.a) muestra cómo varía la distorsión tetraédrica a lo largo de la serie. Como ya hemos dicho, para $x < 0.5$ $x(\text{Se}) = y(\text{Se})$, mientras que para $x > 0.5$ la diferencia entre $x(\text{Se})$ e $y(\text{Se})$ aumenta conforme aumenta la composición de Mn. En las figuras 5.3.b y 5.3.c representamos el volumen de la celda unidad, y el valor del parámetro de distorsión tetragonal $\sigma = 2 \cdot c/a$ en función de la composición x . Ambos presentan un aumento lineal con el contenido de Mn, si bien la pendiente de σ frente a x es distinta en la

región correspondiente a $x < 0.5$ ($I\bar{4}2m$) y en la región de alto contenido de Mn, $x > 0.5$ ($I\bar{4}$).

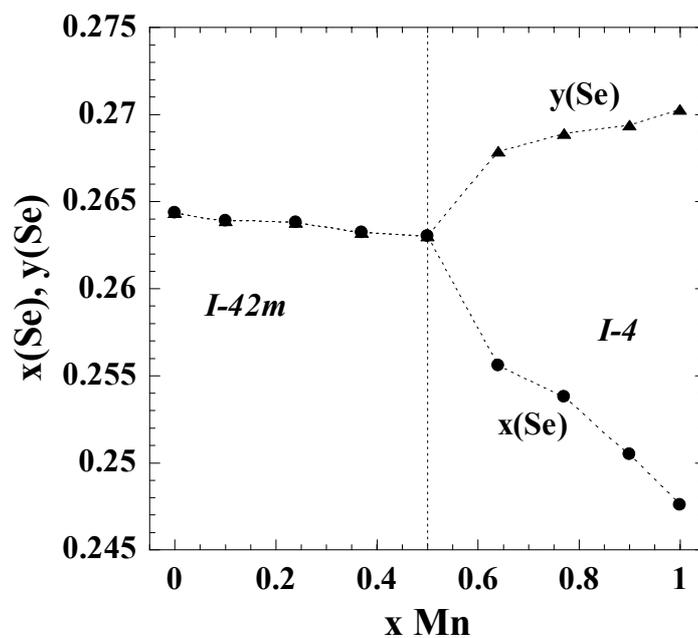
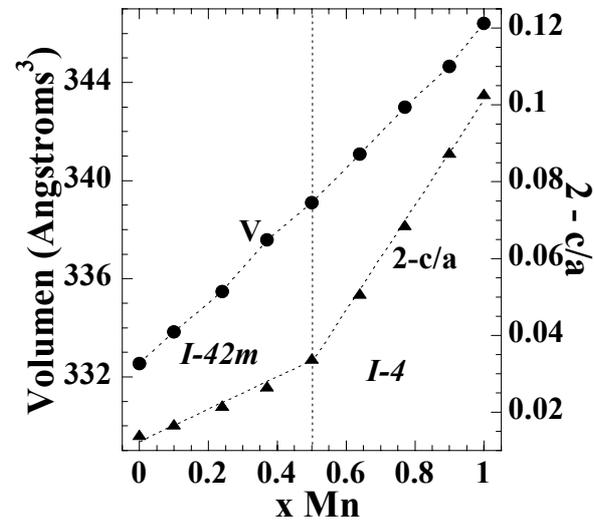
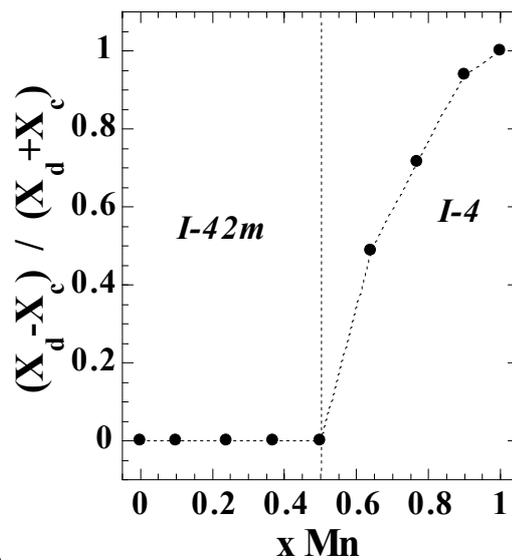


Figura 5.3.a Evolución con la concentración de Mn de las coordenadas atómicas del Se [36, 37].



b)



c)

Figura 5.3.b y c: b) Volumen de la celda unidad y parámetro de distorsión tetragonal σ en función de x . Se observan dos tendencias diferentes en σ para $x < 0.5$ y $x > 0.5$ c) Parámetro de orden de largo alcance η definido en la referencia [95]. η es 0 para los compuestos de tipo $I\bar{4}2m$ mientras que en los de tipo $I\bar{4}$ crece hasta llegar al valor máximo de 1 que indica orden total en el $MnGa_2Se_4$. Los datos de estas figuras están en las referencias [36], [37] y [96]

La evolución del parámetro de distorsión σ con la composición, con dos dependencias diferentes según el grupo espacial, sugiere que existe un valor crítico de σ que separa las estructuras ordenadas de las desordenadas. Los datos de la figura 5.3.b indican que el valor crítico es $\sigma_c = 0.034$. Por encima de este valor el grupo espacial es el $I\bar{4}$, mientras que en los compuestos en los que $\sigma < \sigma_c$ el grupo espacial es el $I\bar{4}2m$. Conforme el parámetro de distorsión tetragonal va aumentando y alejándose del valor crítico el orden de la estructura cristalográfica es mayor, hasta llegar al orden total para $x = 1$. Este parámetro podría ser entonces indicador del grado de orden. Por otra parte, en la referencia [95] se define un parámetro de orden $\eta = (X_d - X_c) / (X_d + X_c)$, donde X_d y X_c son las ocupaciones de Mn en los sitios 2d y 2c, respectivamente. Para el grupo $I\bar{4}2m$ se cumple que $X_d = X_c$ ya que se tiene un único sitio 4d, y por tanto $\eta = 0$. En los compuestos del grupo $I\bar{4}$ η aumenta con x hasta llegar al valor de $\eta = 1$ para el $MnGa_2Se_4$, que presenta orden catiónico total. Así pues, tanto η como σ pueden utilizarse como indicadores del grado de orden estructural promedio.

El parámetro de distorsión tetragonal ha sido utilizado en la bibliografía en relación con las transiciones de fase orden-desorden de las calcopiritas ABX_2 [97]. En estos compuestos solamente se produce transición de fase a alta temperatura a una estructura de tipo zincblenda en aquellos casos en los que a temperatura ambiente $\sigma < 0.05 \pm 0.01$.

En la tabla 5.3 presentamos los valores de los parámetros de distorsión tetragonal y los grupos espaciales de algunos semiconductores ternarios del tipo OVC encontrados en la bibliografía. Puede verse que en general se cumple la relación entre σ y el orden estructural y que el valor crítico de $\sigma_c = 0.034$ es válido en toda la familia de OVC. La misma información se da gráficamente en la figura 5.4.

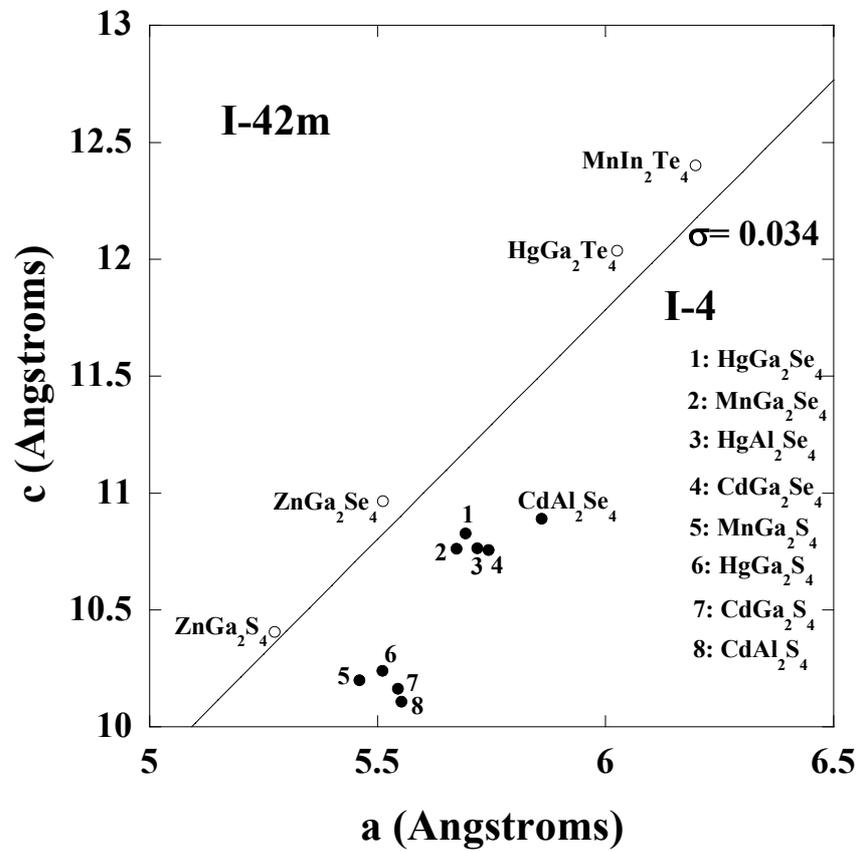


Figura 5.4 Datos de los parámetros de celda de varios OVC obtenidos de la bibliografía (ver tabla 5.3). La línea continua marca la relación entre c y a a la cual se cumple que $\sigma = \sigma_c$. Por encima de la línea los compuestos tienen g.e. $I\bar{4}2m$ y por debajo $I\bar{4}$.

Tabla 5.3 Dimensiones de la celda unidad y parámetro de distorsión tetragonal de algunos semiconductores ternarios de tipo OVC

Compuesto	a (Å)	c (Å)	σ	Grupo espacial	Ref.
CdAl₂S₄	5.5528	10.1081	0.17964	$I\bar{4}$	[98]
ZnGa₂S₄	5.2744	10.407	0.02689	$I\bar{4}2m$	[99]
CdGa₂S₄	5.5445	10.1635	0.16692	$I\bar{4}$	[100]
HgGa₂S₄	5.5106	10.2392	0.14191	$I\bar{4}$	[100]
MnGa₂S₄	5.46	10.20	0.13187	$I\bar{4}$	[101]
CdAl₂Se₄	5.86	10.89	0.14164	$I\bar{4}$	[102]
HgAl₂Se₄	5.7183	10.764	0.11757	$I\bar{4}$	[100]
ZnGa₂Se₄	5.5117	10.9643	0.01072	$I\bar{4}2m$	[103]
CdGa₂Se₄	5.743	10.756	0.127	$I\bar{4}$	[104]
HgGa₂Se₄	5.6930	10.8260	0.09837	$I\bar{4}$	[105]
MnGa₂Se₄	5.6733	10.763	0.10286	$I\bar{4}$	[37]
HgGa₂Te₄	6.0250	12.037	0.00217	$I\bar{4}2m$	[106]
MnIn₂Te₄	6.197	12.402	-0.00129	$I\bar{4}2m$	[107]

5.2. Espectros Raman.

En esta sección mostraremos los espectros Raman a temperatura ambiente de los compuestos de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. El orden total del $MnGa_2Se_4$ da lugar a un espectro Raman con picos estrechos y bien definidos. En el resto de compuestos de la serie los espectros presentan anchuras mayores y pérdida de resolución.

En la figura 5.5 se presentan los espectros Raman a RT de los compuestos de esta serie de los que disponemos monocristales, cuyas composiciones nominales son $x = 0, 0.1, 0.24, 0.37, 0.5, 0.64, 0.77, 0.90$ y 1. Estos espectros están medidos con la luz incidiendo sobre el plano (111) (en notación cúbica), que es el único al que podemos acceder en todos los monocristales. Se puede ver el ensanchamiento de los picos según x disminuye, hasta llegar a espectros muy poco resueltos en los compuestos de tipo $I\bar{4}2m$. Los espectros presentan diferentes intensidades a lo largo de la serie debido a efectos de resonancia, al estar la fuente de excitación (2.41 eV) más o menos cerca del gap de cada uno de estos materiales (entre 2.2 y 2.5 eV a RT según el valor de x [31]).

Según hemos visto en la sección 4, se esperan 13 modos activos Raman ($3A + 5B + 5E$) para los compuestos con grupo espacial $I\bar{4}$, y 12 modos ($2A_1 + 2B_1 + 3B_2 + 5E$) en el grupo $I\bar{4}2m$. En la sección anterior hemos podido identificar todos los modos activos del $MnGa_2Se_4$ debido a la buena resolución que presentan los espectros. En el resto de los compuestos no es tan fácil identificar los modos, ya que los ensanchamientos provocados por el desorden dificultan la medida de la intensidad del pico en diferentes polarizaciones. Como se ve en la figura 5.5, en los compuestos más desordenados, la anchura de los picos hace que se confundan y se mezclen en el espectro, sobre todo en la zona de alta frecuencia. De todas formas, en todos los compuestos se identifican con claridad el modo respiratorio, con frecuencia de $\sim 140 \text{ cm}^{-1}$, propio de los compuestos con vacantes ordenadas, así como el modo de alta frecuencia ($\nu \sim 280 \text{ cm}^{-1}$) que deriva del modo de centro de zona de la zincblenda.

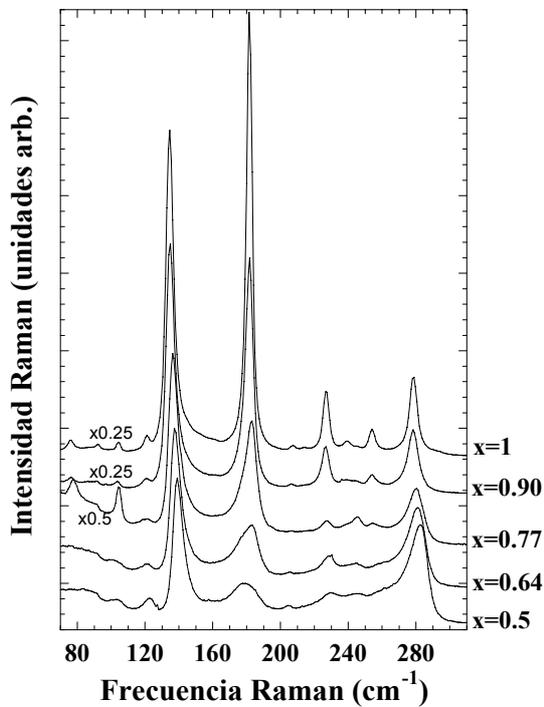
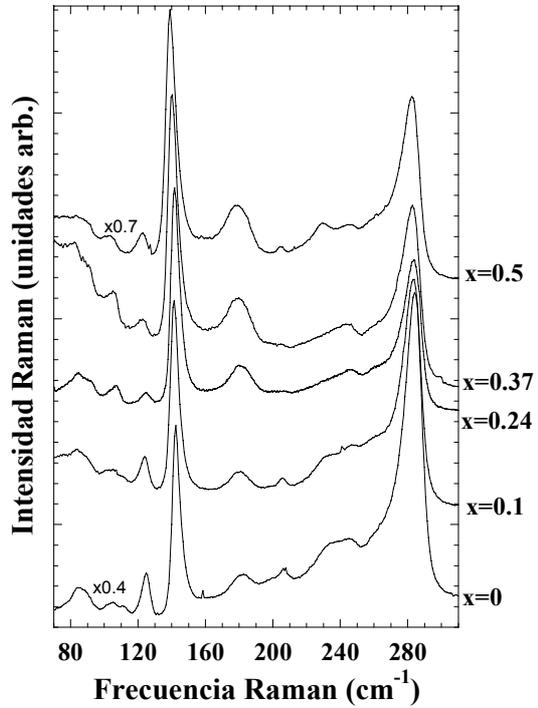


Figura 5.5. Espectros Raman a RT de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. Arriba se presentan los espectros de los compuestos con g.e. $I\bar{4}2m$ y abajo los de los compuestos con g.e. $I\bar{4}$. Se incluye en ambas el espectro de $x = 0.5$ para dar cuenta de la diferencia de escala. Algunos espectros se han escalado como indica la figura por mejorar la claridad de ésta.

En los espectros Raman de los compuestos con dilución atómica isovalente se pueden dar dos tipos de comportamientos: comportamiento llamado *a dos modos*, y comportamiento *a un modo* (ver por ejemplo [108]). En el primer caso, que se encuentra comúnmente cuando se mezclan átomos con masas muy diferentes, el espectro presenta dos tipos de modos Raman, propios de cada compuesto extremo, con intensidad variable según la concentración x . En el caso del comportamiento a un modo, más típico de diluciones entre átomos con masas semejantes, el espectro presentaría un único conjunto de modos característico de una estructura promedio entre los dos compuestos extremos. Como ejemplos, en la referencia [109] se puede ver el comportamiento a dos modos en el modo A_1 de la serie $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$, mientras que en la serie $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ el comportamiento es a un modo (ver [110]). En los espectros Raman de la serie $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$ se espera comportamiento a un modo debido a la poca diferencia de masas entre el Zn y el Mn. Este comportamiento se observa claramente en los modos más intensos, como el modo respiratorio, y es de esperar que ocurra para todos los modos del espectro, por lo que supondremos que en todos los espectros hay 12 o 13 modos según el g.e sea $I\bar{4}2m$ o $I\bar{4}$. Hemos determinado las frecuencias de los modos mediante el ajuste de los espectros con perfiles compuestos por 13 lorentzianas, que son tantas como se espera para el plano (111). Debido al carácter polar de los compuestos, por cada par de modos B y E se esperarían dos picos en el espectro correspondientes a la componente LO y a la TO , pero suponemos que la combinación de la anisotropía con la polaridad produce en todos los compuestos de la serie la misma mezcla de modos que la explicada en el capítulo anterior para el MnGa_2Se_4 . En la figura 5.6 representamos las frecuencias obtenidas de los ajustes en función de la concentración de Mn.

A lo largo de la serie se observa un pequeño corrimiento de la mayoría de los modos Raman hacia menor frecuencia conforme aumenta la concentración de Mn, (ver figura 5.6) justificado por la variación de las constantes de red a lo largo de la serie. La evolución de la frecuencia con x es suave en todos los modos, por lo que se puede suponer que la simetría y los desplazamientos atómicos no varían de forma drástica a lo largo de la serie. En el cambio de grupo espacial se produce el cambio de

simetría de algunos modos: al pasar de $I\bar{4}$ a $I\bar{4}2m$ los modos A se convierten en A_1 permitidos o A_2 prohibidos, mientras que los modos B pasan a B_1 (no polares) o B_2 (polares). El modo respiratorio Se-Vacante de frecuencia $\approx 140 \text{ cm}^{-1}$ permanece en toda la serie como uno de los modos principales y más intensos del espectro, tal y como ocurre en otros compuestos con vacantes ordenadas. El modo A de 182 cm^{-1} , muy activo en el $MnGa_2Se_4$, va perdiendo intensidad conforme disminuye el contenido de Mn, y desaparece en los compuestos de tipo $I\bar{4}2m$, de lo que se deduce que este es el modo A que pasa a simetría A_2 al cambiar el grupo espacial. El tercer modo A, de $\nu \approx 207 \text{ cm}^{-1}$, permanece activo, aunque con poca intensidad, en todos los compuestos. Como el modo respiratorio, cambia a simetría A_1 en el grupo parcialmente desordenado. El origen de la banda ancha que se observa en la región de 180 cm^{-1} en los compuestos de tipo $I\bar{4}2m$ se discutirá más adelante.

El modo de más alta frecuencia ($\approx 280 \text{ cm}^{-1}$) proviene del modo de centro de zona de la zincblenda, de simetría Γ_{15} , y en la sección anterior se atribuía en el $MnGa_2Se_4$ al modo cuasiLO extraordinario de simetría mezclada B + E. La suave variación de las frecuencias del modo nos permite suponer que esta atribución es válida para toda la serie, de manera que asignaremos el modo de alta frecuencia a un cuasiLO en toda la serie.

También hemos visto que la relación entre los parámetros de los tensores en los modos B de alta frecuencia en el $MnGa_2Se_4$ es $c/d \approx 0$ (Ver tabla 4.5), lo que lleva a la correspondencia entre B y B_2 para los modos de alta frecuencia, ya que para la simetría $\bar{4}2m$ los tensores de los modos B_1 y B_2 son:

$$B_1 = \begin{pmatrix} c & \\ & -c \end{pmatrix} \text{ y } B_2(z) = \begin{pmatrix} & d \\ d & \end{pmatrix}$$

En $I\bar{4}2m$ los modos B_1 son no polares y los B_2 polares. Según la discusión de polaridad frente a anisotropía del capítulo anterior, los modos de tipo B_1 se esperan a bajas frecuencias.

En la tabla 5.4 se dan las frecuencias de los modos de los compuestos extremos y su simetría.

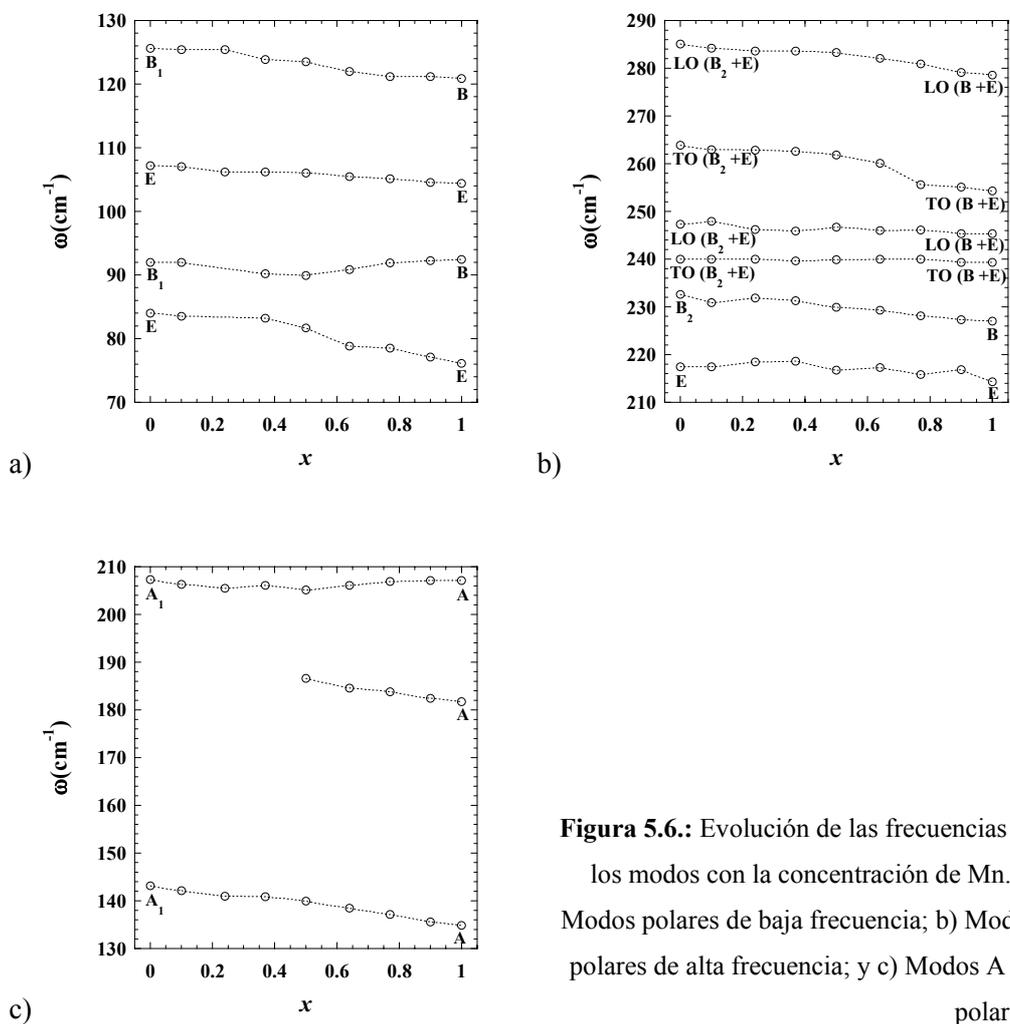


Figura 5.6.: Evolución de las frecuencias de los modos con la concentración de Mn. a) Modos polares de baja frecuencia; b) Modos polares de alta frecuencia; y c) Modos A no polares.

Tabla 5.4 Frecuencias en el plano (111) y asignación de los modos Raman en los compuestos $MnGa_2Se_4$ y $ZnGa_2Se_4$.

MnGa₂Se₄		ZnGa₂Se₄	
Asignación	frecuencia (cm⁻¹)	Asignación	frecuencia (cm⁻¹)
E	76.1	E	84.0
B	92.5	B ₁	92.0
E	104.4	E	107.2
B	120.9	B ₁	125.6
A	134.8	A ₁	143.1
A	181.7	A ₂ prohibido	
A	207.1	A ₁	207.3
E	214.3	E	217.4
B	227.0	B ₂	232.6
TO (B + E)	239.3	TO (B ₂ + E)	240.0
LO (B + E)	245.3	LO (B ₂ + E)	247.3
TO (B + E)	254.3	TO (B ₂ + E)	265.3
LO (B + E)	278.6	LO (B ₂ + E)	285.3

5.3. Efectos de desorden

5.3.1. Orden de largo alcance.

A la hora de asignar los picos observados en los espectros (ver tabla 5.4) se encuentra que la diferencia básica entre compuestos con grupo $I\bar{4}$ e $I\bar{4}2m$ está en el modo A de 182 cm^{-1} . La forma e intensidad de este modo son buenos indicadores del orden estructural de los compuestos de la serie $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$. En esta sección se relacionará el grado de orden con la forma de los espectros en la región de 180 cm^{-1} y se definirá un parámetro para describir el grado de orden de cada compuesto a partir de su espectro Raman exclusivamente.

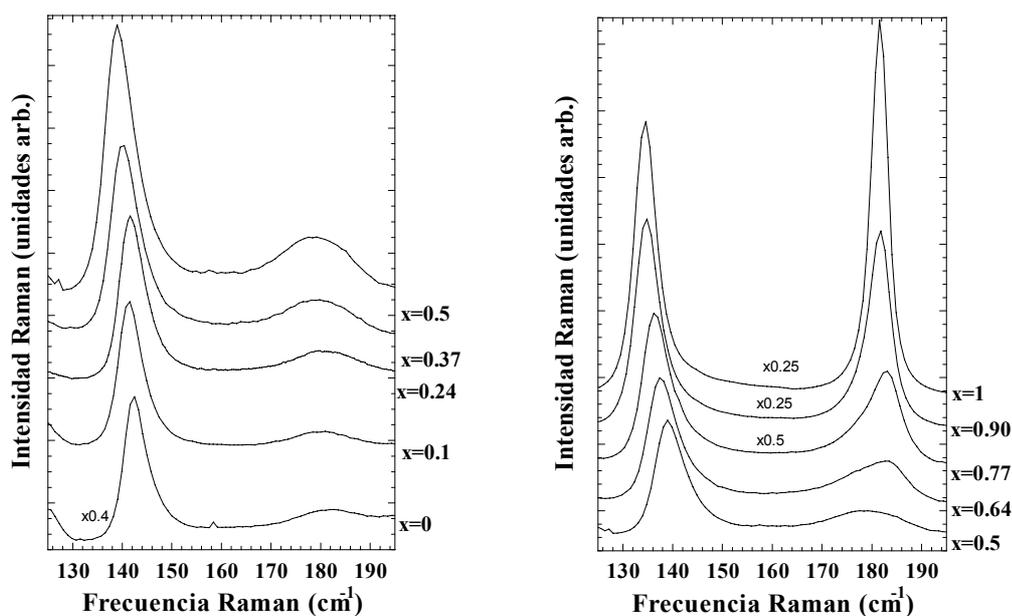


Figura 5.7. Espectros Raman de la serie en la zona de los modos A de 136 y 180 cm^{-1} . En los compuestos ordenados (derecha) el modo de 180 cm^{-1} está compuesto por dos bandas. En los compuestos con grupo $I\bar{4}2m$ permanece una banda ancha.

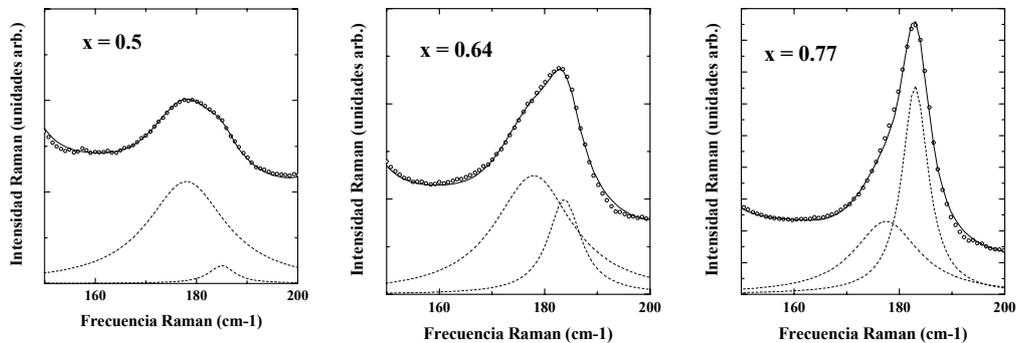


Figura 5.8 Ejemplos de ajustes de la banda de 180 cm^{-1} con dos bandas, ancha y estrecha. Con puntos blancos se representa el espectro experimental. La línea continua muestra el ajuste del espectro, y las líneas discontinuas representan la forma de cada componente.

5.3.1.1. Análisis del modo de 180 cm^{-1} . Evolución con x

En la figura 5.7 representamos los espectros Raman de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ en la región de los dos primeros modos A. En esta sección estudiaremos la intensidad del modo de 180 cm^{-1} tomando como referencia el modo respiratorio de 136 cm^{-1} , cuya intensidad es constante a lo largo de la serie, salvo efectos de polarización y de resonancia, que son aproximadamente comunes a los dos modos. Hemos medido espectros en diferentes polarizaciones, y observamos las mismas reglas de selección tanto para el modo respiratorio como para las bandas ancha y estrecha, de lo que podemos concluir que la banda ancha tiene también simetría A y los mismos parámetros tensoriales que el segundo modo A. Por otra parte, los dos modos están muy próximos en frecuencia, por lo que no habrá diferencias apreciables en el comportamiento resonante.

Un estudio en detalle de los espectros Raman permite ver dos bandas en la zona de 180 cm^{-1} (ver figura 5.8). Por un lado aparece una banda estrecha, cuya intensidad va disminuyendo conforme disminuye x hasta desaparecer cuando cambia el grupo espacial en $x = 0.5$ y que hemos asignado al segundo modo A permitido en $I\bar{4}$ (181.8 cm^{-1} en el $MnGa_2Se_4$). Por otro lado, en todos los compuestos de la serie aparece una

banda ancha, incluso en los que tienen simetría $I\bar{4}2m$, donde el segundo modo A es prohibido. La intensidad integrada de la banda ancha aumenta en los compuestos de tipo $I\bar{4}$ conforme disminuye x y permanece aproximadamente constante en los compuestos de tipo $I\bar{4}2m$.

En los espectros de algunos compuestos de tipo $I\bar{4}$, como el de $x = 0.9$, puede dudarse si el perfil de 180 cm^{-1} corresponde a dos bandas o es un perfil asimétrico del mismo tipo que el del modo respiratorio. Sin embargo, en $x = 0.64$, el perfil está claramente constituido por dos bandas, por lo que podemos suponer que esto es lo que ocurre para toda la serie.

En la figura 5.9 se representan las intensidades integradas de las dos bandas lorentzianas, normalizadas a la banda de 136 cm^{-1} , en función de x .

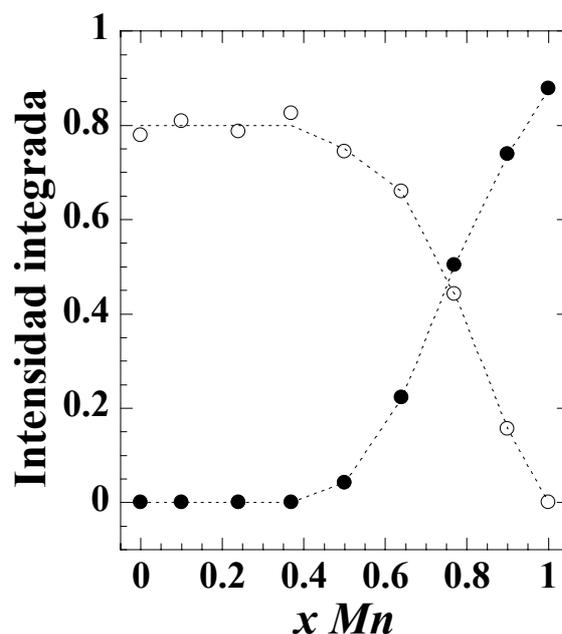


Figura 5.9. Intensidades integradas de las bandas ancha (círculos blancos) y estrecha (círculos negros) obtenidas a partir del ajuste de los espectros con dos perfiles lorentzianos. Las intensidades están normalizadas a la intensidad del modo respiratorio.

5.3.1.2. Interpretación.

La banda estrecha, que hemos asignado al segundo modo A, sólo aparece en los compuestos con grupo espacial $I\bar{4}$, y su intensidad relativa, como podemos ver en la figura 5.9, depende de la concentración de Mn: es cero entre $x = 0$ y $x = 0.5$ y crece de forma aproximadamente lineal entre 0.5 y 1, a medida que el orden aumenta. Este comportamiento nos permitirá utilizarla para definir un parámetro de orden basado exclusivamente en el espectro Raman.

La banda ancha aparece en todos los compuestos salvo en el $MnGa_2Se_4$, donde el orden estructural es total. Su intensidad relativa permanece aproximadamente constante en la zona $I\bar{4}2m$, y disminuye en la zona ordenada al aumentar la concentración de Mn. Esta banda no es una excitación de primer orden, ya que en el espectro están identificados todos los modos Raman predichos por simetría. Como hemos dicho, las reglas de selección de las bandas ancha y estrecha son iguales, por lo que la banda ancha tiene la misma simetría que la banda estrecha. Además, como vemos en la figura 5.9, a lo largo de la serie la suma de intensidades banda ancha + banda estrecha se mantiene aproximadamente constante, lo que sugiere que la banda ancha proviene del modo A.

Asignamos la banda ancha a vibraciones locales del Se con desplazamientos similares a los del segundo modo A, activadas por la ruptura de periodicidad debida al desorden catiónico. El espectro del $MnGa_2Se_4$ no presenta banda ancha, ya que es el único compuesto totalmente ordenado. La estructura más ordenada del resto de los compuestos tendría todo el Ga en el sitio 2c y el sitio 2d estaría ocupado sólo por Mn y Zn, pero esto no ocurre así. Como hemos visto, en el resto de los compuestos del grupo $I\bar{4}$ hay un porcentaje del Mn en el sitio 2c, además de la mezcla catiónica Zn-Mn, lo que rompe la periodicidad de la red. En los compuestos de tipo $I\bar{4}2m$ es el desorden estructural inherente a este grupo espacial el que produce ruptura de periodicidad. En estos compuestos, la mezcla catiónica de Mn + Zn + Ga en el sitio 4d da lugar a vibraciones locales de tipo A con frecuencia variable según el entorno. El promedio de todas ellas en el cristal conforma la banda ancha. Cuanto mayor es el

grado de orden del cristal, la dispersión en estructuras locales compatibles con la estructura de largo alcance disminuye, por lo que la intensidad de la banda ancha disminuye.

Con esta interpretación, la intensidad de la banda estrecha se convierte en un buen indicador del orden de largo alcance, por lo que definimos un parámetro de orden $\eta_R = I_{estrecha} / (I_{estrecha} + I_{ancha})$. Dividimos por la suma de las intensidades de la banda ancha y la estrecha para normalizar a la actividad total de la banda, que puede depender del contenido total de Mn.

Anteriormente hemos visto que se puede definir un parámetro de orden de largo alcance a partir de las ocupaciones de Mn en los sitios 2c y 2d, es decir $\eta_{Mn} = (X_d - X_c) / (X_d + X_c)$. Este parámetro y el parámetro η_R que acabamos de definir han de estar relacionados. En la figura 5.10 se representa η_R frente al parámetro de orden de largo alcance y se observa que estos dos parámetros están relacionados, pero la correlación no es lineal. Por otra parte, si representamos η_R frente a $x\eta_{Mn}$ (figura 5.11) se obtiene una correlación lineal. Como veremos en secciones posteriores, la utilización de $x\eta_{Mn}$ como parámetro de orden es más adecuada que la utilización de η_{Mn} , lo que se justifica si proponemos que $x\eta_{Mn}$ es la contribución debida al Mn de un parámetro de orden más general, que contempla la posibilidad de ordenamiento también del Zn y del Ga, en cuyo caso $\eta_T = x\eta_{Mn} + (1-x)\eta_{Zn}$.

Hasta ahora hemos supuesto que el incremento del orden estructural al aumentar el contenido de Mn a lo largo de la serie se debe exclusivamente a la mayor tendencia de este elemento a ocupar preferentemente el sitio 2d. Sin embargo, dado que los análisis de difracción de neutrones no pueden diferenciar el Zn del Ga es imposible determinar las ocupaciones de estos dos elementos en los sitios 2d y 2c, por lo que en realidad no sabemos si, al ordenarse el Mn, también el Zn y el Ga lo hacen. La definición de η_T pretende generalizar el parámetro de orden considerado hasta ahora (η_{Mn}) abriendo la posibilidad al ordenamiento del Zn. El hecho de que η_R coincida con $x\eta_{Mn}$ justificaría la suposición hecha hasta ahora de que el Zn y el Ga no se ordenan en las muestras “as

grown” (tal y como se han sintetizado), es decir $\eta_{Zn} = 0$. Veremos más adelante que sí que pueden llegar a ordenarse.

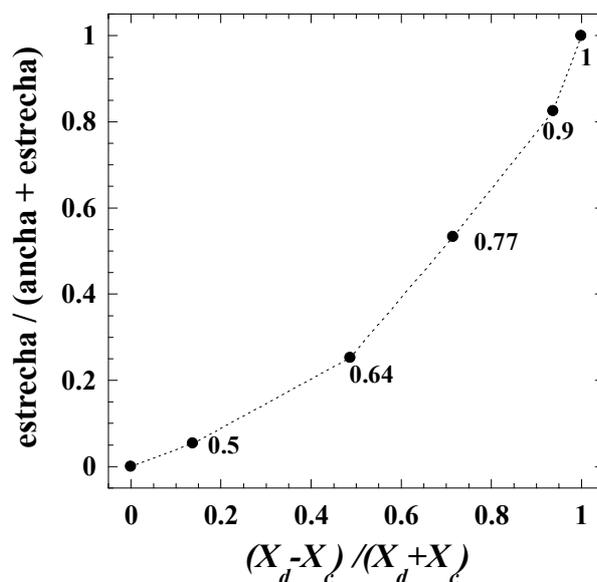


Figura 5.10 Cociente $\eta_R = I_{estrecha} / (I_{estrecha} + I_{ancha})$ frente al parámetro de orden η definido en la referencia [95].

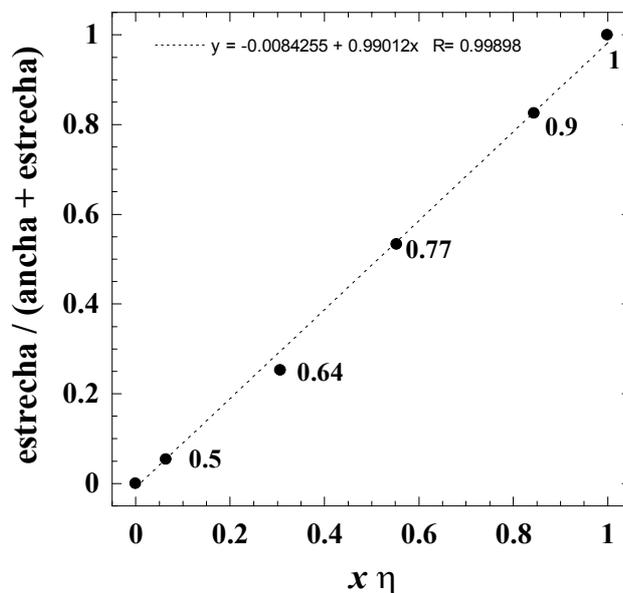


Figura 5.11 Relación entre el parámetro de orden de largo alcance multiplicado por la concentración de Mn de cada muestra y η_R .

5.3.2. Orden local.

En esta sección analizaremos los efectos que produce el desorden estructural de los compuestos de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ en el modo respiratorio de 140 cm^{-1} . Como se puede observar en los espectros Raman (figura 5.5) este modo presenta un carácter asimétrico en todos los compuestos de la serie. En el $MnGa_2Se_4$ se ha atribuido esta asimetría al acoplamiento anarmónico. No obstante, en el resto de los compuestos, la asimetría del pico es mayor, y el perfil del pico no se puede reproducir satisfactoriamente con el modelo de acoplamiento.

La asimetría de los picos Raman se ha asociado en muchos casos a efectos de desorden o de tamaño finito de los cristales. En nuestro caso, todos los compuestos de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ con $x < 1$, presentan cierto grado de desorden estructural, debido en los compuestos de tipo $I\bar{4}$ a la mezcla catiónica $Zn+Mn$ y al intercambio catiónico entre los sitios 2c y 2d, y en los compuestos con grupo $I\bar{4}2m$ a la mezcla catiónica $Mn+Zn+Ga$ en el sitio 4d. El desorden estructural posibilita la formación de dominios locales, lo que pensamos que podría explicar la asimetría del modo respiratorio.

5.3.2.1. Efectos de desorden en el modo respiratorio.

En este apartado, el estudio de los efectos de desorden se centra en el modo respiratorio de 140 cm^{-1} . En capítulos anteriores hemos visto que la evolución de la asimetría de este modo con la temperatura en el $MnGa_2Se_4$ es debida a procesos de decaimiento anarmónico. A lo largo de toda la serie, el carácter de este modo, y el entorno tetraédrico de la vacante no sufren variaciones significativas, por lo que es de esperar que el acoplamiento esté presente en todos los compuestos de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ y produzca efectos parecidos.

El acoplamiento anarmónico es despreciable a bajas temperaturas y aumenta con la temperatura (ver sección 4.4). Por el contrario es de esperar que los efectos asociados al desorden se mantengan inalterables desde LHeT hasta temperatura

ambiente al menos, ya que en este rango de temperaturas no es probable que exista difusión iónica. Por lo tanto, estudiando los espectros Raman a muy baja temperatura se minimizarán los efectos anarmónicos, y la asimetría observada se deberá principalmente al desorden estructural.

Se han medido espectros Raman a temperatura de helio líquido (LHeT) (4.2 K) de muestras de composiciones correspondientes a $x = 0, 0.24, 0.5, 0.77$ y 1 . Estos espectros se representan en la figura 5.12.a. Como ya sabíamos, en el $MnGa_2Se_4$, la asimetría del pico de 135 cm^{-1} desaparece a esta temperatura, y su anchura es comparable a la del resto de los picos del espectro. En los espectros correspondientes al resto de la serie el carácter asimétrico del pico se mantiene a LHeT, y es más marcado en los compuestos con composiciones intermedias, en particular en $x = 0.5$. Para cuantificar la asimetría definimos un parámetro de asimetría como el cociente entre el valor máximo de la derivada del pico por la izquierda y el mínimo valor por la derecha. En la figura 5.12.b representamos los valores obtenidos de este cociente en función de x a 4 K. Esta magnitud varía entre 1 (sin asimetría) para $x = 1$ y el valor máximo de ≈ 2.05 para $x = 0.5$.

La evolución con la composición del modo de 180 cm^{-1} medida a LHeT es muy similar a la evolución observada a RT que se ha descrito en la sección anterior (superposición de componentes ancha y estrecha), lo que indica que la distribución catiónica no se modifica al bajar hasta 4.2 K.

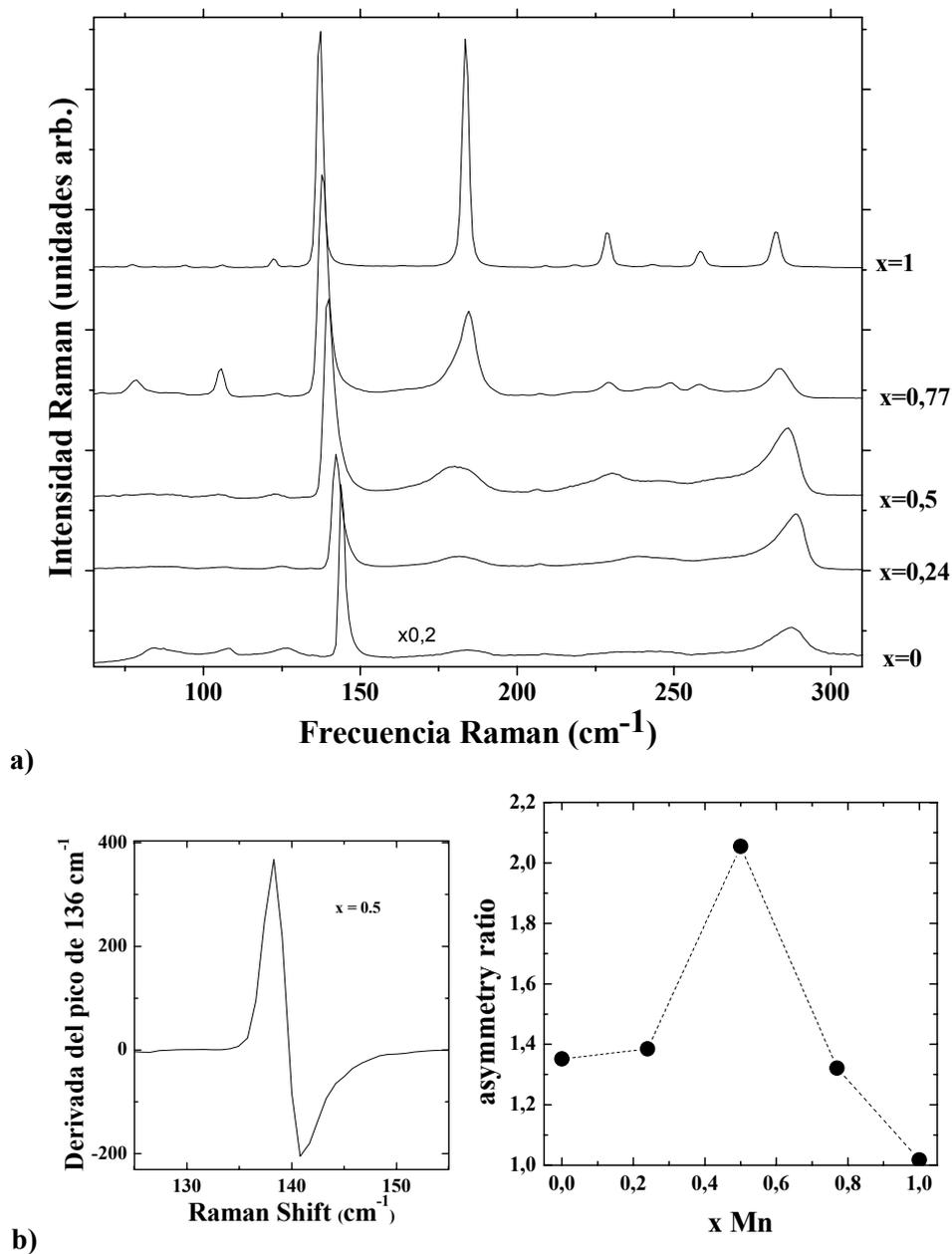


Figura 5.12. a) Espectros de la serie a LHeT. b) izquierda: ejemplo ($x = 0,5$) de la derivada del perfil del modo respiratorio; derecha: Evolución con la composición de la muestra del parámetro de asimetría del modo respiratorio definido en el texto.

5.3.2.2. Modelo de correlación espacial.

El modelo utilizado para dar cuenta de la contribución del desorden estructural a la asimetría del modo respiratorio es el modelo de correlación espacial. [111] El desorden catiónico de las estructuras cristalinas posibilita la formación de dominios locales ordenados, es decir, estructuras locales en las que los iones se hallan dispuestos en la misma configuración en varias celdas consecutivas.

El modelo de correlación espacial ha sido utilizado con frecuencia en la literatura para explicar la presencia de picos asimétricos en microcristales [111, 112] o aleaciones de semiconductores [113, 114, 115, 116] cuyo desorden microscópico conduce a estructuras ordenadas de tamaño finito. En estos casos, el tamaño finito del sistema provoca una ruptura de periodicidad en los potenciales de interacción vibracionales, que se traduce, en lo que al efecto Raman se refiere, en una relajación de la regla de selección $q = 0$.

La ruptura de periodicidad conduce a que la longitud de correlación fonónica no sea infinita, de lo que se deriva que todos los modos de la rama óptica pueden intervenir en el efecto Raman. Aun así, la contribución de los fonones de centro de zona es mucho mayor que la de los de borde de zona. El peso de los fonones de la rama en función de q es proporcional a una función de correlación que expresa la relajación de la regla de selección $q = 0$. En la literatura se ha utilizado con éxito una función de correlación espacial de tipo gaussiano: $\exp(-4r^2 / L^2)$ si se consideran microcristales o dominios esféricos de diámetro L . La longitud de correlación tiene doble interpretación según se aplique el modelo a cristales finitos o a sistemas desordenados. En el primer caso L sería el tamaño del microcristal, y en el segundo caso sería el tamaño característico de las regiones ordenadas o dominios. También se puede encontrar [117] la función de correlación adecuada para otras formas de los dominios, pero en el caso que nos ocupa, la suposición de dominios esféricos es suficiente. Con la función de correlación gaussiana, la intensidad Raman tiene la forma:

$$I(\omega) = C \int_0^{q_{BZ}} \exp\left(\frac{-q^2 L^2}{4}\right) \times \frac{d^3 \bar{q}}{[\omega - \omega(\bar{q})]^2 + \Gamma^2} \quad (5.1)$$

donde q toma valores hasta el borde de la primera zona de Brillouin q_{BZ} , L es la longitud de correlación espacial, Γ es la anchura intrínseca de los fonones en centro de zona y $\omega(\bar{q})$ es la relación de dispersión fonónica.

La integral de la expresión 5.1 se hace a todo el volumen de la primera zona de Brillouin en el caso general. En nuestros materiales, la rama óptica a la que pertenece el modo respiratorio tiene un mínimo absoluto en $\bar{q} = 0$, por lo que cerca de centro de zona su dispersión es muy semejante en todas las direcciones de la red recíproca (ver relaciones de dispersión en capítulos anteriores). Teniendo en cuenta que los valores de \bar{q} cercanos a centro de zona son los que más peso tienen, podemos suponer que las relaciones de dispersión son isótropas y sustituir \bar{q} por su módulo en $\omega(\bar{q})$. Para las ramas ópticas suele utilizarse como relación de dispersión la basada en el modelo de la cadena lineal [118], dada por:

$$\omega^2(q) = A + \left\{ A^2 - B \left[1 - \cos\left(\pi q/q_{BZ}\right) \right] \right\}^{1/2} \quad (5.2)$$

El método de folding explicado en apartados anteriores (sección 3.5) permite de nuevo estimar la forma de esta rama en los compuestos bajo estudio, a través de los valores de $\omega(q)$ en centro de zona (el máximo del modo Raman) de $\omega \sim 135\text{-}140 \text{ cm}^{-1}$ y en borde de zona. El modo A respiratorio pertenece a la rama fonónica que proviene del plegamiento de una rama óptica de la zincblenda en una dirección Γ -W, en concreto, la que va de Γ_{15} a W_1 , de tal forma que estimamos que los fonones de borde de zona de la rama plegada tienen una frecuencia de unos 200 cm^{-1} . Con estos valores, los parámetros A y B de la expresión 5.2 son del orden de $A \approx 1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ y $B = -4 \times 10^8 \text{ cm}^{-4}$. En la figura 5.13 representamos la dependencia de la frecuencia con q dada por la ecuación 5.2 con estos parámetros.

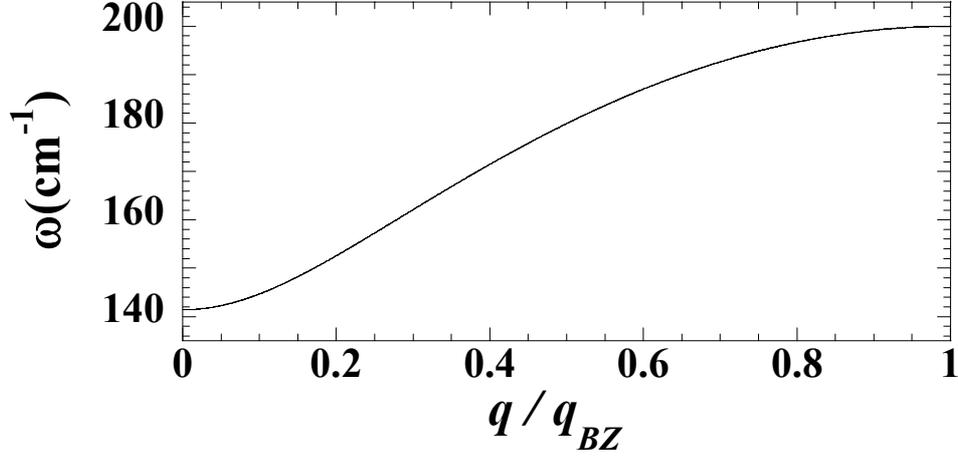


Figura 5.13: Representación de la rama fonónica según la relación de dispersión 5.2 y los valores de A y B dados en el texto.

5.3.2.3. Ajuste del perfil del modo respiratorio.

El modo respiratorio interacciona anarmónicamente con un continuo de estados de tipo fonónico (ver sección 4.4) de forma que su intensidad viene dada por:

$$I(\omega) = \frac{T_d^2}{\pi} \frac{\pi\rho(\omega)V^2 + \gamma_d}{(\omega_d - \omega + V^2R(\omega))^2 + (\pi\rho(\omega)V^2 + \gamma_d)^2} \quad (5.3)$$

Para combinar los efectos de acoplamiento anarmónico con los de correlación espacial sustituiremos en 5.1 el perfil lorentziano por 5.3 con la frecuencia del discreto ω_d dada por $\omega(q)$ de 5.2. La integral 5.1 se hace, en principio, a todo el volumen de la primera zona de Brillouin. En nuestro caso la geometría del experimento es backscattering por lo que los vectores \vec{q} que participan en el proceso están en una única dirección. Así, en lugar de integrar a todo el volumen integraremos a lo largo de esa dirección. Entonces, la intensidad del pico está dada por:

$$I(\omega) = \frac{T_d^2}{\pi} \int_0^1 \exp\left(\frac{-q^2 L^2}{4}\right) \times \frac{\pi\rho(\omega)V^2 + \gamma_d}{(\omega(q) - \omega + V^2 R(\omega))^2 + (\pi\rho(\omega)V^2 + \gamma_d)} dq \quad (5.4)$$

donde q está normalizado a su valor en borde de zona, y L representa el número de celdillas unidad. γ_d es la anchura intrínseca del modo, atribuida en el caso del MnGa_2Se_4 a la variedad isotópica del Se. Debido al desorden estructural, se esperaría que esta anchura incluyera, para $x \neq 1$, un término de desorden variable con la composición de Mn de la misma forma que la de otros modos del espectro, ensanchándose en los compuestos más desordenados. Sin embargo, los mejores ajustes se consiguen dando a este parámetro un valor constante con x , lo que significa que con el modelo de correlación espacial estamos dando cuenta también de los efectos de desorden estructural de largo alcance. Se obtienen buenos ajustes en todos los casos tomando el valor ya establecido en la sección 4.4 de $\gamma_d = 0.2 \text{ cm}^{-1}$. Las expresiones para el perfil del continuo son de la misma forma que en la sección 4.4. En cuanto a los parámetros de la rama fonónica $\omega(q)$, consideramos B fijo con $B = -4 \times 10^8$ en todos los compuestos, ya que no influye notablemente en nuestros cálculos, debido a que este parámetro controla principalmente la forma de la rama en borde de zona, y los valores de q de borde de zona tienen un peso despreciable en la integral. El valor de A va variando en cada caso para dar la frecuencia del discreto, de tal forma que según la expresión 5.3.2. $\omega_d = \omega(q=0) = (2A)^{1/2}$. Quedan como parámetros de ajuste para cada composición los parámetros del perfil acoplado (posiciones y anchuras del discreto y el continuo, y parámetro de acoplamiento V), y la longitud de correlación L . Como hemos dicho, se espera que las características del acoplamiento sean similares en todos los compuestos, por lo que utilizamos para el perfil los mismos parámetros que para el MnGa_2Se_4 . Al igual que en el capítulo anterior, el perfil calculado se convoluciona con una gaussiana de semianchura 0.82 cm^{-1} que da cuenta de la anchura instrumental del equipo.

Ajustamos con la expresión 5.4 los espectros a LHeT para obtener la longitud de correlación L . En la figura 5.14 representamos la región del modo respiratorio en los

espectros de las composiciones medidas. Se observa una excelente correspondencia entre los datos experimentales y los perfiles ajustados.

En la figura 5.15 se representan los valores de L obtenidos de los ajustes en función de x . Se han ajustado también los espectros a RT de las muestras de $x = 0.1, 0.37, 0.64$ y 0.9 , que no han sido medidos a LHeT, para completar la serie. La longitud de correlación no varía con la temperatura, ya que entre LHeT y RT no se produce difusión catiónica que haga variar el orden estructural. El tamaño de los dominios está entre las 5 y 10 celdas unidad en todo el rango de $x \leq 0.9$, siendo los dominios más pequeños en torno a $x = 0.5$, lo cual se atribuye a la mayor mezcla de cationes en los compuestos intermedios. Para $x = 0$ solamente tenemos dos cationes mezclados, Zn y Ga, mientras que en $x = 0.5$ se mezclan Zn, Mn y Ga. En los otros compuestos intermedios, al haber más proporción o de Zn o de Mn se considera que la mezcla catiónica es menor. Para $x = 1$ tenemos orden total, por lo que la longitud de correlación es infinita, al no formarse dominios locales. Podemos ajustar el perfil de su espectro dando a L un valor igual o superior a 17. Con este valor se pierde el carácter asimétrico del pico, lo que nos da el límite de este modelo. Con dominios superiores a este número de celdas unidad, no se apreciarían efectos de asimetría en el espectro Raman.

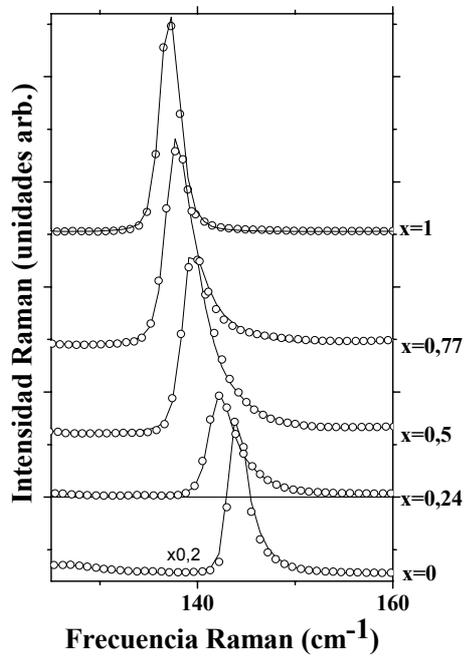


Figura 5.14 Espectros de la serie a temperatura de Helio líquido (4.2 K) en la región del modo respiratorio y ajustes con el modelo de correlación. Con puntos se representan los datos experimentales y con línea continua el ajuste con la expresión 5.4 y los parámetros dados en el texto.

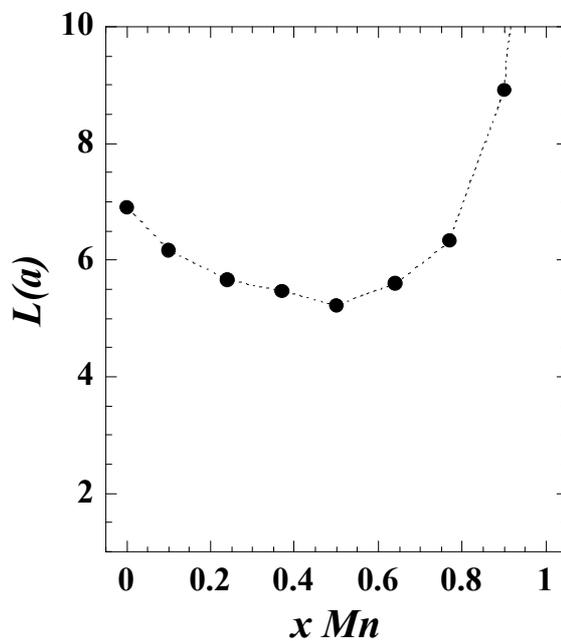


Figura 5.15 Valores obtenidos de los ajustes de los espectros con la expresión 5.4 de la longitud de correlación L , que indica el tamaño de los dominios ordenados.

La estructura promedio del $ZnGa_2Se_4$ es desordenada, con los átomos de Zn y la mitad de los átomos de Ga compartiendo el sitio cristalográfico 4d. Dentro de esta estructura de largo alcance, y dado que el Zn y el Ga son diferentes, habrá forzosamente distinción local entre sitios de tipo 2c y 2d de tal manera que pueden darse celdas en las que los iones estén dispuestos con Zn en los sitios 4d equivalentes al 2d y Ga en los equivalentes al 2c. Estadísticamente esta disposición atómica puede repetirse a lo largo de algunas celdas unidad adyacentes, dando lugar a un dominio ordenado. Lo mismo ocurre con la configuración opuesta: Zn en 2c y Ga en 2d. Al introducir Mn en los compuestos intermedios se tiene mezcla de tres cationes diferentes y son posibles varias configuraciones ordenadas, con Zn en 2d y Ga en 2c, o Mn en 2d y Ga en 2c y las ocupaciones inversas de estas dos estructuras. Debido a la posibilidad de más tipos de configuraciones ordenadas locales, la probabilidad de que dos celdas contiguas tengan la misma estructura es menor, por lo que los dominios ordenados que se forman son de menor tamaño en los compuestos de x cercanos a 0.5. Únicamente en los compuestos con mayor concentración de Mn ($x = 0.9$ y 1) el tamaño de dominio es claramente mayor. En $x = 0.9$, debido a la preferencia del Mn por el sitio 2d y a la baja concentración de Zn, la estructura Mn(2d)-Ga(2c) es más probable, como veremos más adelante, y por tanto, los dominios son mayores. En el $MnGa_2Se_4$ la estructura es totalmente ordenada, por lo que el tamaño de los dominios ordenados tiende a infinito.

La existencia de dominios locales en el cristal está directamente relacionada con el grado de orden y las ocupaciones catiónicas, pero, como veremos a continuación, el tamaño de dominio determinado a partir de los espectros Raman es mayor que el que se predice de forma probabilística a partir de las ocupaciones catiónicas. Este hecho se explicará introduciendo el parámetro de orden local de Warren-Cowley [119], que da cuenta de la tendencia a formar clusters o dominios en una estructura en la que se tiene dilución atómica en algún sitio cristalográfico.

5.3.2.4. Formación de dominios ordenados. Parámetro de orden de corto alcance.

a) Cálculo del tamaño de dominio ordenado. Configuración catiónica aleatoria.

En esta sección se calculará de forma probabilística la longitud de correlación media para cada compuesto de la serie. Dada una celda unidad con una configuración determinada, se calcula la probabilidad de que haya n celdas contiguas con esa misma configuración. Llamaremos A_i a cada configuración catiónica considerando la ocupación de un par de sitios 2c-2d, de forma que en esta sección, el termino *celda unidad* no se refiere exactamente a una celda completa, sino a una pareja de estos dos sitios cristalográficos, por lo que el parámetro de celda unidad es la distancia 2d-2d o 2c-2c, es decir, el parámetro a tetragonal. $P(A_i)$ es la probabilidad de que una celda (par de sitios 2c-2d) cualquiera tenga la configuración A_i , y $P(A_i|A_i)$ a la probabilidad de que, dada una celda con la configuración A_i , una determinada celda contigua tenga también esta configuración. Con esa notación, la probabilidad de que en el cristal exista una cadena de n celdas con configuración A_i es

$$P_n(A_i) = P(A_i|A_i)^{n-1}(1-P(A_i|A_i)) \quad (5.5)$$

El tamaño medio de los dominios de tipo A_i en el cristal se obtiene calculando el valor medio de n de la forma:

$$L_i = \frac{\sum_{n=1}^M n P_n(A_i)}{\sum_{n=1}^M P_n(A_i)} \quad (5.6)$$

donde M es el número total de celdas. Para obtener el tamaño medio de dominio L , se calcula la media de todas las L_i . Si tenemos m configuraciones de celda posibles, el tamaño medio del dominio será:

$$L = \frac{\sum_{i=1}^m L_i P(A_i)}{\sum_{i=1}^m P(A_i)} \quad (5.7)$$

En los cristales de $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$, hay dos sitios cristalográficos con mezcla catiónica, los sitios 2c y 2d, y tres cationes, Mn, Zn y Ga que pueden ocupar estos sitios. Las diferentes configuraciones A_i que se pueden formar en una celda concreta son las siguientes:

Tabla 5.2: Configuraciones catiónicas posibles A_i .

Configuración A_i	Sitio 2d	Sitio 2c
A_1	Mn	Ga
A_2	Zn	Ga
A_3	Ga	Zn
A_4	Ga	Mn
A_5	Mn	Zn
A_6	Mn	Mn
A_7	Zn	Mn
A_8	Zn	Zn
A_9	Ga	Ga

Si consideramos que los dos sitios cristalográficos son independientes en cuanto a ocupaciones catiónicas, la probabilidad de tener una configuración A_i es el producto de las ocupaciones correspondientes a cada caso. Por ejemplo la probabilidad de tener en una celda un átomo de Mn en el sitio 2d y uno de Ga en el sitio 2c está dada por $P(A_1) = X_d^{Mn} \cdot X_c^{Ga}$. Las ocupaciones de Mn en los sitios 2c y 2d son conocidas de los datos de difracción de neutrones, y suponemos inicialmente que el Zn se distribuye aleatoriamente entre los dos sitios en todos los compuestos de la serie, de forma que $X_d^{Zn} = X_c^{Zn} = (1-x)/2$. Esta suposición será justificada en apartados posteriores de esta tesis. Las ocupaciones del Ga se pueden deducir fácilmente, ya que en cada uno

de los sitios cristalográficos se cumple $X^{Mn} + X^{Zn} + X^{Ga} = 1$. En la figura 5.16 representamos en función de x las probabilidades de tener en una celda individual cada una de las configuraciones catiónicas de la tabla 5.2.

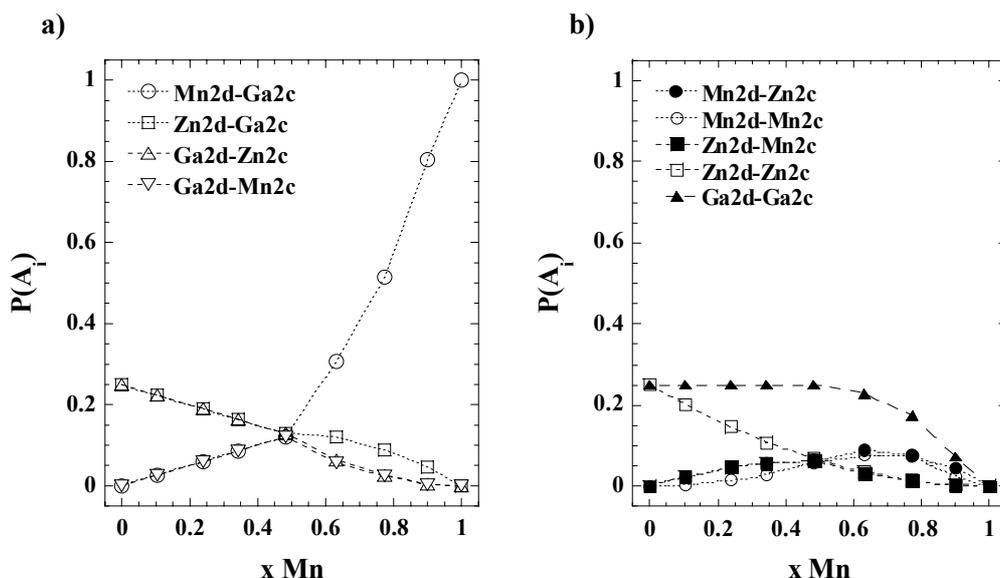


Figura 5.16 $P(A_i)$ en función de x para cada configuración A_i . En la figura a) se representan las probabilidades de celdas tipo catión divalente-catión trivalente, que respetan localmente la neutralidad de carga. En la figura b) se representan las configuraciones en las que coinciden en la celda dos cationes divalentes o dos trivalentes.

Obtenidas las probabilidades $P(A_i)$, se calcula la probabilidad de tener una cadena con n celdas contiguas con la misma configuración, es decir, el tamaño de cada dominio. Primero hacemos los cálculos aplicando un modelo puramente estadístico en el que cada celda unidad es independiente de las que la rodean y los dominios locales se forman por la distribución aleatoria de los cationes en el cristal. Por lo tanto $P(A_i|A_i) = P(A_i)$ en 5.5, y la ecuación 5.6 queda de la forma:

$$L_i = \frac{\sum_{n=1}^M n P(A_i)^{n-1} (1 - P(A_i))}{\sum_{n=1}^M P(A_i)^{n-1} (1 - P(A_i))} \quad (5.8)$$

Podemos simplificar esta expresión haciendo $M = \infty$, ya que estamos analizando cristales macroscópicos, y desarrollando las series del numerador y el denominador. Así el tamaño de dominio L_i de la configuración A_i queda

$$L_i = \frac{1}{1 - P(A_i)} \quad (5.9)$$

En la tabla 5.2 tenemos 9 configuraciones de celda posibles. Sin embargo, las configuraciones que implican dos cationes divalentes (Zn y Mn) o dos trivalentes (Ga) en los dos sitios cristalográficos rompen la neutralidad de carga local. Es posible la existencia de algunas celdas aisladas con carga no nula en el cristal, que se compensan globalmente con otras con carga opuesta, pero la formación de dominios no neutros sería muy exigente energéticamente. Así pues, consideramos únicamente los dominios ordenados de las configuraciones compuestas por un catión divalente y otro trivalente. Tenemos por tanto 4 tipos de dominios: A_1 (Mn2d y Ga2c), A_2 (Zn2d Ga2c), A_3 (Zn2c Ga2d) y A_4 (Mn2c Ga2d). Así, sustituyendo $P(A_i)$ en 5.9 según hemos explicado anteriormente tenemos:

$$L_1 = \frac{1}{1 - X_d^{Zn} X_c^{Ga}}; L_2 = \frac{1}{1 - X_d^{Zn} X_c^{Ga}}$$

$$L_3 = \frac{1}{1 - X_c^{Zn} X_d^{Ga}}; L_4 = \frac{1}{1 - X_c^{Zn} X_d^{Ga}} \quad (5.10)$$

El tamaño medio de dominio se calcula mediante la expresión 5.7, con estos cuatro tipos de dominios. En la figura 5.17 representamos los tamaños de dominio L_i y el tamaño medio de dominio L calculado de esta forma. Se puede observar en la figura que para x altas la mayor contribución proviene de los dominios de tipo 1 (Mn2d y Ga2c), mientras que los dominios Zn-Ga son predominantes para bajas x , como era de esperar. Los dos dominios de Zn-Ga tienen prácticamente la misma contribución a lo largo de toda la serie. Por el contrario la contribución de los dos dominios Mn-Ga es diferente en la zona ordenada. El tamaño del dominio con Mn en el sitio 2d es mucho

mayor que el de cualquier otro tipo de dominio debido a la preferencia del Mn por ese sitio cristalográfico. Para $x = 1$, que está totalmente ordenado, únicamente es posible la configuración Mn2d y Ga en 2c, por lo que sólo aparece este tipo de dominio, con longitud de correlación infinita.

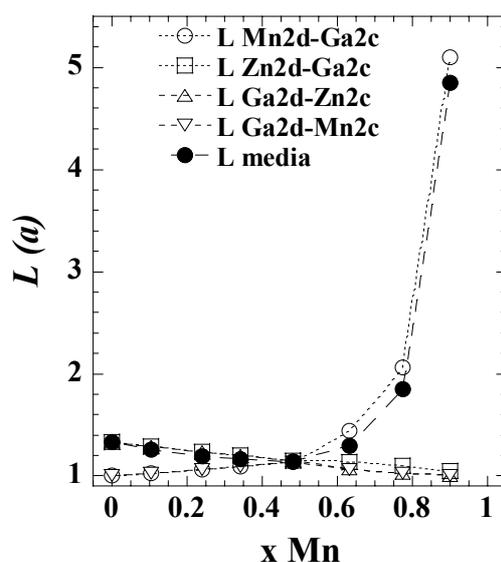


Figura 5.17 Tamaños de los dominios diferentes en función de la concentración de Mn calculados considerando que la distribución catiónica en el cristal es puramente estadística. Se representa también el tamaño medio del dominio en cada x .

Los resultados obtenidos suponiendo la ocupación catiónica estadística difieren bastante de los tamaños de dominios obtenidos mediante el análisis de la asimetría del modo respiratorio del espectro Raman. En la sección anterior, obteníamos con el modelo de correlación espacial tamaños de dominio del orden de 5 a 10 celdas unidad, mientras que de forma estadística solamente en $x = 0.9$ se predicen modelos de más de dos o tres celdas unidad. Además, la dependencia con x no se corresponde con la hallada en el apartado anterior, en el sentido de que con los dominios estadísticos, el mínimo de L en las x centrales no está tan pronunciado. Por lo tanto, la distribución

catiónica real en el cristal no es estadística, sino que las celdas del mismo tipo tienden a estar agrupadas formando dominios o clusters.

b) Formación de dominios ordenados. Parámetro de orden de corto alcance de Warren-Cowley

La formación de “clusters” en compuestos que presentan dilución atómica en algún sitio cristalográfico se describe frecuentemente en la literatura. Este fenómeno es común en aleaciones de semiconductores tetraédricos de tipo zincblenda, como CdS_xTe_{1-x} [120]. En algunos de estos compuestos mezclados se forman dominios o clusters mayores de lo que se predice estadísticamente suponiendo una distribución atómica aleatoria. Una forma de parametrizar la tendencia de un compuesto a formar clusters es mediante los parámetros de orden de corto alcance de Warren y Cowley. El parámetro de Warren-Cowley se define para compuestos donde se mezclan dos átomos A y B como [119]:

$$\alpha = 1 - \frac{P(B|A)}{X_B} \quad (5.11)$$

donde X_B es la concentración del átomo B , y $P(B|A)$ es la probabilidad de que un sitio vecino a un átomo A esté ocupado por un átomo B . Si se tiene una distribución catiónica meramente estadística, la probabilidad de tener un átomo B en cualquier sitio será simplemente la concentración X_B , por lo que en ese caso $\alpha = 0$. Si los átomos de tipo A tienden a formar dominios, $P(B|A)$ será menor que X_B , y por tanto el parámetro de Warren-Cowley tomará valores entre 0 y 1. Un valor alto del parámetro de Warren-Cowley indica mayor tendencia del cristal a distribuirse en dominios. El caso de $\alpha = 1$ corresponde a $P(B|A) = 0$, y el cristal se encontraría segregado en dos fases, una con los átomos de tipo A y otra con los átomos de tipo B . Los valores negativos del parámetro α corresponderían a sistemas con orden alternante, es decir, indican que el átomo A está rodeado predominantemente de átomos de tipo B y viceversa. El parámetro α se ha utilizado en la literatura para explicar la evolución en sistemas

mezclados de las propiedades magnéticas, eléctricas y gap que se derivan de la formación de clusters en los átomos.

Mediante el parámetro de Warren-Cowley podemos expresar de forma numérica la tendencia del material a la clusterización, y tenerla en cuenta al calcular de forma probabilística el tamaño de dominio. En la referencia [120] se explica en detalle cómo se calcula el tamaño de dominio ordenado a partir del parámetro de Warren-Cowley.

c) Cálculo de las longitudes de correlación de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. Determinación de los parámetros de orden de corto alcance.

Es importante señalar que la α de la expresión 5.11 está definida para la dilución de dos cationes o aniones en un único sitio cristalográfico. En los compuestos de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ hay tres cationes ocupando dos sitios cristalográficos, por lo que el problema se ha de abordar de una forma un poco más compleja.

El problema en nuestro caso es introducir el parámetro de orden de corto alcance en la expresión de las probabilidades de tener una cadena de n celdas con la misma configuración catiónica. Para desarrollar estos cálculos tratamos independientemente los sitios 2c y 2d, y consideramos que cada uno de los tres cationes, Zn, Mn y Ga tiene su propio parámetro de Warren-Cowley α_i . De esta forma calcularemos la probabilidad de tener en n sitios consecutivos 2c un catión, y a la vez tener en n sitios 2d consecutivos otro catión. Los dominios considerados son los cuatro explicados anteriormente. A modo de ejemplo expondremos en detalle los cálculos para el dominio 1, con Mn en el sitio 2d y Ga en el sitio 2c. Los cálculos son semejantes para el resto de los dominios.

Para el sitio 2d calculamos cuál es la probabilidad de tener n sitios contiguos ocupados por Mn, mientras que para el sitio 2c se busca la probabilidad de tener n sitios contiguos ocupados Ga. De forma análoga a la expresión 5.5, tenemos que la probabilidad de tener n sitios 2d ocupados por Mn es:

$$P_n(Mn2d) = P(Mn2d | Mn2d)^{n-1} \cdot (1 - P(Mn2d | Mn2d)) \quad (5.12.a)$$

mientras que la probabilidad de tener n sitios 2c ocupados por Ga es:

$$P_n(Ga2c) = P(Ga2c | Ga2c)^{n-1} \cdot (1 - P(Ga2c | Ga2c)) \quad (5.12.b)$$

Al haber más de dos clases de átomos en un sitio cristalográfico, la definición del parámetro de Warren-Cowley dada por 5.11 ya no es válida, por lo que la rescribimos como:

$$\alpha = 1 - \frac{1 - P(A|A)}{1 - X_A} \quad (5.13)$$

de donde se puede obtener, fijado α , la probabilidad condicionada $P(A|A)$ en función de la probabilidad de ocupación del sitio A , X_A . La expresión 5.13 se puede generalizar sin perder el significado de este parámetro. Así, definimos los parámetros de orden de corto alcance del Mn y del Ga como:

$$\alpha_{Mn} = 1 - \frac{1 - P(Mn2d | Mn2d)}{1 - X_d} \quad (5.14.a)$$

$$\alpha_{Ga} = 1 - \frac{1 - P(Ga2c | Ga2c)}{1 - X_c^{Ga}} \quad (5.14.b)$$

Haciendo uso de estos parámetros de orden, las expresiones 5.12, se expresan como:

$$P_n(Mn2d) = [X_d + \alpha_{Mn}(1 - X_d)]^{n-1} (1 - \alpha_{Mn})(1 - X_d) \quad (5.15.a)$$

$$P_n(Ga2c) = [X_c^{Ga} + \alpha_{Ga}(1 - X_c^{Ga})]^{n-1} (1 - \alpha_{Ga})(1 - X_c^{Ga}) \quad (5.15.b)$$

Considerando que los sitios 2c y 2d son independientes entre sí, la probabilidad de tener un dominio de n celdas con la configuración Mn2d-Ga2c es proporcional al producto $P_n(Mn2d)P_n(Ga2c)$. Entonces, operando de la misma forma que en el apartado *b)* se obtiene que el tamaño de dominio de tipo Mn2d y Ga2c es:

$$L_1 = \frac{1}{1 - [X_d + \alpha_{Mn}(1 - X_d)][X_c^{Ga} + \alpha_{Ga}(1 - X_c^{Ga})]} \quad (5.16.a)$$

Mediante un desarrollo análogo, los tamaños característicos de los otros tres tipos de dominios Zn2d-Ga2c(2), Ga2d-Zn2c(3) y Ga2d-Mn2c(4) son:

$$L_2 = \frac{1}{1 - [X_d^{Zn} + \alpha_{Zn}(1 - X_d^{Zn})][X_c^{Ga} + \alpha_{Ga}(1 - X_c^{Ga})]} \quad (5.16.b)$$

$$L_3 = \frac{1}{1 - [X_d^{Ga} + \alpha_{Ga}(1 - X_d^{Ga})][X_c^{Zn} + \alpha_{Zn}(1 - X_c^{Zn})]} \quad (5.16.c)$$

$$L_4 = \frac{1}{1 - [X_d^{Ga} + \alpha_{Ga}(1 - X_d^{Ga})][X_c + \alpha_{Mn}(1 - X_c)]} \quad (5.16.d)$$

Se puede comprobar que si los parámetros de orden de corto alcance de los tres átomos son iguales a 0, estas expresiones se convierten en la expresión 5.10 obtenida considerando mezcla estadística de los cationes. Si los parámetros toman el valor de 1 en esta expresión, el tamaño de dominio ordenado es infinito, lo que indica también la segregación total en fases macroscópicas. El valor medio del tamaño de dominio L se calcula de nuevo a partir de L_i ($i = 1 \dots 4$) usando la expresión 5.7.

Tal y como se ha expuesto el modelo, no es posible obtener una única solución de los tres α_i para cada longitud de correlación, ya que el tamaño de cada tipo de dominio depende de dos de estos parámetros, como podemos ver en las ecuaciones 5.16. Además, para calcular el tamaño medio de dominio se hace la media de estos cuatro tamaños, y podemos llegar al mismo resultado final con diferentes valores de los parámetros α_i . Para evitar este problema se ha de reducir el número de parámetros independientes, por tanto supondremos que $\alpha_{Zn} = \alpha_{Ga}$, debido a la semejanza de tamaño y peso atómico entre estos dos cationes. α_{Mn} se supondrá distinto a los otros dos, debido a que, como hemos visto, el Mn muestra mayor preferencia por el sitio 2d, por lo que su comportamiento puede ser diferente al de los otros dos cationes.

Dando valores adecuados a α_{Mn} y α_{Zn} se pueden reproducir, utilizando las ecuaciones 5.16 y 5.7, los valores de L hallados del ajuste de los espectros Raman. Los valores de las ocupaciones atómicas que se utilizan son los mismos que en el apartado anterior. Así se puede estimar la tendencia de cada catión a formar clusters y el tamaño medio de los diferentes tipos de dominio. En la figura 5.18 se representan los valores de α_{Zn} y α_{Mn} en función de la concentración de Mn. El criterio seguido para asignar estos valores no se basa únicamente en la coincidencia de la longitud de correlación promedio L con la obtenida en los ajustes de los espectros Raman, sino que buscamos también una dependencia suave y lógica de cada uno de los tamaños de los cuatro dominios diferentes. Así, en los compuestos con altas concentraciones de Mn, los dominios con Mn son más grandes y tienen más peso en el promedio, y en los compuestos con poco contenido de Mn (baja x) los dominios con Zn son los predominantes. En la figura de α_{Mn} no se representan puntos para las concentraciones de $x = 0$ y $x = 0.1$ debido a que en esos dos compuestos el contenido de Mn, y por tanto X_d y X_c , son muy bajos, por lo que no se pueden estimar valores de este parámetro.

Debido, como hemos dicho, a las fuertes interdependencias existentes entre los parámetros de Warren-Cowley, la determinación de éstos no es exacta, en el sentido de que se pueden obtener valores muy parecidos de las longitudes de correlación L_i con un cierto rango de valores de α_{Mn} y α_{Zn} . Por ejemplo, en los compuestos de composiciones $x = 0.77$ y 0.9 , tiene mucho más peso el dominio L_1 , y se puede llegar a un valor adecuado de este dominio con un parámetro α_{Mn} mayor que el de la figura, siempre que se asigne un valor lo suficientemente bajo a α_{Ga} , y también podemos obtener el mismo resultado reduciendo α_{Mn} y aumentando α_{Ga} . Por lo tanto, la determinación de estos parámetros no es exacta, y las tendencias dadas en la figura 5.18 sólo pueden considerarse de forma cualitativa. No obstante esta figura muestra las tendencias esperadas de estos parámetros en función de la concentración de Mn.

Según la concentración de cada catión en el cristal, y su disposición promedio en cada sitio cristalográfico se esperarían a priori diferentes rangos de valores en los

parámetros de Warren-Cowley. Consideremos a modo de ejemplo un cristal con una mezcla de dos átomos A y B en un sitio cristalográfico. Si el cristal presenta alta concentración de uno de los dos átomos y baja del otro, el átomo minoritario tiende a distribuirse aleatoriamente, y el mayoritario a formar la matriz del cristal. Por lo tanto en estas condiciones se esperaría poca tendencia a la formación de dominios y los valores de los parámetros de Warren-Cowley serían bajos. Por el contrario, si las concentraciones de los dos átomos son comparables, la tendencia a formar dominios es mayor y se esperarían valores altos de los parámetros α_i .

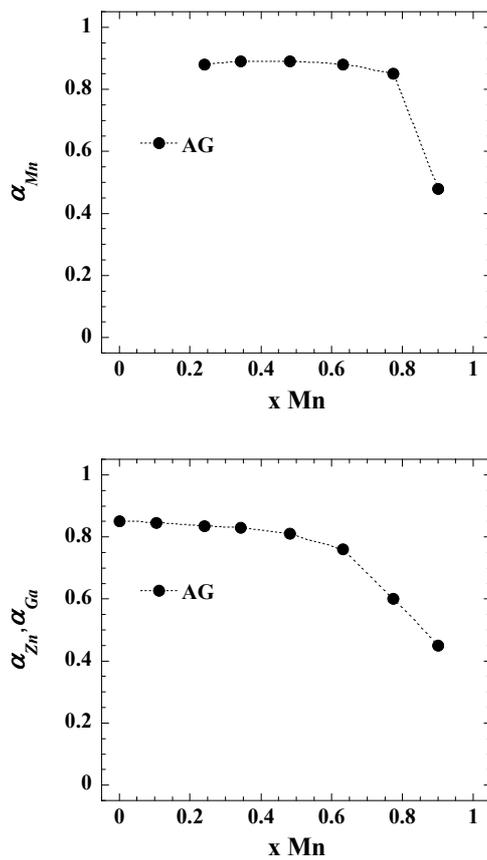


Figura 5.18 Parámetros de Warren-Cowley utilizados en el modelo explicado en el texto.

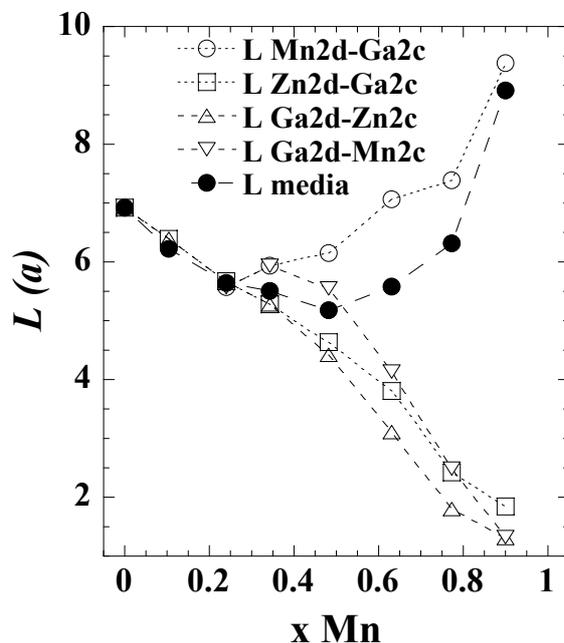


Figura 5.19 Tamaño característico de los dominios A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , obtenidos de los cálculos con el modelo explicado en el texto. También se representa en la gráfica el tamaño medio L calculado de esta forma, ajustado con el obtenido de los espectros Raman.

En el caso que nos ocupa, los parámetros de Warren-Cowley obtenidos (ver figura 5.18) siguen el comportamiento genérico descrito. En los compuestos de concentración de Mn $x \geq 0.77$ encontramos que tanto α_{Mn} como $\alpha_{Zn} = \alpha_{Ga}$ presentan valores bajos. En estos compuestos tenemos mayoritariamente el Mn en el sitio 2d, y el Ga en el sitio 2c, además de muy poca concentración de Zn. Por lo tanto en los dos sitios cristalográficos implicados, hay concentración mayoritaria de un único catión, de forma que así se formará la estructura predominante en el cristal, y habrá poca tendencia a formar dominios. Para $x \leq 0.2$ tenemos un valor alto de $\alpha_{Zn} = \alpha_{Ga}$, lo que concuerda también con el comportamiento general de estos parámetros, ya que en estos compuestos hay desorden catiónico y el sitio 4d está ocupado mayoritariamente por Zn y Ga con concentraciones comparables, dada la poca concentración de Mn. En este rango de composición, la concentración de Mn es mínima, por tanto se espera que este ion se distribuya de forma aleatoria en el cristal y, de poderse determinar, se

esperarían valores de α_{Mn} pequeños. En las zonas de composiciones intermedias se observan valores altos de los dos parámetros α_i , como es de esperar, dado que en este rango, los tres cationes se encuentran más mezclados en los dos sitios cristalográficos.

A través del parámetro de orden de corto alcance de Warren-Cowley, no solamente explicamos cómo son los dominios, sino que también podemos estimar la evolución del tamaño característico de cada tipo de dominio con la concentración de Mn. En la figura 5.19 se representa el tamaño de cada uno de los cuatro tipos de dominio y el tamaño medio total. Se puede observar que en los compuestos de mayor concentración de Mn ($x = 0.9$ y 0.77), contribuyen casi exclusivamente los dominios del tipo A_1 (Mn2d-Ga2c) debido a la tendencia del Mn a ocupar de forma preferente el sitio 2d frente al sitio 2c. Los dominios de tipo Zn-Ga contribuyen ambos por igual estando el Zn en el sitio 2d o 2c, y su peso es mayor en los compuestos de bajo contenido en Mn como es de esperar. El bajo contenido de Mn origina una probabilidad muy baja de que haya celdas con Mn en cualquiera de las dos posiciones, por lo que no se forman dominios de este tipo. Los dominios A_4 (Ga2d-Mn2c) tienen importancia sobre todo en la zona central. A partir de $x = 0.5$ el tamaño de estos dominios disminuye con la concentración de Mn debido de nuevo a la preferencia de éste a ocupar el sitio 2d.

Con el desarrollo de este modelo y la introducción de los parámetros de orden de corto alcance de Warren-Cowley se establece una relación directa entre la asimetría del modo respiratorio y un parámetro propio del cristal como son las ocupaciones catiónicas en cada sitio. Recíprocamente, una vez determinados los α_i , el tamaño de dominio puede ser utilizado también para estimar el grado de orden de la muestra, y determinar las ocupaciones catiónicas.

5.4 Efectos del tratamiento térmico en la distribución catiónica.

En esta sección estudiaremos, a través de sus espectros Raman, los cambios que se producen en el grado de orden de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ sometida a diversos tratamientos térmicos. Dividimos este estudio en dos secciones. Por una parte se estudia el espectro Raman a temperatura ambiente de una serie de muestras calentadas previamente para un experimento de difracción de neutrones que será explicado a continuación. El estudio de estas muestras se hace comparando sus espectros Raman a temperatura ambiente (RT) con los de las muestras que no han sido previamente calentadas, mostrados en la sección anterior. Centraremos el estudio en comparar el grado de orden de las muestras calentadas y no calentadas, para comprobar cómo influyen los procesos térmicos en el mismo. Por otra parte estudiamos la evolución estructural de las muestras en función de la temperatura mediante espectroscopia Raman, calentándolas y enfriándolas de forma controlada, y así estimamos a qué temperatura se produce la difusión iónica necesaria para alterar el orden estructural de cada muestra.

5.4.1. Motivación. Resultados de difracción de neutrones a alta T.

En un estudio previo mediante análisis térmico diferencial (DTA) [121], se detectó en los compuestos de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ una transición de fase a alta temperatura. En la figura 5.20 se representa la temperatura de transición de fase T_c frente al parámetro de distorsión tetragonal $\sigma = 2 - c/a$ obtenido de los análisis cristalográficos descritos en la referencia [96]. En la figura podemos observar dos tendencias claramente diferenciadas por encima y por debajo de $x = 0.5$. Este es el valor crítico de concentración de Mn para el que cambia el grupo espacial a temperatura ambiente. Las dos tendencias de la figura 5.20 hacen suponer que la transición de fase a alta temperatura es de naturaleza diferente para $x < 0.5$ y $x > 0.5$.

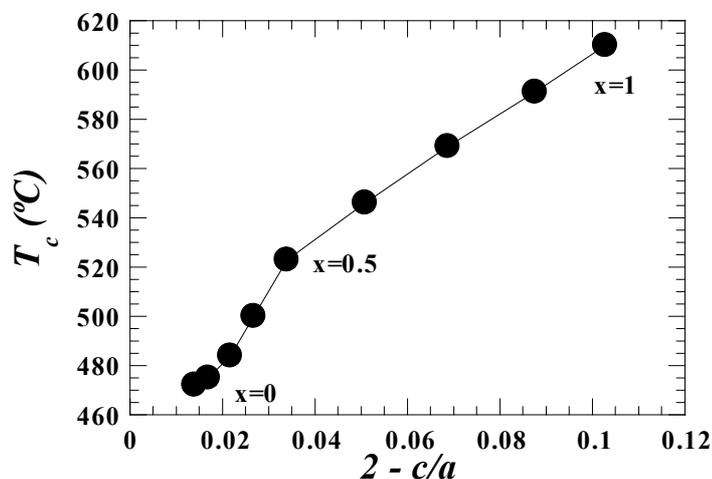


Figura 5.20 Temperatura de transición en función del parámetro de distorsión tetragonal [121]. Los puntos están ordenados en x en orden creciente.

Tabla 5.3: Temperatura de transición de fase T_c observada en DTA para cada x [121].

x	0	0.1	0.24	0.37	0.5	0.64	0.77	0.9	1
T_c (°C)	472	475	484	500	523	546	569	591	610

Para determinar la naturaleza de esta transición se realizó un estudio por difracción de neutrones a alta temperatura [122]. Se espera que la transición de fase sea de tipo orden-desorden, como ocurre en otros compuestos semejantes. Además, hemos visto que ya a temperatura ambiente existe lo que podríamos llamar una transición de fase estructural en función de la concentración de Mn (ver secciones anteriores y referencia [96]), ya que en $x = 0.5$ se pasa de una estructura ordenada ($x > 0.5$) a otra parcialmente desordenada ($x < 0.5$). Este cambio estructural se manifiesta tanto en el orden catiónico dado por las ocupaciones de Mn en los sitios cristalográficos $2c$ y $2d$ como en los parámetros de red a y c . A partir de estos últimos podemos utilizar el parámetro de distorsión tetragonal σ como indicativo del grado de orden. Para los compuestos desordenados la distorsión tetragonal es muy pequeña, con

$c \approx 2a$ ($\sigma = 0.01$ para el $ZnGa_2Se_4$) mientras que en los compuestos más ordenados el achatamiento de la celda es mayor, llegándose a valores de $\sigma = 0.1$ para el $MnGa_2Se_4$. Analizando la evolución de σ a lo largo de la serie vimos que existe un valor crítico $\sigma_c = 0.034$ para el que ocurre la transición estructural que implica cambio de grupo espacial a RT en función de x . Por encima de este valor los compuestos son de tipo $I\bar{4}$ y para $\sigma < 0.034$ los compuestos son de tipo $I\bar{4}2m$. Uno de los objetivos del estudio a alta T es ver si también existe un valor crítico de σ a alta temperatura que determine la transición de una fase ordenada a otra desordenada.

En la literatura se han descrito diferentes tipos de transiciones de fase estructurales en semiconductores ternarios. Ya hemos mencionado la transición de fase de calcopirita a zinc-blenda en compuestos ABX_2 a alta temperatura. Son muy escasos los estudios de OVC en relación con las transiciones de fase orden-desorden. En el compuesto pseudocúbico $CdIn_2Se_4$ (g.e. $P\bar{4}2m$) se han observado transiciones de tipo orden desorden en dos etapas conforme se incrementa la temperatura [123]: i) Mezcla de los cationes de Cd e In en los tres sitios cristalográficos. El sitio de la vacante no es ocupado por los cationes. ii) A más alta temperatura los cationes ocupan también el sitio de las vacantes, y el compuesto pasa a tener una estructura cúbica de tipo zincblenda. También se han encontrado transiciones de fase en dos etapas en función de la presión en materiales de tipo calcopirita defectiva [124, 125, 126]. En calcopiritas defectivas y espinelas de tipo $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ se describen transiciones de fase inducidas por la presión a una fase de tipo NaCl defectiva [127]. También se han observado efectos orden-desorden en calcopiritas defectivas al incrementar la temperatura [128, 129]. Mediante las medidas por difracción de neutrones a alta temperatura se espera determinar si las transiciones de fase de nuestra serie son de alguno de estos dos tipos.

El estudio de los fenómenos orden desorden en función de la temperatura es de gran interés para la aplicación tecnológica de nuestros materiales. La posibilidad de variar la configuración catiónica mediante el tratamiento térmico abre una vía para controlar propiedades físicas importantes que dependen del orden, como el gap o la

birrefringencia, y así ajustarlas a los requerimientos necesarios para integrar estos materiales en diferentes dispositivos.

5.4.1.1. Análisis de difracción de neutrones y resultados.

Se realizaron medidas de difracción de neutrones en tiempo de vuelo en función de la temperatura en el Rutherford Appleton Laboratory del Reino Unido. En este capítulo se interpretan los resultados de esas medidas mediante el análisis de Rietveld de los difractogramas medidos a varias temperaturas. Así se podrán determinar los cambios estructurales ocurridos en la transición de fase en cada compuesto.

La técnica empleada para obtener los difractogramas es la difracción de neutrones en tiempo de vuelo, y los difractogramas fueron analizados mediante el método de Rietveld utilizando el programa Fullprof [130].

Se estudiaron a alta temperatura las muestras de composición $x = 0, 0.24, 0.5, 0.77$ y 1. Las muestras fueron calentadas de forma controlada desde temperatura ambiente hasta aproximadamente $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura superior a la transición de fase en todos los compuestos. Después del calentamiento las muestras fueron enfriadas apagando el horno. Todo este proceso térmico se realizó en vacío de 9×10^{-4} mmHg para evitar la oxidación de las muestras. Se midieron dos tipos de difractogramas: unos, a los que llamaremos difractogramas dinámicos, durante las etapas de calentamiento y enfriamiento, que utilizaremos sólo como control; otros (típicamente tres en cada muestra) se midieron con la temperatura bien estabilizada y con mayores tiempos de acumulación. De ellos, uno corresponde a temperatura ambiente y dos a temperaturas cercanas a la temperatura de transición de fase obtenida en DTA: uno por debajo de la transición de fase ($T < T_c$) y otro por encima ($T > T_c$).

Como punto de partida para realizar los análisis de Rietveld se toma el modelo estructural y los valores de los parámetros obtenidos con anterioridad a temperatura ambiente [36, 37]. Los grupos espaciales considerados han sido por lo tanto los grupos $I\bar{4}$ e $I\bar{4}2m$. Se consideraron también otros grupos espaciales relacionados con éstos,

que resultarían de la mezcla de cationes del sitio cristalográfico 2a e incluso del sitio de las vacantes, como ocurre en otros OVC en función de la presión, pero con estas consideraciones el ajuste del difractograma no produce resultados satisfactorios.

Los grupos espaciales $I\bar{4}$ e $I\bar{4}2m$ son grupos tetragonales muy parecidos entre sí que tienen las mismas condiciones de extinción (reflexiones permitidas y prohibidas en el difractograma). La única diferencia que existe entre las estructuras de nuestra serie con un grupo espacial u otro es la de los sitios cristalográficos ya explicada: sitios 2c y 2d diferenciados para el grupo $I\bar{4}$, y sitio 4d para el grupo $I\bar{4}2m$. Debido a esta diferencia, en los compuestos con grupo $I\bar{4}$ se produce una asimetría en la coordinación tetraédrica del anión Se, de tal manera que $x(\text{Se}) \neq y(\text{Se})$ mientras que para los compuestos con grupo $I\bar{4}2m$ $x(\text{Se}) = y(\text{Se})$. Seguiremos este criterio de las coordenadas del Se para asignar el grupo espacial a cada difractograma. En la figura 5.21 representamos las coordenadas x e y de los átomos de Se obtenidas de los difractogramas tomados a temperatura ambiente, a $T < T_c$ y a $T > T_c$. Podemos observar que $x(\text{Se}) = y(\text{Se})$ para $T > T_c$ en toda la serie, mientras que a RT estas coordenadas son diferentes para $x > 0.5$. A $T < T_c$, ya desde $x = 0.5$ las coordenadas son diferentes.

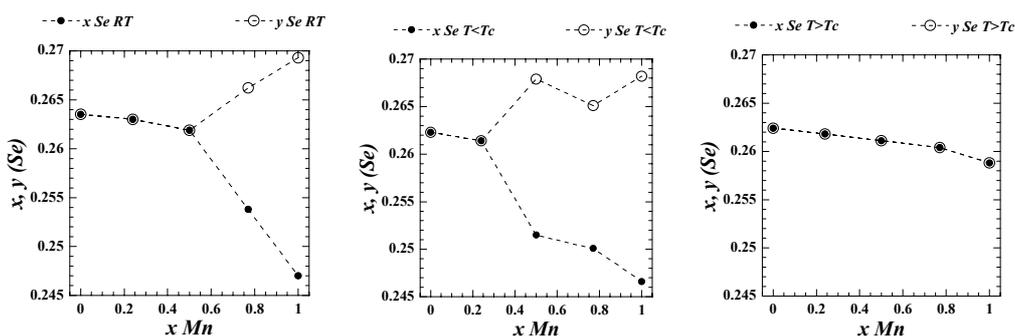
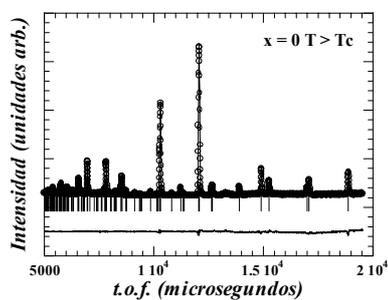
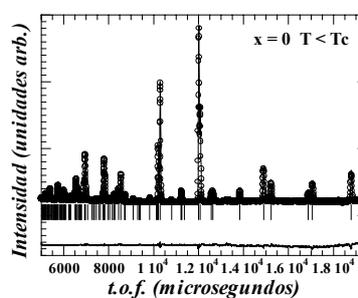
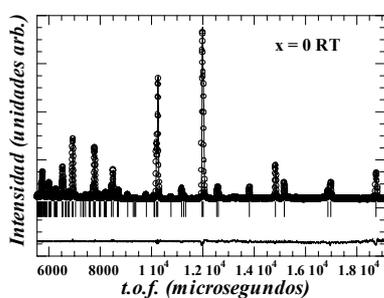


Figura 5.21 Coordenadas x e y del átomo de Se obtenidas de los refinamientos estructurales a RT (izquierda), a $T < T_c$ (centro) y a $T > T_c$ (derecha)

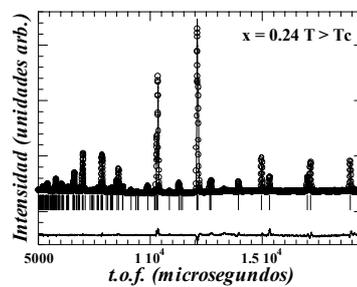
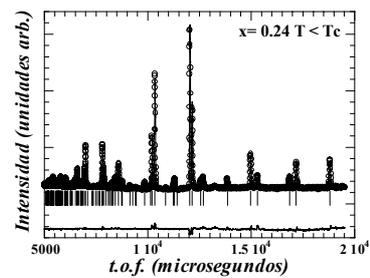
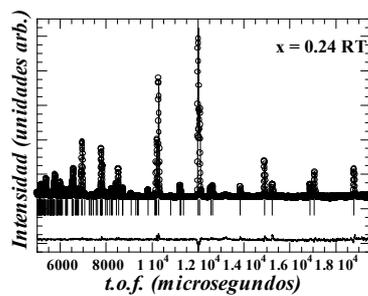
En las siguientes tablas y figuras se representan para cada compuesto de la serie los difractogramas experimental y ajustado, y en la tabla los valores de los parámetros obtenidos al realizar los ajustes de Rietveld a RT, $T < T_c$ y $T > T_c$. Las únicas posiciones atómicas que se refinan son las del Se, ya que los cationes ocupan sitios de alta simetría con coordenadas fijas. Consideramos que existe intercambio de cationes entre los sitios 2c y 2d del grupo $I\bar{4}$ a diferentes temperaturas, por lo que refinamos las ocupaciones atómicas del Mn en esos sitios cristalográficos. También refinamos la ocupación del Mn en el sitio 4d del grupo $I\bar{4}2m$. Así determinamos la composición real de cada muestra. De esta forma obtenemos buenos ajustes en todos los difractogramas y asignamos el grupo espacial según el criterio explicado arriba.

Tablas y figuras de los difractogramas analizados

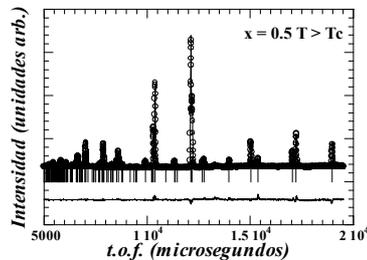
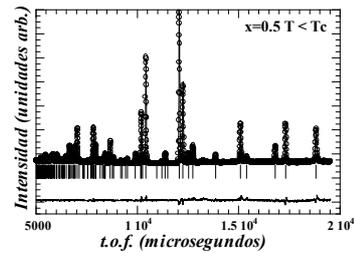
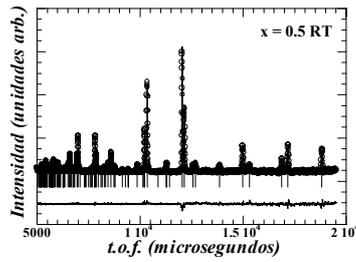
$x=0n$	$25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$	$347 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$	$625 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$
a	5.5125(1)	5.5366(1)	5.5407(1)
c	10.9487(1)	10.9535(2)	11.0251(1)
x Se	0.2635(1)	0.2623(1)	0.2624(1)
y Se			
z Se	0.1168(1)	0.1169(1)	0.1174(1)
B (2a)	0.98(3)	1.88(4)	3.06(6)
B (2c-2d/4d)	0.67(2)	1.68(2)	2.55(4)
B (8f)	0.67(1)	1.59(2)	2.42(2)
R_p	6.18	7.35	8.45
R_{wp}	4.12	4.97	5.81
χ^2	1.467	2.358	4.797
R_B	2.91	4.03	4.90



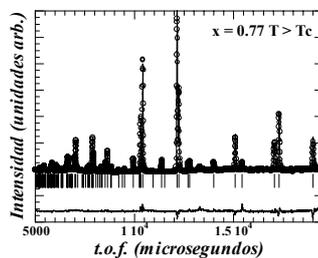
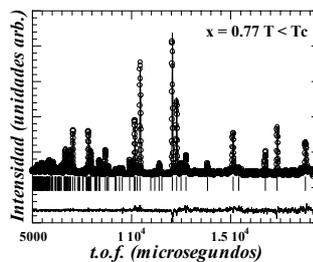
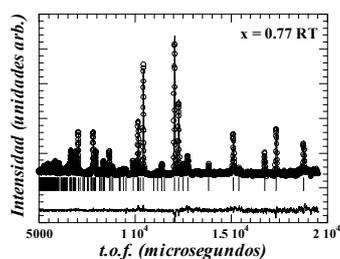
$x = 0.24n$	$20 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$	$363 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ $I\bar{4}2m$	$363 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ $I\bar{4}$	$599 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
a	5.5367(1)	5.5701(1)	5.5701(1)	5.5627(1)
c	10.9533(1)	10.9372(1)	10.9372(1)	11.0398(1)
x Se	0.2630(1)	0.2614(1)	0.2573(1)	0.2618(2)
y Se			0.2650(1)	
z Se	0.1165(1)	0.1166(1)	0.1166(1)	0.1172(1)
B (2a)	1.13(3)	2.00(4)	2.07(4)	3.45(6)
B (2c-2d/4d)	0.26(2)	1.76(3)	1.7(2)	2.33(4)
B (8f)	0.73(1)	1.81(2)	1.79(2)	2.53(2)
% Mn 2c			10.14(1)	
% Mn 2d			13.86(1)	
%Mn total	23.88(1)	24.44(1)	24.00(1)	23.86(1)
R_p	7.63	7.79	11.1	9.15
R_{wp}	4.65	5.59	6.25	6.09
χ^2	1.792	3.749	3.749	4.484
R_B	4.2	4.18	5.07	5.20



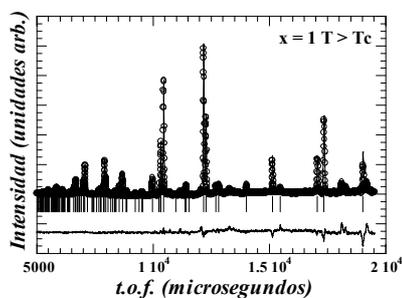
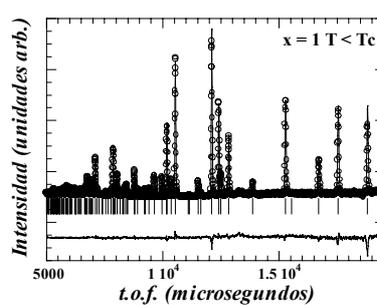
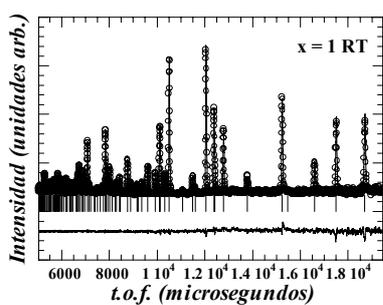
$x = 0.5n$	$35 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ $I\bar{4}2m$	$35 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ $I\bar{4}$	$432.5 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$	$620 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$
a	5.5699(1)	5.5699(1)	5.6163(1)	5.5868 (1)
c	10.9501(1)	10.9501(1)	10.9069(1)	11.0596(1)
x Se	0.2619(1)	0.2563(5)	0.2515(3)	0.2611(1)
y Se		0.2663(3)	0.2679(2)	
z Se	0.1161(1)	0.1161(1)	0.1163(1)	0.1171(1)
B (2a)	1.34(3)	0.5(1)	2.38(5)	4.03(7)
B (2c-2d/4d)	0.72(3)	0.4(2)	2.05(9)	2.27(4)
B (8f)	1.01(2)	1.01(1)	2.21(2)	2.83(2)
%Mn (2c)		23.38(1)	3.73(1)	
%Mn (2d)		26.62(1)	44.20(1)	
%Mn total	48.46(1)	50.00(1)	47.93(2)	47.4(1)
R_p	9.54	10.06	8.74	9.29
R_{wp}	6.15	6.27	6.18	6.69
χ^2	1.068	1.023	3.690	5.537
R_B	4.31	5.04	5.42	4.78



$x = 0.77n$	$62 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$	$510 \pm 3 \text{ } ^\circ\text{C}$	$628 \pm 0.5 \text{ } ^\circ\text{C}$
a	5.6252(1)	5.6502(1)	5.6090(1)
c	10.8618(2)	10.8980(1)	11.0665(1)
x Se	0.2538(2)	0.2501(2)	0.2604(2)
y Se	0.2662(3)	0.2651(3)	
z Se	0.1155(1)	0.1161(1)	0.1170(1)
B (2a)	1.12(5)	2.57(6)	4.22(8)
B (2c-2d/4d)	0.13(6)	1.57(6)	1.58(6)
B (8f)	1.01(3)	2.44(3)	2.93(3)
% Mn (2c)	10.69(1)	3.19(1)	
% Mn (2d)	66.03(1)	73.90(1)	
%Mn total	76.72(2)	77.09(2)	73.94(1)
R_p	16.1	11.6	13.3
R_{wp}	9.40	7.63	8.34
χ^2	1.283	2.494	4.24
R_B	8.28	6.76	7.56



$x = 1n$	$50 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$	$536 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$	$649.5 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$
a	5.6761(1)	5.6901(1)	5.6272(1)
c	10.7660(1)	10.8413(1)	11.0706(1)
x Se	0.2470(1)	0.2466(2)	0.2588(3)
y Se	0.2693(2)	0.2682(3)	
z Se	0.1147(1)	0.1155(1)	0.1172(1)
B (2a)	0.99(4)	3.07(6)	4.42(1)
B (2c-2d/4d)	0.67(3)	2.40(8)	0.50(1)
B (8f)	0.90(2)	2.77(3)	3.28(4)
% Mn (2c)		4.472(1)	
% Mn (2d)		93.456(1)	
%Mn total	100	97.928(1)	100
R_p	9.25	9.42	13.2
R_{wp}	5.83	6.83	9.51
χ^2	0.890	2.225	5.030
R_B	4.39	4.18	6.69



Los resultados obtenidos a temperatura ambiente coinciden con los resultados de referencias anteriores [36, 37]. A RT, para $x > 0.5$ los difractogramas se ajustan mejor con el grupo $I\bar{4}$, mientras que para $x < 0.5$ el grupo asignado es el $I\bar{4}2m$. El punto de $x = 0.5$ es dudoso, ya que se obtienen buenos ajustes con los dos grupos espaciales, aunque los parámetros de fiabilidad son ligeramente mejores para el ajuste con el grupo $I\bar{4}2m$.

En los difractogramas de $x = 1$ y 0.77 a $T < T_c$ se mantiene el grupo espacial $I\bar{4}$. El difractograma de $x = 0.5$ a $T < T_c$ ya se ajusta sin lugar a dudas con el grupo $I\bar{4}$. Existe cierta ambigüedad en cuanto al grupo espacial para $x = 0.24$ a $T < T_c$, ya que para esta concentración se obtienen buenos ajustes tanto con el grupo $I\bar{4}$ como con el $I\bar{4}2m$. No obstante, los valores de los parámetros de fiabilidad R_p , R_{wp} , R_e y χ^2 son algo mejores en el ajuste con el grupo $I\bar{4}2m$. El difractograma de $T < T_c$ de $x = 0$ se ajusta con el grupo $I\bar{4}2m$. Para $T > T_c$ toda la serie se ajusta mejor con el grupo $I\bar{4}2m$.

Estos resultados muestran que existe una transición estructural de tipo orden-desorden a alta temperatura al menos para los compuestos con $x > 0.5$. El aumento de la temperatura favorece la movilidad de los cationes, y por tanto el intercambio entre los sitios 2c y 2d, que a temperaturas superiores a la de la transición de fase pasan a estar totalmente mezclados, lo que provoca el cambio de grupo espacial. Para $x < 0.5$ el grupo espacial es el mismo a RT y a $T > T_c$ lo que aparentemente indicaría que no hay transición. No obstante, la tendencia al ordenamiento de las muestras de $x = 0.24$ y 0.5 entre RT y $T < T_c$ nos hace suponer que al aumentar la temperatura todas las muestras evolucionan hacia estructuras más ordenadas, incluso llegan a tener el grupo $I\bar{4}$, por lo que la transición es siempre de tipo orden-desorden. El paso hacia estructuras más ordenadas de RT a $T < T_c$ no es estrictamente una transición de fase, sino una evolución de la estructura hacia un estado más ordenado, posiblemente debida al crecimiento de los dominios con la temperatura.

Esta diferencia en la evolución térmica de las muestras concuerda con los experimentos de DTA, en los que se observan diferentes tendencias ([121] y fig. 5.20). También la forma de las anomalías en DTA difiere entre $x < 0.5$ y $x > 0.5$. En la figura 5.22 representamos en un diagrama de temperatura frente a concentración de Mn los puntos correspondientes a todos los difractogramas analizados. Representamos con círculos negros los puntos para los que el grupo espacial es el $I\bar{4}$, y con círculos blancos aquellos que se han ajustado con el grupo $I\bar{4}2m$. Los puntos de $x = 0.5$ a RT y $x = 0.24$ a $T < T_c$ se representan con puntos grises ya que en estos dos casos el grupo espacial es dudoso. En estas dos muestras los resultados indican la evolución a mayor orden entre RT y $T < T_c$. En la figura se representa también con una línea continua la temperatura de transición T_c obtenida por DTA.

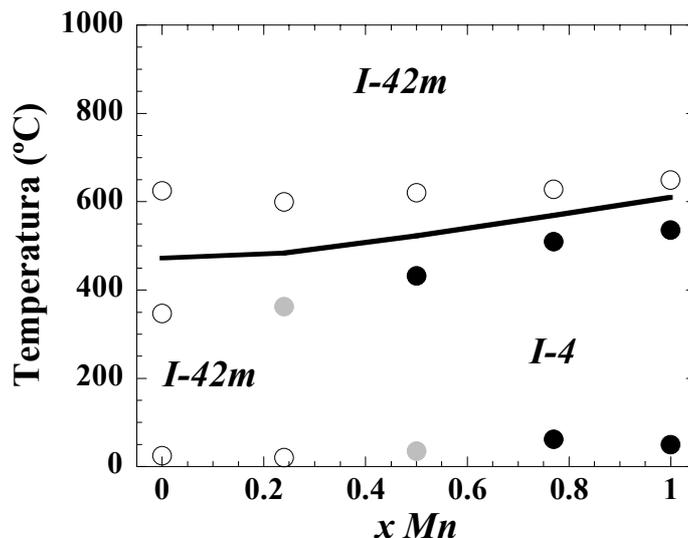


Figura 5.22 Diagrama de fases T-x propuesto para los compuestos $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. La línea continua superior indica la temperatura de transición T_c obtenida por DTA. Los puntos negros indican g.e. $I\bar{4}$, los blancos g.e. $I\bar{4}2m$, y los puntos grises indican grupo espacial dudoso.

La transición de fase se refleja en las ocupaciones atómicas obtenidas (ver tablas de los parámetros obtenidos en los ajustes). A RT, se muestra una disposición

catiónica bastante ordenada para $x > 0.5$, con el Mn mayoritariamente en el sitio 2d, llegando a un orden total para $x = 1$, en el que el 100% del Mn está en este sitio cristalográfico. Para $T > T_c$ los cationes están mezclados en el sitio 4d. En ningún momento se produce mezcla catiónica con los sitios 2a o los sitios de las vacantes. En las transiciones de fase descritas en la referencia [123] están implicados todos los sitios catiónicos y el sitio de la vacante, dando lugar a estructuras de tipo zincblenda, pero es de suponer que en nuestro caso ese tipo de transiciones ocurrirían a temperaturas superiores a las del experimento.

Contrariamente a lo que se podría esperar con el aumento de temperatura, los difractogramas de $T < T_c$ muestran mayor preferencia del Mn por el sitio 2d que los de temperatura ambiente, lo que implica mayor grado de orden. En la figura 5.23 representamos las ocupaciones de Mn en los sitios 2c y 2d a RT y $T < T_c$. Este hecho confirma que se produce cierto ordenamiento de los compuestos al subir la temperatura antes de la transición de fase.

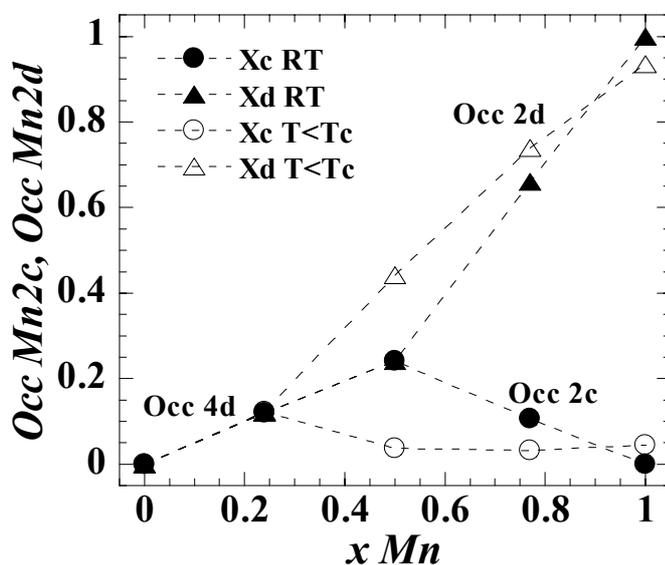


Figura 5.23
Ocupaciones de Mn
en los sitios 2c y 2d a
RT y $T < T_c$

Esta observación será el origen de los experimentos que se describen en secciones posteriores y que tienen por objeto modificar la distribución catiónica de forma controlada para alcanzar la configuración de equilibrio correspondiente a cada temperatura.

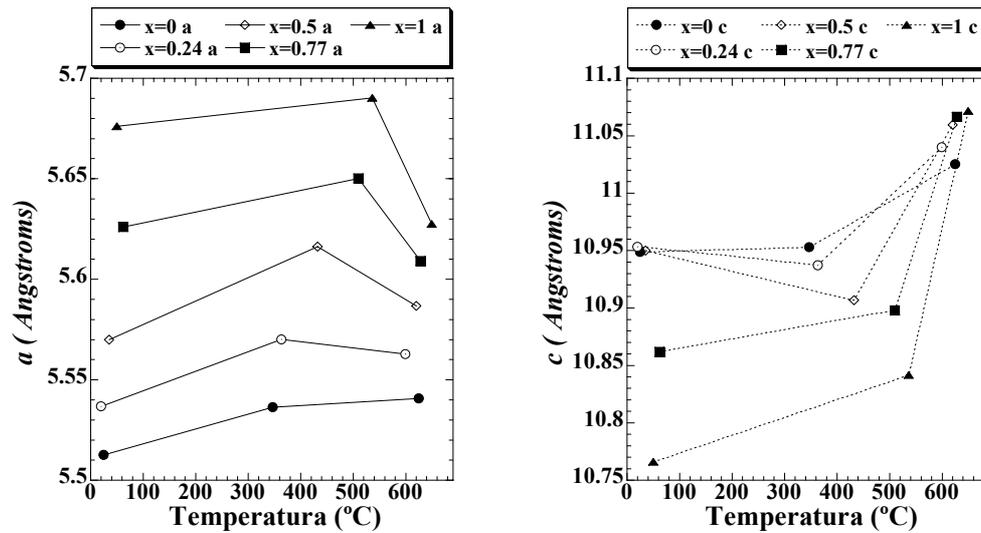


Figura 5.24 Parámetros de red a (izquierda) y c (derecha) a diferentes temperaturas obtenidos en los ajustes de los difractogramas

Para clarificar la evolución estructural entre RT y $T < T_c$, y la naturaleza de la transición de fase en $x < 0.5$, estudiaremos los parámetros de red y el parámetro de distorsión tetragonal $\sigma = 2 - c/a$ en función de la temperatura. En la sección anterior hemos visto la relación de estos parámetros con el orden del compuesto en función de la composición a temperatura ambiente. Aquí supondremos que la evolución de los parámetros de red y σ en función de la temperatura se puede interpretar en relación a los procesos orden-desorden de la misma forma que a RT. En la evolución con la temperatura de los parámetros de red, se observan de nuevo tendencias diferentes para valores de x por encima y por debajo de 0.5. (figura 5.24). El parámetro a muestra un aumento propio de la dilatación térmica por debajo de la transición, mientras que al pasarla se produce una disminución drástica de esta constante de red para toda la serie,

con la particularidad de que para los compuestos con $x > 0.5$ el valor de a por encima de la transición de fase es menor que el observado a temperatura ambiente, y esto no ocurre para los compuestos de $x < 0.5$. El comportamiento del parámetro c en función de la temperatura también sigue tendencias diferentes para los compuestos con valores de x mayores o menores que 0.5, si bien, como vemos en la figura, en todos los casos la transición de fase se manifiesta en un brusco aumento de este parámetro entre $T < T_c$ y $T > T_c$. De RT a $T < T_c$ esta constante de red aumenta, aunque de forma suave, para los compuestos de $x > 0.5$ y disminuye para aquellos con $x < 0.5$. Relacionando estas tendencias con la evolución de los parámetros a y c en función de x podemos proponer que una disminución del parámetro a y un aumento del parámetro c conducen a una estructura más desordenada y viceversa. Esta hipótesis lleva a concluir que existe un ordenamiento de las muestras entre RT y $T < T_c$ al igual que se deriva del análisis de las ocupaciones de Mn.

En la figura 5.25 representamos el parámetro de distorsión tetragonal $\sigma = 2 - c/a$ en función de la temperatura. En la sección anterior, al presentar los datos correspondientes a RT en función de la composición, concluimos que el aumento de σ implicaba aumento del orden. En esta sección plantearemos la hipótesis de que la relación entre σ y orden es válida por encima de RT, es decir, existe un valor crítico de σ a cada temperatura, $\sigma_c(T)$, que separa las fases desordenadas ($\sigma < \sigma_c$) de las ordenadas ($\sigma > \sigma_c$). Dado que $\sigma = 2 - c/a$ y que tanto a como c varían con la temperatura independientemente de efectos de orden/desorden, no es en absoluto evidente que $\sigma_c(T)$ vaya a ser igual a $\sigma_c(RT) = 0.034$. De hecho es conocido que en las calcopiritas la distorsión tetragonal aumenta con la temperatura en el rango $RT \leq T \leq 600$ °C, sin que ello implique un cambio en la distribución catiónica, ya que la transición a fase zincblenda ocurre a temperaturas mucho más elevadas.

Así pues, es de esperar que también en nuestra serie $\sigma(T)$ aumente ligeramente con T en las muestras bien ordenadas, en concreto en el $MnGa_2Se_4$. A la variación observada contribuirán además otros dos efectos: el posible ordenamiento previo a la transición en las muestras con composiciones $x \neq 1$, que hará que $\sigma(T)$ aumente más

de lo esperado, y la transición de fase orden-desorden, que previsiblemente hará disminuir σ por debajo del valor crítico. Aplicando estas consideraciones a los datos de la figura 5.25 vemos que, aun teniendo en cuenta que σ puede tener una dependencia “intrínseca” con T, las diferencias entre unos compuestos y otros son demasiado grandes para ser consideradas como normales.

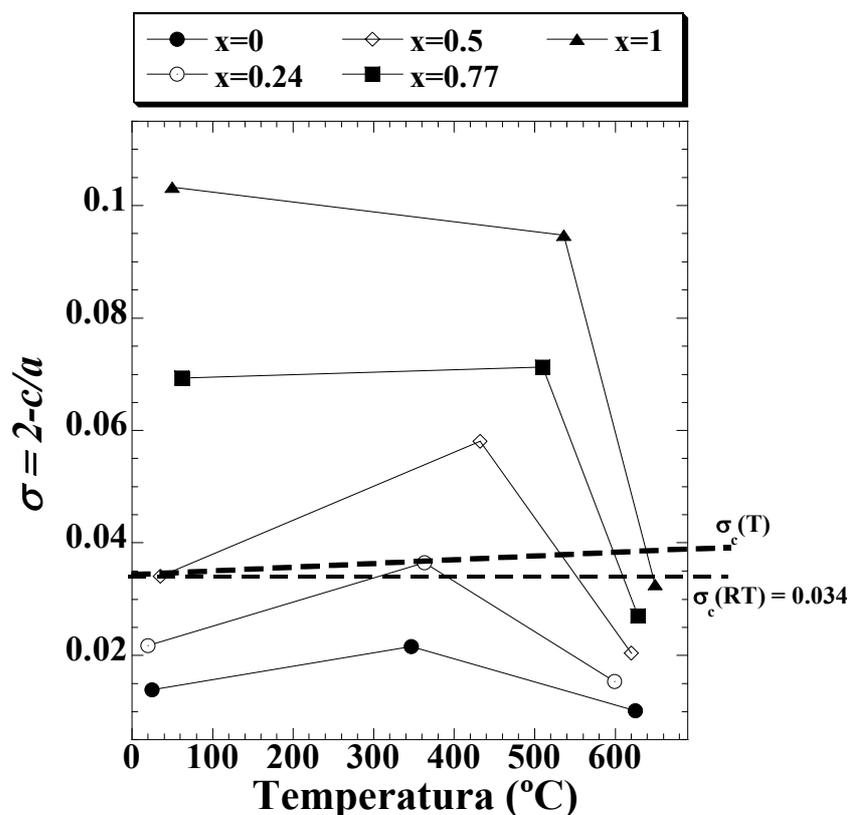


Figura 5.25 Parámetro de distorsión tetragonal en función de T para los cinco compuestos de la serie analizados. Con una línea discontinua se presenta el valor crítico de σ por encima del cual los compuestos tienen estructura $I\bar{4}$, y por debajo del cual tienen estructura $I\bar{4}2m$.

El compuesto correspondiente a $x = 1$ tiene el Mn al 100% en el sitio 2d a temperatura ambiente, mientras que a alta temperatura, en $T < T_c$, tiene un ligero grado de desorden, ya que una pequeña parte del Mn (menos del 5%) ocupa el sitio 2c. Por tanto, la evolución $\sigma(T)$ en este compuesto se puede considerar la propia de estos compuestos con los efectos de desorden debidos a la proximidad de la transición de fase. En el compuesto de $x = 0.77$ se produce un leve aumento del parámetro de distorsión tetragonal entre RT y alta temperatura con $T < T_c$. Los datos de las ocupaciones catiónicas muestran que en este compuesto ha aumentado el orden cuando nos aproximamos a T_c , en $T < T_c$, por lo que el aumento de σ implicaría un aumento del orden, además de la evolución normal $\sigma(T)$. En $x = 0.5$, observamos un aumento significativo de σ , que está en consonancia con el resto de los datos, que muestran una clara tendencia al orden en $T < T_c$, con grupo espacial $I\bar{4}$ y una ocupación de Mn en el sitio 2d mucho mayor que en el sitio 2c, frente a RT, donde el grupo espacial es dudoso, y el Mn está distribuido prácticamente por igual en los sitios 2c y 2d. En $x = 0.24$, la evolución del parámetro de distorsión tetragonal es muy parecida, mostrando aumento del grado de orden en $T < T_c$, al igual que en $x = 0.5$. En los datos del grupo espacial y las ocupaciones se muestra claramente la tendencia a una estructura más ordenada a $T < T_c$, siendo en este caso el grupo espacial dudoso. La evolución del parámetro de distorsión tetragonal para el compuesto correspondiente a $x = 0$ puede ser algo desconcertante. Para este compuesto σ aumenta ligeramente en $T < T_c$, pero los datos referentes a las ocupaciones y el grupo espacial no muestran un aumento del orden, ya que tanto a temperatura ambiente como a $T < T_c$ el grupo espacial es $I\bar{4}2m$. Entonces en este caso se pueden hacer dos suposiciones opuestas. Por una parte se puede suponer que para $x = 0$ la evolución $\sigma(T)$ es la normal, al igual que para $x = 1$, por lo que una evolución $\sigma(T)$ suave consistiría en un leve aumento al aumentar la temperatura, y una caída conforme la temperatura se acerca a la temperatura de transición. Por otra parte puede considerarse que el aumento de $\sigma(T)$ indica de alguna manera un leve ordenamiento del compuesto. En el segundo caso se puede suponer que el ordenamiento no es de largo alcance, sino que es un fenómeno local que implicaría crecimiento de dominios ordenados. En este compuesto hay que

tener en cuenta que el difractograma correspondiente a $T < T_c$ (347 °C) se ha tomado a una temperatura bastante baja en comparación con el resto de los compuestos de la serie. Debido a esto se puede suponer que en $T < T_c$ el $ZnGa_2Se_4$ todavía no está a una temperatura lo suficientemente alta para que se produzca mucha difusión, y la evolución hacia un estado más ordenado sea apreciable. En secciones posteriores se aclarará este problema extendiendo el estudio del orden a otras condiciones y temperaturas.

Como ya se ha dicho, el parámetro σ se ha relacionado, tanto en estos compuestos como en otros parecidos, con las transiciones de fase orden-desorden. Los materiales ABX_2 con estructura calcopirita [97] transitan de una fase ordenada a una fase desordenada de tipo zinc-blenda cuando el parámetro de distorsión tetragonal a temperatura ambiente es $\sigma \leq 0.05 \pm 0.01$. Según hemos visto en la sección 5.3, en nuestros compuestos la transición orden-desorden en función de la composición se produce para $\sigma = 0.034 \pm 0.001$ a RT, pero todos los compuestos tienen transición de fase a alta temperatura. De acuerdo con la figura 5.25, en todos los difractogramas correspondientes al grupo espacial $I\bar{4}2m$ se obtiene un parámetro $\sigma < 0.034$, mientras que para el grupo $I\bar{4}$, siempre es $\sigma > 0.034$. No obstante el valor de σ en los dos difractogramas dudosos es de $\sigma = 0.0341$ para $x = 0.5$ a RT y $\sigma = 0.0365$ para $x = 0.24$ a $T < T_c$ y en los dos casos se admiten los dos grupos espaciales, lo que indicaría que ambos compuestos, cada uno a una temperatura diferente, están muy cercanas del valor de σ_c . Por tanto este parámetro no es constante con la temperatura, sino que tiene una dependencia creciente, de forma que $\sigma_c(RT) < \sigma_c(T < T_c)$.

La poca cantidad de puntos disponibles no permite obtener conclusiones definitivas para los procesos ocurridos en esta zona de temperatura. En el apartado siguiente consideraremos la información que podemos obtener de los difractogramas dinámicos en relación con la hipótesis de ordenamiento entre RT y la temperatura próxima a la temperatura de transición, $T < T_c$, como paso previo a la descripción de experimentos de espectroscopia Raman a alta temperatura.

5.4.1.2. Difractogramas dinámicos.

Como se ha dicho al principio de esta sección, además de los tres difractogramas a temperatura estable (RT , $T < T_c$ y $T > T_c$) para cada composición se recolectaron varios difractogramas dinámicos durante las rampas de calentamiento y enfriamiento. El rango de temperaturas que abarca cada difractograma y el número de ellos tomado varían de unas muestras a otras.

Hay que tener en cuenta que al producirse una deriva térmica mientras se promedia el difractograma, cada acumulación corresponde a unas condiciones experimentales (de temperatura principalmente) ligeramente diferentes, por lo que el promedio entre todas las acumulaciones no es válido. Los difractogramas dinámicos no tienen pues una calidad suficiente para que los datos que de ellos o de sus ajustes de Rietveld se puedan obtener sean fiables. Los análisis que exponemos en esa sección no han de tener por lo tanto mayor valor que el de una hipótesis que, lejos de establecer ninguna conclusión, sirve como motivación para los estudios de estas muestras expuestos en la sección siguiente.

En la figura 5.26, se representan algunos de los difractogramas dinámicos obtenidos. Estas figuras presentan tanto para temperaturas anteriores o posteriores a la transición de fase difractogramas claros, por lo que no se ha producido deterioro de las muestras con el tratamiento térmico. Las anchuras de los picos correspondientes a las reflexiones no son en la mayoría de los casos mayores que en los difractogramas de temperatura estable. Esto indica poca variación de los parámetros de red con la temperatura, por lo que se pueden obtener a y c de forma bastante fiable. El resto de parámetros ajustables (posiciones atómicas, ocupaciones, etc...) no son claros, ya que su valor se obtiene de las intensidades relativas de las reflexiones, que pueden estar más afectadas por la deriva térmica que las posiciones.

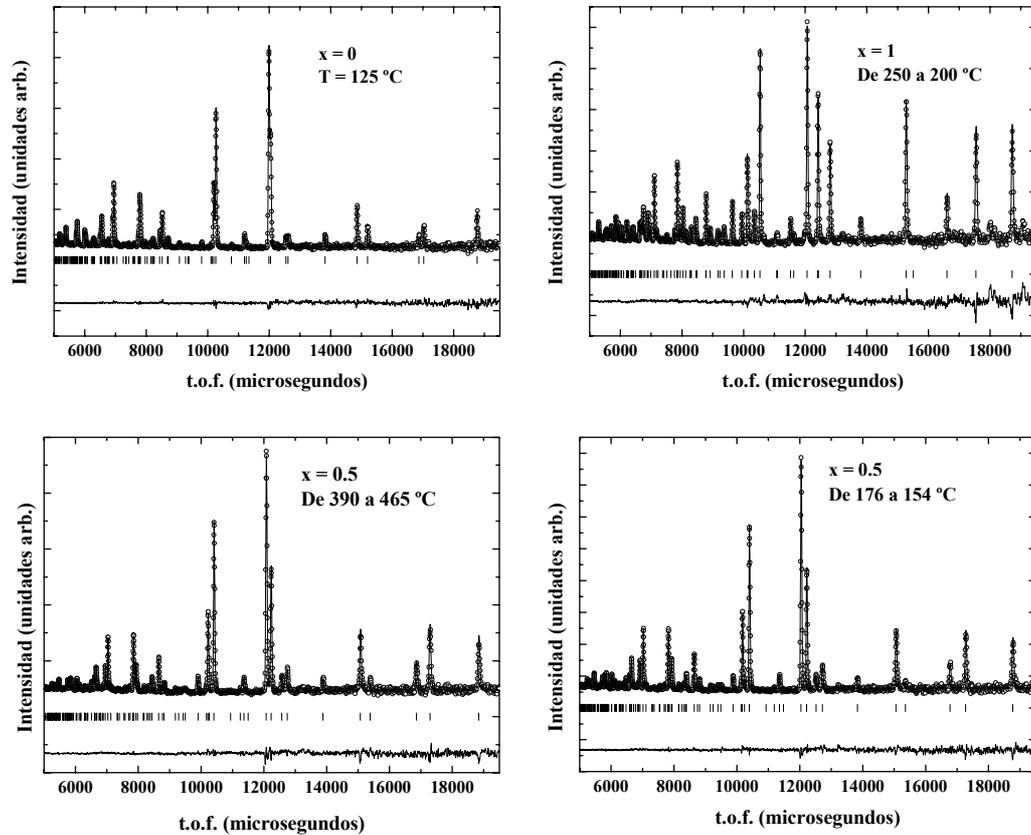


Figura 5.26 Algunos difractogramas dinámicos y sus ajustes con el método de Rietveld

Obtenemos mediante análisis de Rietveld los parámetros de red en cada difractograma. A partir de estos valores representamos en la figura 5.27 el parámetro de distorsión tetragonal σ en función de la temperatura para las distintas composiciones estudiadas. Esta figura es una forma de completar la figura 5.25 con más valores que los de temperaturas estables, que representamos con diferente símbolo. Podemos apreciar en todos los casos una evolución suave de este parámetro excepto en la transición de fase, de lo que se puede suponer que los valores obtenidos son bastante fiables. Para todos los compuestos de la serie se observa un crecimiento de este parámetro al aumentar la temperatura en el intervalo $RT-(T < T_c)$, seguido de un decrecimiento brusco en la transición de fase. Al volverse a enfriar la muestra en el

intervalo ($T > T_c$)-RT, σ crece hasta alcanzar a RT, después de calentarse, valores superiores a los de RT antes de ser calentada, y cercanos a los de $T < T_c$, de lo que se deduce que el tratamiento térmico de las muestras ha influido en las constantes de red.

Como hemos concluido en este apartado, el parámetro de distorsión tetragonal es indicativo del grado de orden de los compuestos. La figura 5.27 indica que el cambio de fase no es del todo reversible en el sentido de que, aunque todos los compuestos en los que se produce la transición con cambio de grupo espacial, incluyendo $x = 0.5$, recuperan a RT después de calentar valores de σ correspondientes al grupo $I\bar{4}$, estos valores son diferentes a los de partida (superiores en todos los casos, salvo en el compuesto con $x = 1$). La composición $x = 0.24$ no se midió durante el enfriamiento, y en cuanto a la muestra correspondiente a $x = 0$, aunque σ después de calentar es algo mayor que antes, sigue estando muy por debajo del valor crítico, es decir, en el rango propio del grupo $I\bar{4}2m$.

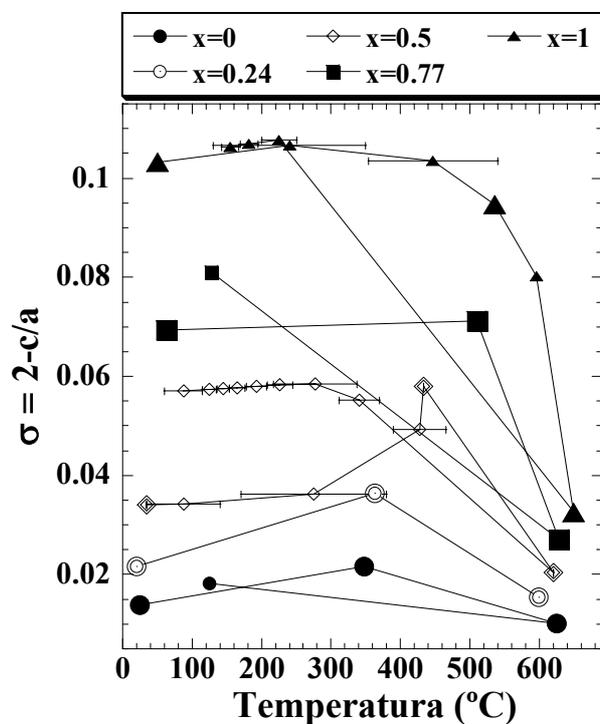


Figura 5.27 Evolución con la temperatura del parámetro de distorsión tetragonal en los compuestos de la serie. Se representan barras de error en los puntos pertenecientes a difractogramas dinámicos, indicando éstas el rango de temperaturas en el que se ha medido el difractograma. Los puntos con símbolo más grande corresponden a los difractogramas de RT, $T < T_c$ y $T > T_c$

La evolución con la temperatura de este parámetro nos lleva a proponer que las muestras antes de ser calentadas están en un estado más desordenado que a $T < T_c$, contrariamente a lo que ocurre en la mayoría de los materiales, en los que el calentamiento favorece el desorden. Además, la comparación de los valores de los parámetros a RT antes y después de calentar indica un aumento del grado de orden de los compuestos tras el tratamiento térmico. Este hecho está más acentuado en los compuestos intermedios de la serie, mientras que en los compuestos extremos, apenas se produce cambio en el grado de orden. Esta situación indicaría que el grado de orden de los compuestos de la serie puede ser modificado con un tratamiento térmico controlado.

La hipótesis que se puede formular a partir de estas estimaciones es que antes de producirse el tratamiento térmico, las muestras de la serie no están en el estado más ordenado que correspondería a RT, sino que están en un estado congelado de desorden correspondiente a más alta temperatura. Esto sería posible debido a las condiciones a las que se someten las muestras durante la síntesis. La serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ ha sido sintetizada por el método de transporte químico en fase vapor (CVT) a 800 °C, y después enfriada bruscamente, por lo que es posible que en este proceso las muestras queden en un estado que corresponda a mayor temperatura. Sería de esperar que el enfriamiento a un ritmo más lento permitiera llegar a un estado de orden aún mayor para todas las muestras.

Como se ha dicho, la baja calidad de los difractogramas dinámicos implica que los resultados a RT después de calentar no sean del todo fiables, por lo que se necesita realizar un estudio detallado de las muestras. En los siguientes apartados se expone el estudio realizado por espectroscopia Raman de los compuestos de esta serie calentados en los experimentos de difracción de neutrones, que llamaremos serie AH, (de “after heated”), y compararemos su grado de orden con el de la serie AG (de “as grown”). Además se realizará un estudio de la evolución del espectro Raman a través de un tratamiento térmico controlado para comprobar el grado de orden que pueden alcanzar los compuestos de esta serie.

5.4.2. Análisis comparativo de los espectros de las muestras de partida y las calentadas.

En la sección 5.3 se han explicado los efectos asociados al grado de orden, tanto de largo como de corto alcance, en los espectros Raman de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. En este apartado se analizarán los espectros a RT de las muestras que han sido calentadas en los experimentos de difracción de neutrones (muestras AH, calentadas hasta 650 °C) y se considerarán estos efectos para confirmar la hipótesis de ordenamiento descrita en el apartado anterior. Se compararán los espectros con los de la serie AG, para discutir este ordenamiento.

Las muestras de la serie AH han sido molidas para los experimentos de difracción de neutrones, pero aun así es posible encontrar microcristales lo suficientemente grandes como para que no haya efectos de despolarización, y los espectros Raman tengan la misma calidad que en muestras monocristalinas. Disponemos de muestras AH de concentraciones $x = 0, 0.24, 0.5, 0.77$ y 1. En la figura 5.28 presentamos los espectros Raman a RT de las muestras AG (izquierda) y AH (derecha) de estas concentraciones.

5.4.2.1. Orden de largo alcance.

En los espectros AH puede observarse el mismo tipo de evolución en el modo de 180 cm^{-1} que el descrito para las muestras AG, con la aparición de banda ancha y estrecha en los compuestos intermedios de la serie. Las diferencias entre ambas series se observan claramente si se comparan los espectros AG y AH de la misma composición. En todos los casos, salvo en los compuestos extremos, los espectros AH muestran una estructura más ordenada, con picos más estrechos en todo el espectro, sobre todo en la zona de alta frecuencia, lo que en principio reafirma la hipótesis del ordenamiento.

Los espectros de las muestras AH son más intensos en todos los casos, incluso en $x = 0$ y 1. En la figura 5.28 la escala de intensidades no es la misma para las dos series, sino que en la serie AH es un factor 4 mayor que en la AG. El aumento de intensidad

se atribuye a un cambio en las condiciones de resonancia, debido al proceso de reordenamiento de las muestras, como veremos más adelante.

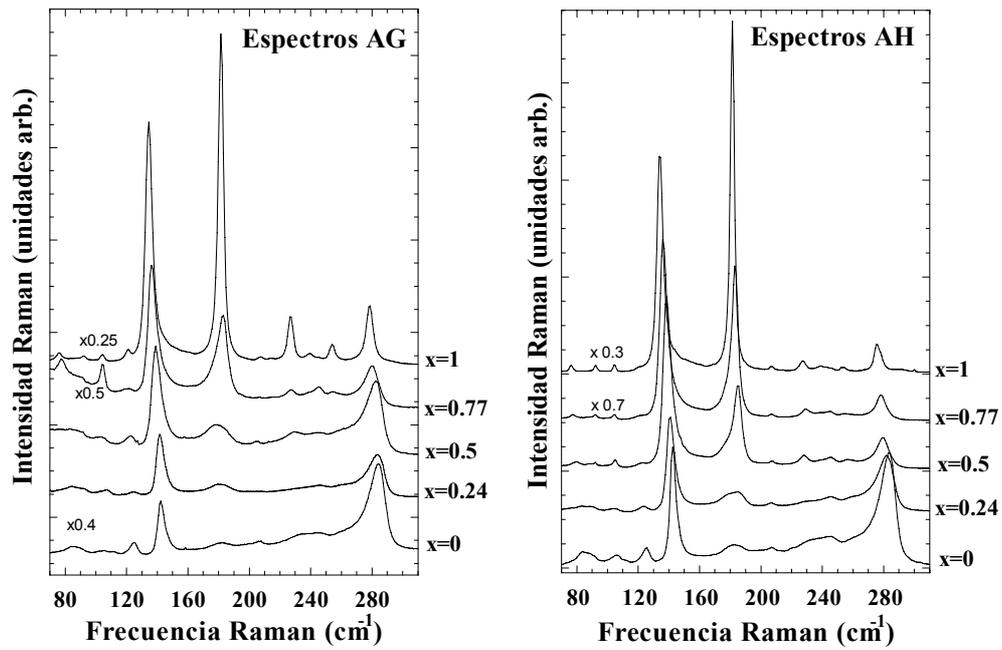


Figura 5.28 Espectros Raman de las series AG (izquierda) y AH(derecha). Se puede apreciar que los espectros corresponden a estructuras más ordenadas en las muestras AH.

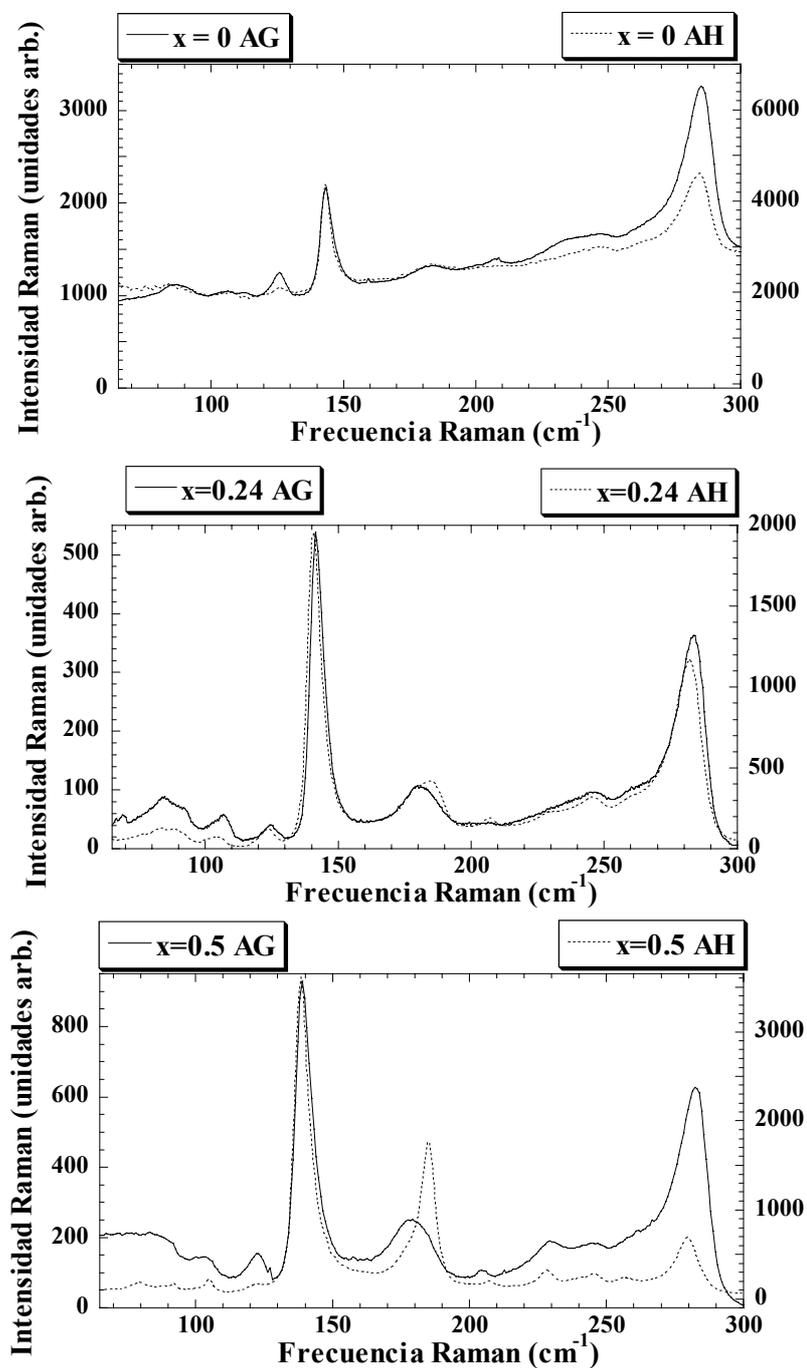


Figura 5.29 Espectros Raman de las muestras de ambas series.

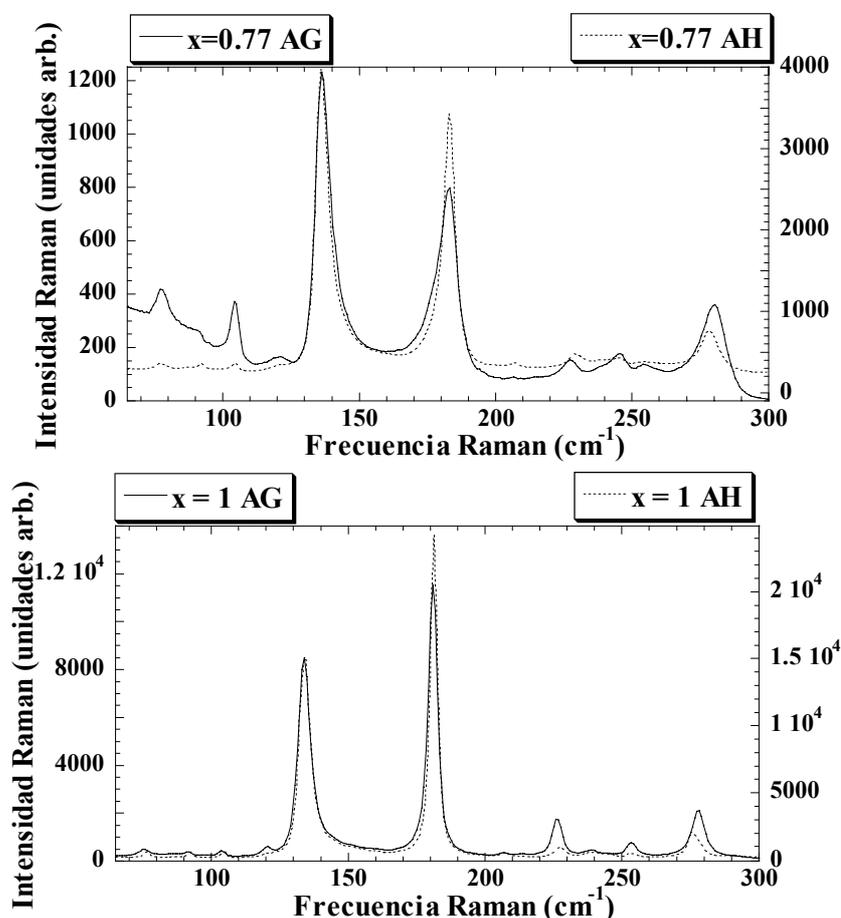


Figura 5.29 (cont.) Espectros Raman de las muestras de ambas series. En línea continua se representan los espectros AG y en discontinua los espectros AH. Los espectros están escalados al modo de 136 cm^{-1} para comparar el resto del espectro.

En la figura 5.29 representamos de forma comparativa los espectros AG y AH de las concentraciones $x = 0, 0.24, 0.5, 0.77$ y 1 . Las frecuencias no varían de forma apreciable al haberse calentado la muestra, de lo que se puede concluir que la variación observada en el apartado anterior de los parámetros de red entre la serie AG y la AH no es significativa, ni tampoco se ha producido variación significativa en la composición de Mn. Después del proceso térmico se observa en todos los casos un ligero aumento del volumen de la celda unidad (del orden de 2 \AA^3), pero éste no es lo suficientemente grande como para que la variación de frecuencias sea importante.

El análisis detallado del modo de 180 cm^{-1} confirma definitivamente la hipótesis de reordenamiento. Aunque la evolución de las bandas ancha y estrecha con x es cualitativamente la misma en las dos series, es decir, al disminuir x la banda estrecha disminuye y la banda ancha aumenta, al comparar los espectros de las mismas concentraciones se puede apreciar la diferencia entre la serie AG y la AH, sobre todo en las muestras de concentración media. Para $x = 0.77$, donde tanto antes como después de calentar el espectro muestra una estructura tipo $I\bar{4}$, la banda estrecha está presente en los espectros de ambas series, pero muestra un gran aumento de su intensidad relativa al modo respiratorio al producirse el calentamiento, lo que indica un aumento del grado de orden. La evolución de las otras dos muestras intermedias ($x = 0.24$ y 0.5) con la temperatura es aún más significativa. En la serie AG, estas muestras tienen un carácter $I\bar{4}2m$ ($x = 0.24$), o dudoso entre $I\bar{4}$ e $I\bar{4}2m$ ($x = 0.5$) por lo que la banda estrecha no está presente en el espectro o es muy débil. En la serie AH la presencia de la banda estrecha es evidente en los espectros de ambas composiciones, con gran intensidad en $x = 0.5$. En el espectro de $x = 0.24$ AH la banda estrecha no se aprecia tan claramente, pero en los ajustes es necesaria aunque con intensidad débil. Esto indica un grupo espacial $I\bar{4}$, pero con grado de orden muy pequeño, al igual que ocurre en $x = 0.5$ AG.

El aumento del orden mostrado en los espectros Raman de la serie AH concuerda con los datos de difracción de neutrones, en especial con la evolución del parámetro de distorsión tetragonal σ durante el tratamiento térmico. En todos los casos (excepto cuando $x = 1$) σ aumenta después del calentamiento, lo que concuerda con la observación de espectros más ordenados en las muestras AH.

Para cuantificar el ordenamiento de las muestras AH se sigue el mismo proceso que en la serie AG. Se descompone el pico de 180 cm^{-1} en las bandas ancha y estrecha, ajustadas con perfiles lorentzianos, y se calcula su intensidad integrada, normalizada a la del modo de 136 cm^{-1} para suprimir los efectos debidos a la resonancia. En la figura 5.30 se representan las intensidades integradas de las dos series en función de x . La intensidad de las dos bandas tiene la misma tendencia en función de la concentración

de Mn en ambas series. Al comparar los datos de la serie AG y la AH para la misma x , se observa que se produce una disminución de la intensidad de la banda ancha y un aumento de la de la banda estrecha en todas las concentraciones, de lo que podemos concluir que el tratamiento térmico de las muestras varía su grado de orden estructural, como ya nos hacían suponer los datos de difracción de neutrones.

-Parámetro de orden de largo alcance:

Con el análisis de las bandas ancha y estrecha de los espectros Raman podemos calcular el parámetro de orden definido en la sección anterior como $\eta_R = I_{estr} / (I_{estr} + I_{anch})$. En la figura 5.31 representamos el valor de este parámetro en función de x para los compuestos de las series AG y AH. Se puede observar claramente un aumento de este parámetro después del tratamiento térmico en las muestras de composición intermedia, lo que indica un ordenamiento de los compuestos de la serie durante el tratamiento térmico, excepto en el $ZnGa_2Se_4$, cuyo desorden no es alterado o al menos no lo es de forma apreciable. Para la composición $x = 1$ el orden ya era total en la muestra AG, por lo que tampoco se ha producido variación apreciable en la muestra AH.

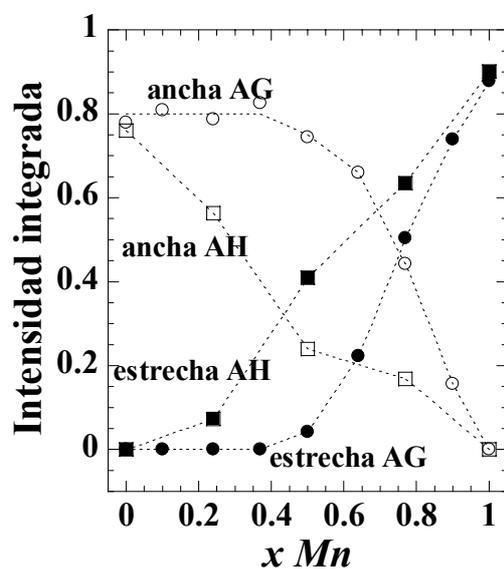


Figura 5.30 Intensidades integradas de las bandas ancha y estrecha de las series AG y AH. Los puntos de la serie AH corresponden a grados de orden mayores que los de la serie AG.

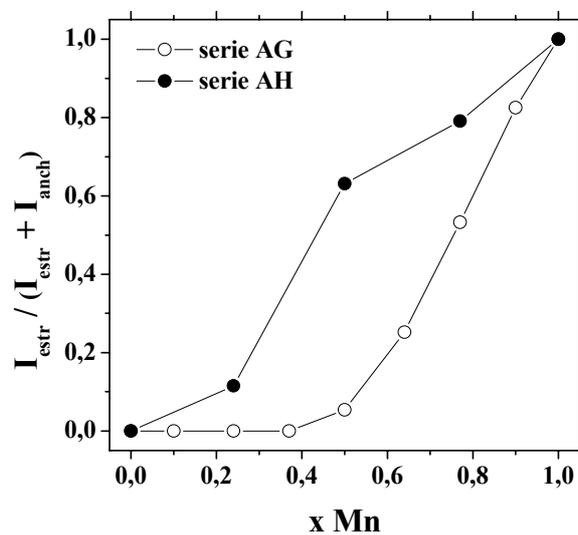


Figura 5.31 Parámetro de orden de los compuestos de la serie AG y AH en función de x . Puede observarse el aumento del grado de orden en los compuestos de la serie AH.

5.4.2.2. Orden local

En el apartado 5.4.2.1 se ha visto cómo influye el tratamiento térmico de las muestras en el orden de largo alcance. En este apartado estudiaremos la variación del orden local en la serie AH respecto a la AG a través del análisis del modo respiratorio de los espectros Raman mediante el modelo de correlación espacial.

En los espectros de las muestras intermedias correspondientes a la serie AH (ver figura 5.29) el modo respiratorio es menos asimétrico que en los de la serie AG correspondientes a las mismas concentraciones, lo que indica, (ver sección 5.3.2) que el orden local también ha aumentado con el tratamiento térmico sufrido por estas muestras.

Para estudiar el ordenamiento local de las muestras, obtenemos a partir de los espectros Raman la longitud de correlación L ajustando los espectros con el modelo de correlación espacial, explicado en la sección 5.3.2. A la hora de realizar los ajustes podemos suponer que el acoplamiento anarmónico del modo respiratorio con el continuo formado por dobles fonones no depende del grado de orden de los compuestos al no cambiar en primer orden el enlace Se-vacante, por lo que en la expresión del modelo de correlación el único parámetro de ajuste es la longitud de correlación L . En la figura 5.32 representamos a la izquierda los espectros Raman de los compuestos de la serie AH y los perfiles calculados con el modelo de correlación en la región del modo respiratorio. A la derecha representamos las longitudes de correlación obtenidas del ajuste. Representamos también en esta figura las longitudes de correlación obtenidas para la serie AG.

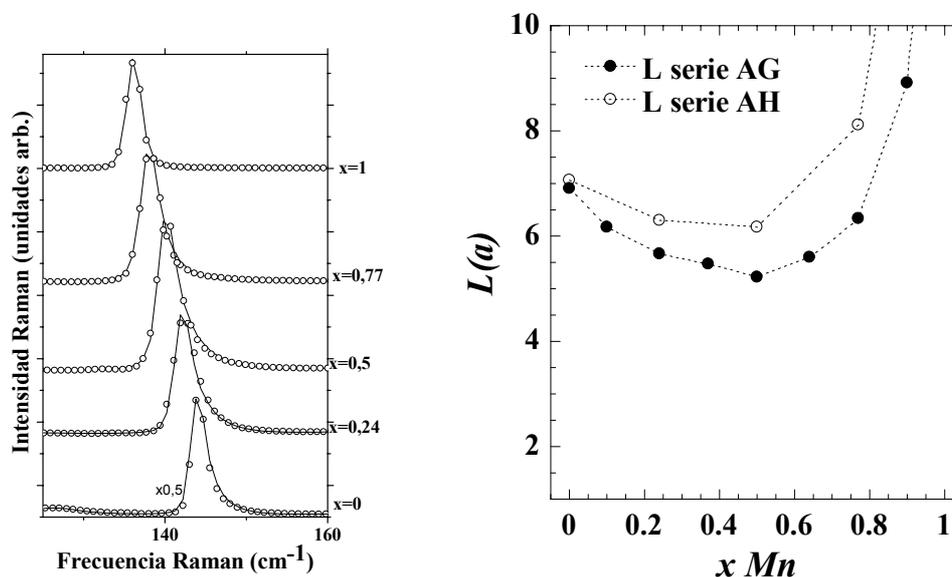


Figura 5.32 Izquierda: espectros a 4.2 K de la serie AH en la región del modo respiratorio y ajustes con el modelo de correlación. Derecha: parámetro de correlación L obtenido de los ajustes. En círculos blancos: serie AH; en círculos negros: serie AG

Como se puede observar en esta figura, la dependencia de la longitud de correlación con la concentración de Mn es cualitativamente la misma para las dos series, con los valores mínimos en concentraciones intermedias. No obstante se observa que la longitud de correlación es mayor en la serie AH que en la serie AG en los compuestos de la misma concentración, lo que indica que el tratamiento térmico ha producido un aumento en el tamaño de los dominios.

5.4.3. Evolución de la distribución catiónica con el tratamiento térmico controlado.

5.4.3.1. Introducción y motivación

En secciones anteriores de este trabajo se ha concluido que determinados tratamientos térmicos pueden modificar el grado de orden de los compuestos de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. Los resultados que hemos expuesto hasta ahora corresponden a dos series de muestras: La primera, la llamada serie AG, es la de los compuestos tal como han sido sintetizados por el método de CVT, es decir, muestras enfriadas desde 800 °C a un ritmo muy rápido, por lo que se supone que se ha producido un templado, o “quenching” de la distribución atómica correspondiente a una temperatura mucho mayor que RT. En la serie AH los compuestos se han calentado por encima de 600 °C, después de lo cual han sufrido un enfriamiento más lento que el realizado en el proceso de síntesis, aunque no controlado, por lo que no se puede garantizar que la configuración a la que se llega a temperatura ambiente sea la de mayor orden posible en cada muestra. No obstante, medidas posteriores de espectroscopia Raman indican que este proceso ha dado lugar a un cierto reordenamiento de las muestras AH. Además, los estudios realizados por difracción de neutrones indican un ordenamiento de las muestras al subir la temperatura entre temperatura ambiente y una temperatura previa a la temperatura de transición de fase ($T < T_c$).

El calentamiento realizado en los experimentos de difracción de neutrones se hizo orientado a estudiar la transición de fase, por lo que no se llevó a cabo un estudio sistemático de la evolución estructural en función de la temperatura. En resumen, hasta este momento no se han hecho todavía medidas en la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ orientadas directamente a estudiar la evolución del orden con la temperatura.

En esta sección se estudiará la evolución térmica de la serie a través de los espectros Raman a diferentes temperaturas, a las que se llegará de forma controlada y sabiendo con todo detalle la historia térmica de cada muestra. El objetivo de este estudio es doble: por un lado se pretende corroborar la hipótesis propuesta en

secciones anteriores sobre el ordenamiento de las muestras a alta temperatura, y por otro determinar cuál es la distribución de mayor orden que se puede alcanzar a temperatura ambiente.

5.4.3.2. Detalles experimentales.

El objetivo principal de este experimento es comprobar si es posible variar la distribución catiónica de estos compuestos de forma controlada y determinar cuál es la distribución de mayor orden correspondiente a cada composición. Para realizar este experimento disponemos de muestras en polvo con composiciones correspondientes a $x = 0, 0.1, 0.24, 0.37, 0.5, 0.64, 0.77$ y 1. Estas muestras han sido sintetizadas de la misma forma que los monocristales de la serie AG, y han sido molidas después. Al igual que en la serie AH, podemos encontrar microcristales en estas muestras de tamaños $\geq 5 \mu\text{m}$, de tal forma que el espectro Raman tiene la misma calidad que el de un monocristal.

Un aspecto importante para que este estudio sea fiable es conocer con exactitud la historia térmica de cada muestra, es decir, las velocidades de calentamiento y enfriamiento, el tiempo que ha permanecido la muestra en cada temperatura, etc...

Las muestras han sido sometidas a un vacío de $\approx 10^{-5}$ Pa durante el calentamiento para evitar su oxidación a altas temperaturas. En la placa calefactora podemos controlar el ritmo de calentamiento y enfriamiento. La rutina que se sigue consiste en calentar las muestras a cada temperatura y dejarlas estabilizarse un tiempo largo mientras se van acumulando espectros a intervalos de tiempo regulares para comprobar cómo va variando el orden. Una vez superada la transición de fase orden-desorden la muestra se enfría lentamente (a un ritmo de entre 1 y 5 °C/min). Es importante sobre todo que el enfriamiento sea muy lento al volver a pasar la temperatura de transición para garantizar un grado de orden alto y evitar el quenching que se produce durante la síntesis y queda de manifiesto en la serie AG. En la siguiente tabla mostramos el tratamiento térmico al que hemos sometido cada muestra. En las primeras columnas mostramos la velocidad a la que se ha calentado cada

muestra, la temperatura máxima que se ha alcanzado, y la velocidad a la que se ha enfriado después del calentamiento. La cuarta columna muestra la temperatura a la que se ha llegado enfriando de forma controlada. Al llegar a este valor desde alta temperatura hemos dejado enfriar las muestras libremente, entendiendo que estamos a temperaturas lo suficientemente bajas como para que la distribución catiónica ya no se modifique de forma apreciable. La última columna muestra la temperatura T_c de transición de fase de cada compuesto, obtenida de los datos de DTA explicados en esta tesis.

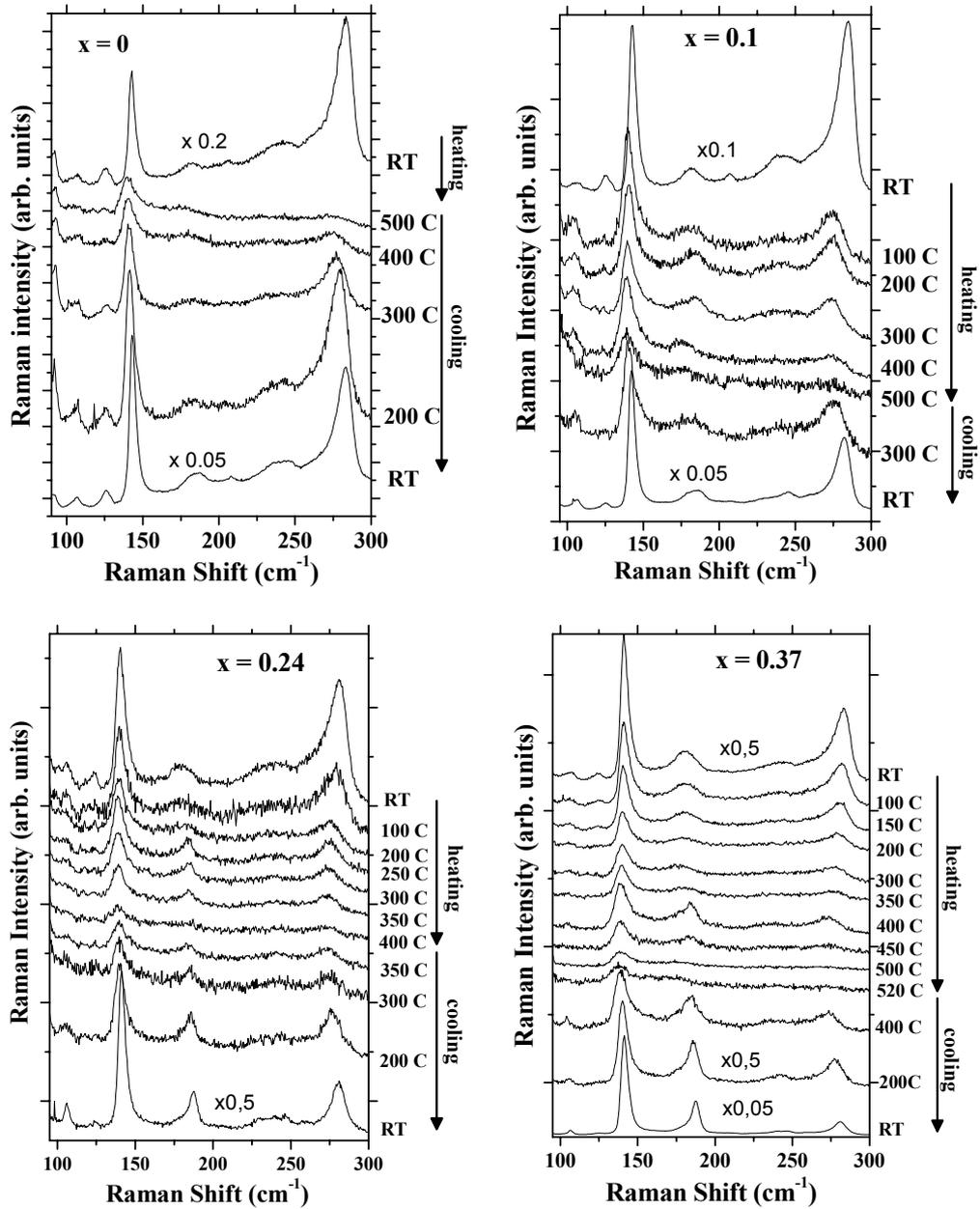
En principio no sería necesario, e incluso sería perjudicial alcanzar la transición de fase, ya que si las muestras se ordenan al aumentar la temperatura en una primera etapa de difusión, este orden se pierde en la transición de fase orden-desorden. Al enfriar, las muestras vuelven a pasar la transición de fase, y una segunda etapa de difusión y reordenamiento, en la que puede no llegarse al mismo grado de orden que antes de la transición. En la muestra de $x = 0.5$ hemos realizado tres experimentos diferentes para comprobar cómo influyen la velocidad de enfriamiento y el paso por la transición de fase. Se ha enfriado a dos velocidades diferentes: En un caso a $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, y otros dos a $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, de los cuales en uno se ha superado T_c en el calentamiento y en el otro no. En los tres casos veremos que se llega prácticamente al mismo grado de orden después del calentamiento. No obstante se observa una variación en la intensidad de los espectros a temperatura ambiente después del tratamiento térmico, resultando los espectros finales de las muestras calentadas a $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ más intensos. Esto indica un ligero cambio en el gap del material, al que es muy sensible la intensidad de los espectros, aunque el orden de largo alcance apenas cambie. También se han hecho dos experimentos de la muestra con composición $x = 0$, en un caso enfriando a $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, y en otro enfriando a $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. En este caso la velocidad de enfriamiento sí que influye en el orden final de la muestra.

Tabla 5.4 Descripción del tratamiento térmico al que se ha sometido cada muestra

x	velocidad. calentamiento (°C / min)	Temperatura alcanzada (°C)	velocidad enfriamiento (°C / min)	Temperatura final (°C)	T_c (°C)
0	20	500	1	200	472
0	5	420	2	300	472
0	20	500	2	200	472
0.1	5	500	2	300	475
0.24	5	500	2	350	484
0.37	5	520	2	400	500
0.5	5	560	2	200	523
0.5	20	560	1	200	523
0.5	50	400	1	200	523
0.64	5	550	5	450	546
0.77	5	520	2	400	569
1	5	630	5	400	610

5.4.3.3. Espectros Raman en función de la temperatura.

Se han medido espectros Raman de las muestras de la serie a diferentes temperaturas, deteniendo el calentamiento o enfriamiento y estabilizando la muestra a la temperatura deseada. En bastantes casos se han medido varios espectros consecutivos a una temperatura fija para asegurarnos de que en cada temperatura se alcanza el estado de equilibrio, y observar cómo se produce el ordenamiento a una temperatura concreta. En la figura 5.33 mostramos los espectros Raman de estas series a diferentes temperaturas.



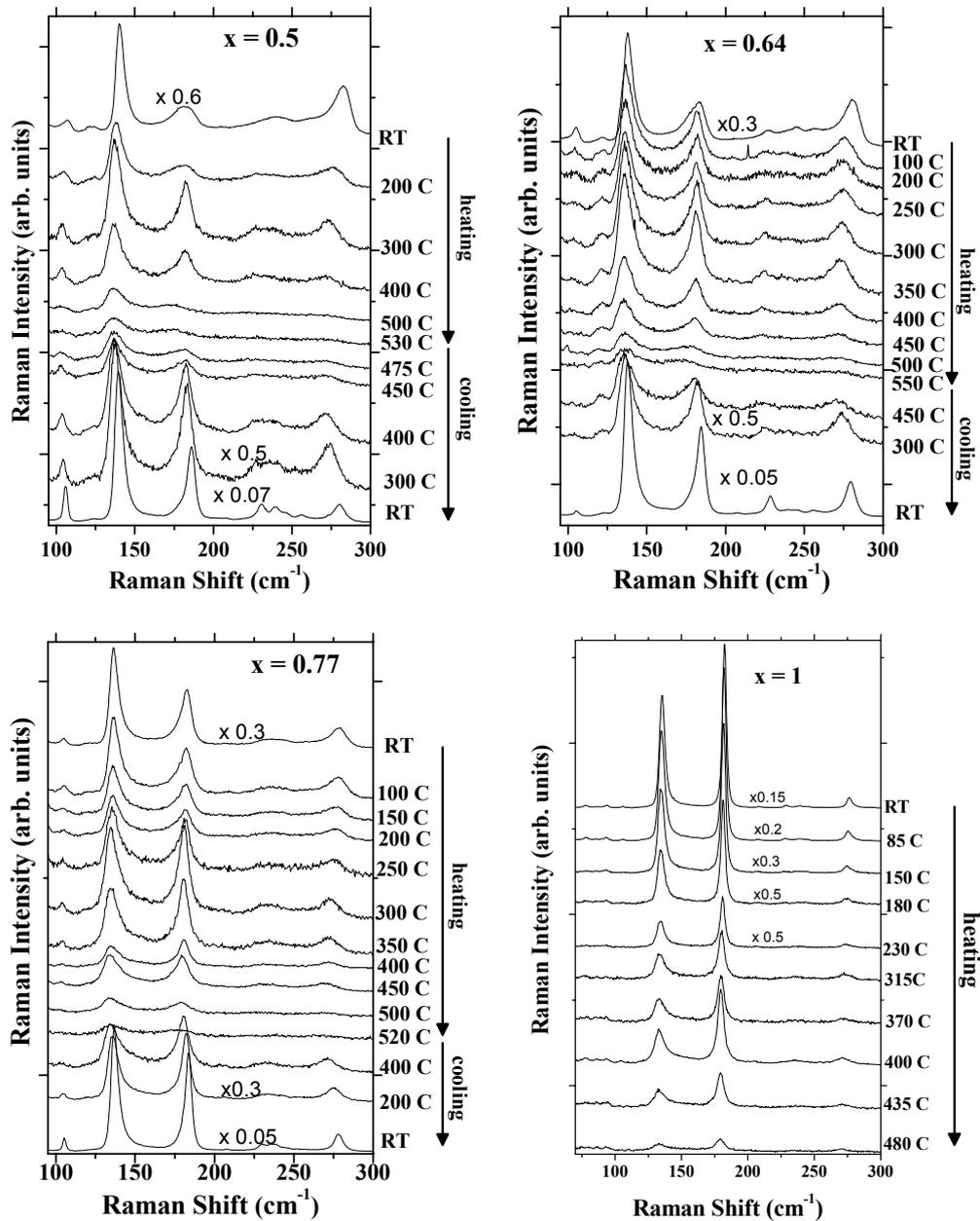


Figura 5.33 Espectros a varias temperaturas de los diferentes compuestos de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. En las figuras la evolución térmica es de arriba (antes del calentamiento) a abajo (después del calentamiento)

En estos espectros se puede observar inicialmente (entre RT y 200 °C) el comportamiento típico del calentamiento, es decir, picos más anchos y peor resueltos conforme aumenta la temperatura de las muestras. Posteriormente, sobre todo en las muestras de composiciones $x = 0.24, 0.37$ y 0.5 , se puede apreciar la aparición o incremento de la banda estrecha en el segundo modo A , que indica el ordenamiento de la muestra. Este proceso ocurre a una temperatura de entre 200 y 300 °C. También se observa en ese rango de temperaturas que se estrechan algunas bandas de alta frecuencia.

Por encima de la transición de fase, la banda estrecha desaparece en todas las muestras, y todos los espectros adquieren una forma muy parecida al de la muestra con composición $x = 0$, es decir, un espectro típico de la fase desordenada con grupo espacial $I\bar{4}2m$. Al enfriar de nuevo por debajo de la temperatura de transición de fase, se observa en todas las muestras un aumento de la banda estrecha. Este ordenamiento es de nuevo más evidente en las muestras de composición intermedia, especialmente aquellas de $x < 0.5$, cuyos espectros iniciales son propios del grupo $I\bar{4}2m$.

En la figura 5.34 comparamos los espectros correspondientes a diversas composiciones a temperatura ambiente antes y después de aplicar el tratamiento térmico descrito. Como se puede observar, todas las muestras presentan unos espectros correspondientes a estructuras más ordenadas después del calentamiento. Incluso en los espectros de $x = 0$, se puede apreciar la leve aparición de una banda estrecha en 180 cm^{-1} , lo que indica que incluso esta muestra sin Mn se ha ordenado parcialmente.

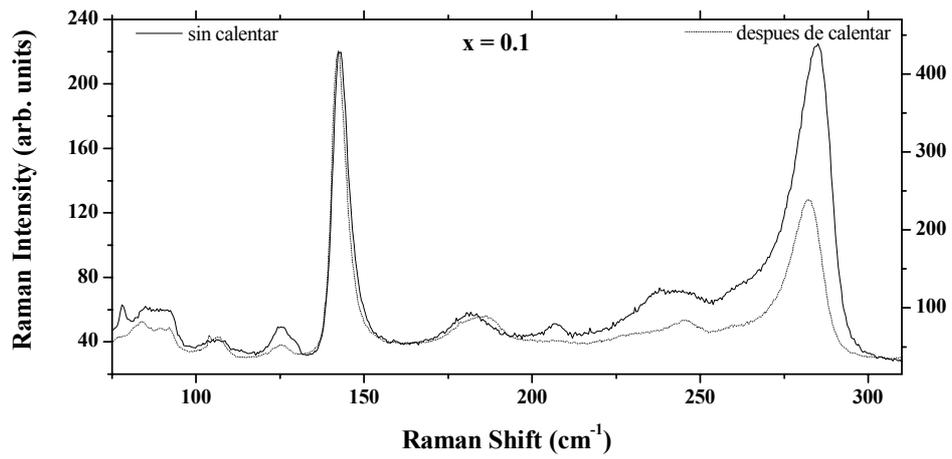
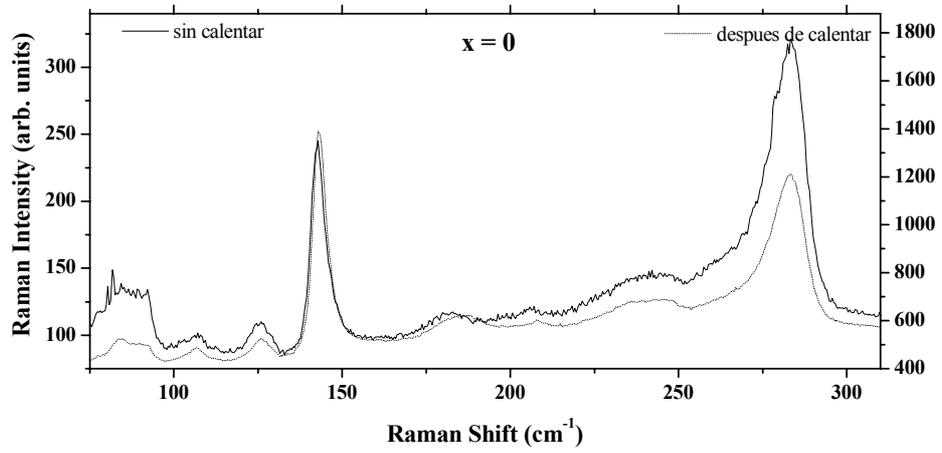


Figura 5.34

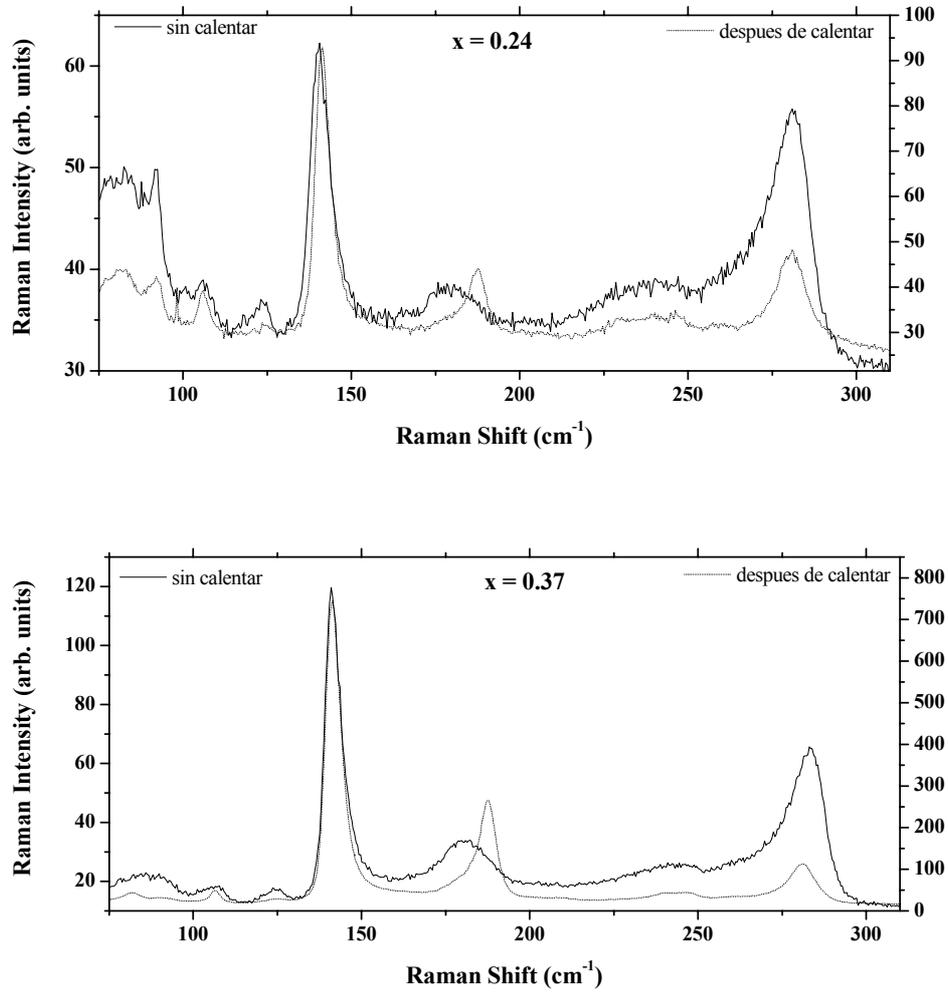


Figura 5.34 (cont.)

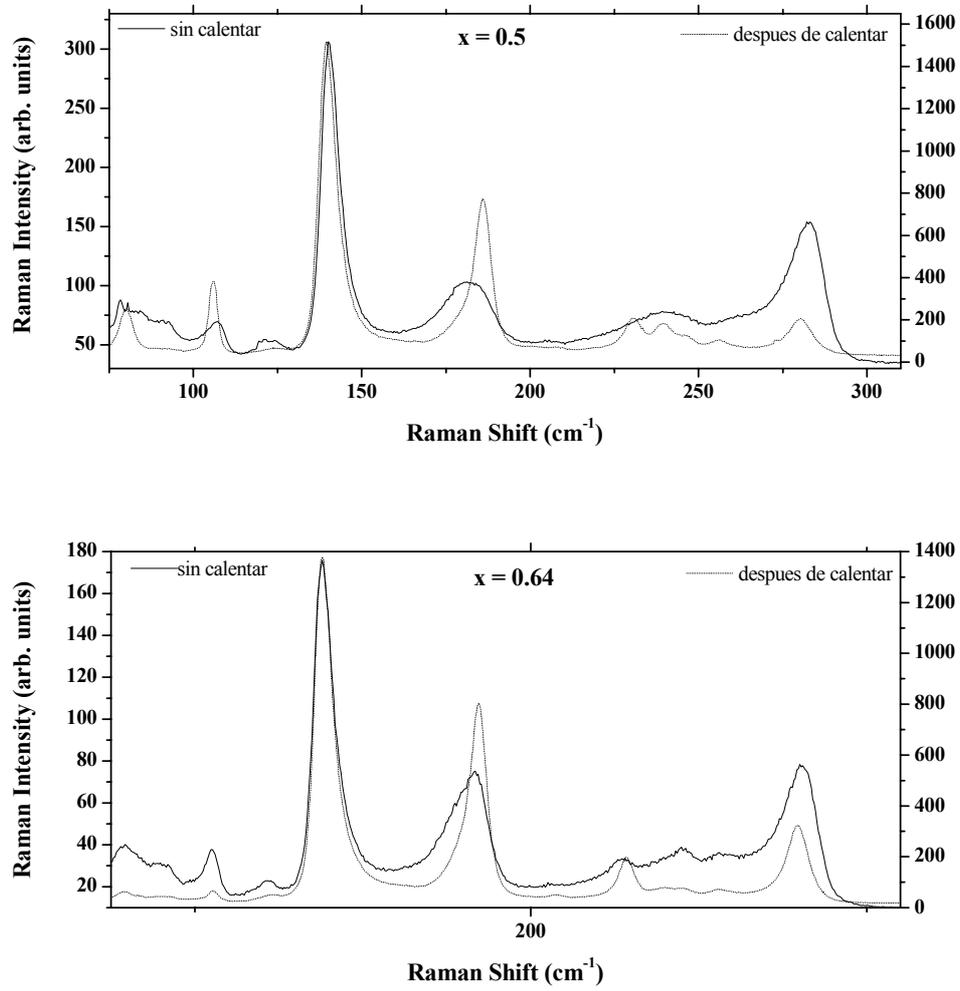


Figura 5.34 (cont.)

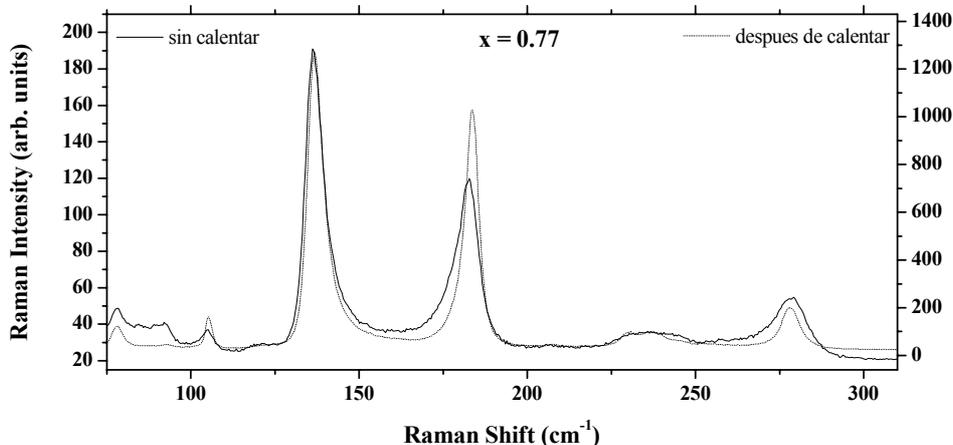


Figura 5.34 (cont.) Espectros medidos a RT sin calentar (línea continua) y después de sufrir el tratamiento térmico descrito en el texto (línea discontinua). En cada figura se representan los dos espectros de la misma muestra medidos en las mismas condiciones.

El aumento del orden no se aprecia solamente en el modo de 180 cm^{-1} . Como veremos más adelante, en todos los casos la asimetría del modo respiratorio disminuye, lo que indica un aumento de la longitud de correlación, (el acoplamiento anarmónico no varía con el grado de orden) es decir, un aumento del orden local. Por otra parte, el resto de los modos *B* y *E* aparecen más resueltos en los espectros posteriores al tratamiento térmico, lo que es propio de una estructura más ordenada. La intensidad de los espectros aumenta sustancialmente después del calentamiento pese a estar midiendo en el mismo punto de la muestra y en las mismas condiciones de medida. Atribuimos el crecimiento del espectro a la variación de las condiciones de resonancia y de la absorción en las muestras ordenadas, como veremos más adelante.

Como se especifica en la tabla, se han realizado medidas de algunas muestras con rutinas ligeramente diferentes, para ver su sensibilidad al tratamiento térmico. Como más importantes cabe destacar que de la muestra de composición correspondiente a $x = 0.5$ se han realizado otras dos series con diferentes condiciones: en una de las dos

series se llegó calentando hasta 560 °C y luego se enfrió hasta 300 °C a 1 °C/min; y en otra serie no se pasó la transición de fase, calentando sólo hasta 400°C, y luego enfriando también a 1 °C/min. En ambas series se llega, en cuanto a grado de orden, a resultados muy parecidos a los de la serie de 2 °C/min, de lo que se concluye, como era de esperar, que no es necesario pasar la transición de fase para ordenar la muestra, y que el enfriamiento a 2 °C/min es suficiente para alcanzar un grado de orden muy elevado. También se realizó otra serie de medidas con la muestra de $x = 0$, llegando en este caso a calentar sólo hasta 400 °C y con una velocidad de enfriamiento de 2 °C/min. En este caso no se aprecia ordenamiento después del calentamiento y enfriamiento lo que indicaría que la temperatura a la que empieza la difusión del Zn es superior, o bien que no se ha mantenido la muestra el tiempo suficiente a 400 °C. De todas formas, el poco grado de orden al que se llega en este compuesto midiendo hasta 500 °C (por encima de la transición de fase) y enfriando lentamente (a 1 °C/min) muestra que la difusividad del Zn es mucho menor que la del Mn como veremos más adelante.

5.4.3.4. Interpretación de los resultados. Parámetros de orden. Ocupaciones atómicas de las muestras ordenadas.

a) Parámetro de orden de largo alcance

Para analizar el orden de largo alcance de estas muestras, ajustamos como en secciones anteriores el modo de 182 cm^{-1} con dos bandas, una estrecha y otra ancha. En la figura 5.35 representamos el parámetro de orden $\eta_R = I_{estr}/(I_{anch} + I_{estr})$ de cada muestra en función de la temperatura. En el eje horizontal se representa T / T_c para cada muestra, donde T_c es la temperatura de transición, de tal forma que se puedan ver las gráficas de las diferentes muestras de forma comparativa. El ordenamiento de las muestras durante el calentamiento puede observarse claramente en la evolución con la temperatura de este parámetro. Antes de pasar la transición de fase se produce un aumento de η_R en todos los casos, que coincide con el ordenamiento observado en las medidas de difracción de neutrones entre RT y $T < T_c$ (ver sección 5.4.1). Al pasar la transición de fase se ve, como era de esperar, la disminución del parámetro de orden

hasta 0, que es el valor correspondiente al grupo $I\bar{4}2m$. Al enfriar lentamente se observa cómo las muestras llegan a RT a un parámetro de orden por lo menos igual o en algunos casos incluso mayor que antes de la transición de fase. El ordenamiento de las muestras durante el tratamiento térmico se ve así de forma evidente.

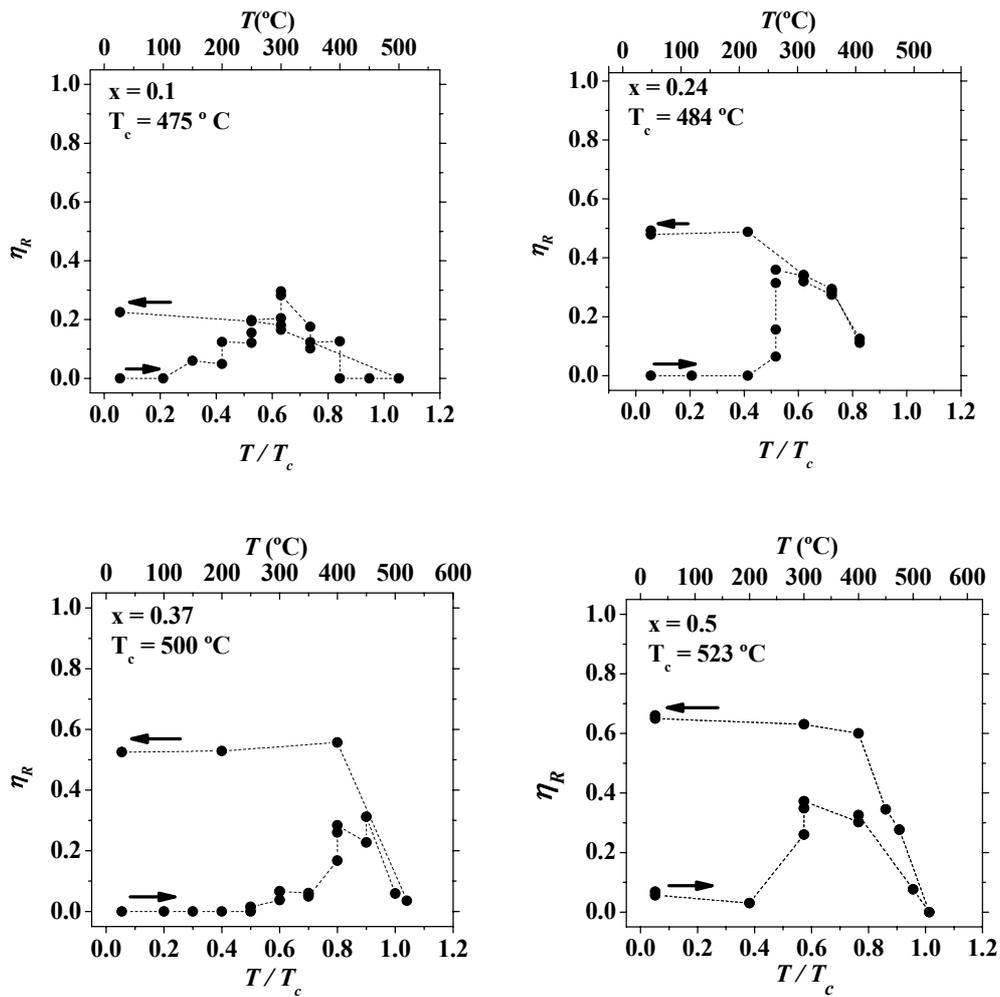


Figura 5.35

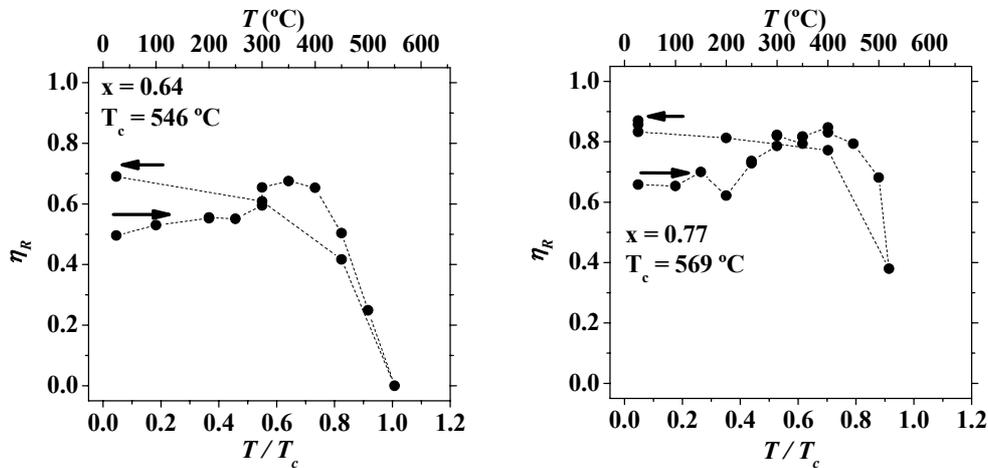


Figura 5.35 (cont.) Evolución del parámetro de orden durante el tratamiento térmico. Las flechas indican la dirección de esta evolución. En todas las muestras se observa un aumento de este parámetro después del tratamiento térmico.

Como se ha dicho ya, a algunas temperaturas se midieron varios espectros Raman consecutivos, para observar la evolución del grado de orden a la misma temperatura, y asegurar que la muestra está estabilizada. En estas gráficas se representan los puntos correspondientes a todos los espectros de forma consecutiva. De esta forma se puede ver que en muchos casos el ordenamiento de las muestras no se produce inmediatamente, bien porque la muestra tarda un tiempo en alcanzar la temperatura estable, o bien porque el proceso de difusión catiónica que está implicado en el aumento del orden no es inmediato.

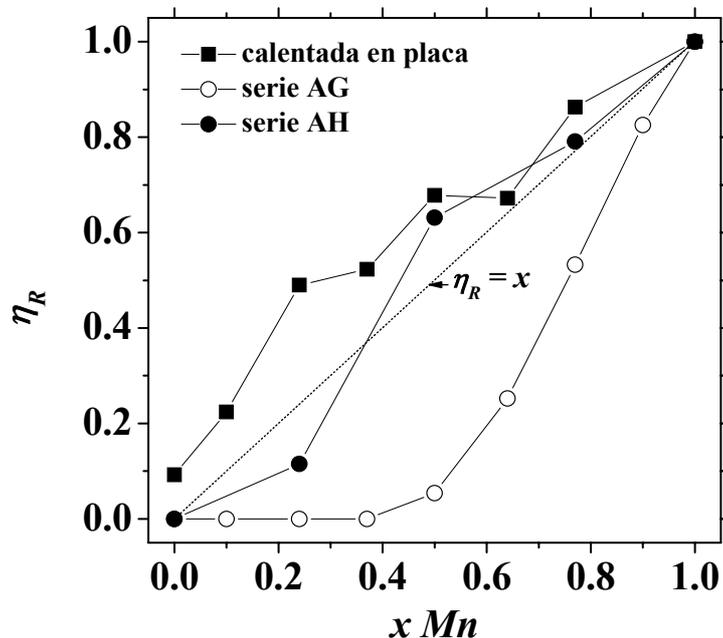


Figura 5.36 Parámetro de orden en función de la concentración de Mn de las series AG, AH y la serie calentada en la placa.

Si comparamos el parámetro de orden de las muestras AG con el parámetro de orden a temperatura ambiente de estas muestras después del calentamiento, el ordenamiento es evidente. En la figura 5.36 se representa el parámetro de orden en función de la concentración de Mn x de la serie AG, de la serie AH y de la serie calentada en la placa. La dependencia $\eta_R(x)$ para la serie calentada en la placa es lineal exceptuando los compuestos de $x = 0$ y 1. En estos dos compuestos el valor del parámetro de orden es menor de lo que correspondería a la dependencia lineal, lo que lleva a pensar que se podría haber llegado a mayor grado de orden, y no se ha conseguido debido a la presencia mayoritaria de Zn, cuya difusión se puede suponer más lenta que la del Mn.

El aumento del parámetro de orden en la serie calentada en la placa es evidente con respecto a la serie AG, y también puede apreciarse aumento con respecto a la serie

AH en las muestras con menor contenido de Mn. En la zona de x altas, el grado de orden de la serie calentada en la placa coincide, dentro de error en la determinación de η_R , con el de la serie AH, lo que indica que la difusión del Mn es lo suficientemente rápida para que el tratamiento térmico de la serie AH ordene las muestras al mismo nivel que el tratamiento descrito en esta sección. En el compuesto extremo MnGa_2Se_4 , el Mn se ordena totalmente incluso en las condiciones de bajada rápida de temperatura ocurrida durante la síntesis.

Es de destacar el aumento del parámetro de orden en el ZnGa_2Se_4 , que indica que esta muestra ha conseguido ordenarse ligeramente durante el tratamiento térmico al que se ha sometido la muestra en estos experimentos, pese a que en la serie AH permanecía desordenada. De este hecho puede concluirse que también es posible ordenar parcialmente el Zn en el sitio 2d, en ausencia de Mn. Es de suponer que con un tratamiento térmico aún más lento o dejando la muestra a alta temperatura durante mucho más tiempo se podrían ordenar el ZnGa_2Se_4 y el resto de los compuestos con alta concentración de Zn al mismo nivel que los compuestos ricos en Mn. Sin embargo, se necesitan temperaturas altas para que los cationes se difundan hacia estados más ordenados, y por otra parte por encima de $T \approx 0.8 T_c$ se empiezan a observar efectos de desorden previos a la transición de fase. En las muestras de alta concentración de Mn la temperatura de transición de fase es lo suficientemente alta para que las muestras se puedan ordenar, pero en los compuestos con concentración mayoritaria de Zn, la difusión hacia el orden y los fenómenos de desorden compiten, de tal forma que no será posible ordenar totalmente estas muestras.

b) Ocupaciones catiónicas:

Intentaremos determinar a partir del parámetro de orden las ocupaciones catiónicas en los sitios 2c y 2d, lo que nos permitirá realmente ver en qué consiste el aumento del orden estructural es decir, cómo se ordenan los cationes durante este proceso térmico.

En la sección 5.3.1 encontramos una correspondencia para la serie AG entre el parámetro η_R y un parámetro de orden definido a partir de las ocupaciones de Mn como $x\eta_{Mn}$ donde $\eta_{Mn} = \frac{X_d - X_c}{X_d + X_c}$. En esa sección suponíamos que el Zn se encontraba distribuido aleatoriamente en los sitios 2c y 2d, y proponíamos que el parámetro de orden definido a partir de las ocupaciones de Mn era parte de un parámetro más general que tiene en cuenta las ocupaciones de los dos cationes divalentes en ambos sitios. Definimos este parámetro de orden como:

$$\eta_T = x\eta_{Mn} + (1-x)\eta_{Zn} \quad (5.17)$$

$$\text{donde } \eta_{Mn} = \frac{X_d^{Mn} - X_c^{Mn}}{X_d^{Mn} + X_c^{Mn}} \text{ y } \eta_{Zn} = \frac{X_d^{Zn} - X_c^{Zn}}{X_d^{Zn} + X_c^{Zn}}.$$

En el caso límite de mayor orden se tendrían todos los cationes divalentes en el sitio 2d, con concentración x de Mn y $1-x$ de Zn, y el sitio 2c estaría ocupado totalmente por Ga, con lo cual $\eta_{Mn} = 1$, $\eta_{Zn} = 1$ y $\eta_T = 1$.

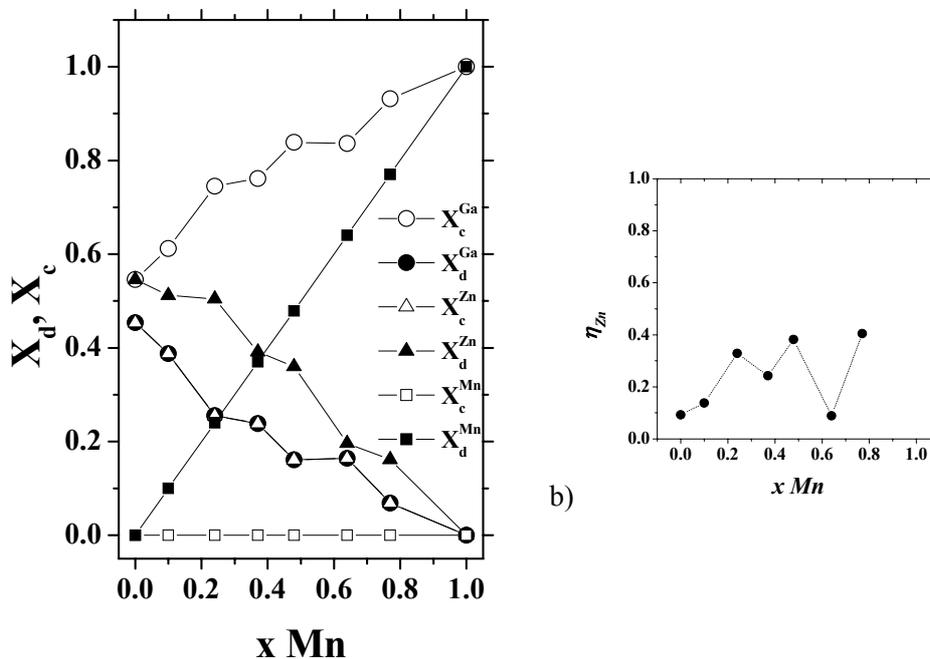
En el caso de la serie AG, el Zn estaba desordenado, por lo que $\eta_T = x\eta_{Mn}$. Si suponemos que el Zn sigue estando desordenado en los materiales sometidos a tratamiento térmico ($\eta_{Zn} = 0$), tendríamos, suponiendo el Mn totalmente ordenado ($\eta_{Mn} = 1$), un valor máximo de $\eta_T = x$. Esta dependencia la presentamos con una línea discontinua en la figura 5.36. Como vemos, en todos los compuestos de la serie, después del calentamiento en la placa, $\eta_R > x$ lo que indicaría que η_{Zn} debe ser distinto

de cero. Por tanto, el Zn muestra también preferencia por el sitio 2d, es decir $X_d^{Zn} > X_c^{Zn}$.

Si suponemos que se mantiene la coincidencia entre η_T y η_R podemos calcular las ocupaciones atómicas a partir de los datos de los espectros Raman. A partir de η_T obtenemos directamente las ocupaciones del Ga, ya que desarrollando la expresión 5.17 vemos que $\eta_T = X_c^{Ga} - X_d^{Ga}$, y $X_c^{Ga} + X_d^{Ga} = 1$. Podemos suponer que el Mn está totalmente ordenado en el sitio 2d, es decir, $X_d = x$ y $X_c = 0$, ya que este catión se ordena más fácilmente que el Zn. De hecho, los resultados de difracción de neutrones en $T < T_c$, mostraban ya una ocupación muy pequeña del Mn en el sitio 2c. Con esta suposición podemos obtener también las ocupaciones del Zn. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.5. y se representan en la figura 5.37.a.

Tabla 5.5 Ocupaciones catiónicas en los sitios 2c y 2d en los compuestos de la serie después de haber sufrido el tratamiento térmico detallado en este capítulo

x	X_d^{Mn}	X_c^{Mn}	X_d^{Zn}	X_c^{Zn}	X_d^{Ga}	X_c^{Ga}
0	0	0	0.546	0.454	0.454	0.546
0.1	0.1	0.000	0.512	0.388	0.388	0.612
0.24	0.24	0.000	0.505	0.255	0.255	0.745
0.37	0.37	0.000	0.392	0.238	0.238	0.762
0.48	0.479	0.00	0.360	0.161	0.161	0.839
0.64	0.640	0.000	0.196	0.164	0.164	0.836
0.77	0.77	0.00	0.162	0.068	0.068	0.932
1	1	0	0	0	0	1



a) Ocupaciones catiónicas a RT en los sitios 2c y 2d de los compuestos de la serie después del calentamiento controlado. b) parámetro de orden del Zn η_{Zn} de las muestras calentadas en la placa en función de x .

En la figura 5.37.b representamos η_{Zn} en función de x para ver el grado de ordenamiento del Zn en cada compuesto de la serie. Observamos que se produce un ligero crecimiento de este parámetro en función del contenido de Mn dado por x , y salvo en los dos compuestos de menor concentración de Mn, $x = 0$ y $x = 0.1$, este valor es considerablemente alto. En estos dos compuestos, en los que el Zn tiene presencia mayoritaria, la tendencia hacia el orden es menor, por lo que se puede suponer que la presencia del Mn facilita el ordenamiento del Zn. El punto correspondiente a $x = 0.64$ está en un valor menor del que se esperaría, lo que puede ser debido a que esta muestra no se ha mantenido el tiempo suficiente a una temperatura que permita la difusión catiónica (vemos en la tabla 5.4 que se enfrió a una velocidad mayor que otras muestras), por lo que no ha llegado a un grado de orden acorde con el del resto de los compuestos.

Estos resultados indican que en los estados de equilibrio térmico, ambos cationes divalentes muestran preferencia por el sitio 2d, frente al sitio 2c, que pasa a estar ocupado mayoritariamente por Ga. La diferencia en el grado de orden de los dos cationes se puede explicar considerando que la difusión del Zn en estos compuestos es mucho más lenta que la del Mn debido a su mayor masa. Si se baja la temperatura rápidamente, se inhibe la difusión catiónica antes de que se llegue a la configuración más ordenada. Mediante el método CVT se produce un enfriamiento muy rápido de las muestras, por lo que en la serie AG el Mn se ordena sólo parcialmente, y únicamente por encima de $x = 0.5$, mientras que el Zn permanece desordenado en todas las muestras. No obstante, en esta sección hemos podido ver que se puede alterar y controlar el grado de orden de las muestras con un tratamiento térmico adecuado. La limitación más importante en cuanto a este proceso de ordenamiento está en la transición de fase orden-desorden que ocurre en esta serie de materiales a T_c . En los compuestos de menor concentración de Mn ($x \leq 0.24$), T_c es menor de 500 °C, mientras que la difusión catiónica que lleva al ordenamiento se produce en torno a 300 °C. Suponiendo que a temperaturas próximas a la transición, aunque inferiores, empiezan a aparecer efectos de desorden (difusión parcial hacia estados más desordenados) en aproximadamente $T \approx 0.8 T_c$, la difusión hacia el orden y hacia el desorden compiten directamente en el mismo rango de temperaturas. En las muestras de mayor x la temperatura de transición es lo suficientemente alta para no interferir con la difusión hacia el orden, por lo que podemos ver que las muestras se ordenan más fácilmente, incluso durante el proceso de síntesis. Mediante el enfriamiento más lento realizado en la placa (a 1 o 2 °C/min) desde la fase desordenada, hemos permitido que la difusión catiónica se produzca el tiempo suficiente para presumiblemente ordenar totalmente el Mn, y parcialmente el Zn. Es de suponer que conservando las muestras durante tiempos mucho más largos en el rango de temperaturas que permita la difusión catiónica, sin interferencia con la transición de fase, se pueda llegar al orden total en toda la serie.

Durante el tratamiento térmico también se produce una variación de la intensidad de los espectros Raman, como podemos ver en las figuras 5.33 y 5.34. Se observa una disminución de la intensidad durante las primeras etapas del calentamiento, y un ligero aumento de ésta a temperaturas coincidentes con las del aumento del grado de orden de las muestras. Además, en todos los casos la intensidad del espectro después del tratamiento térmico a temperatura ambiente es mucho mayor que la del medido previamente al calentamiento. La dependencia normal con la temperatura de la intensidad de un modo Raman viene dada por el factor térmico $(n + 1)$, donde $n(\omega, T)$ es el factor de Bose-Einstein del fonón de frecuencia ω a temperatura T . En la figura 5.38 hemos representado la evolución con la temperatura de la intensidad integrada del modo respiratorio en la muestra de $x = 0.5$ normalizada a este factor, para descontar esta dependencia térmica. En el resto de los compuestos el comportamiento de este modo es semejante al mostrado en esta figura. Las condiciones de medida (geometría, región de la muestra, etc...) permanecen constantes durante el experimento, por tanto, la variación de la intensidad tiene que estar originada necesariamente por la variación de las condiciones de resonancia y de absorción durante el proceso térmico, como veremos a continuación. (En [131] se explica claramente los factores de los que depende la intensidad Raman detectada.)

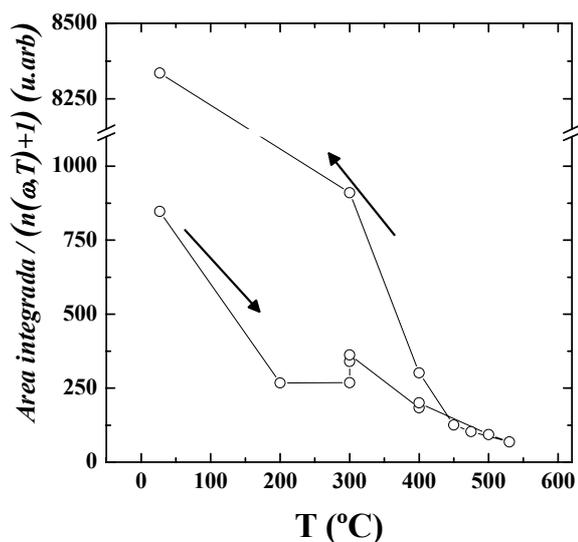


Figura 5.38 Evolución de la intensidad integrada, dividida por el factor térmico $(n+1)$, del modo respiratorio para $x = 0.5$ durante el tratamiento térmico descrito en esta sección

Veamos cuál sería la evolución de la intensidad integrada en ausencia de efectos orden-desorden. La energía del gap de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ está entre 2.2 y 2.5 eV a temperatura ambiente [31], y en estos experimentos la energía de excitación es de $E_i = 2.41$ eV (514.5 nm) (ver figura 5.39). Por tanto estamos excitando cerca de la resonancia y la intensidad de los espectros es muy sensible a pequeñas variaciones del gap. Según la referencia [31], el gap de los compuestos de esta serie tiene una dependencia decreciente con la temperatura. Así pues, excepto para $x = 1$, al aumentar la temperatura la energía del gap se alejaría de la energía de excitación, lo que disminuiría los efectos de resonancia. Además, en todos los casos, el ensanchamiento de las bandas de conducción y de valencia implicaría un aumento de la absorción a la energía de excitación. Ambos efectos darían lugar a la disminución de la intensidad del espectro, tal como se observa. En $x = 1$ los dos efectos tendrían signo contrario, ya que $E_i < E_g$, a temperatura ambiente. Sin embargo, experimentalmente se observa también una disminución de la intensidad al aumentar la temperatura, lo que muestra que el efecto de la variación del coeficiente de absorción domina sobre el de la resonancia.

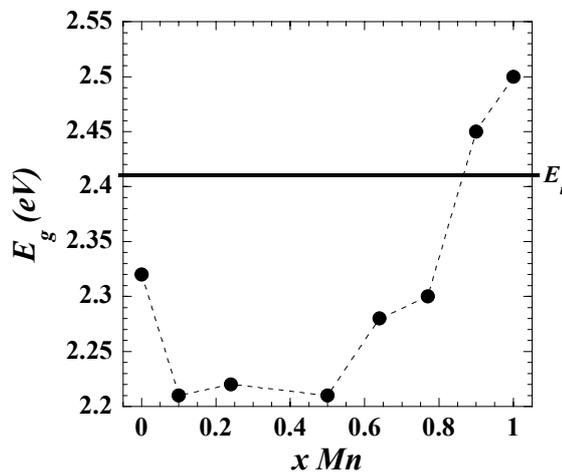


Figura 5.39 Energía del gap a temperatura ambiente [31] de los compuestos de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. La línea horizontal indica la energía de excitación del láser (2.41 eV).

El comportamiento descrito en el párrafo anterior se observa en todos los casos hasta una temperatura en torno a 300 °C. Como se puede ver en la figura 5.38 y 5.33,

esto se cumple hasta que a unos 300 °C, temperatura a la que hemos visto que se ordenan las muestras, la intensidad aumenta de forma brusca, aunque después sigue disminuyendo suavemente. Por otra parte, los valores de la intensidad durante el enfriamiento son mucho mayores que en el calentamiento. El aumento de la intensidad de los espectros después del tratamiento térmico nos indicaría, según el razonamiento expuesto anteriormente, una disminución de la absorción, debida a un incremento en la energía del gap, como es de esperar al producirse un aumento del grado de orden en toda la serie. Así podemos concluir que la energía del gap es sensible a la variación del grado de orden de las muestras, lo que implica que es posible variar el gap de estos semiconductores mediante el tratamiento térmico.

Como conclusión de esta sección, este estudio abre la posibilidad del control del grado de orden de los compuestos de esta serie. Algunas propiedades importantes, como el gap, dependen del grado de orden, y la capacidad de sintonizar estas propiedades abriría un gran abanico de posibilidades en el campo de las aplicaciones tecnológicas.

c) Orden local. Longitudes de correlación y tamaños de dominio: Parámetros de Warren-Cowley.

Hemos visto la influencia del tratamiento térmico en el orden de largo alcance. Por otra parte, también vimos en la sección 5.4.2 el aumento de la longitud de correlación L en las muestras AH respecto a las muestras AG. En este apartado estudiaremos cómo afecta el tratamiento térmico al orden de corto alcance mediante el análisis del modo respiratorio y la aplicación del modelo de correlación espacial.

Para analizar los espectros de la figura 5.33, ajustamos en todos ellos el modo respiratorio con la expresión 5.4, combinando el acoplamiento anarmónico con la longitud de correlación.

En primer lugar se ajustan los espectros del $MnGa_2Se_4$ a alta temperatura para fijar los valores del parámetro de acoplamiento anarmónico. Recordemos que en este compuesto la longitud de correlación es lo suficientemente grande como para que no

aparezcan efectos de asimetría debidos al tamaño de los dominios, por lo que la asimetría del modo respiratorio se debe únicamente a las interacciones anarmónicas descritas en el capítulo 4. En la figura 5.40 representamos los valores de V obtenidos a alta temperatura, y comprobamos que, como se predecía en el capítulo 4, el parámetro de acoplamiento anarmónico sigue una dependencia con la temperatura del tipo $V = V_0 (2n + 1)^{1/2}$ donde n es un factor de Bose (ver también referencia [85]). El término V_0 tiene también una dependencia con la temperatura que puede deberse a la propia dependencia del potencial interatómico con T . En el resto de compuestos de la serie suponemos que la dependencia de V con T es la misma, lo que permite extrapolar un valor de V para cada temperatura y facilitar la obtención de la longitud de correlación L en cada espectro. Para toda la serie de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$ obtenemos ajustes satisfactorios a cualquier temperatura.

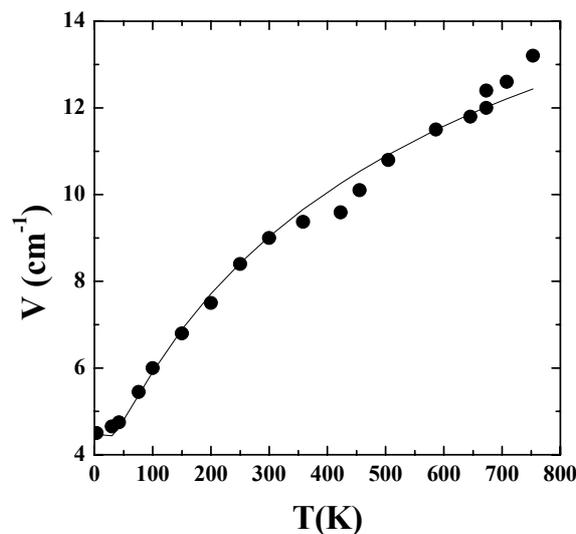


Figura 5.40 Evolución del parámetro de acoplamiento V desde LHeT hasta alta temperatura en la muestra de $x = 1$. La línea muestra el ajuste a la dependencia $V = V_0(2n+1)^{1/2}$ donde $n = n(\omega/2, T)$ con valores de $\omega = 145 \text{ cm}^{-1}$ y $V_0 = 4.56 - 0.05 T^{1/2}$

Una vez fijado V en función de la temperatura, en el resto de compuestos estudiaremos la asimetría del modo respiratorio de la misma forma que con las series

AG y AH, ajustando el perfil del modo con el modelo de correlación espacial para obtener el tamaño medio de los dominios locales. En la figura 5.41 representamos la evolución de la longitud de correlación L durante el proceso térmico. La dependencia de este parámetro con la temperatura es en todos los casos semejante a la del parámetro de orden de largo alcance η_R , en el sentido de que a las temperaturas a las que vimos que aumentaba el grado de orden, también aumenta el tamaño de dominio promedio. Por otra parte, a la temperatura de transición de fase, se observa una disminución de L . Durante el enfriamiento, el valor de la longitud de correlación aumenta, hasta llegar a valores en casi todos los casos superiores a los de antes del calentamiento. Esto indica que el orden local y el de largo alcance están correlacionados, por lo que el aumento del orden de largo alcance estaría originado por el aumento de tamaño de los dominios. En concreto, los datos de difracción de neutrones y el estudio del orden de largo alcance a partir de η_R vistos en secciones anteriores indican que el aumento del grado de orden está asociado al aumento de la concentración de Zn y Mn en el sitio 2d, y la disminución de ésta en el sitio 2c, lo que nos lleva a concluir que los dominios que más aumentan con el orden son aquellos con catión divalente en el sitio 2d y Ga en el sitio 2c.

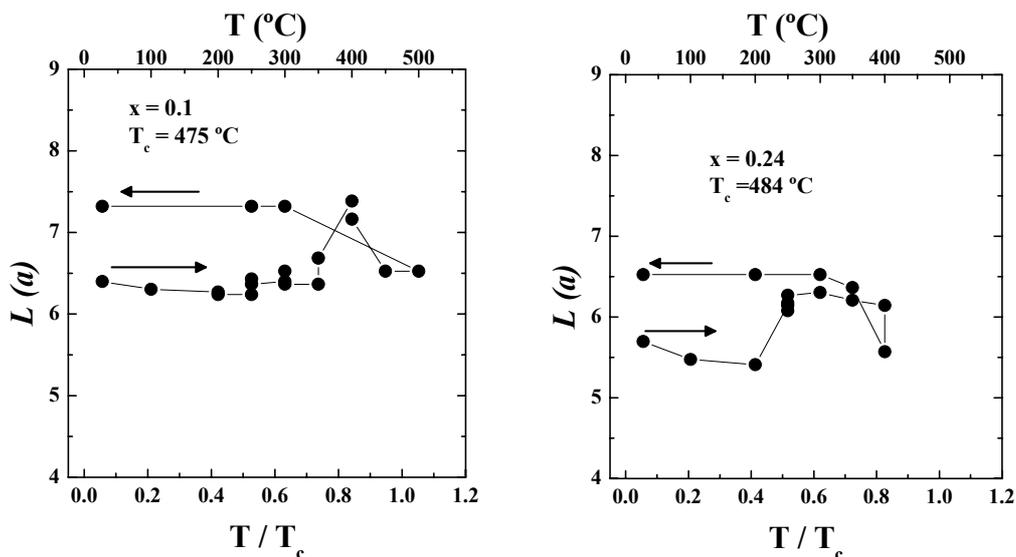


Figura 5.41

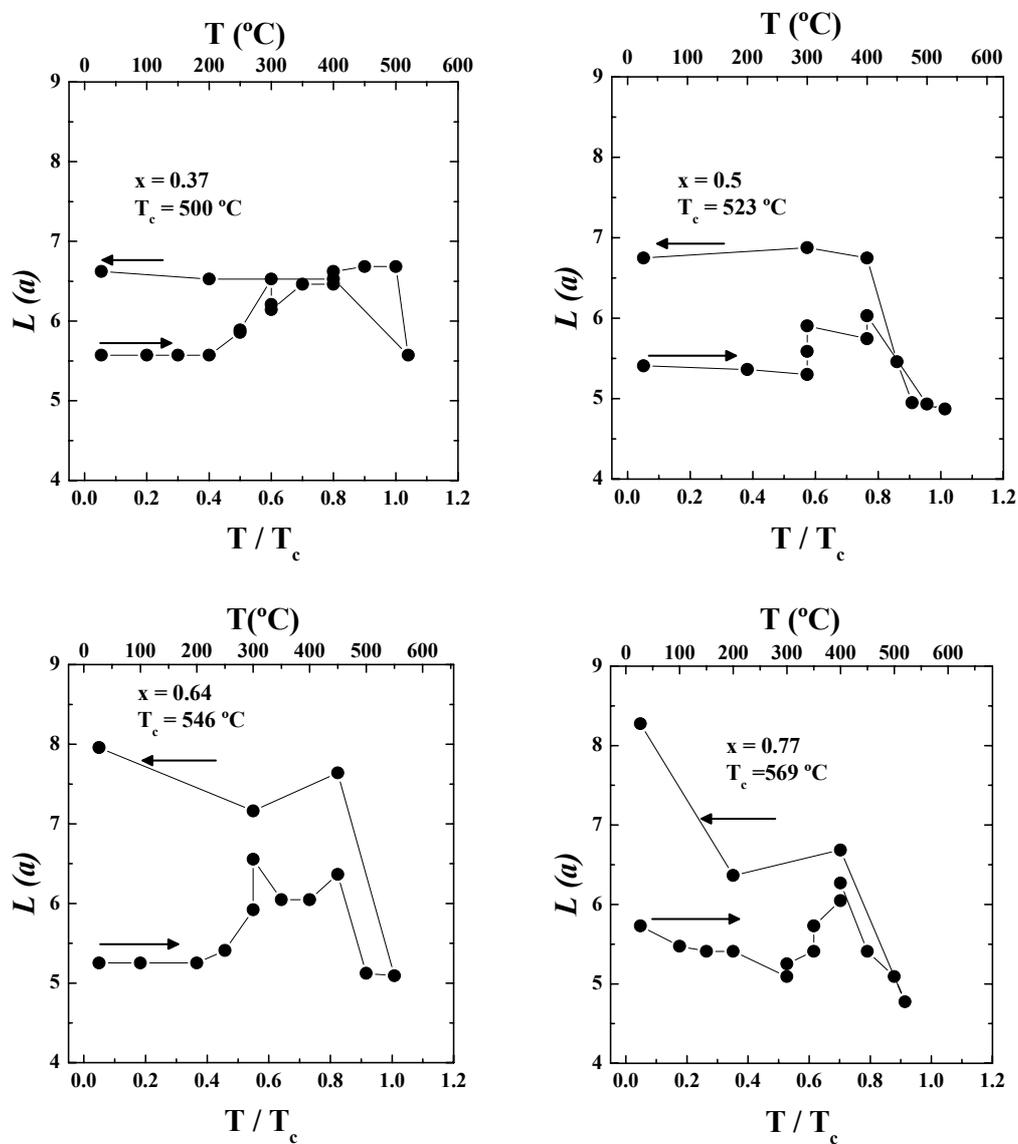
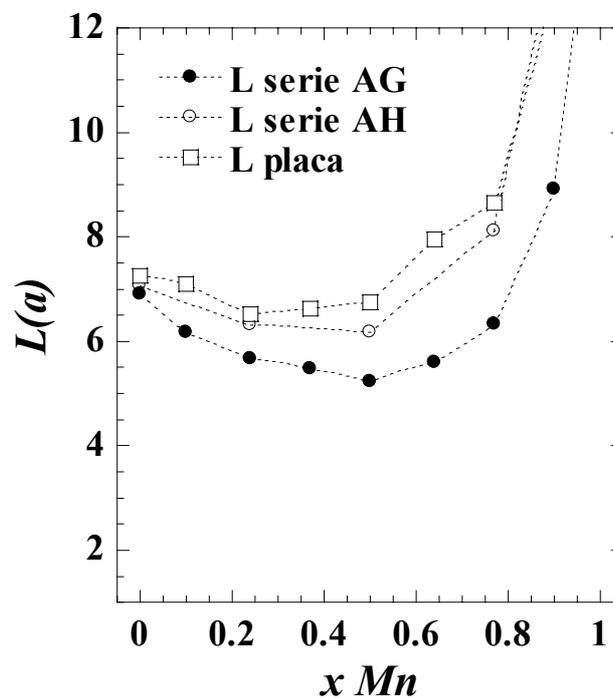


Figura 5.41 (cont.) Evolución de la longitud de correlación con la temperatura en los compuestos de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$.

Tabla 5.4 Tamaño medio de dominio (en unidades de celda) obtenido para las tres series estudiadas

x	L serie AG	L serie placa RT	L serie AH
	después de calentar		
0	6.9	7.3	7.1
0.1	6.2	7.3	
0.24	5.7	6.5	6.3
0.37	5.5	6.6	
0.5	5.2	6.7	6.2
0.64	5.6	8.0	
0.77	6.3	8.7	8.1
0.9	8.9		
1	>17	>17	>17

**Figura 5.42** Tamaño medio de dominio obtenido con el modelo de correlación espacial de los compuestos de la serie AG, AH, y calentada en la placa.

En la tabla 5.4 y en la figura 5.42 representamos el tamaño de dominio obtenido para esta serie a RT después del tratamiento térmico junto con el obtenido en las series AG y AH.

Observamos un aumento del tamaño medio de dominio en esta serie, lo que indica que el tratamiento térmico incrementa también el orden local. El crecimiento del tamaño de dominio de la serie calentada en la placa con respecto a la serie AH es muy pequeño, sobre todo en los compuestos de mayor concentración de Mn lo que indicaría que el orden local sería muy parecido en estas dos series, pese a que la diferencia en el orden de largo alcance sí que es apreciable. Además, el aumento del tamaño de dominio respecto a la serie AG no es demasiado grande, apenas de 1.5 o 2 celdas unidad, lo que resulta a primera vista sorprendente si recordamos que en el apartado anterior hemos visto que la serie experimentaba un ordenamiento de largo alcance notable. Para intentar explicar este hecho, calcularemos los tamaños de cada tipo de dominio mediante la determinación de los parámetros de orden de corto alcance, de la misma forma que hemos hecho en la sección 5.3.

A partir de las ocupaciones obtenidas en el apartado anterior (tabla 5.3), determinamos los parámetros de orden local de Warren-Cowley para esta serie, y así estimamos los tamaños de cada tipo de dominio. El modelo aplicado es el mismo que en la sección 5.3.2, y las suposiciones empleadas son las mismas, con $\alpha_{Mn} \neq \alpha_{Zn} = \alpha_{Ga}$. En la figuras 5.43 y 5.44 representamos los parámetros de Warren-Cowley estimados para esta serie junto con los de la serie AG, y los tamaños de dominio calculados con estos parámetros y las ocupaciones del apartado anterior. En la tabla 5.6 se dan los valores de estos parámetros para las tres series:

Tabla 5.6: Parámetros de orden local de Warren-Cowley para las dos series.

x	α_{Mn} AG	α_{Zn} AG	α_{Mn} placa	α_{Zn} placa
0	--	0.850	--	0.855
0.1	--	0.845	--	0.86
0.24	0.88	0.835	0.83	0.815
0.37	0.89	0.830	0.84	0.82
0.5	0.89	0.81	0.84	0.745
0.64	0.88	0.76	0.82	0.73
0.77	0.82	0.64	0.69	0.55
0.9	0.42	0.55		

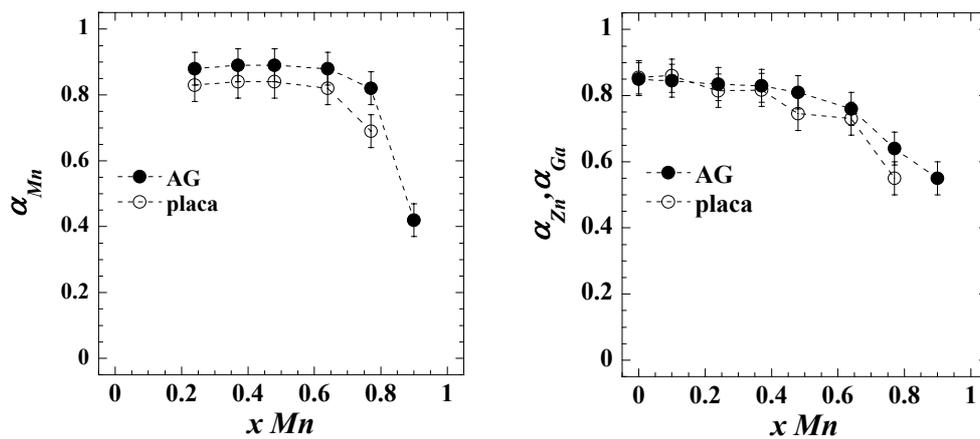


Figura 5.43 Parámetros de Warren-Cowley para las series AG, y calentada en la placa. A la izquierda α_{Mn} y a la derecha $\alpha_{Zn} = \alpha_{Ga}$

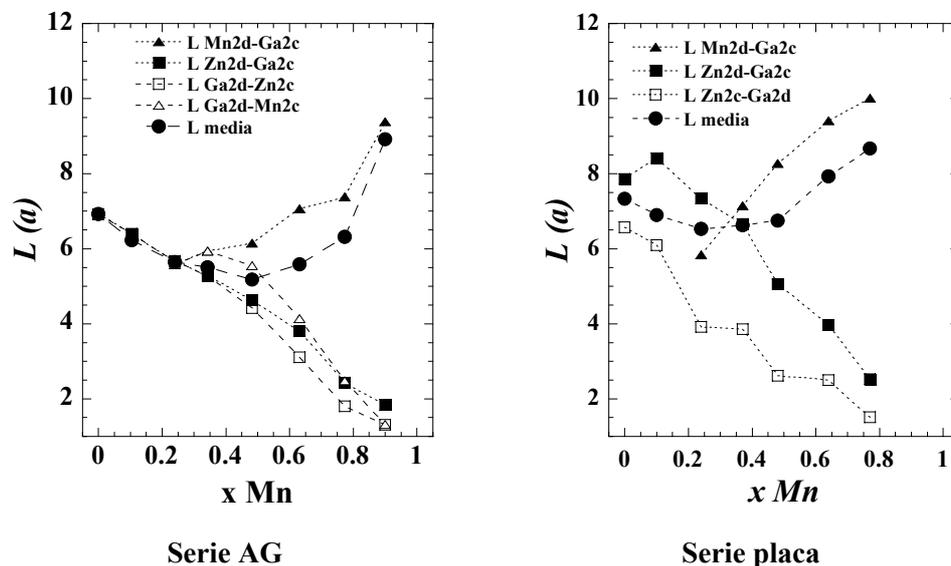


Figura 5.44 Izquierda: Tamaño de dominios de la serie AG, calculados en la sección 5.3. Derecha: Tamaños de los dominios ordenados de los compuestos de la serie después de ser calentada en la placa.

En la figura 5.43 se muestra que, dentro de error, los parámetros de orden local son los mismos en las dos series, lo que indicaría que, como ya hemos dicho en la sección anterior, la tendencia a formar clusters de los compuestos de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ no se ve alterada por el tratamiento térmico.

Por otra parte, se pueden observar variaciones apreciables en el tamaño de cada tipo de dominio. La figura 5.44 muestra un aumento del tamaño de los dominios con catión divalente (Zn o Mn) en el sitio 2d respecto de la serie AG, frente a la disminución de los dominios inversos. Ello se debe a que el tratamiento térmico descrito en este capítulo ha producido, además del ordenamiento total del Mn, el ordenamiento parcial del Zn, por lo que las configuraciones Mn2d-Ga2c y Zn2d-Ga2c son más probables. Así, el tamaño de estos dominios y su peso en el cálculo de L aumentan a costa de los dominios inversos, lo que produce que el aumento en el tamaño medio de dominio sea pequeño en comparación con la serie AG. Sin embargo,

el crecimiento de los dominios con el catión divalente en el sitio 2d influye drásticamente en el orden de largo alcance, como hemos visto en el apartado anterior, provocando incluso el cambio de grupo espacial del desordenado ($I\bar{4}2m$) al ordenado ($I\bar{4}$) en compuestos cuyos dominios, en promedio, son menores que en otros que permanecen desordenados.

Resumen y conclusiones.

En esta tesis se ha presentado un estudio mediante espectroscopia Raman de la serie de semiconductores tetraédricos $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$.

Se ha estudiado el efecto de la anisotropía óptica en el espectro Raman del $MnGa_2Se_4$. Hemos encontrado que las reglas de selección de los modos se ven modificadas por el desfase que se produce entre las componentes ordinaria y extraordinaria de la luz en el medio. Además, los efectos de la anisotropía óptica se combinan con la polaridad del medio para dar lugar a modos polares con simetría mezclada. El cálculo de estos efectos ha permitido la asignación correcta de los modos Raman y de los parámetros de sus tensores, además de la estimación de algunas propiedades de interés, como la birrefringencia y la intensidad de los campos dipolares inducidos por cada modo.

Hemos analizado la influencia de las interacciones entre fonones en el perfil del modo respiratorio. Su asimetría ha sido atribuida al acoplamiento anarmónico del fonón con un continuo de estados de dobles fonones, favorecido por los siguientes factores: *i)* la alta anarmonicidad del potencial de vibración del modo respiratorio; *ii)* la proximidad en energía entre el fonón discreto y el continuo de estados; y *iii)* la alta densidad de estados de los dobles fonones que forman el continuo.

Hemos estudiado los procesos orden-desorden en la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ debidos a la variación de la distribución catiónica en el cristal, en función de la composición y de la temperatura. El orden de largo alcance se ha estudiado en particular a partir de la forma del modo de $\omega \approx 185 \text{ cm}^{-1}$. En esta región aparecen dos bandas: una estrecha y una ancha. Hemos asignado la banda estrecha a un modo Raman permitido en el grupo espacial correspondiente a la estructura ordenada, y la banda ancha a vibraciones locales activadas por el desorden catiónico. La intensidad relativa de estas bandas es

un buen indicador del grado de orden estructural, lo que nos ha permitido proponer un parámetro de orden basado en ellas. Hemos encontrado una buena correlación de este parámetro con el parámetro de orden definido a partir de las ocupaciones catiónicas. En función de la composición, se observa que el orden de largo alcance aumenta con la concentración de Mn. Para estudiar el orden de largo alcance en función de la temperatura hemos sometido las muestras a un tratamiento térmico controlado. En todas las muestras hemos observado tres etapas durante este proceso: *i)* La activación en torno a 300°C de la difusión catiónica produce un ordenamiento de las muestras de partida; *ii)* en torno a 400-500 °C, las muestras empiezan a desordenarse debido a la proximidad de una transición de fase de tipo orden/desorden, por encima de la cual todos los compuestos de la serie presentan desorden catiónico parcial con grupo espacial $I\bar{4}2m$ y *iii)* si el enfriamiento desde alta temperatura hasta temperatura ambiente es lo suficientemente lento, todos los compuestos de la serie pueden adoptar una distribución catiónica ordenada con grupo espacial $I\bar{4}$. La conclusión de estos experimentos es que las muestras de partida no estaban originalmente en el estado más ordenado posible, y que éste corresponde a la disposición de los cationes divalentes (Zn y Mn) en el sitio 2d y los trivalentes en el sitio 2c de la calcopirita defectiva.

Hemos atribuido la asimetría en el modo respiratorio, presente aun a baja temperatura, a la formación de dominios ordenados en el cristal. Para determinar el tamaño promedio de los dominios en función de la composición hemos analizado la evolución del perfil del modo respiratorio utilizando un modelo de correlación espacial. Con un modelo probabilístico hemos estimado el tamaño característico de cada tipo de dominio y los parámetros de orden local de Warren-Cowley, lo que nos ha permitido concluir que la evolución del tamaño medio de los dominios en función de la composición se explica como debida a la variación del tamaño característico de cada tipo de entorno. Para estudiar el orden local en función de la temperatura hemos analizado el tamaño promedio de dominio durante el tratamiento térmico controlado, y hemos observado que el orden local aumenta a la vez que lo hace el de largo alcance, por lo que concluimos que ambos están interrelacionados.

El incremento de la intensidad de los espectros tras el calentamiento nos indica que el gap de estos compuestos aumenta al aumentar el grado de orden.

Estos experimentos llevan a la conclusión de que el orden catiónico, y por tanto el gap, de los compuestos de la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ pueden ser sintonizados mediante un tratamiento térmico adecuado.

Referencias

- [1] H. Schäfer *Chem. Transport Reactions* Academia Press New York and London (1964)
- [2] F. Leccabue, B.E. Watts, C. Pelosi, D. Fiorani, A. M. Testa, A. Pajaczkowska, G. Bocelli, G. Calestani. *Journal of Crystal Growth* **128**, 859 (1992)
- [3] M. Jain *Diluted Magnetic Semiconductors* (World Scientific, Singapore, 1991)
- [4] A. Miller, A.K. MacKinnon, D. Weaire *Solid State Physics* **36** 119 (1981)
- [5] H.G. Grimm y A. Sommerfeld, *Z Phys* **36**, 36 (1926)
- [6] L. Garbato, F. Ledda, A. Rucci. *Prog. Crystal Growth and Charact.* **15**, 1 (1987)
- [7] A.N. Georgobiani, S.I. Radaustan, I.M. Tiginyanu *Sov Phys. Semicond.* **19** 121 (1985)
- [8] S.I. Radaustan, A.N. Georgobiani, I.M. Tiginyanu *Progress in Crystal Growth and Characterization* **10** 403 (1984)
- [9] A. Goetzberger, C. Hebling, H-W Schock *Materials Science and Engineering R* **40**, 1-46 (2003)
- [10] R. Scheer, R. Klenk, J. Klaer, I. Luck *Solar Energy* **77** 777 (2004)
- [11] E. Rudigier, T. Enzenhofer, R. Scheer *Thin Solids Films* **480** 327 (2005)
- [12] M. Nanu, J. Schoonman, A. Goossens *Thin Solid Films* **451** 193 (2004)
- [13] D. Papadimitriou, N. Esser, C. Xue *physica status solidi (b)* **242** 2633 (2005)
- [14] M. Afzaal, P. O'brien *J. Materials Chemistry* **16**, 1597 (2006)
- [15] M.C. Ohmer, R. Pandey *MRS Bulletin* (July 1998)
- [16] L. Isaenko, A. Yelisseyev, S. Lobanov, P. Krinitzin, V. Petrov, J.-J. Zondy *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** 2439 (2006)

-
- [17] L. Bai, Z.S. Lin, Z.Z. Wang, C.T. Chen *Journal of Applied Physics* **103** 083111 (2008)
- [18] N.V. Joshi, J. Luengo, F. Vera *Materials letters* **61**, 1926 (2007)
- [19] N.V. Joshi, J. Luengo *Advanced materials for optics and electronics* **9**, 145 (1999)
- [20] V. Petrov, F. Rotermund *Optics Letters* **27**, 1705 (2002)
- [21] V. Petrov, V. Badikov, V. Panyutin, G. Shevyrdyaeva, S. Sheina, F. Rotermund *Optics Communications* **235**, 219 (2004)
- [22] L.K. Samanta, D.K. Ghosh, P.S. Ghosh *Physical Review B* **39** 10291 (1989)
- [23] D.K. Ghosh, P.S. Ghosh, L.K. Samanta *Physical Review B* **41** 5126 (1990)
- [24] L.K. Samanta, S. Chatterjee *Infrared Physics & Technology* **36** 849 (1995)
- [25] K.G. Nikiforov *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **39** 1-104 (1999)
- [26] W.J.M. de Jonge, H.J.M. Swagten *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **100** 322 (1991)
- [27] J.K. Furdyna, *Journal of Applied Physics* **64** R29 (1988)
- [28] K.S. Burch, D.D. Awschalom, D.N. Basov *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320** 3207 (2008)
- [29] R. Rimet, C. Shlenker, D Fruchart *J. Physique (Paris)* **43** 1759 (1982)
- [30] R. Rimet *Solid State Communications* **37** 693 (1981)
- [31] A. Millán, M.C. Morón *Journal of Applied Physics* **89** 1687 (2001)
- [32] R.B. Bylisma, W.M. Becker, J.Kossut, U. Debska, D. Yoder-Short *Physical Review B* **33** 8207 (1986)
- [33] J.E. Bernard, A. Zunger *Physical Review B* **34** 5992 (1986)
- [34] J.C. Woolley, S: Bass, A.-M. Lamarche, G. Lamarche *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **131** 199 (1994)

-
- [35] J.C. Woolley, S. Bass, A.-M. Lamarche, G. Lamarche, M. Quintero, M. Morocoima, P. Bocaranda *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **150** 353 (1995)
- [36] M.C. Morón, S. Hull *Journal of Applied Physics* **98** 013904 (2005)
- [37] M.C. Morón, S. Hull *Journal of Applied Physics* **102** 033919 (2007)
- [38] A. Miller, D.J. Lockwood, A. Mackinnon, D. Weaire *Journal of Physics C: Solid State Physics* **9** 2997 (1976)
- [39] R. Bacewicz, P.P. Lottici, C. Razzetti *Journal of Physics C: Solid State Physics* **12**, 3603 (1979)
- [40] P.P. Lottici, C. Razzetti *Journal of Physics C: Solid State Physics* **16** 3449 (1983)
- [41] C. Razzetti, P.P. Lottici, L. Zanotti *Materials Chemistry and Physics* **11**, 65 (1984)
- [42] V. Riede, H. Neumann, V. Krämer, M. Kittel *Solid State Communications* **78** 211 (1991)
- [43] N.N. Syrbu, L.L. Nemerenco, O. Cojocar. *Crystal Research Technology* **37** 101 (2002)
- [44] J Camassel, L Artus, J Pascual *Physical Review B* **41**, 5717 (1990)
- [45] L Artus, J Pujol, J Pascual, J Camassel *Physical Review B* **41**, 5727 (1990)
- [46] G.D. Holah, J.S. Webb, H. Montgomery *Journal of Physics C: Solid State Physics* **7** 3875 (1974)
- [47] A. Dal Corso, S. Baroni, R. Resta, S. de Gironcoli *Physical Review B* **47** 3588 (1993)
- [48] T. Azuhata, T. Sota, K. Suzuki *Journal of Physics: Condensed Matter* **7** 1949 (1995)
- [49] A. Eifler, J-D Hecht, V. Riede, G Lippold, W. Schmitz, G. Krauss, V. Krämer and W.Grill *Journal of Physics: Condens Matter* **11** 4821 (1999)
- [50] A. Eifler, G. Krauss, V. Riede, V. Krämer, W. Grill *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66** 2052 (2005)

- [51] F.W. Ohrendorf and H. Haeuseler. *Journal of Solid State Chemistry* **114** 442 (1995)
- [52] S. Meenakshi, V. Vijyakumar, B.K. Godwal, A. Eifler, I. Orgzall, S.Tkachev, H.D. Hochheimer *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67** 1660 (2006)
- [53] M. Born and E. Wolf *Principles of Optics* (Pergamon Press, 1975)
- [54] R. Loudon *Advanced Physics* **13** 423 (1964)
- [55] T.C. Damen, S. P.S. Porto, B. Tell, *Physical Review* **142** 570 (1966)
- [56] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, and S.P.S. Porto, *Physical Review* **181**, 1351 (1969)
- [57] E. Alarcón-Lladó, R. Cuscó, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M.J. Callahan *Journal of Physics: Condensed Matter* **20** 445211 (2008)
- [58] L. Bergman, M. Dutta, C. Balkas, R.F. Davis, J.A. Christman, D. Alexson, R.J. Nemanich *Journal of Applied Physics* **85** 3535 (1999)
- [59] R.F. Schaufele, M.J. Weber, *Physical Review* **152** 705 (1966)
- [60] R.H. Lyddane, R.G. Sachs, E. Teller *Physical Review* **59** 673 (1941)
- [61] O. Brafman and S.S. Mitra, *Physical Review* **171**, 931 (1964).
- [62] R.C.C. Leite, T.C. Damen, and J.F. Scott, in *Light Scattering Spectra of Solids*, edited by G. B. Wright (Springer, New York, 1969).
- [63] J. González, B. J. Fernández, J. M. Besson, M. Gauthier, and A. Polian, *Physical Review B* **46**, 15092 (1992).
- [64] A. M. Andriesh, N. N. Syrbu, M. S. Iovu, V. E. Tazlavan, *physica status solidi (b)-Basic Research* **187**, 83 (1995).
- [65] C. Razzetti, P.P. Lottici, and R. Bacewicz, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **15**, 5657 (1982).
- [66] J.F. Scott, S.P.S. Porto, *Physical Review* **161**, 903 (1967).
- [67] P. Brüesch, *Phonons, Theory and Experiments I*, Springer Series in Solid State Sciences Vol. 34, edited by M. Cardona, P.Fulde, y H.-J. Queisser (Springer, Berlin 1982) p 126

- [68] M. Cardona, *Light Scattering in Solids II*, Topics of Applied Physics Vol. 50, edited by M. Cardona and G. Guntherodt. Chap 2
- [69] W.L. Faust, C.H. Henry *Physical Review Letters* **17**, 1265 (1966)
- [70] J. Ruvalds, A. Zawadowski *Physical Review B* **2** 1172 (1970)
- [71] F. Widulle, T. Ruf, A. Göbel, E. Schönherr y M. Cardona, *Physical Review Letters* **82** 5281 (1999)
- [72] J. Serrano, A. Cantanero, M. Cardona, N. Garro, R. Lauck, R.E. Tallman, T.M. Ritter y B.A. Weinstein *Physical Review B* **69** 014301 (2004)
- [73] J.F. Scott *Physical Review Letters* **21** 907 (1968)
- [74] G. Kanellis, W. Kress, H. Bilz *Physical Review Letters* **56** 938 (1986)
- [75] G. Kanellis, W. Kress, H. Bilz *Physical Review B* **33** 8733 (1986)
- [76] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M.J. Callahan *Physical Review B* **75** 165202 (2007)
- [77] B. Jusserand, J. Sapriel *Physical Review B* **24** 7194 (1981)
- [78] J. Jiménez, E. Martín, A. Torres, J.P. Landesman *Physical Review B* **58** 10463 (1998)
- [79] F.J. Manjón, J. Serrano, I. Loa, K. Syassen, C.T. Lin, M. Cardona *Physical Review B* **64** 064301 (2001)
- [80] U. Fano *Physical Review* **124** 1866 (1961)
- [81] M.V. Klein, in *Light Scattering in Solids I*, edited by M. Cardona (Springer-Verlag, Heidelberg, 1983)
- [82] P.G. Klemens, *Physical Review* **148**, 845 (1966)
- [83] M. Balkanski, R.F. Wallis y E. Haro *Physical Review B* **28** 1928 (1983)
- [84] P. Derollez, J. Gonzalez, B. Hennion, R. Fourret. *Physica B* **305**, 191 (2001)
- [85] J. Menéndez y M. Cardona, *Physical Review B* **29** 2051 (1984)
- [86] S. Tamura *Physical Review B* **27** 858 (1983)

- [87] M. Cardona, y M. L. W. Thewalt, *Review Modern Physics* **77**, 1173 (2005)
- [88] F. Widulle, J. Serrano y M. Cardona *Physical Review B* **65** 075206 (2002)
- [89] J.M. Zhang, M. Giebler, A. Göbel, T Ruf, M. Cardona, E.E. Haller y K. Itoh, *Physical Review B* **57**, 1348 (1998)
- [90] A. Göbel, T. Ruf, J. M. Zhang, R. Lauck y M. Cardona, *Physical Review B* **59** 2749 (1999)
- [91] F. Widulle, T. Ruf, A. Göbel, I. Silier, E. Schönherr, M. Cardona, J Camacho, A. Cantanero, W. Kriegseis y V.I. Ozhogin, *Physica B* **263-264** 381 (1999)
- [92] R.L. Schmidt, K. Kunc, M. Cardona, H. Bilz *Physical Review B* **20** 3345 (1979)
- [93] H. Neumann *Crystal Research Technology* **26** 1001 (1991)
- [94] H. Hausseler. *Journal of Solid State Chemistry* **26** 367 (1978)
- [95] M.C. Morón, S Hull *Physical Review B* **64** 220402(R) (2001)
- [96] M.C. Morón, S Hull *Physical Review B* **67** 125208 (2003)
- [97] J.J.M. Binsma, L J Giling, J Bloem. *Physical Status Solidi (a)* **63** (1981) 595
- [98] G. Krauss, V. Kraemer, A. Eifler, V. Riede, S. Wenger *Crystal Research Technology* **32**, 223 (1997)
- [99] C.K. Lowe-Ma, T.A. Vanderah *Acta Crystallographyca* **C47**, 919 (1991)
- [100] H. Schwer, V. Kraemer *Zeitschrift für Kristallographie* **194**, 121 (1991)
- [101] N. Tsuboi, K. Ogihara, Y. Suda, K. Oishi, S. Kobayashi, F. Kaneko *Japanese Journal of Applied Physics part 1* **44**, 725 (2005)
- [102] M. Fuentes-Cabrera, O.F. Sankey *Journal of Physics. Condensed Matter* **13**, 1669 (2002)
- [103] T. Hanada, F. Izumi, Y. Nakamura, O. Nittono, Q. Huang, A. Santero *Physica B; Condensed Matter* **241**, 373 (1998)
- [104] V. Kraemer, D. Siebert, S. Febbraro *Zeitschrift für Kristallographie* **169**, 283 (1984)

-
- [105] L. Gastaldi, M.G. Simeone, S. Viticoli *Solid State Communications* **55**, 605 (1985)
- [106] E. Agostelli, L. Gastaldi, S. Viticoli *Materials Chemistry and Physics* **12**, 303 (1985)
- [107] G. Delgado, C. Chacón, J.M. Delgado, V. Sagredo *physica status solidi (a) Applied Research* **134** 61 (1992)
- [108] I.F. Chang, S.S. Mitra *Physical Review* **172** 924 (1968)
- [109] S. Shirakata, T. Terasako, T. Kariya *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66** 1970 (2005)
- [110] S. Theodoropoulou, D. Papadimitriou, N. Rega, S. Siebentritt, M.Ch. Lux-Steiner *Thin Solid Films* **511-512** 690 (2006)
- [111] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley *Solid State Communications* **39**, 625 (1981)
- [112] P. Mishra, K.P. Jain *Physical Review B* **62** 14790 (2000)
- [113] P. Parayantal, F.H. Pollak *Physical Review Letters* **52**, 1822 (1984)
- [114] L. Bergman, M.D. Bremser, W.G. Perry, R.F. Davis, M. Dutta, R.J. Nemanich *Applied Physics Letters* **71** 2157 (1997)
- [115] J. Chen, W.Z. Shen *Journal of Applied Physics* **99** 013513 (2006)
- [116] Y. Kanemitsu, A. Yamamoto, H. Matsue, S. Yamaga, A. Yoshikawa *Applied Physics Letters* **60** 1330 (1992)
- [117] I.H. Campbell, P.M. Fauchet *Solid State Communications* **58** 739 (1986)
- [118] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1967) cap. 5
- [119] J.M Cowley, *Journal of Applied Physics* **21**, 24 (1950)
- [120] A. Fischer, L. Anthony, A.D. Compaan *Applied Physics Letters* **72**, 2559 (1998)
- [121] M.C. Morón. No publicado
- [122] M.C. Morón. No publicado
- [123] J.E. Bernard, A. Zunger, *Physical Review B* **37**, 6835 (1988)

-
- [124] I.I. Burlakov, Y. Raptis, V.V. Ursaki, E. Anastassakis, I.M. Tiginyanu *Solid State Communications* **101** 377 (1997)
- [125] V.V. Ursaki, I.I. Burlakov, I.M. Tiginyanu, Y.S. Raptis, T. Anastassakis, A. Anedda *Physical Review B* **59** 257 (1999)
- [126] D. Errandonea, R.S. Kumar, F.J. Manjón, V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu *Journal of Applied Physics* **104** 063524 (2008)
- [127] I. M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, F. J. Manjón, V.E. Tezlevan, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64**, 1603 (2003)
- [128] I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, V.N. Fulga *Soviet Physics Semiconductors* **23** 1069 (1989)
- [129] G.F. Mocharnyuk, T.I. Babyuk, O.P. Derid, L.S. Lazarenko, M.M. Markus, S.I. Radautsan *Sov. Phys. Dokl.* **22** 749 (1977)
- [130] J. Rodríguez-Carvajal, T. Roisnel. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction Commission For Powder Diffraction, *International Union for Crystallography*, Newsletter N°20 (May-August) Summer 1998
- [131] A. Compaan, H.J. Trodahl *Physical Review B* **29** 793 (1984)

ISBN 978-84-92774-15-9



9 788492 774159



Prensas Universitarias de Zaragoza

