

Facultad
de
Ciencias

**Estudio de la metalización del calcogenuro amorfo GeSe₂
a alta presión**

**(Study of the pressure-induced metallization of
amorphous GeSe₂ chalcogenide)**

Trabajo de Fin de Grado

para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Alumna: Silvia Sánchez Martín

Director: Javier Ruiz Fuertes

Co-directora: Virginia Monteseuro Padrón

Septiembre 2024

Agradecimientos

Mis más sinceros agradecimientos a la *Universidad de Cantabria* y a la *Universidad de Valencia* por poner a mi disposición sus laboratorios para la realización de esta investigación.

A Emin Mijit por proporcionarnos la muestra y a Julio Pellicer por hacernos la estancia en Valencia tan agradable y compartir sus conocimientos con nosotros.

A mis tutores Javier Ruiz y Virginia Monteseguro, gracias por vuestro apoyo, compromiso y orientación, es un placer trabajar con vosotros.

Un agradecimiento especial a mi padre Javier, a mi madre María de los Ángeles y a mi hermana Nuria por confiar en mi y apoyarme incondicionalmente durante toda la vida.

Finalmente, gracias también a mi amiga Paula por ser mi apoyo en Santander desde el primer día. Y gracias a mis amigos quienes os habéis convertido en mi familia por ser parte de esta etapa de mi vida.

Índice

1	Introducción	1
2	Fundamentos teóricos	4
2.1	Interacción radiación-materia	4
2.2	Bandas de energía	5
2.3	Absorción	7
2.3.1	Transiciones directas	7
2.3.2	Transiciones indirectas	8
2.3.3	La regla de Urbach	9
2.4	Amorfos	9
3	Métodos experimentales	12
3.1	Técnica de alta presión con celdas de diamantes	12
3.1.1	Tipos de celdas de diamantes	12
3.1.2	Carga de celdas de diamantes	14
3.2	Medidas de absorción óptica	15
3.2.1	Dispositivos de absorción óptica en el visible	15
3.2.2	FTIR	17
3.3	Medida de la presión	19
3.4	Medidas del coeficiente de absorción	20
4	Resultados y discusión	22
4.1	Transmitancia	23
4.2	Coefficiente de absorción, α	25
4.2.1	Modelos de análisis	27
4.3	Evolución de la banda prohibida o <i>gap</i> con la presión P	30
4.3.1	Evolución del <i>gap</i> con el número de coordinación	35
4.4	Cambio de color	37
5	Conclusiones y trabajo a futuro	39

Resumen

Este trabajo se centra en el estudio de la metalización del GeSe₂ amorfo bajo condiciones de alta presión. Utilizando técnicas de absorción óptica, se ha estudiado la evolución de las propiedades electrónicas y estructurales de GeSe₂, particularmente su transición de fase de baja a alta densidad (LDA-HDA) y su eventual metalización. Los experimentos realizados han permitido determinar que la transición LDA-HDA ocurre alrededor de los 10 GPa, mientras que la metalización del material, caracterizada por el cierre del *gap* de energía y la transición semiconductor-metal, se produce aproximadamente a 30 GPa.

Los resultados obtenidos son consistentes con observaciones estructurales previas y aportan información valiosa sobre el comportamiento del GeSe₂ bajo presión. Estos hallazgos tienen implicaciones importantes para posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos y ópticos que se beneficien de las transiciones de fase inducidas por presión.

Abstract

This work focuses on the study of the metallization of amorphous GeSe₂ under high pressure conditions. Using optical absorption techniques, the evolution of the electronic and structural properties of GeSe₂ has been studied, particularly its low-density-to-high-density (LDA-HDA) phase transition and its eventual metallization. The experiments performed have allowed to determine that the LDA-HDA transition occurs around 10 GPa, while the metallization of the material, characterized by the closing of the energy gap and the semiconductor-metal transition, occurs at approximately 30 GPa.

The results obtained are consistent with previous local structure observations and provide valuable information on the behavior of GeSe₂ under pressure. These findings have important implications for possible applications in electronic and optical devices that benefit from pressure-induced phase transitions.

Palabras clave: calcogenuro, amorfo, alta presión, banda prohibida, metalización, transición.

Key words: chalcogenide, amorphous, high pressure, bandgap, metallization, transition.

1. Introducción

El interés de los vidrios calcogenuros reside en sus aplicaciones ópticas y tecnológicas. Entre ellas se encuentran las memorias PC-RAM y los DVD. Una de las aplicaciones más destacadas es puramente óptica, ya que el vidrio de calcogenuro es transparente en las regiones de infrarrojo. Esto ha permitido su uso en componentes ópticos infrarrojos. Concretamente, en espectroscopia infrarroja de alta sensibilidad. Las fibras ópticas de este compuesto también pueden servir como matrices que incorporan iones de tierras raras, lo cual es prometedor para la creación de dispositivos funcionales como amplificadores ópticos. Otra aplicación interesante es el uso de algunos vidrios y cerámicas que contienen litio como electrolitos en baterías de estado sólido.[1-3]

Los cristales calcogenoides también son materiales prometedores debido a sus aplicaciones en dispositivos ópticos de infrarrojo. En los últimos años, ha aumentado el interés en el estudio de estos materiales, especialmente en los cristales de Ge-Se, para investigar la rigidez de percolación del orden de rango corto y medio de la estructura en función de la presión inducida.[1-3]

Es especialmente interesante el estudio de las transiciones entre fases amorfas en estos cristales, sobre todo en sistemas con enlaces covalentes y estructuras locales abiertas, como las formas de Si, Ge, SiO₂, GeO₂ y hielo. De estos, el SiO₂ amorfo ha sido el más popular para estudios de poliamorfismo inducido por presión, sirviendo como un análogo simple a los silicatos fundidos que son componentes principales en la Tierra y otros interiores planetarios.[1-3]

Trabajar con compuestos de vidrios de calcogenuro a alta presión es interesante porque estos materiales, conocidos por sus propiedades ópticas, pueden variar o mejorar dichas propiedades al cambiar su estructura bajo presión, como, por ejemplo, el índice de refracción. Además, la estructura amorfa de los vidrios puede sufrir cambios significativos, permitiendo estudiar transiciones de fase y comprender mejor la física de materiales amorfos. Estos cambios también pueden transformar las propiedades electrónicas y de transporte de los vidrios de calcogenuro, lo que podría traer nuevas aplicaciones en electrónica y fotónica.[1]

En las últimas décadas, se ha estudiado cómo la presión influye en la estructura a corto y medio alcance de los materiales amorfos, utilizando técnicas como la difracción de rayos X, la absorción de rayos X y las espectroscopias Raman y Brillouin. Se ha establecido que las transformaciones de amorfo de baja densidad (LDA, *Low Density Amorphous*) a amorfo de

alta densidad (HDA, *High Density Amorphous*) están estrechamente relacionadas con cambios significativos en las estructuras locales e intermedias, como es el aumento gradual del número de coordinación del vecino más cercano. Investigaciones de espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) sobre GeSe₂ vítreo han revelado comportamientos de compresión hasta 45 GPa, mostrando que la conversión de la configuración tetraédrica a octaédrica no se completa hasta 30 GPa, a pesar de las predicciones de simulaciones de dinámica molecular.[3-5]

La principal diferencia entre GeSe₂ y los óxidos tetraédricos formadores de vidrio como SiO₂ y GeO₂ es la presencia de poliedros que comparten aristas, debido a la reducción del ángulo de enlace medio $\widehat{\text{Ge}-\text{Se}-\text{Ge}}$ por debajo del tetraédrico (109, 5°), lo que distorsiona las unidades estructurales GeSe₄. Estudios de difracción de neutrones y simulaciones computacionales han revelado desorden químico en la estructura del vidrio. Recientemente, se han investigado las propiedades de GeSe₂ bajo alta presión en su fase líquida hasta 5,1 GPa, observándose una interrupción del orden de rango intermedio por la reducción de la intensidad del primer pico de difracción agudo (FSDP). Este fenómeno se vuelve aún más relevante debido a la presencia de un punto de derivada nula en la línea de fusión cerca de 1 GPa, lo que destaca la interacción entre dos estados de empaquetamiento y su vínculo con la amorfización inducida por presión en el material cristalino correspondiente.[4]

En estas medidas previas de XAS a alta presión se han observado desplazamientos en los bordes K de Se y Ge bajo presiones crecientes. Esto es interpretado [3] como el inicio de una metalización. Ocurre un desplazamiento gradual al rojo de 1,5 eV en el borde K de Ge entre 10 y 20 GPa, estableciéndose una forma metálica estable por encima de los 20 GPa. Mediante difracción de neutrones y rayos X, se ha medido que el número de coordinación promedio de Ge aumenta de 4,5 a 9,3 GPa y luego hasta 15 GPa, indicando un proceso de metalización acompañado con la formación de estados electrónicos deslocalizados alrededor de los sitios de Ge. Por el contrario, análisis precisos de EXAFS (*extended X-ray absorption fine structure*) revelaron tres etapas de compresión: hasta 10 GPa con coordinación tetraédrica, entre 11 y 30 GPa con alargamiento de distancias y aumento de coordinación de 4 a 5, y una tercera etapa con estructura local esencialmente estable con un ligero aumento en la coordinación [3][4]. Con el análisis estructural XAS, se distinguen dos etapas de compresión: una disminución de las distancias de primer vecino hasta 10 GPa, coincidiendo con la ruptura del orden de rango intermedio observada por XRD, y una segunda etapa caracterizada por el aumento de la distancia promedio de primer vecino y el número de coordinación, relacionada con una transición gradual de geometría tetraédrica a octaédrica que no se completa totalmente hasta 30 GPa.[3]

El GeSe₂ es un vidrio semiconductor que experimenta una transición de fase de una estructura amorfa de baja densidad (LDA) a una estructura más densa (HDA) alrededor de 10 GPa, lo que también altera la tendencia de las distancias Ge-Se con la presión. Trabajos previos han mostrado que la muestra cambia de color drásticamente, pasando de naranja a negro al alcanzar 20 GPa.

En este trabajo se ha demostrado la existencia de una transición LDA-HDA cerca de los 10 GPa que afecta el valor de la banda prohibida (E_{gap}). Además, se ha comprobado la metalización del material alrededor de 30 GPa. Para determinar la banda prohibida del GeSe₂, se han realizado mediciones de absorción óptica en una celda de diamantes. Para un estudio del material, se ha analizado la evolución del *gap* en función del número de coordinación (CN), proporcionando información clave sobre el acoplamiento entre la estructura local y las propiedades electrónicas.

La técnica de absorción óptica se emplea para estudiar el comportamiento del GeSe₂ amorfo bajo presiones que van de 0 a 20 GPa. El análisis de los espectros de absorción óptica es fundamental para entender y desarrollar el diagrama de bandas de energía tanto de materiales cristalinos como amorfos. Las constantes ópticas de los materiales son clave porque están vinculadas a su estructura atómica, la configuración de sus bandas electrónicas y sus propiedades eléctricas. Además, un conocimiento detallado de estas constantes en un amplio rango de longitudes de onda es esencial para aplicaciones en fibras ópticas y recubrimientos reflectantes.[6]

Las mediciones se realizaron en el rango visible e infrarrojo cercano hasta aproximadamente 10 GPa (transición LDA-HDA), y utilizando un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para poder llegar a la metalización del compuesto. Se ha estudiado el efecto de la transición de fase LDA-HDA en la banda prohibida y la metalización de la muestra, ajustando el coeficiente de absorción para encontrar el ajuste más adecuado. Aunque nos hemos acercado al punto de metalización, no se ha alcanzado completamente debido a las limitaciones de la celda que hubo que utilizar. Debido al tamaño de la culata de los diamantes sólo se pudo alcanzar 22 GPa.

2. Fundamentos teóricos

2.1. Interacción radiación-materia

Para hacer un estudio de la interacción radiación-materia, desde un punto de vista macroscópico, es necesario describir dos parámetros ópticos: la reflectividad, R , y el coeficiente de absorción, α . Supongamos que una onda electromagnética incide sobre la superficie de un medio material.[7]

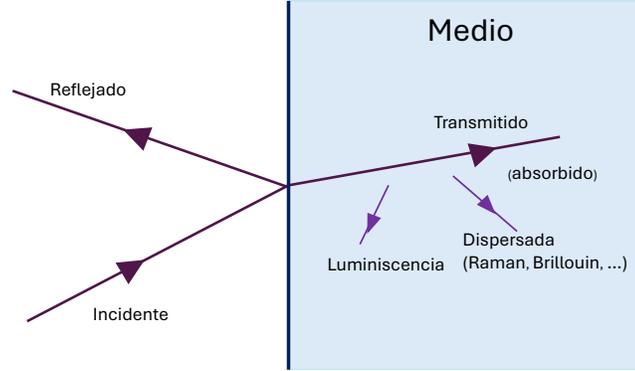


Figura 1: Interacción de un haz de luz con un material.

Si llamamos I_0 al flujo luminoso incidente e I_R al reflejado, se define la reflectividad R del material como:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (1)$$

Esta reflectividad se puede escribir en función del índice de refracción y del coeficiente de extinción, de acuerdo a las ecuaciones de Fresnel.

$$R_{||} = \left| \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \right|^2 \quad (2)$$

$$R_{\perp} = \left| \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \right|^2 \quad (3)$$

Para ondas con incidencia normal permiten obtener:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (4)$$

Además, existe una relación entre el índice de refracción y el coeficiente de extinción con la constante dieléctrica:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n + ik)^2 = n^2 - k^2 + i2nk \quad (5)$$

donde la constante dieléctrica es una magnitud completa. Siendo $n(\omega)$ el índice de refracción y $k(\omega)$ el coeficiente de extinción.

El flujo transmitido a una profundidad x del material viene dado por:

$$I_T(x) = I_0(1 - R)e^{-\alpha x} \quad (6)$$

donde α es el coeficiente de absorción. Si suponemos una respuesta lineal del medio, es decir, que las perturbaciones producidas en el medio debido a la presencia del campo son lineales respecto a este campo.

Dado que el flujo luminoso es proporcional al cuadrado del módulo del campo eléctrico $|\mathbf{E}|^2$, tenemos:

$$I(x, t) = I(0)e^{-2kk_0x} = I(0)e^{-\frac{4\pi k k_0}{\lambda_0}x} \quad (7)$$

siendo λ_0 la longitud de onda de la radiación electromagnética en el vacío y k_0 el vector de onda del campo eléctrico.

Si comparamos esta Ec. (7) con la del flujo transmitido Ec. (6), se obtiene el coeficiente de absorción:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda_0} \quad (8)$$

2.2. Bandas de energía

En los cristales, los electrones se distribuyen en diferentes niveles de energía llamados bandas, las cuales están separadas por zonas de energía en las que no pueden estar presentes. Estas zonas, conocidas como bandas prohibidas, se originan debido a la interacción entre las ondas de los electrones de conducción y los núcleos iónicos del cristal.

Un cristal actúa como aislante o semiconductor cuando existe un *gap* alrededor del nivel de Fermi. La banda de valencia es justo la que queda por debajo del nivel de Fermi y está completamente llena. La banda de conducción es la que se encuentra justo arriba de dicho nivel y está completamente vacía. La diferencia entre un aislante y un semiconductor es el tamaño del *gap*, en los semiconductores es más bajo (aprox. $E_g < 2$ eV). En el caso de un metal, el nivel de Fermi está ocupado. Es decir, hay un solapamiento entre la banda de valencia y de conducción. Durante un proceso de metalización bajo presión, temperatura, campo eléctrico o

ENERGY BAND GAPS IN MATERIALS

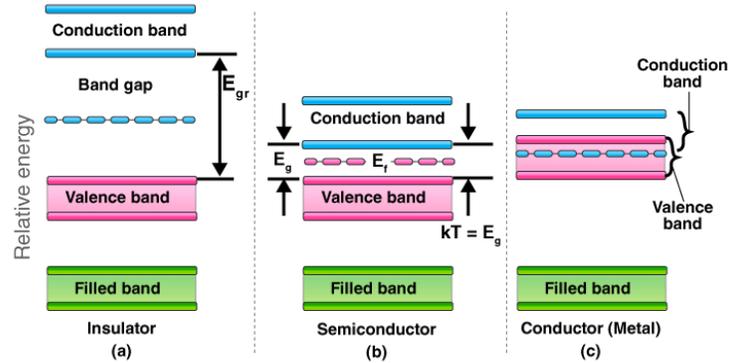


Figura 2: Esquemas de la ocupación electrónica de las bandas permitidas de energía correspondientes a aislantes, metales y semiconductores. Las dimensiones verticales de las cajas indican las regiones de energía permitidas; las zonas verdes indican las regiones llenas de electrones.[8]

campo magnético, etc., el *gap* disminuye hasta alcanzar un valor nulo.[9]

Los semiconductores más comunes son el silicio (Si) y el germanio (Ge), ambos con estructuras cristalinas similares. La disposición cristalina del Si y el Ge es idéntica a la del diamante, donde cada átomo está rodeado por cuatro átomos vecinos más cercanos, formando una estructura tetraédrica (se dice que cada átomo tiene una coordinación cuádruple). Estos semiconductores con enlaces tetraédricos son ampliamente utilizados en la industria electrónica. Además, algunos elementos de los grupos V y VI de la tabla periódica, como el selenio (Se), también actúan como semiconductores. En estos cristales, los átomos pueden tener una coordinación triple (como en el fósforo), doble (como en el selenio), o cuádruple, lo que permite la existencia de diversas estructuras cristalinas y los hace buenos para la formación de vidrio. Lo que diferencia a los semiconductores de otros materiales es el comportamiento particular de sus electrones, especialmente la presencia de huecos en sus espectros de excitación electrónica.[10]

La banda prohibida (o *gap*) es la diferencia de energía entre el nivel más alto de la banda de valencia y el nivel más bajo de la banda de conducción, que se encuentra en aislantes y semiconductores. En un semiconductor, la banda prohibida representa la cantidad mínima de energía necesaria para liberar un electrón de su estado ligado y permitirle moverse libremente, participando así en la conducción eléctrica. Una vez que el electrón se excita y pasa a la banda de conducción, queda libre para desplazarse por el semiconductor y contribuir a la conducción.

2.3. Absorción

La absorción de radiación electromagnética es el proceso por el cual esta radiación es captada por la materia. En el contexto de los cristales, esta absorción se atribuye a las interacciones entre los fotones y la estructura electrónica del material. Cuando los fotones, que son paquetes de energía electromagnética, inciden sobre un cristal, pueden ser absorbidos si su energía coincide con la necesaria para excitar electrones a niveles de energía más altos, lo que implica la transferencia de energía del fotón a los electrones del cristal.

En los semiconductores, las propiedades pueden controlarse mediante impurezas, lo que resulta en una variedad de fenómenos de absorción óptica. Estos fenómenos dependen de la naturaleza de las transiciones internas excitadas por la radiación. Para que ocurra la absorción en un semiconductor, la energía del fotón debe ser comparable al *gap* de energía E_g del material. La absorción provoca la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, creando un hueco en la banda de valencia, que puede tratarse como una partícula con carga positiva, h^+ . Este proceso, conocido como transición de interbanda, es crucial para la conductividad del material.

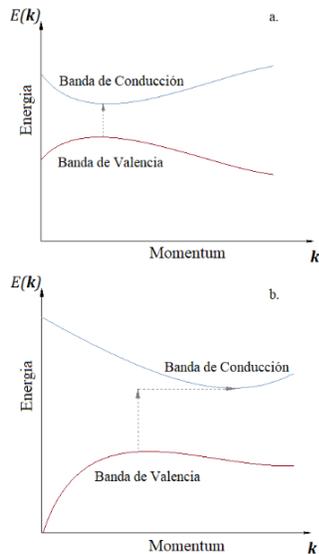


Figura 3: a) Transición directa.
b) Transición indirecta.

Las transiciones en los semiconductores pueden ser directas o indirectas, dependiendo de la necesidad de una transferencia de momento. Las transiciones indirectas suelen involucrar la interacción con fonones, mientras que las directas no requieren este intercambio de momento. Cuando un semiconductor se ilumina con luz cuya energía es mayor que su banda prohibida, los electrones absorben esta energía y transitan a la banda de conducción. La clasificación de la transición como directa o indirecta depende de la posición relativa del máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción en la zona de Brillouin.[7]

2.3.1. Transiciones directas

Como se mencionó anteriormente, existen bordes de absorción tanto directos como indirectos. En un borde de absorción directo, el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción coinciden en el mismo punto de la zona de Brillouin, Figura (3a.).

La probabilidad de que ocurra una transición entre un estado de la banda de valencia y un estado de la banda de conducción debe cumplir con la conservación del momento total durante la transición.[10]

Dado que el momento del fotón es considerablemente menor que el del electrón, se debe cumplir que el momento en la banda de conducción es igual al momento en la banda de valencia, $k_c = k_v$. Asumiendo que las bandas tienen una forma parabólica,

$$E_c = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (9)$$

$$E_v = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} \quad (10)$$

siendo E_c la energía de la banda de conducción (BC) en el punto k_c (el punto más bajo de la BC) y E_v la energía de la banda de valencia (BV) en el punto k_v (el punto más alto de la BV). Donde m_e y m_h representan las masas efectivas de los electrones y huecos en las bandas de conducción y valencia, respectivamente. Si se asume que la transición ocurre en $k=0$, la energía entre las dos bandas estará determinada por:

$$E_{cv} = E_c - E_v = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = E_g \quad (11)$$

siendo μ la masa efectiva reducida del par electrón-hueco $\mu^{-1} = m_c^{-1} + m_v^{-1}$. Con base en esto, se puede demostrar que la densidad de estados [10]:

$$D(E_{cv}) = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\hbar\omega - E_g} \quad (12)$$

donde ω es la frecuencia y \hbar es la constante de Plank reducida.

Por lo tanto, de acuerdo a la regla de oro de Fermi, el coeficiente de absorción para transiciones directas permitidas es proporcional a la densidad de estados [10]:

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \sqrt{\hbar\omega - E_g} \quad (13)$$

2.3.2. Transiciones indirectas

Este tipo de transiciones se producen cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no se encuentran en el mismo punto de la zona de Brillouin, Figura (3b.), lo que conlleva que un fotón puede excitar un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción con la ayuda de un fonón. La diferencia del vector de onda entre los

electrones en las dos bandas es proporcionada por el fonón (q), $k_v \pm q = k_c$. [10]

De igual modo que para las transiciones directas, se supone la aproximación de bandas parabólicas, llegando a que el coeficiente de absorción lo podemos escribir:

$$\alpha(\hbar\omega) \propto \begin{cases} (\hbar\omega - E_g \pm E_q)^2 & \hbar\omega > E_g \pm E_q \\ 0 & \hbar\omega < E_g \pm E_q \end{cases} \quad (14)$$

2.3.3. La regla de Urbach

En materiales amorfos y materiales cristalinos con numerosos defectos, es habitual observar un borde de absorción exponencial a energías ligeramente inferiores al *gap* del material que se conoce como cola de Urbach [11].

Se ha intentado en numerosas ocasiones describir los mecanismos físicos responsables de este borde de absorción exponencial. Existen modelos que lo explican a través de efectos de microcampos, interacciones entre fonones y excitones, o una combinación de desórdenes térmicos y estructurales. A una temperatura específica, esta cola de absorción sigue la siguiente forma:

$$\alpha(E) = A_1 \left(\frac{mKT}{\sigma} \right)^m \exp \left[\frac{\sigma}{KT} \left(-\frac{mKT}{\sigma} - E_g + E \right) \right] \quad (15)$$

donde $m = 1/2$ en caso de que el *gap* sea directo y $m = 2$ en caso de que el *gap* sea indirecto. $A_0 = A_1(mKT/\sigma)^m$ es una constante característica del material, E es la energía de los fotones, E_g es el *gap* del material, K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y σ es el parámetro *steepness* o energía de Urbach. El parámetro *steepness* da la forma del espectro de absorción, de tal forma que si representásemos el logaritmo de α a distintas temperaturas obtendríamos rectas cuya pendiente sería σ . [12]

2.4. Amorfos

Un sólido amorfo y un sólido cristalino se diferencian fundamentalmente por su estructura atómica. En los cristales, las posiciones de equilibrio de los átomos forman una matriz periódica traslacional. Las posiciones atómicas exhiben un orden de largo alcance. En los sólidos amorfos, el orden de largo alcance está ausente; la matriz de posiciones atómicas en equilibrio está fuertemente desordenada, a corta distancia los átomos o moléculas pueden estar empaquetados de manera eficiente, formando agrupaciones compactas. Sin embargo, debido a la rapidez de su formación, no hay tiempo suficiente para que se organice una estructura cristalina regular,

lo que da lugar a un sólido desordenado a nivel macroscópico. En el caso de los cristales, la estructura a escala atómica se conoce con seguridad desde el principio a partir de los resultados de los experimentos de difracción, y proporciona la base para el análisis de propiedades tales como las excitaciones electrónicas y vibracionales.[13]

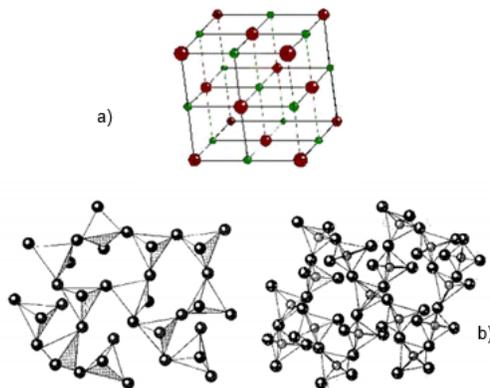


Figura 4: a) Sólido cristalino. b) Material amorfo.

La estructura local de un sólido en tres dimensiones puede formar configuraciones que no se organizan en un patrón cristalino regular debido a la imposibilidad de rellenar completamente el espacio con poliedros. Esto es lo que sucede en los sólidos amorfos, los átomos se agrupan localmente en poliedros de coordinación (estructura química poliédrica que se forma al unir un número de iones o átomos vecinos (número de coordinación) que rodean a un ión o átomo central), pero sin formar una estructura cristalina de largo alcance.

En un sólido amorfo, los poliedros de coordinación representan estas agrupaciones locales de átomos. Sin embargo, debido a la rapidez de formación del sólido amorfo, estas agrupaciones no se organizan en un empaquetamiento cristalino de largo alcance, como el ccp (empaquetamiento compacto cristalino), resultando en una estructura desordenada.[13]

La transición amorfa de baja densidad a alta densidad (LDA-HDA) implica un cambio en la organización interna de los átomos y moléculas del material. En baja densidad, los átomos están dispuestos de manera desordenada, sin una estructura repetitiva a largo alcance. Para que una estructura amorfa de baja densidad se convierta en una de alta densidad, se debe inducir un cambio en la organización interna del material, ya sea mediante un aumento de la presión o un calentamiento del material, entre otros. Esto provoca que la estructura se vuelva más densa, implicando, generalmente, una mayor compactación en la disposición atómica. Estos cambios

pueden afectar a las propiedades del material, como la resistencia mecánica o la conductividad eléctrica.

Se destacan los vidrios de calcogenuros, cuya característica más interesante, desde el punto de vista de este trabajo, es que sufren una transición LDA-HDA y una transición electrónica reversible del estado semiconductor al estado metal al alcanzar cierta presión, dependiente del material.

A medida que se aplica presión, las distancias interatómicas se reducen, lo que puede reducir la banda prohibida o *gap*. Al igual que ocurre en los materiales cristalinos, esta reducción puede llevar a una transición semiconductor-metal cuando la banda de valencia y la de conducción se solapan, es decir, el nivel de Fermi es ocupado. Este comportamiento puede ser reversible, lo que significa que al eliminar la presión, el material puede regresar a su estado original, recuperando su banda prohibida o el *gap*. Este fenómeno es especialmente relevante para aplicaciones en dispositivos electrónicos y sensores, donde se busca controlar las propiedades electrónicas del material mediante la aplicación de tensiones externas.[3][14]

En este trabajo, el amorfo bajo estudio, el GeSe₂ se puede adquirir comercialmente en su forma amorfa, como lo ofrece Sigma-Aldrich (CAS number 12065-11-1, 99,999 % pureza). Este material amorfo puede ser cristalizado mediante un proceso de síntesis que involucra calentarlo a 600°C durante 12 horas en condiciones de vacío. Este procedimiento permite la transición del material a una fase cristalina, lo cual es crucial para el estudio y comparación de sus propiedades ópticas y estructurales.[4]

3. Métodos experimentales

El objetivo principal de este trabajo es investigar la existencia de una transición LDA-HDA en el compuesto en polvo GeSe_2 , cerca de los 10 GPa, así como la posible metalización del material. Para ello, se llevan a cabo mediciones de absorción óptica en una celda de diamantes.

En el proceso de absorción óptica, un fotón de energía conocida excita a un electrón desde un estado de baja energía a uno de mayor energía dentro del semiconductor. Al medir la intensidad de la luz transmitida a través de una muestra delgada del semiconductor, sobre la cual incide un haz de luz, y realizar este análisis en función de la longitud de onda de la luz incidente, es posible estudiar la evolución de la banda prohibida a medida que aumenta la presión. Esto permite cuantificar el valor de la banda prohibida e identificar la transición de semiconductor a metal.

3.1. Técnica de alta presión con celdas de diamantes

Para realizar mediciones ópticas en un material, se ilumina la muestra con un haz de luz blanca y se analiza la respuesta resultante. Esto requiere acceso óptico a la muestra, por lo que el material empleado debe ser no solo extremadamente resistente, sino también transparente en el rango óptico. Por esta razón, el diamante es ampliamente utilizado, ya que es el material más duro conocido y, además, es transparente en dicho rango.

3.1.1. Tipos de celdas de diamantes

La celda de diamante es un dispositivo que consiste en dos diamantes del mismo tamaño posicionados uno frente al otro. Uno de los diamantes está fijado a la plataforma de la celda, mientras que el otro se monta en un pistón móvil. Ambos diamantes están cortados en forma de brillante con 32 caras, teniendo una culata circular y una base plana conocida como tabla, Figura (9a).

Entre los dos diamantes se coloca una junta metálica o *gasket*, que ha sido previamente indentada y tiene un agujero central con un diámetro de cientos de micras, creado mediante electroerosión. Es en este agujero donde se coloca la muestra que se va a estudiar, junto con el medio transmisor de presión. Además, se añaden rubíes de entre 1 y 10 μm que se emplean para medir la presión dentro del medio.

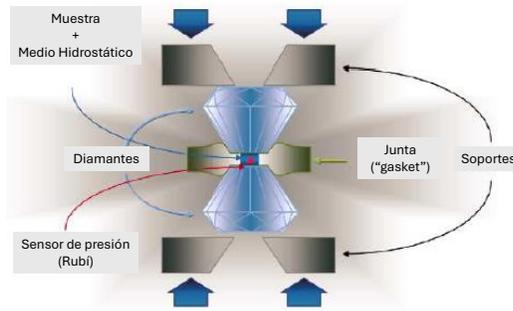


Figura 5: Esquema del interior de una celda de diamante.[15]

En este trabajo se han utilizado diamantes AC (alta pureza) y dos tipos de celdas: celda Boehler-Almax y celda de membrana.

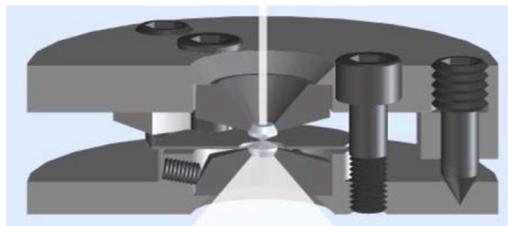


Figura 6: Esquema de celda Boehler-Almax.[16]

La celda de Boehler-Almax es un dispositivo relativamente sencillo de utilizar y comprender, Figura (6). En este tipo de celda, la presión se aplica girando mecánicamente tres tornillos que comprimen los diamantes directamente. Para esta celda, se ha utilizado parafina como medio transmisor de presión. La parafina es relativamente compresible, lo que permite que la presión se transmita de manera uniforme en todas las direcciones alrededor de la muestra. De esta manera se consigue presión hidrostática.[17]

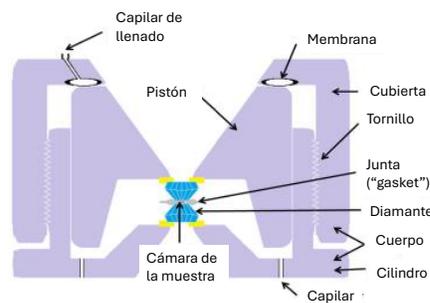


Figura 7: Esquema interior de una celda de membrana.[15]

Por otro lado, el funcionamiento de la celda de membrana implica introducir un pistón móvil en la base de la celda, donde se encuentra el diamante fijo y se ha colocado previamente una

jointa metálica. Así, ambos diamantes quedan enfrentados con la junta en el medio. Una vez que se ha realizado esta configuración, se cierra la celda con una tapa con una membrana extensible que dispone de un capilar por el cual se introduce un gas. Este gas expande la membrana y empuja el pistón, transmitiendo la fuerza a los diamantes.

En el caso de la celda de membrana, el medio transmisor utilizado es KBr. Pese a ser sólido debido a su alta comprensibilidad resulta ser un buen medio transmisor de presión. Además, el KBr es transparente en un rango de longitudes de onda en el infrarrojo, lo que es ventajoso para técnicas analíticas que requieren la observación en esta región del espectro.[18]

3.1.2. Carga de celdas de diamantes

Lo primero que hay que hacer es preparar el *gasket* para poder colocar la muestra entre los diamantes para que no se toquen y se fracturen. Para esto se usa la técnica de electroerosión.

El proceso de electroerosión implica la eliminación de metal a través de una serie de descargas eléctricas repetidas entre electrodo y una pieza conductora, todo ello en presencia de un fluido dieléctrico. Durante estas descargas, se genera suficiente calor para vaporizar pequeñas partículas del material de la pieza y del electrodo. Estas partículas vaporizadas son luego eliminadas del área de trabajo gracias al flujo continuo del fluido dieléctrico. En el caso específico de este proceso, se ha empleado un electrodo en forma de aguja con un diámetro de 200 micras y una junta metálica de Inconel.



Figura 8: Dispositivo utilizado para la electroerosión.

Para preparar el *gasket*, se comienza colocando la junta sobre la celda de diamantes, aplicando una presión mínima que sea suficiente para marcar la posición de los diamantes en la junta y reducir el grosor de la junta hasta entorno a $50 \mu\text{m}$. Este proceso se conoce como indentación. Esto asegura que, al perforar con el dispositivo mostrado en la Figura (8), el agujero esté perfectamente centrado entre los diamantes. Luego, se sitúa la junta en el dispositivo de electroerosión, encargado de agujerear la junta. En este caso, con un grosor final de $50 \mu\text{m}$ y un agujero de $200 \mu\text{m}$. En la Figura (9b) se puede observar el resultado final.

Una vez que el *gasket* está en la posición correcta y tiene el grosor y el agujero adecuado, se coloca sobre uno de los diamantes. Con sumo cuidado, dentro del agujero se colocan los rubíes, la muestra de GeSe₂ (en polvo compactado) y el medio transmisor, Figura (9c). Luego, se cierra la celda con el otro diamante, prestando atención para evitar que cualquiera de los componentes se desplace fuera del agujero, ya que esto impediría realizar las mediciones. Con estos pasos completados, se puede comenzar a incrementar la presión.

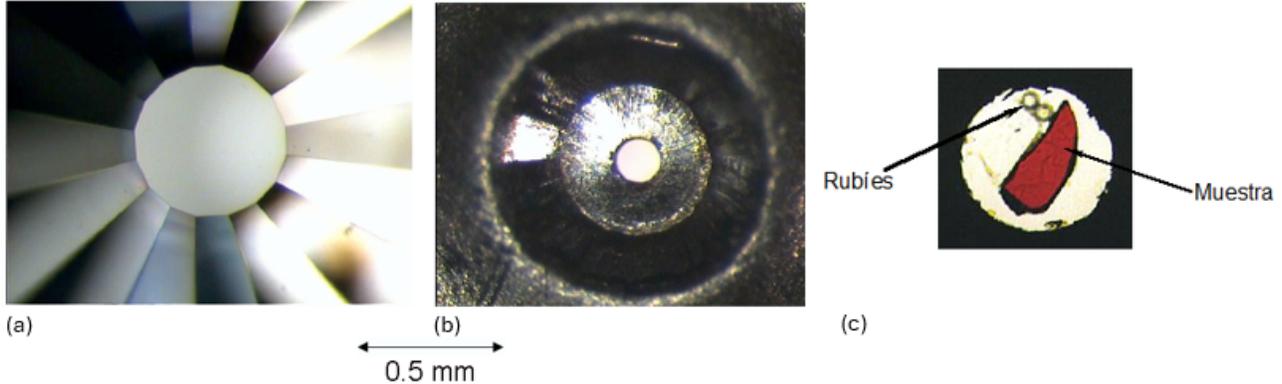


Figura 9: (a) Culata del diamante. (b) Junta indentada con el agujero para la muestra. (c) Colocación de la muestra con los rubíes.

3.2. Medidas de absorción óptica

Las medidas de absorción óptica se llevan a cabo, analizando la absorción a diferentes longitudes de onda. Para cubrir todo el rango deseado, se emplean dos dispositivos: un dispositivo utilizado para longitudes de onda de rango visible e infrarrojo próximo, y un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier para el rango infrarrojo.

3.2.1. Dispositivos de absorción óptica en el visible

Para las mediciones de absorción en el rango visible (400-700 nm) y en el infrarrojo próximo (700-1000 nm), se han utilizado los montajes experimentales de las Figuras (10) y (11). Ambos sistemas, que consisten en una fuente de luz (lámpara halógena) con un espectro de luz blanca focalizada en la muestra mediante una lente convergente, son equivalentes y no afectan las mediciones, como se verá en los resultados. Es crucial que la muestra sea mayor que el punto de luz (*spot*) para asegurar que todo el haz la atravesase (I) y que, además, deje espacio suficiente en la cavidad para medir la señal de referencia (I_0), la cual se llena con un medio hidrostático y microesferas de rubí para medir la presión. La transmitancia resulta del cociente entre $T = I/I_0$,

el coeficiente de absorción se obtiene después a partir de la transmitancia como se explica más abajo.

El montaje en línea consiste, como se dijo anteriormente, en una fuente de luz (lámpara halógena) con un espectro de luz blanca que focalizamos mediante una lente convergente en un diafragma. La luz que pasa por el diafragma atraviesa un objetivo microscópico que reduce el tamaño del haz focalizándolo en un *spot* de $30\ \mu\text{m}$ sobre la muestra que se encuentra dentro de la celda de diamantes. El haz atraviesa la muestra y nuevamente es recogida por otro objetivo microscópico que focaliza de nuevo el haz en un diafragma que tiene la función de no dejar pasar la luz que no haya atravesado la muestra. Finalmente el haz de luz que sale es cambiado de dirección mediante un espejo y es focalizado mediante una lente en una fibra óptica conectada a un espectrómetro que se encarga de separar las distintas longitudes de onda.

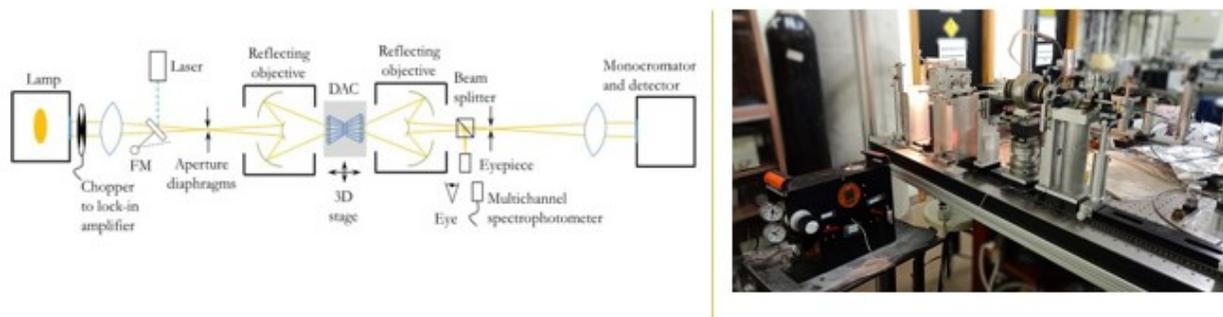


Figura 10: A la izquierda, se describe mediante un esquema el dispositivo experimental de montaje en línea para absorción óptica. A la derecha, una foto del dispositivo real utilizado en el laboratorio de semiconductores de la Universidad de Valencia.

En el montaje experimental móvil, el microscopio está equipado con un sistema óptico de doble objetivo y una configuración versátil que garantiza alta estabilidad mecánica. Este microscopio consta de tres sistemas independientes: un sistema portamuestras, un sistema de iluminación y un sistema de enfoque y detección. Para obtener el espectro de absorción de una muestra a alta presión, se coloca la muestra micrométrica, preferiblemente plana y paralela, en la cavidad hidrostática. En este caso el tamaño del spot en la muestra viene condicionado por el diámetro de la fibra óptica de entrada.

Una vez cargada, la celda de diamante (DAC) se coloca en el sistema portamuestras, asegurando su posición entre las dos plataformas en forma de V, como se muestra en la Figura (11). Este anclaje permite reposicionar la celda en el mismo punto del plano XY de manera repetitiva tras varias operaciones de extracción y reposicionamiento. La posición de la muestra

se puede optimizar con el microposicionador del portamuestras para un centrado adecuado. Este sistema ha sido utilizado con celdas de membrana y del tipo Boehler-Almax, en nuestro caso, este dispositivo se va a utilizar con una celda de tipo Boehler-Almax y el montaje en línea con una celda de membrana.

Con la muestra centrada en el portamuestras, se enfoca el haz de luz del sistema de iluminación en la cavidad hidrostática a través del objetivo de reflexión, utilizando el microposicionador XYZ. El punto de luz ($20\ \mu\text{m}$) se posiciona en una región junto a la muestra dentro de la cavidad para obtener el espectro de referencia (I_0), o directamente sobre la muestra para obtener el espectro de la muestra (I). En ambos casos, la ubicación del punto de luz se realiza con la imagen proporcionada por la cámara. La luz transmitida se recoge a través de una fibra óptica acoplada a un espectrómetro para su análisis.

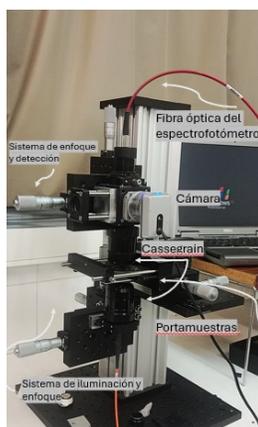


Figura 11: Foto del dispositivo de absorción óptica móvil utilizado para las medidas que se encuentra en el laboratorio de materiales de la Universidad de Cantabria.

3.2.2. FTIR

FTIR, que significa “infrarrojo por transformada de Fourier”, es el método empleado para la espectroscopía en el rango de infrarrojo. Similar a lo que ocurre con la luz visible, cuando la radiación infrarroja atraviesa una muestra, parte de esa radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa. La transformada de Fourier se encarga de convertir la señal del detector en un espectro que se pueda interpretar.

En el FTIR se utiliza un interferómetro como el de tipo Michelson, para que la luz infrarroja interfiera consigo misma. Dentro del interferómetro, un divisor de haz (en este estudio se han utilizado un divisor de CaF_2 y otro de KBr) separa el rayo de luz infrarroja en dos partes, que

se dirigen hacia dos espejos. Los rayos reflejan en los espejos y vuelven a reunirse, donde se combinan nuevamente.

Si ambos rayos recorren la misma distancia hacia los espejos y de regreso, estarán en fase al recombinarse, produciendo una interferencia constructiva. No obstante, en un interferómetro de Michelson, uno de los espejos puede moverse, lo que provoca que los rayos recorran distancias distintas hasta los espejos, generando una diferencia de fase cuando se vuelven a combinar. Esta diferencia de fase se puede ajustar variando la posición del espejo móvil.

Después de recombinarse, la luz se dirige hacia la muestra y es detectada. A continuación, se ajusta la posición del espejo para modificar la diferencia de fase entre los rayos, lo que genera distintos patrones de interferencia al recombinarse. Cada patrón de interferencia da lugar a diferentes longitudes de onda de la luz infrarroja en el haz recombinado. El espejo se puede mover rápidamente a través de varias posiciones, lo que permite la rápida detección de la absorbancia infrarroja para todas las longitudes de onda de la luz infrarroja.

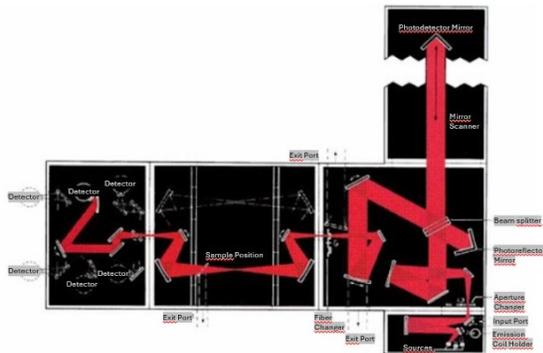


Figura 12: Esquema del funcionamiento del dispositivo FTIR.[19]

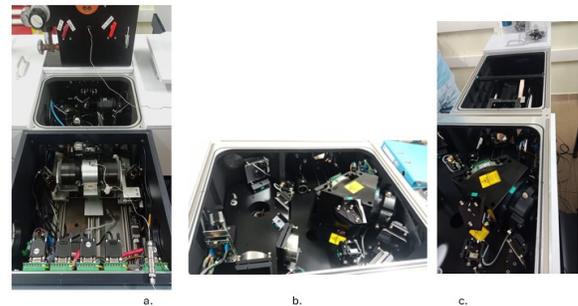


Figura 13: Dispositivo FTIR modelo Bruker IFS 125HR utilizado en el experimento que se encuentra en la Universidad de Valencia. a) Colocación de la muestra para la determinación de la presión y la absorción de la muestra. b) Michelson con divisor del haz. c) Brazo donde se ajusta la posición del espejo.

En nuestro caso hemos utilizado la espectroscopía infrarroja para la medida de transmitancia de la muestra en el rango 1600-16000 nm.

3.3. Medida de la presión

Para ajustar la presión aplicada a la muestra, se utilizan pequeñas esferas de rubí. Al ser excitado con luz verde o de mayor energía, el rubí ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$) emite un par de líneas de luminiscencia, de las cuales la más intensa experimenta un cambio energético en función de la presión, calibrado hasta 200 GPa [20]. Midiendo este cambio energético, es posible determinar la presión.

$$P = \frac{1904\text{GPa}}{7,665} \left[\left(1 + \left[\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \right]^{7,665} \right) - 1 \right] \quad (16)$$

Para medir la presión se utilizan los mismos dispositivos descritos anteriormente, pero en lugar de una lámpara halógena, se emplea un diodo láser. Este láser se enfoca en el rubí que está dentro de la celda de diamante, y luego, de manera similar a las mediciones de absorción mencionadas, el haz se dirige para que se concentre en una fibra óptica conectada a un espectrómetro. Este espectrómetro cubre el espectro que abarca el doblete de luminiscencia del rubí para un amplio rango de presiones, manteniéndose lejos de la frecuencia del láser y ofreciendo una alta resolución.

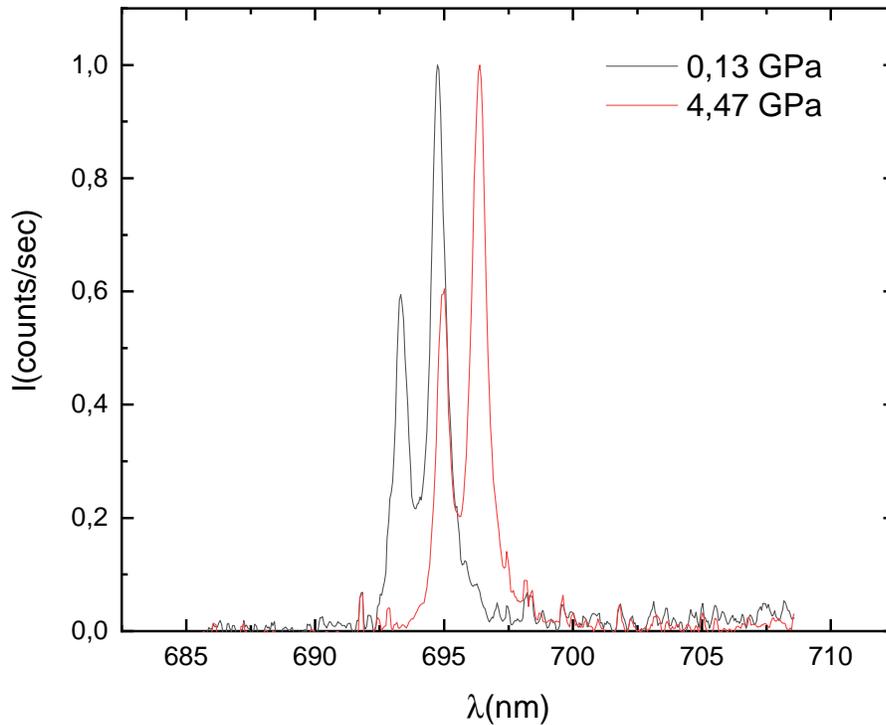


Figura 14: Ejemplo de la dependencia con la presión de la fluorescencia del rubí. El espectro gris se encuentra a una presión de 0,13 GPa mientras que el espectro rojo se encuentra a una presión de 4,47 GPa.

3.4. Medidas del coeficiente de absorción

El coeficiente de absorción óptica α , se obtiene directamente a partir del espectro de transmitancia de la muestra. Para realizar las medidas de transmitancia, primero se mide el espectro directo a través del medio transmisor de presión (I_0), tras esto se mide el espectro transmitido a través de la muestra (I). Conociendo el grosor de la muestra, d y considerando que la muestra es de caras plano-paralelas, la transmitancia de la muestra es $T = \frac{I}{I_0}$. Teniendo en cuenta las reflexiones múltiples que ocurren dentro de la lámina vendrá dada por la expresión para la transmitancia de un Fabry-Perot.

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{(1 - R e^{-\alpha d}) + 4R e^{-\alpha d} \sin^2(\delta/2)} \quad (17)$$

donde R es el coeficiente de reflexión dado por la Ec. (1), y δ es el desfase entre dos ondas consecutivas que atraviesan la lámina y viene dada por:

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda} n d \quad (18)$$

Significa que a la salida de la muestra tendremos un patrón de interferencia debido a que se suman distintos haces desfasados entre sí. Se haya el promedio de la transmitancia de Fabry-Perot, Ec. (17), se llega a que:

$$\langle T \rangle = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (19)$$

De la Ec. (18), se despeja directamente α y resolviendo la ecuación:

$$e^{2\alpha d} - \frac{(1 - R)^2}{\langle T \rangle} e^{\alpha d} - R^2 = 0 \quad (20)$$

Se obtiene así la ecuación utilizada para obtener el coeficiente de absorción.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R)^2}{2\langle T \rangle} + \sqrt{\left(\frac{(1 - R)^2}{2\langle T \rangle} \right)^2 + R^2} \right] \quad (21)$$

En el laboratorio, nos enfrentamos a factores como la dispersión de la luz por la superficie de la muestra, la intensidad de la lámpara y la focalización de la luz, entre otros. Estos factores pueden alterar significativamente el espectro de transmitancia, lo que provoca que el valor de la transmitancia experimental no coincida con el valor teórico, Ec. (17). Por lo que se considera que la transmitancia teórica está dada por: $T_0 = T_{\text{exp}} H$, donde H es simplemente un factor que toma en cuenta todos los factores experimentales.

Para determinar el coeficiente de absorción a partir de la transmitancia experimental, consideraremos un espectro en el que el semiconductor sea transparente en el rango de máxima transmitancia, es decir, donde $\alpha = 0$. De este modo, la transmitancia teórica debería coincidir con la experimental en esa región del espectro.

$$T_0 = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} = \frac{1 - R}{1 + R} = \frac{2n}{1 + n^2} \quad (22)$$

En este límite de máxima transmitancia existe una proporcionalidad entre la Ec. (22) y el valor experimental máximo de la transmitancia $T_{\text{exp,max}}$, que es exactamente $F = \frac{1}{H} = \frac{T_0}{T_{\text{exp,max}}}$. Aplicando esta corrección a la transmitancia experimental, deberíamos obtener la transmitancia adecuada de nuestra muestra:

$$T_0 = FT_{\text{exp}} = \frac{T_{\text{exp}}}{T_{\text{exp,max}}} T_0 \quad (23)$$

4. Resultados y discusión

Resultados previos a alta presión realizados por Mijit et al. [3] sobre la estructura local del Ge y del Se en el GeSe_2 muestran que el número de coordinación (CN) de los poliedros GeSe_x aumenta con la presión desde un valor inicial de $\text{CN} = 4$ hasta entorno $\text{CN} = 6$ alrededor de 30 GPa como se puede ver en la Figura (15). Este aumento es lineal hasta aproximadamente 10 GPa cuando se produce una discontinuidad con el CN permaneciendo constante con la presión hasta entorno los 13 GPa. Por encima de 13 GPa el CN vuelve a aumentar con la presión. La discontinuidad que ocurre con el CN a 10 GPa está ligada, como se explicó, a una transición de fase amorfo-amorfo desde la fase poco densa LDA hasta la fase más densa HDA del amorfo. La presión tiende a aumentar la coordinación con la presión hasta que el amorfo sufre una compactación a 10 GPa que involucra una reestructuración de los poliedros que dura entorno a 3 GPa. Cuando la compactación ha finalizado la presión sigue aumentando el CN.

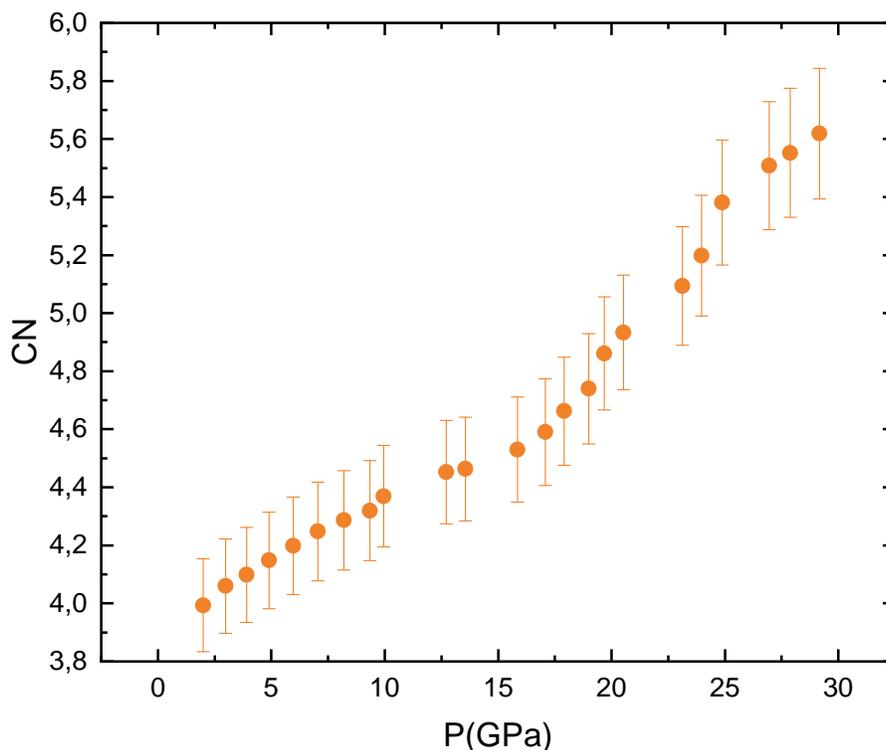


Figura 15: Evolución del número de coordinación (CN) en función de la presión (P) en GeSe_2 . Los datos han sido obtenidos de la referencia [3].

El presente estudio tiene como objetivo analizar tanto la transición LDA-HDA como el proceso de metalización del GeSe_2 mediante técnicas de absorción óptica a alta presión. Para ello, se han llevado a cabo mediciones detalladas de absorción óptica en el rango de longitudes de onda (600-6000 nm) a alta presión. Los resultados obtenidos indican una disminución signi-

ficativa del rango de transmitancia a medida que aumenta la presión, sugiriendo la presencia de dos transiciones, una estructural LDA-HDA y una electrónica semiconductor-metal. Para poder cuantificar el efecto que tienen ambas transiciones en el valor del *gap* del material, se han transformado primero los espectros de transmitancia medidos en coeficiente de absorción y después se ha obtenido el valor del *gap* del análisis de estos. Esto ha permitido obtener la evolución del *gap* del material con la presión. Los datos de absorción han sido ajustados para determinar si el *gap* es de naturaleza directa, indirecta o si sigue otro comportamiento, como el de una cola de Urbach.

4.1. Transmitancia

Como ya se ha mencionado, siguiendo el procedimiento experimental descrito anteriormente, se ha estudiado la evolución de la transmitancia del GeSe₂ con la presión.

Para ello, se han llevado a cabo tres experimentos que llamaremos Carga 1, 2 y 3; siendo las tres cargas de iguales características. Las dos primeras cargas han sido realizadas en la *Universidad de Cantabria* utilizando el dispositivo móvil de absorción óptica disponible en el laboratorio de Estado Sólido. Con este dispositivo no fue posible realizar medidas por encima de 1600 nm debido a la limitación del detector. Por tanto, en este montaje solo se pudieron medir espectros de transmitancia hasta un máximo de 12 GPa (cubriendo tanto la región visible del espectro como parte del infrarrojo cercano, NIR) puesto que el *gap* de la muestra a mayores presiones sigue moviéndose a longitudes de onda mayores. La tercera carga ha sido realizada en la *Universidad de Valencia* utilizando el dispositivo de montaje en línea y el microscopio FTIR. Con estos dispositivos se ha conseguido medir hasta los 22 GPa, ver Figuras (16), (17), (18) y (19). Como se describió con anterioridad, en este caso la limitación no la dio el rango de medida del detector sino la presión máxima alcanzable con la celda de diamante utilizada.

Los espectros de transmitancia muestran una tendencia general del corrimiento de la transmitancia hacia bajas energías con el aumento de la presión y consistente con una reducción del *gap*. En las gráficas (16), (17) y (18), obtenidas a presiones similares, se observa que la variación de la transmitancia sigue un patrón consistente en todos los casos, lo que indica que los experimentos se han realizado de forma consistente.

En los espectros de transmitancia medidos en la carga 3, al haber hecho la carga con medio

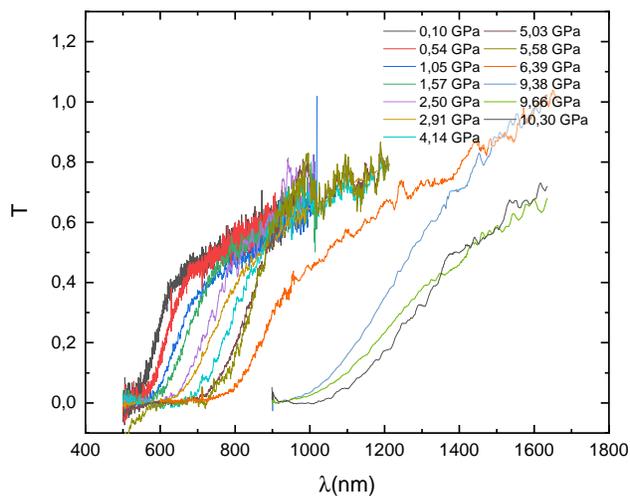


Figura 16: Transmitancia normalizada de la primera carga estudiada hasta los 11 GPa.

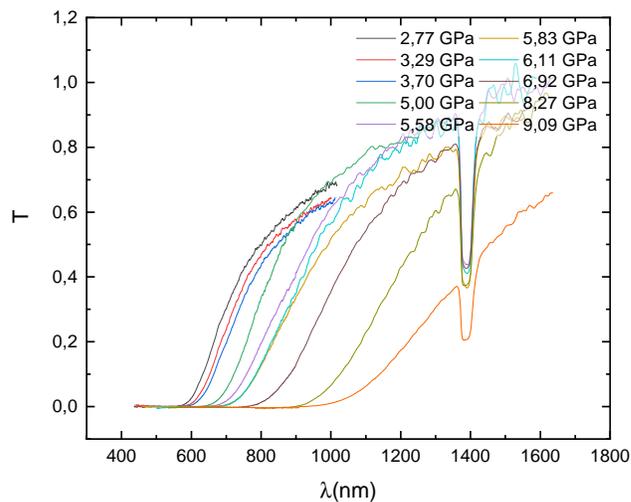


Figura 17: Transmitancia normalizada de la segunda carga estudiada hasta los 10 GPa. La caída de transmitancia encontrada en el espectro a los 1400 nm es debida a la fibra óptica empleada en el montaje.

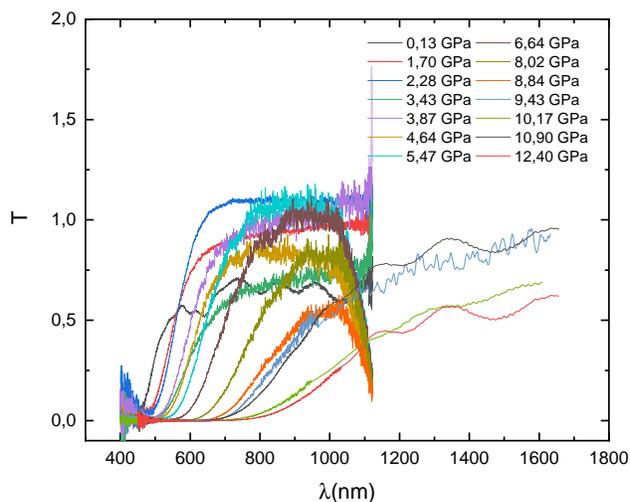


Figura 18: Transmitancia normalizada de la tercera carga. Esta gráfica está limitada hasta los 1100 nm. A partir de estas longitudes de onda se ha utilizado el FTIR.

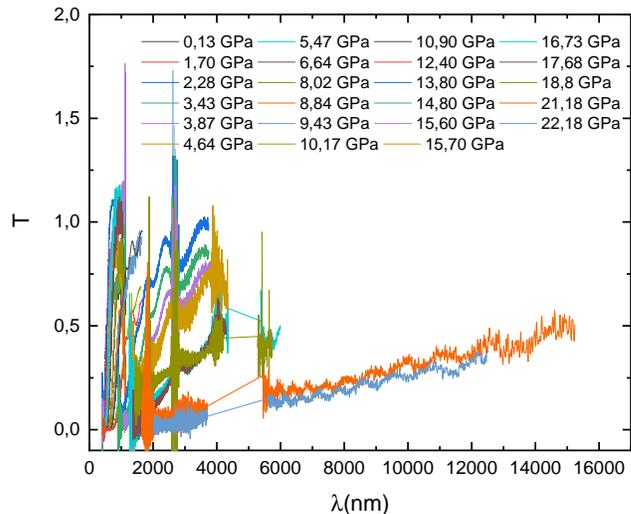


Figura 19: Transmitancia normalizada de la tercera carga. Esta gráfica presenta las medidas de la Figura (18) junto con las medidas del microscopio FTIR, con el que podemos llegar hasta los 6000 nm. Las discontinuidades de los espectros representadas por una línea extrapolada coinciden con las bandas de absorción del agua normalmente presentes en este rango de medidas. Se han eliminado para facilitar la visión de los espectros.

sólido (KBr) la muestra se fijó al diamante haciendo directamente la pastilla de muestra sobre él. Esto hizo que la muestra, perfectamente planoparalela se encontrara paralela al diamante y por tanto perpendicular al eje óptico de la celda actuando como un interferómetro Fabry-Perot perfecto. Debido a esto a partir de cierta energía se empiezan a observar oscilaciones.

4.2. Coeficiente de absorción, α

Para poder determinar el valor del *gap*, se han determinado los espectros de absorción óptica a partir de las medidas de la transmitancia aplicando la Ec. (21). Para ello se ha considerado un índice de refracción para la muestra constante con la longitud de onda y con la presión de $n = 2,5$ y un grosor de $1 \mu\text{m}$. Los espectros de absorción se muestran en las Figuras (20), (21) y (22). En la zona de $\approx 0,5 \text{ eV}$ de la Figura (22) se observa ruido en el coeficiente de absorción. Este ruido está relacionado con absorciones específicas del agua normalmente presentes en este rango del espectro.

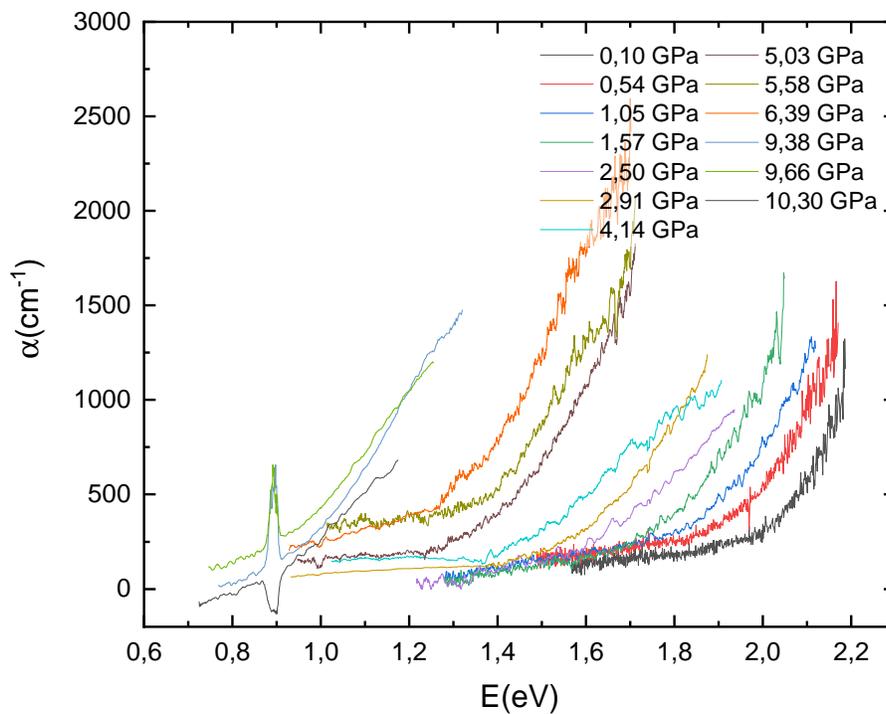


Figura 20: Coeficiente de absorción en función de la energía para diferentes presiones aplicadas en el material de la primera carga estudiada.

La forma del frente de absorción permanece relativamente constante en todo el rango de medidas. Pero a medida que se incrementa la presión, se observa un claro desplazamiento del borde de absorción hacia energías más bajas. Este desplazamiento es relativamente lineal hasta

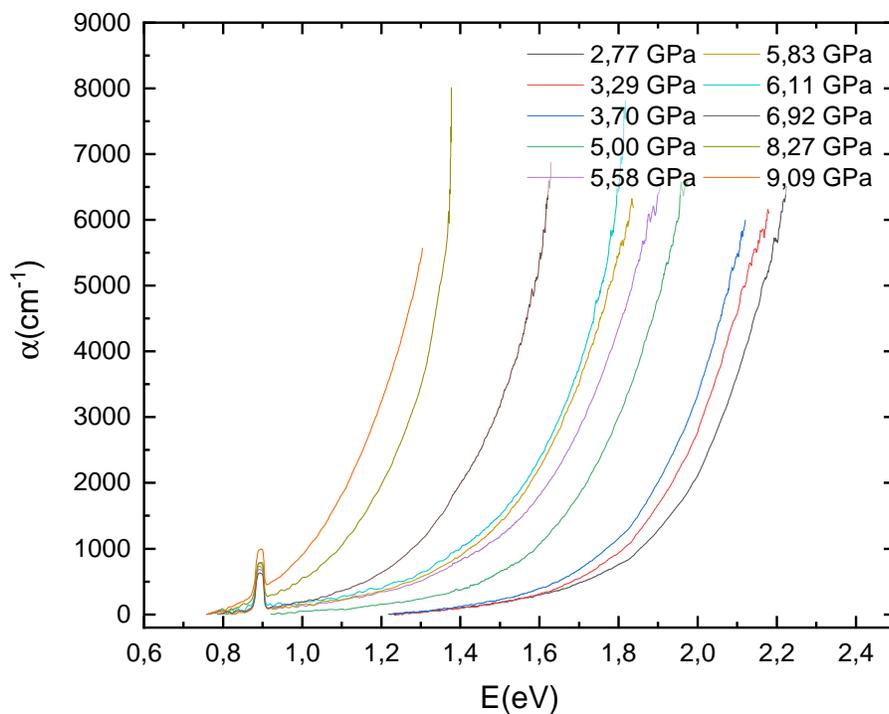


Figura 21: Coeficiente de absorción en función de la energía para diferentes presiones aplicadas en el material de la segunda carga estudiada.

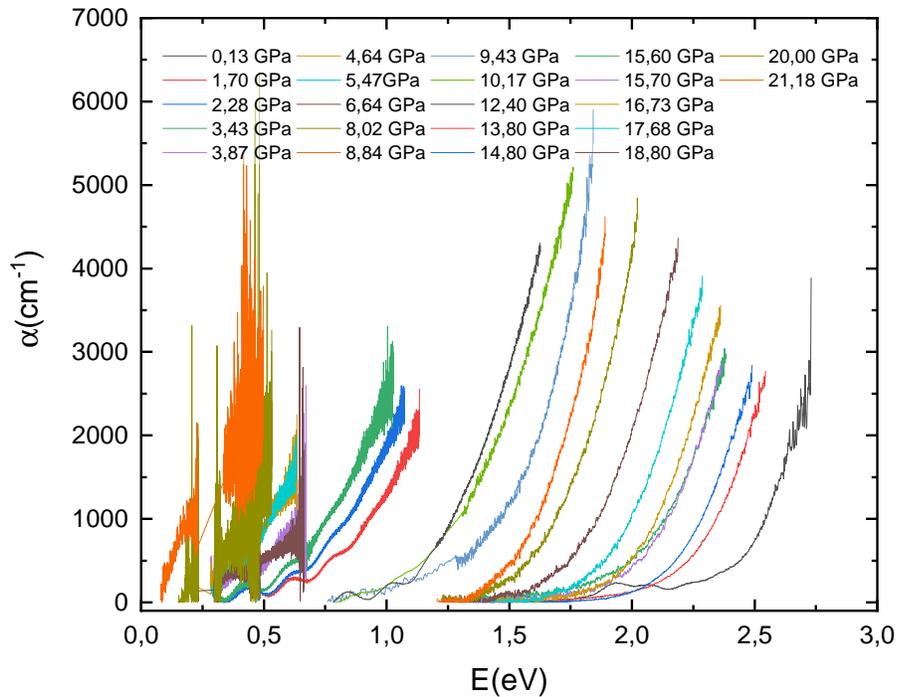


Figura 22: Coeficiente de absorción en función de la energía para diferentes presiones aplicadas en el material de la tercera carga estudiada.

que de 10 a 12 GPa se produce un salto de energía que más tarde cuantificaremos de $\approx 0,3$ eV. A partir de esta presión el frente de absorción continúa desplazándose a bajas energías con la presión pero de una forma más lenta. Teniendo en cuenta que la escala de energías no es lineal con respecto a la de longitudes de onda. A medida que aumenta la longitud de onda, se requiere un cambio más grande en esta para tener una variación de energía similar. Sin embargo, el espaciado energético entre espectros es del mismo orden antes y después del corrimiento al rojo de $\approx 0,3$ eV que sufre el frente a 10 GPa.

Una vez obtenidos los frentes de absorción y para poder cuantificar el valor del *gap* se ha de determinar el carácter indirecto o directo de éste. Para ello, hemos analizado los frentes de absorción con los tres modelos presentados en la sección 2.3.

4.2.1. Modelos de análisis

Para caracterizar el carácter del *gap* a diferentes presiones se han aplicado los tres modelos de análisis que permiten determinar la naturaleza del *gap* del material evaluando si es directo, indirecto o si debe estudiarse mediante la cola de Urbach. Este último enfoque ha sido esencial para describir el comportamiento del *gap* del GeSe₂.

En primer lugar, se ha evaluado la posibilidad de que el GeSe₂ presente un *gap* indirecto. Para ello, como se vio en la sección 2.3.2., el coeficiente de absorción es proporcional al cuadrado de la energía, Ec. 14), y por tanto, la representación de la raíz cuadrada del coeficiente de absorción $\alpha^{1/2}$ en función de la energía debería dar como resultado una línea recta para todo el espectro. Como se puede ver en la Figura (23), la linealidad solo se da en valores de alta energía y arrojan un valor del *gap* de entorno a 2,05 eV. Pese a ser el valor del *gap* estimado compatible con el color de la muestra, la no linealidad de $\alpha^{1/2}$ con la energía descarta el carácter indirecto del *gap* corroborando resultados previos de este compuesto en forma de capa delgada [2]. A altas presiones se mantiene la forma del frente descartando también la posibilidad de un *gap* indirecto en el GeSe₂ hasta 22 GPa, que es la presión más alta medida en estos experimentos.

Posteriormente, se analizó la posibilidad de que el material presentase un *gap* directo, Figura (24). De acuerdo a la Ec. (13), vimos que el coeficiente de absorción de un *gap* directo es proporcional a la raíz cuadrada de la energía. De modo que representado $(E\alpha)^2$ en función de la energía debería obtenerse un comportamiento lineal. Si bien en la Figura (24) puede verse que la parte de muy alta energía tiene un comportamiento lineal, el rango es de solo 0,2 eV. Por

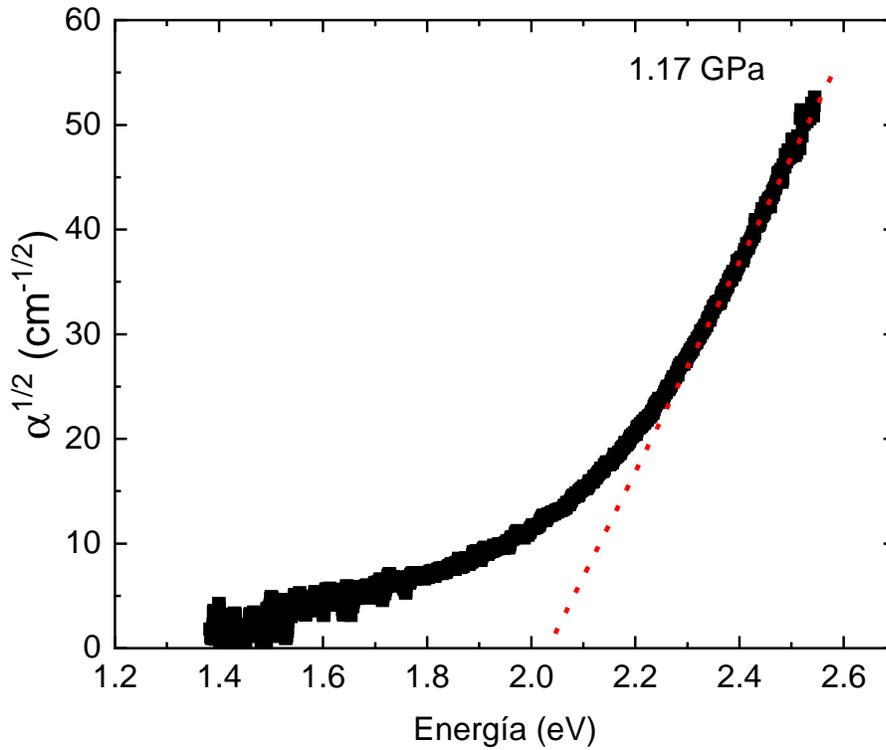


Figura 23: Ajuste del coeficiente de absorción del GeSe_2 a 1,17 GPa suponiendo un *gap* indirecto. La línea roja discontinua representa la extrapolación de la zona lineal cuyo corte con el eje da el valor del *gap*.

otro lado, la extrapolación de esta parte de alta energía da un valor de energía para el *gap* a 1,17 GPa, cuando $(E\alpha)^2 = 0$ de 2,4 eV (516 nm). Este valor sobrestima la energía del *gap* del GeSe_2 ya que es incompatible con el color de la muestra a esta presión que toma un color rojo (650 nm).

Finalmente, nos queda por comprobar la posibilidad de que el *gap* del material sea directo pero que, debido a la presencia de defectos y desorden inherentes en un amorfo, tenga solapada una cola exponencial. Para adaptar el *gap* directo a este contexto se introdujo en el capítulo 2 la cola de Urbach. El *gap* óptico en amorfos está influido por un desorden en la naturaleza de material. Este desorden da lugar a la presencia de una cola de Urbach debido a la dispersión que sufre la luz al atravesar el material. Puesto que la cola de Urbach superpone al frente de absorción una cola exponencial, la forma de determinar la presencia de esta cola es estudiando la linealidad del $\ln(\alpha)$ en función de la energía como se muestra en las Figura (25) y (26) a dos presiones distintas.

El estudio del $\ln(\alpha)$ a bajas temperaturas permitiría determinar con alta precisión la energía de la cola de Urbach o parámetro *steepness*, σ , relacionada con la dispersión de los estados en la banda prohibida por defectos y desorden [11]. En nuestro caso, al haber realizado los experimen-

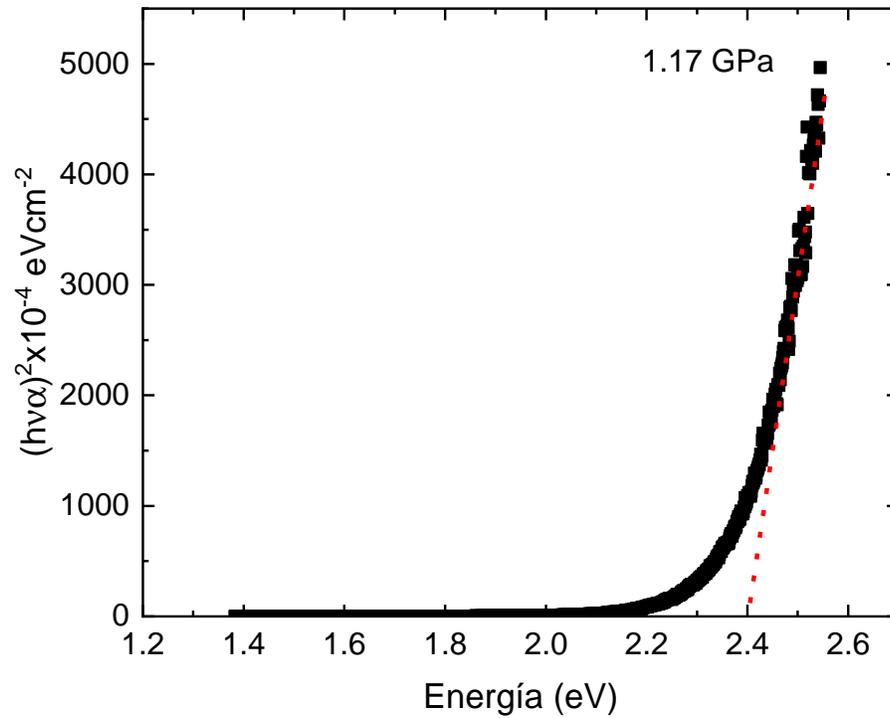


Figura 24: Cuadrado del producto del coeficiente de absorción del GeSe_2 medido a 1,17 GPa por la energía en función de la energía. La línea roja discontinua representa la extrapolación de la zona de alta energía. El gap se estima como el corte de esta línea con $(E\alpha)^2 = 0$.

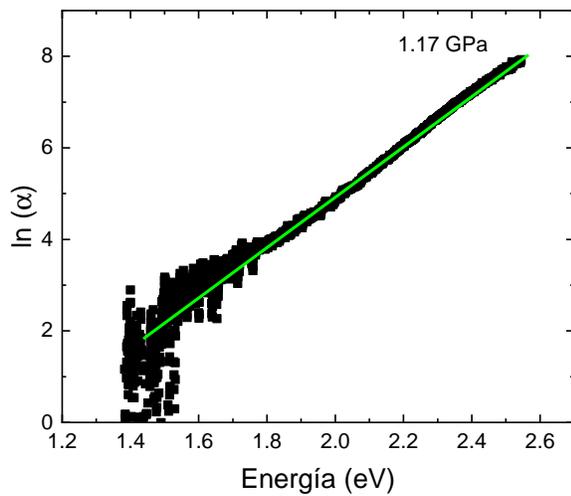


Figura 25: Se presenta el $\ln(\alpha)$ en función de la energía E , para el espectro de absorción del GeSe_2 medido a 1,17 GPa. La dependencia lineal mostrada por la línea de tendencia continua sugiere la presencia de una cola Urbach, donde el coeficiente de absorción aumenta exponencialmente con la energía.

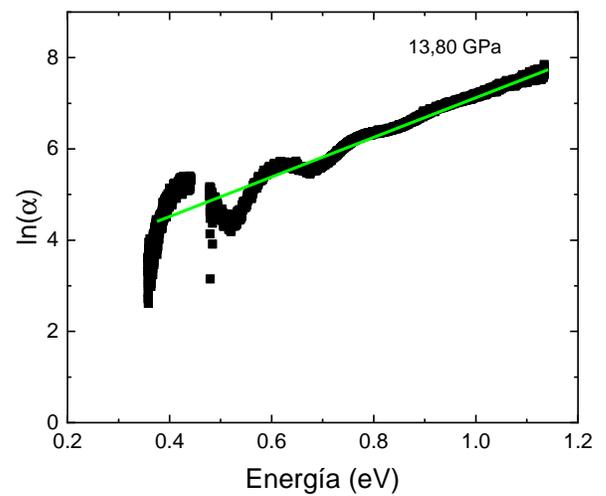


Figura 26: Se presenta el $\ln(\alpha)$ en función de la energía E , para el espectro de absorción del GeSe_2 medido a 13,8 GPa. La dependencia lineal mostrada por la línea de tendencia continua sugiere la presencia de una cola Urbach, donde el coeficiente de absorción aumenta exponencialmente con la energía.

tos en función de la presión pero a temperatura ambiente, obtendremos el valor de la energía de Urbach a partir de ajustes directos a los espectros de absorción mediante una exponencial creciente. Aunque a más altas presiones la linealidad del $\ln(\alpha)$ se vea un poco comprometida por las oscilaciones que aparecen en las medidas, la pendiente obtenida es siempre similar corroborando que la forma del espectro permanece constante en el rango de presión medido.

Una vez hemos visto que los espectros de absorción del GeSe₂ amorfo se pueden explicar a partir de un *gap* directo con una cola de Urbach, ya podemos determinar el valor del *gap* ajustando estos mediante la Ec. (15).

En la Figura (27) se muestra el ajuste de la cola de Urbach al coeficiente de absorción en función de la energía para el GeSe₂ bajo una presión de 1,17 GPa. El ajuste explica bien todo el frente de absorción, obteniendo un *gap* de $E_g = 1,904 \pm 0,002$ eV, un coeficiente pre-exponencial de $A_1 = 90 \pm 2$ y un parámetro de *steepness* de $\sigma = 0,1853 \pm 0,0005$ eV. El valor del *gap* obtenido es intrínseco de esta muestra a esta presión (1,17 GPa), el coeficiente pre-exponencial es intrínseco de la absorbancia y características intrínsecas de la muestra, pero el parámetro σ si puede ser comparado con el de otros compuestos. Es interesante ver que si comparamos, por ejemplo, con espinelas cristalinas desordenadas cuando estas están en su fase más desordenada [21], tras haber sufrido dos transiciones de fase, sus valores de σ llegan hasta entono 0,2 eV. En nuestra muestra amorfa de GeSe₂ ya tenemos esos valores de σ a presión ambiente.

Pese a que hemos determinado de manera fiable que el *gap* del GeSe₂ es directo y lo hemos ajustado mediante la cola de Urbach, todavía podríamos considerar qué ajuste es el más adecuado para analizar estos datos. Por ello hemos realizado un estudio comparativo del *gap* utilizando ambas posibilidades: método de ajuste directo y método de ajuste con cola de Urbach. Esta comparación permitirá identificar el ajuste que ofrece una representación más fiel de la evolución de la banda prohibida en función de la presión aplicada.

4.3. Evolución de la banda prohibida o *gap* con la presión P

Se analiza la evolución de la banda prohibida, *gap*, del GeSe₂ bajo diferentes condiciones de presión, un aspecto crucial para comprender el comportamiento electrónico y óptico de este material. A continuación, se presentan los resultados obtenidos realizando el ajuste mediante *gap* directo, ver Figura (28), y utilizando la regla de Urbach, ver Figura (29).

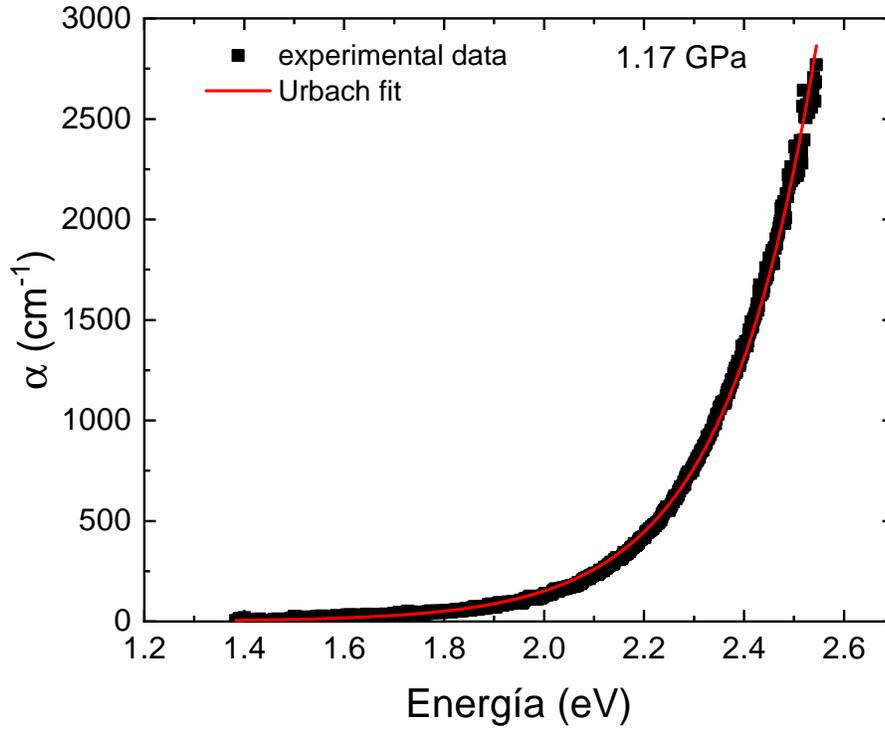


Figura 27: Ajuste (línea roja) de la cola de Urbach al coeficiente de absorción en función de la energía para el GeSe₂ bajo una presión de 1,17 GPa.

En la Figura (28), se observa que la evolución obtenida para el *gap* mediante este tipo de ajuste no muestra ningún cambio con la transición LDA-HDA reportada por [3] y claramente vista en nuestros espectros, como se mostró en la Figura (22). Aunque se aprecia el cierre del *gap* en el punto estimado de 30 GPa, mostrando un coeficiente de presión $dE_g/dP = -99 \pm 4$ meV/GPa, no se evidencia la transición LDA-HDA, lo cual sugiere que este ajuste no es adecuado. Además, se detecta una incoherencia entre los valores obtenidos y los esperados al emplear este tipo de ajustes, como se refleja en las figuras de absorción (20), (21) y (22). En estas, se observa que el *gap* a presión ambiente se encuentra alrededor de 2 eV, mientras que los valores obtenidos con el ajuste directo son del orden de 2,8 eV, lo que indica una sobrestimación del *gap* como se vio al discutir los diferentes modelos de ajuste.

Una vez demostrado que los resultados obtenidos mediante el ajuste de *gap* directo no reproducen el comportamiento del material a alta presión se procede a evaluar los resultados obtenidos mediante el ajuste con la cola de Urbach.

La evolución del *gap* obtenido mediante ajustes a una cola de Urbach puede verse en la Figura (29). En la figura se han representado los dos ajustes observados en los datos, indi-

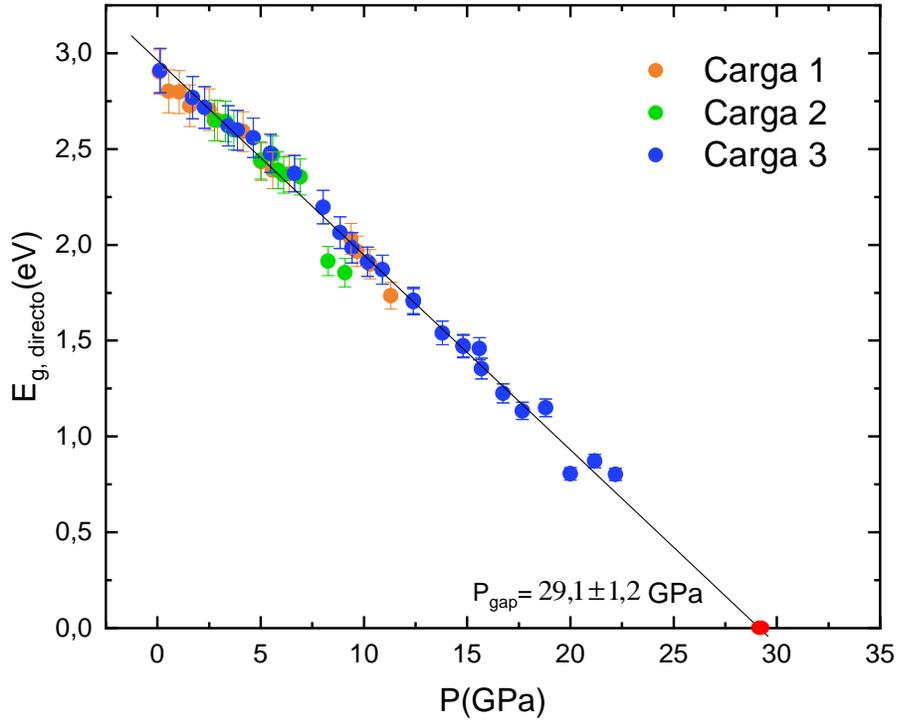


Figura 28: Dependencia de la energía del gap $E_{g,directo}$ con la presión obtenida mediante un análisis de gap directo. Se muestran los datos experimentales de las tres cargas diferentes: Carga 1 (naranja), Carga 2 (verde) y Carga 3 (azul). La línea negra representa el ajuste lineal correspondiente para el conjunto de datos. El punto donde la brecha se cierra está indicado por $P_{gap} = 29,1 \pm 1,2$ GPa (se toma un error del $\pm 4\%$).

cando la existencia de dos transiciones en el material. La primera tendencia hasta 10 GPa muestra una disminución rápida de E_g con la presión, mostrando un coeficiente de presión de $dE_g/dP = -123 \pm 5$ meV/GPa. A 10 GPa se observa una caída de $\approx 0,3$ eV en perfecto acuerdo con la transición LDA-HDA reportada por Mijit et al. [3]. La transición de fase, al igual que se observa estructuralmente en trabajos previos no es directa, sino que se produce una coexistencia de ambas fases hasta finalmente completarse a 13 GPa. Esto se traduce en un comportamiento del *gap* donde ambas fases contribuyen. A partir de 13 GPa, con la transición completa, el *gap* continúa decreciendo con un coeficiente de presión de $dE_g/dP = -13,3 \pm 0,5$ meV/GPa. El origen del coeficiente de presión en la fase HDA se discutirá más adelante. Por otro lado, si extrapolamos el punto de cierre del *gap* tendría lugar a $P_{gap} = 29,7 \pm 1,2$ GPa (se toma un error del $\pm 4\%$). Este comportamiento sugiere la presencia de dos fases distintas, con transiciones de fase correspondientes en el material a medida que la presión aumenta.

Por tanto analizando el *gap* con este método, es posible apreciar la transición LDA-HDA entorno a 10 GPa y extrapolar la presión de la metalización entorno a los 30 GPa en perfecto acuerdo con resultados estructurales previos [3]. Esto sugiere que este método es el que explica

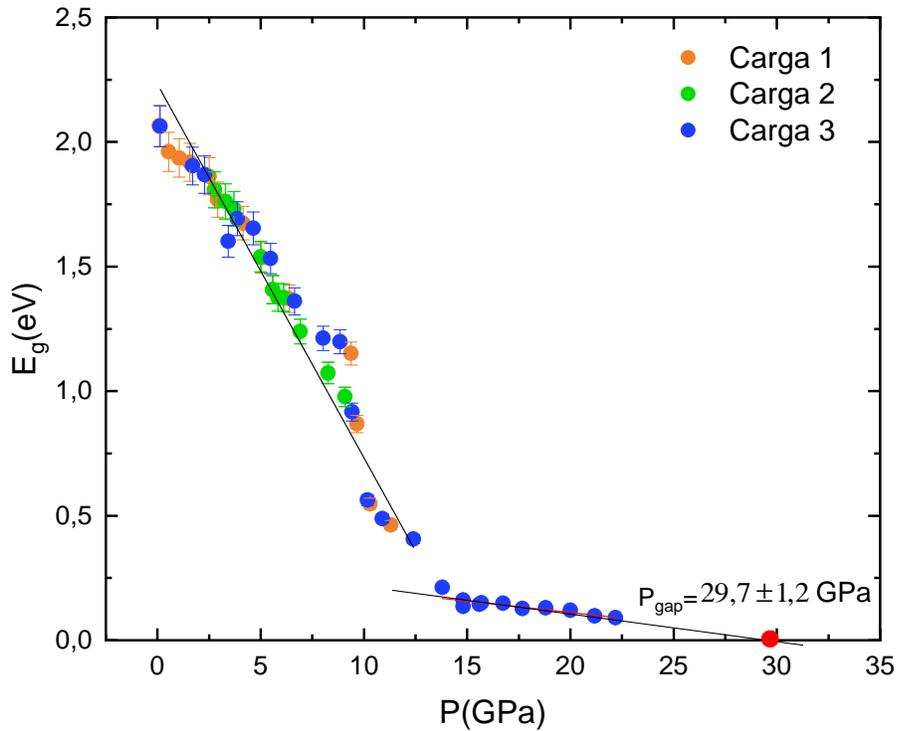


Figura 29: Dependencia de la energía E_g con la presión P obtenida mediante análisis de la cola de Urbach. Se muestran los datos experimentales para las tres cargas: Carga 1 (naranja), Carga 2 (verde) y Carga 3 (azul). Las dos líneas continuas representan los ajustes lineales.

mejor los espectros de absorción óptica del GeSe_2 .

Respecto a la caída abrupta de 0,3 eV que sufre el *gap* en la transición LDA-HDA, ésta puede entenderse como el resultado de un reordenamiento estructural en el material. En la región de transición, los átomos se reacomodan debido a la presión aplicada, resultando una estructura más compacta y densa. Puesto que las energías de las bandas de valencia y conducción están directamente relacionadas con las distancias de los enlaces Ge-Se, el reordenamiento con cambios bruscos en las distancias y la coordinación afecta directamente a la energía del *gap*. En particular, la caída del *gap* sugiere que el material está entrando en un estado con mayor densidad de estados electrónicos cerca del borde de absorción, reflejando el aumento en la densidad del material. Esta transición es común en materiales amorfos bajo alta presión [4].

En la Figura (30), se muestra la relación entre el parámetro *steepness*, σ , el cual está relacionado con la forma del frente de absorción y proporciona información sobre el grado de desorden en el material, y la presión en el GeSe_2 amorfo, utilizando la curva de Urbach para determinar los valores de energía del *gap* bajo alta presión. Se observa una tendencia lineal en torno al

valor medio de los puntos a lo largo de las diferentes cargas, lo que sugiere que σ se mantiene constante alrededor de 0,20 eV a pesar del aumento en la presión hasta aproximadamente 22 GPa. Aunque existen algunos puntos dispersos, estos siguen la misma tendencia general, lo que indica una coherencia en el comportamiento del material bajo diferentes condiciones de presión. Un valor de σ constante bajo diferentes condiciones sugiere una estabilidad estructural y electrónica, lo cual es crucial para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

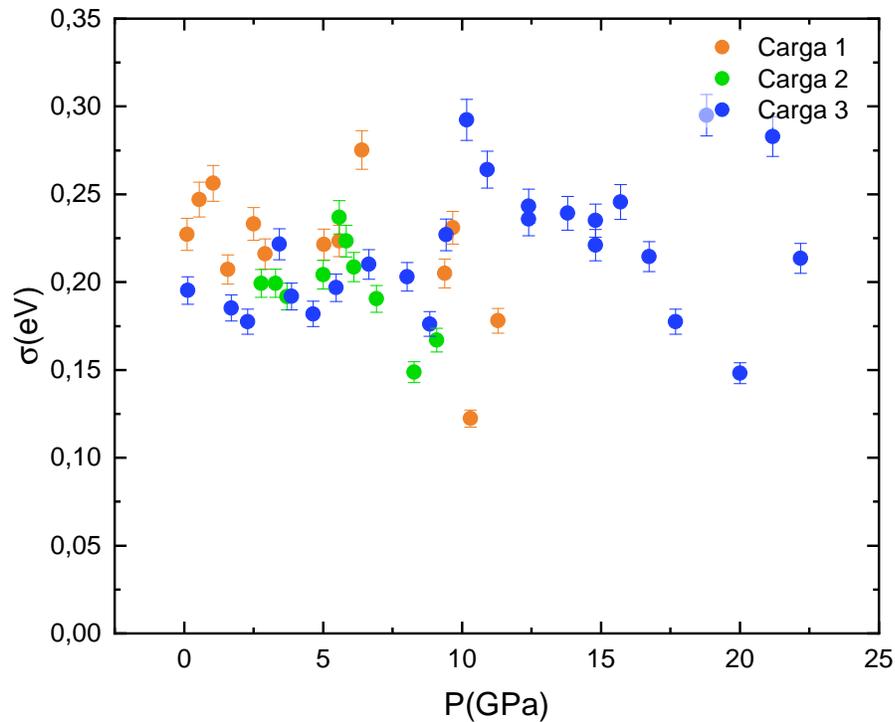


Figura 30: Relación entre el steepness, σ , y la presión, P , para un material bajo diferentes condiciones de carga (Carga 1, Carga 2 y Carga 3).

En el siguiente análisis, se llevará a cabo el estudio de la metalización del material observada en la Figura (29), poniendo especial atención en cómo el *gap* energético se va cerrando cerca de los 30 GPa. Se compararán estos resultados con los trabajos previos para validar los hallazgos [3].

La presión de metalización del material se encuentra cerca de los 30 GPa. Se ha intentado alcanzar dicha presión, pero no ha sido posible debido a las restricciones existentes en la celda de membrana utilizada. Los diamantes de dicha celda no podían superar los 22 GPa sin dañarse, por lo que se prefirió parar el experimento. En el rango de presiones de infrarrojo, medidas con el FTIR, entre 15 y 22 GPa, se observa cómo el *gap* se va cerrando progresivamente, acercándose

a cero en 22,18 GPa, donde se obtuvo una energía de *gap* de $E_g = 0,091 \pm 0,003$ eV. Para este rango de presiones se exhibe un comportamiento lineal hacia el valor de cero, tal como lo indica el ajuste en la gráfica.

Se ha extrapolado la presión a la que la energía del *gap* se hace cero, indicando que el material alcanza un estado completamente metálico a una presión de $29,7 \pm 1,2$ GPa. Este hallazgo está en concordancia con el trabajo de Mijit et al. [3], donde se estima que la metalización ocurre a una presión cercana a los 30 GPa. La similitud entre estos resultados refuerza la validez del ajuste realizado y sugiere que, a presiones ligeramente superiores a las alcanzadas experimentalmente, el material efectivamente se comporta como un metal.

4.3.1. Evolución del *gap* con el número de coordinación

Para comprender mejor los efectos de la presión en el *gap* del GeSe₂ amorfo, es esencial analizar su evolución con el número de coordinación CN, número de primeros vecinos del Ge, obtenido para cada presión a partir de resultados previos [3] en función de la presión aplicada. El resultado puede verse en la Figura (31).

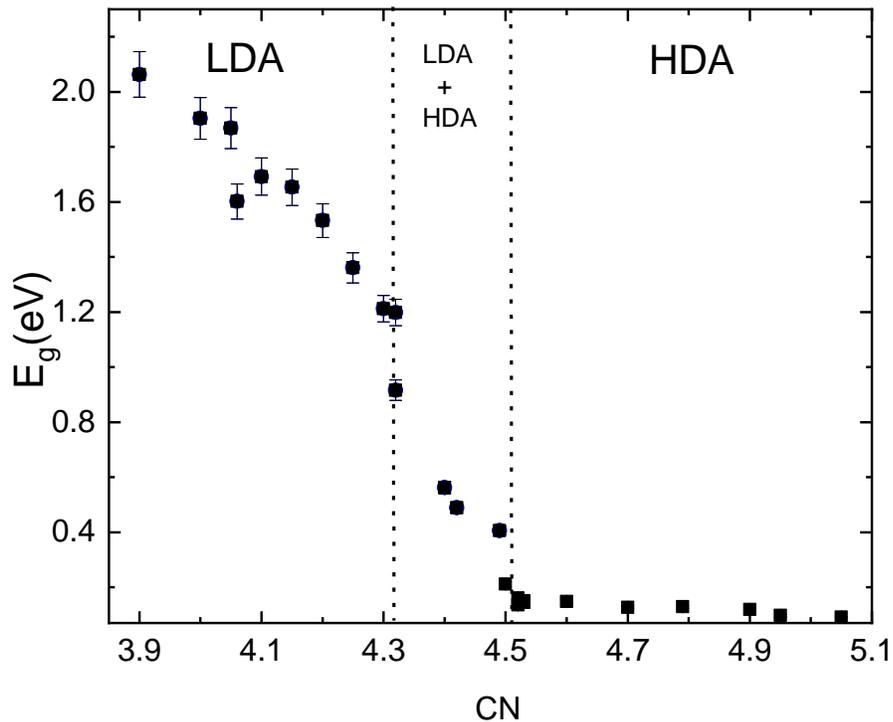


Figura 31: Evolución de la energía del *gap* en función del número de coordinación (CN) en el GeSe₂. Las líneas discontinuas indican la zona de coexistencia de las fases LDA y HDA comprendidas entre 10 y 13 GPa.

En la Figura (31) se muestra una disminución gradual de la energía de *gap* a medida que

aumenta el número de coordinación. Esta tendencia sugiere que los átomos en la estructura del GeSe₂ amorfo están más cercanamente empaquetados bajo condiciones de alta presión. Este empaquetamiento más denso implica que cada átomo está rodeado por un mayor número de átomos vecinos, lo que resulta en una mayor interacción entre los orbitales electrónicos de los átomos adyacentes. Como consecuencia, se reduce la separación entre las bandas de valencia y conducción, lo que explica la disminución de E_g . Esta correlación indica que tanto los cambios en la estructura local del material, como el incremento en el número de coordinación, pueden ser un factor determinante en la modificación de sus propiedades electrónicas y eléctricas.

Si recordamos la evolución de CN con la presión mostrada en la Figura (15). El comportamiento del *gap* con la presión se correlaciona perfectamente con los cambios estructurales publicados por Mijit et al. [3] donde se observa que el número de coordinación aumenta con la presión. Se puede ver en la Figura (15) que partir de 13 GPa la pendiente dCN/dP disminuye existiendo entre 10-13 GPa un cambio de pendiente que roza la estabilidad y que coincide con la coexistencia de ambas fases LDA y HDA. Por tanto, se puede considerar que nuestros resultados son bastante coherentes con los trabajos previos existentes.

Es interesante destacar el bajo coeficiente de presión $dE_g/dP = -13,3 \pm 0,5$ meV/GPa observado en la fase HDA en comparación con el observado en la fase LDA (-123 eV/GPa). En la estructura de baja densidad es esperable que un pequeño cambio de la presión reduzca rápidamente las distancias Ge-Se mientras que en la fase de alta densidad HDA debido a un empaquetamiento mayor de los poliedros es esperable que la presión tenga un efecto más limitado sobre el acortamiento de las distancias Ge-Se. De hecho, y de forma antiintuitiva las distancias Ge-Se aumentan de acuerdo con Mijit et al. [3] por encima de los 13 GPa. Este hecho debería producir un efecto inverso en la evolución del *gap*. Si las distancias aumentan se reduce el solapamiento orbital y el *gap* debería volver a aumentar con la presión. Sin embargo, si analizamos a qué es debido este aumento de las distancias observado en la fase HDA vemos que se debe a un aumento de la coordinación relativamente rápido en esta fase, Figura (15). Un aumento de coordinación se traduce en un aumento el campo local que ven los iones de Ge (campo cristalino) que se traduce en una separación de las bandas que puede da lugar a una bajada del *gap*. De modo que tenemos dos efectos contrapuestos que se contrarrestan el uno al otro provocando que el *gap* disminuya muy lentamente con la presión en la fase HDA.

4.4. Cambio de color

En esta sección, se presentan una serie de imágenes que ilustran la transición de color del material estudiado bajo condiciones de alta presión. A medida que la presión aumenta, el material experimenta un cambio de color significativo, pasando de un naranja vibrante a un negro profundo. Este cambio visual refleja la transformación del material de un semiconductor a un metal, un proceso en el que se incrementa la absorción de fotones y se reduce la cantidad de luz que logra atravesar el material, evidenciando así su evolución en respuesta a la presión aplicada.

El cambio de color en el GeSe_2 con la presión es un aspecto crucial en el análisis de los resultados obtenidos en este estudio de absorción óptica. Aunque la calidad de la fotografía no es óptima, la imagen obtenida a una presión de 2,77 GPa muestra claramente que la muestra presenta un color rojo. Este hecho resulta fundamental para la interpretación de los datos. En particular, al considerar la Figura (28), se observa que el valor del *gap*, E_g , se aproxima a 3 eV. Sin embargo, esta energía no se correspondería a la observación del color rojo, sino a un color azul, lo cual contradice la visualización directa de la muestra. Esta discrepancia enfatiza las limitaciones del ajuste directo en la interpretación de los resultados como se discutió en las secciones anteriores. Por otro lado, los ajustes basados en la cola de Urbach proporcionan una concordancia precisa con el color de la muestra en todas las condiciones estudiadas, lo que valida su uso para la determinación del *gap* en función de la presión.

En las siguientes fotos, se destaca cómo a partir de 5 GPa la muestra parece completamente negra, siendo prácticamente opaca a partir de los 6 GPa. A esta presión hemos podido determinar que el *gap* ya toma un valor de entorno 1,3 eV que está fuera del rango visible (953 nm).



Figura 32: Foto de la muestra con los rubíes para la carga 2 a una presión de 3,29 GPa.

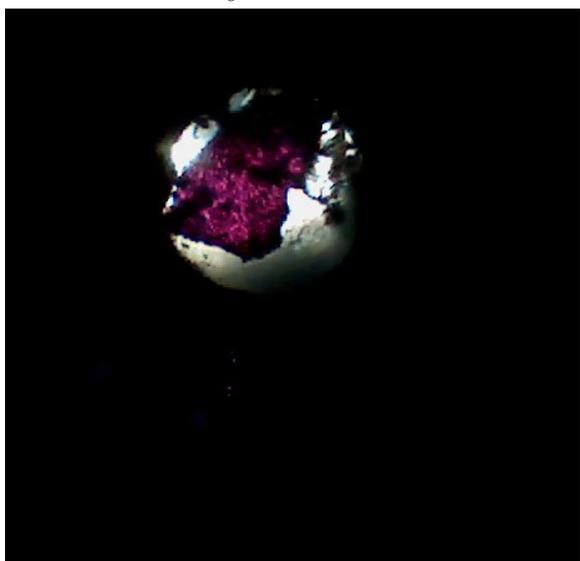


Figura 33: Foto de la muestra con los rubíes para la carga 2 a una presión de 3,7 GPa.

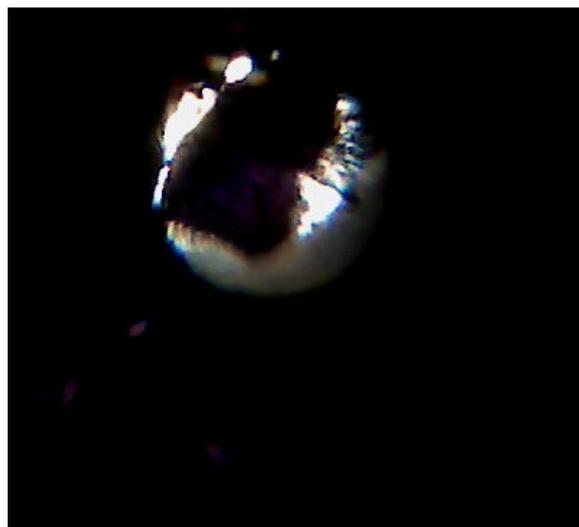


Figura 34: Foto de la muestra con los rubíes para la carga 2 a una presión de 5 GPa.



Figura 35: Foto de la muestra con los rubíes para la carga 2 a una presión de 5,58 GPa.

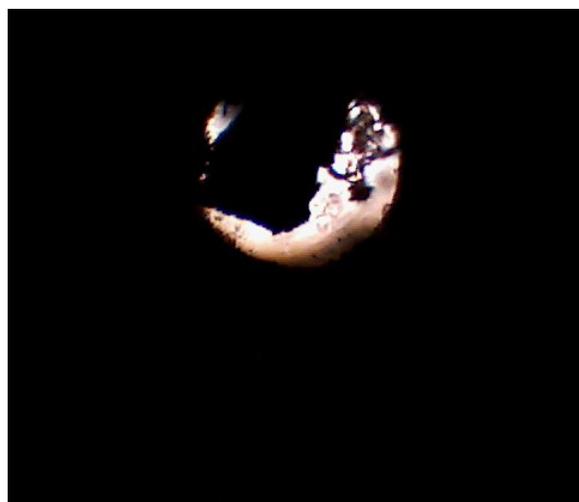


Figura 36: Foto de la muestra con los rubíes para la carga 2 a una presión de 6,11 GPa.

5. Conclusiones y trabajo a futuro

Este trabajo ha demostrado que el calcogenuro GeSe_2 experimenta una transición de fase de baja a alta densidad LDA-HDA alrededor de los 10 GPa. Confirmando que la presión induce cambios significativos en la estructura interna del material, lo que afecta directamente sus propiedades ópticas y electrónicas.

Asimismo, se ha determinado que la metalización del GeSe_2 ocurre aproximadamente a los 30 GPa. Este cambio de semiconductor a metal indica que el material sufre una compresión suficiente para provocar la superposición de las bandas de conducción y valencia, lo que permite que haya conducción eléctrica.

Cabe destacar que el estudio se ha realizado con ciertas limitaciones en el equipo experimental, lo que representa un desafío significativo para la completa caracterización de la metalización del GeSe_2 . A pesar de estas limitaciones, los resultados obtenidos dentro de los márgenes experimentales se correlacionan perfectamente con resultados estructurales locales previos. Por lo tanto, sería de gran interés continuar con esta investigación para verificar experimentalmente que el cierre del gap ocurre precisamente a 30 GPa.

Finalmente, se concluye que los resultados obtenidos tienen importantes implicaciones para el desarrollo de dispositivos que pueden beneficiarse de las transiciones de fase inducidas por presión, como, por ejemplo, sensores. La observación de la independencia con la presión del de la energía de Urbach σ en un compuesto establece que se trata de un material con una gran estabilidad óptica independientemente de su ordenamiento atómico.

Referencias

1. Tanaka, K. en *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Elsevier, 2016). ISBN: 978-0-12-803581-8. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128035818023389>.
2. Pan, R. K., Tao, H. Z., Zang, H. C., Zhao, X. J. y Zhang, T. J. Optical properties of pulsed laser deposited amorphous (GeSe₂)_{100x}-Bi_x films. *Applied Physics A* **99**, 889-894. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-5632-1> (2010).
3. Mijit, E. *et al.* EXAFS investigations on the pressure induced local structural changes of GeSe₂ glass under different hydrostatic conditions. *Journal Of Physics: Condensed Matter* **35**, 264001. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/acc8b1> (2023).
4. Properzi, L., Di Cicco, A., Nataf, L., Baudelet, F. e Irifune, T. Short-range order of compressed amorphous GeSe₂. *Scientific Reports* **5**. <https://doi.org/10.1038/srep10188> (2015).
5. Durandurdu, M. y Drabold, D. A. Simulation of pressure-induced polyamorphism in a chalcogenide glass GeSe₂. *Physical Review B: Condensed Matter* **65**. <https://doi.org/10.1103/physrevb.65.104208> (2002).
6. El-Kabany, N. Compositional dependence of the optical properties of the amorphous Ge_x-Te_{1x} system. *Physica B: Condensed Matter* **403**, 2949-2955. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.10.374> (2008).
7. Solé, J., Bausa, L. y Jaque, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* 8-11. ISBN: 0-470-86886-4 (John Wiley & Sons, 2005).
8. Admin. *Energy Bands - Definition and Classification of Energy Bands — Band Theory* Consultado: 15 febrero 2023. <https://byjus.com/physics/what-are-energy-bands/>.
9. Kittel, C. *Introducción a la física del estado sólido* 190-192. ISBN: 84-291-43173 (Reverte, 1995).
10. Yu, P. Y. y Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors* 243, 249, 268-273. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-00710-1> (Springer, 2010).
11. Urbach, F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review* **92**, 1234. <https://doi.org/10.1103/physrev.92.1324> (1953).

12. Shportko, K. V. Disorder and compositional dependences in Urbach-Martienssen tails in amorphous $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ alloys. *Scientific Reports* **9**. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42634-8> (2019).
13. Zallen, R. *The Physics of Amorphous Solids* 1-3, 33, 35, 58-60, 205-223 (Wiley, 1983).
14. Bhattacharyya, S. y Singh, A. K. Semiconductor-metal transition in semiconducting bilayer sheets of transition-metal dichalcogenides. *Physical Review B* **86**. <https://doi.org/10.1103/physrevb.86.075454> (2012).
15. Jordi, I. I. *High-pressure optical and vibrational properties of InN and InGaN* inf. téc. (DIGITAL.CSIC, mayo de 2017). <http://hdl.handle.net/10261/149125>.
16. Fuertes, J. R. *Structural, vibrational, and optical properties of Cuproscheelite at high pressure* [Disertación de Doctorado]. Tesis doct. (Universidad de Valencia, 2012). <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=180658>.
17. Celeste, A., Borondics, F. y Capitani, F. Hydrostaticity of pressure-transmitting media for high pressure infrared spectroscopy. *High Pressure Research* **39**, 608-618. <https://doi.org/10.1080/08957959.2019.1666844> (2019).
18. Zhao, J. y Ross, N. L. Non-hydrostatic behavior of KBr as a pressure medium in diamond anvil cells up to 5.63 GPa. *Journal of Physics: Condensed Matter* **27**, 185402 (2015).
19. Bruker. *IFS 125HR High Resolution FT-IR Spectrometer* Consultado: 15 agosto, 2024. <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-research-spectrometers/ifs-125hr-high-resolution-ft-ir-spectrometer.html>.
20. *Ruby Fluorescence Pressure Calculator* Recuperado 30 de agosto de 2024. n.d. https://millenia.cars.aps.anl.gov/gsecars/ruby/ruby_old.htm.
21. Ruiz-Fuertes, J. *et al.* High-pressure effects on the optical-absorption edge of CdIn_2S_4 , MgIn_2S_4 , and MnIn_2S_4 thiospinels. *Journal of Applied Physics* **103**, 063710. <https://doi.org/10.1063/1.28879924> (2008).

