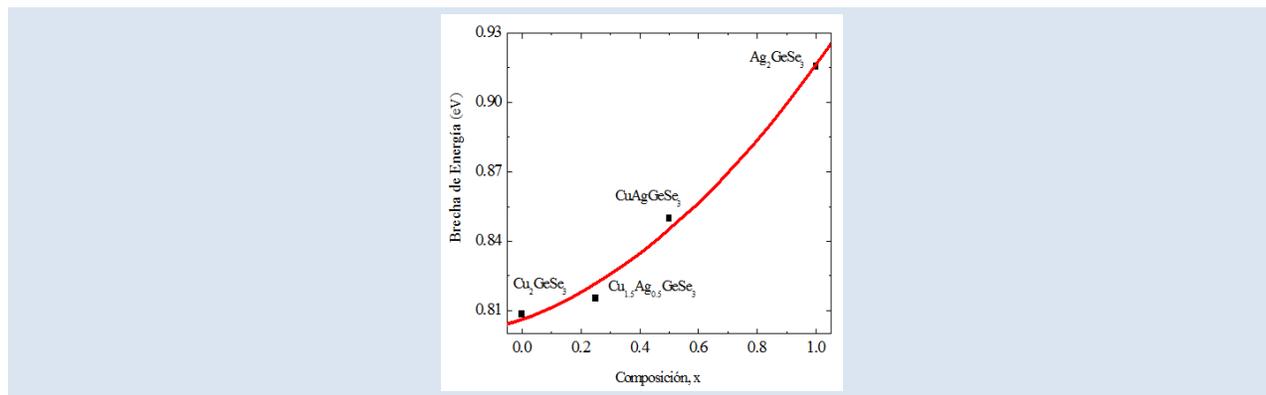


PROPIEDADES ÓPTICAS DEL SISTEMA SEMICONDUCTOR $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{GeSe}_3$ Ernesto Calderón^{1*}, Manuel A. Villarreal¹, Braulio Fernández¹, Menjamin Salas², Jose Perez³, Luis Nieves¹

1: Laboratorio de Temperaturas Bajas, Centro de Estudios en Semiconductores, 2: UNELLEZ, VPA, Ciencias de la Educación, 3: Laboratorio de Instrumentación Científica, Facultad de Ciencias, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, Apartado de Correos N° 1, La Hechicera, Mérida 5251, Venezuela.

*e-mail: saernest@ula.ve



RESUMEN

En este trabajo hemos investigado las propiedades ópticas en la aleación $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{GeSe}_3$ midiendo el borde fundamental de absorción en función de la temperatura para la concentración $x = 0$ en el rango de 10 hasta 300 K y para las concentraciones $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$ a temperatura ambiente. La brecha de energía para todas las concentraciones fue calculada utilizando el modelo de Elliot-Toyozawa. La dependencia lineal cerca del borde fundamental confirma que todos los compuestos a las diferentes concentraciones poseen un carácter semiconductor y presentan una brecha de energía directa en el infrarrojo cercano a temperatura y presión ambiente. El compuesto Cu_2GeSe_3 presenta un incremento de la brecha de energía a medida que la temperatura disminuye. Este comportamiento depende principalmente de tres efectos que se generan a bajas temperaturas: expansión térmica, interacción electrón-fonón y efecto del factor Debye-Waller. Las curvas de la brecha de energía en función de la temperatura para este compuesto fueron ajustadas a un modelo semiempírico que considera dos de los tres efectos nombrados anteriormente cuyo comportamiento es similar a los observados en los semiconductores de las familias Cu-III-VI_2 y $\text{Cu}_2\text{-IV-VI}_3$. Con respecto al estudio de la variación de la brecha de energía en función de las concentraciones, $x = 0, 0.25, 0.5$ y 1 a temperatura y presión ambiente, no se encuentran reportes hasta el momento. El sistema $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{GeSe}_3$ presenta una concavidad hacia arriba en la curva de la brecha de energía óptica en función de la concentración descrita por una ecuación tipo $E_G(x) = a + bx + cx^2$.

Palabras Claves: Aleación de materiales Semiconductores, Absorción óptica, Brecha de energía, Expansión térmica, interacción electrón fonón.

OPTICAL PROPERTIES OF THE SEMICONDUCTORS SYSTEM $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{GeSe}_3$

ABSTRACT

In this work we have investigated the optical absorption properties in the alloy $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{GeSe}_3$. The absorption coefficient measurements were made in the temperature range 10 to 300 K for concentration $x = 0$ and at room temperature for concentrations $x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$. The Elliot-Toyozawa model was employed to perform the analysis of the optical absorption spectral for all concentrations. The linear dependency near the fundamental edge confirms that all the compounds for the different concentrations have a semiconductor character and presents a direct energy gap in the near infrared at pressure and room temperature. The energy gap of the compound Cu_2GeSe_3 increases as the temperature diminishes. This behavior depends mainly on three effects that are generated at low temperatures: thermal expansion, electron-phonon interaction and factor Debye-Waller. The optical energy gap variation with temperature for Cu_2GaSe_3 was fitted to a semi-empirical model that takes into account two of the first named effects and whose behavior is similar to that observed in semiconductors of the families Cu-III-VI_2 and $\text{Cu}_2\text{-IV-VI}_3$. On the other hand, a study of the optical energy gap variation with concentration has not been reported yet. The system $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{GeSe}_3$ shows a concavity upwards in the variation of the optical energy gap with concentration and is described by an equation $E_G(x) = a + bx + cx^2$.

Keywords: Semiconductors alloy materials, Optical absorption, Energy gap, Thermal expansion, Electron-phonon interaction.

1. INTRODUCCIÓN

La aleación $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{GeSe}_3$ pertenece a la familia $\text{I}_2\text{-IV-VI}_3$ donde $\text{I}=\text{Cu}$ o Ag , $\text{IV}=\text{Ge}$ o Sn y $\text{VI}=\text{S}$, Se o Te y es una de las dos posibles familias derivadas del compuesto binario II-VI . Esta familia de materiales presenta potenciales aplicaciones como: memorias eléctricas, dispositivos fotovoltaicos, acusto-ópticos y termoeléctricos [1,2,3,4], poseen una reducida brecha de energía y un punto de fusión bajo. Diversos estudios reportan que funden para $x = 0$, 760°C [4], $x = 0.5$, 558°C [5], $x = 1$, 540°C [6,7] el cual disminuye a medida que el número atómico, el peso atómico y el radio del anión aumentan [1-3]. En estudios previos, el análisis hecho a la estructura cristalina por la técnica de difracción de rayos-x muestra discrepancias en los datos reportados para el compuesto Cu_2GeSe_3 . Palatnik et al [8] reportan que este material cristaliza en una estructura cúbica, Rivet [9] y Hahn [10] reportan que cristaliza en una estructura tetragonal. Parthé [11] reporta que cristaliza en el sistema ortorrómbico y finalmente Villarreal et al [12] muestran que cristaliza en una estructura monoclinica, con parámetros de celda unidad: $a=11.8616(3)$ Å, $b=3.9525(1)$ Å, $c=5.4879(1)$ Å. El estudio de las propiedades elásticas y térmicas a temperatura ambiente fueron realizadas por Berger et al [13] quienes incluyen los resultados de la expansión térmica, micro dureza y velocidad de la onda ultrasónica determinando de estas medidas la temperatura de Debye, el módulo de Young, el calor específico y el camino libre medio de los fonones. En estudios precedentes se ha determinado la brecha de energía para el compuesto $x = 0$ a través de las medidas fotoeléctricas en 0.94 eV [14]. A partir de las medidas de la resistividad E . Saburo et al [15] han obtenido una brecha de energía de 0.25 eV a 0 K valor muy inferior, a los obtenidos mediante absorción óptica en función de la temperatura por Marcano y Nieves [16] de 0.789 eV, Lee et al [17] de 0.775 eV y Walter [18] de 0.851 eV. Tanto las medidas ópticas como las galvanomagnéticas y termoeléctricas en estos materiales semiconductores son escasas y las existentes presentan diferencias en los valores obtenidos de la brecha de energía a temperatura ambiente como a temperaturas bajas [16,17,18,19]. A pesar de los trabajos publicados en este material la discrepancia en los valores obtenidos de la brecha de energía en función de la temperatura persisten. Por otra parte los resultados

de las medidas del coeficiente de Hall así como las termoeléctricas dependen de si el semiconductor es tipo p o n. Por lo tanto, en este trabajo, utilizamos la técnica de transmisión óptica normal para medir el coeficiente de absorción en las muestras Cu_2GeSe_3 ($x=0$), $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GeSe}_3$ ($x=0.25$), CuAgGeSe_3 ($x=0.5$) y Ag_2GeSe_3 ($x=1$). Para analizar cada curva del coeficiente de absorción y determinar los valores de la brecha de energía a temperatura ambiente y a temperaturas bajas se ha utilizado el modelo de Elliot-Toyozawa [20]. Los resultados de la brecha de energía en función de la temperatura fueron analizados únicamente para el Cu_2GeSe_3 utilizando el modelo semiempírico de Manooogian-Leclerc [21]. Del ajuste se obtuvo la temperatura de Debye y la frecuencia promedio angular del fonón. Diferentes estudios realizados en materiales de las familias, $\text{AIII}_x\text{BIII}_{(1-x)}\text{N}$ y $\text{A}_I\text{-B}_{\text{III}}\text{-C}_{\text{VI}2}$ [22,23,24] muestran en general que las aleaciones son soluciones sólidas a través del rango de composición y que ellas tienen una estructura de banda bien definida en el cual la brecha de energía y otros parámetros relacionados varían continuamente con la composición entre estos valores y el compuesto final. Nosotros presentamos por primera vez en el sistema $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{GeSe}_3$ la variación de la brecha de energía en función de la concentración y analizamos su comportamiento a través de una ecuación cuadrática.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras usadas en este estudio fueron sintetizadas por fusión directa de sus elementos constituyentes, pesadas en sus relaciones estequiométricas y colocadas en una cápsula de cuarzo sellada al vacío. Pormenores experimentales de la caracterización y las síntesis de las muestras ya han sido publicados previamente [2,4,5,7,12, 19 y 33]. Las composiciones estequiométricas y las características microscópicas de las muestras fueron verificadas por análisis químico utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). El equipo utilizado es un Microscopio Electrónico de Barrido marca HITACHI S-2500 modelo System SIX que utiliza la señal de electrones secundarios y retrodispersados para determinar en forma precisa la composición química (estequiométrica) de la muestra tratada. Para esto el SEM cuenta con un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) acoplado a un computador-analizador base multicanal, sistema analítico diseñado para detectar

las emisiones características de los rayos X y obtener un espectro de elementos, que nos indican de manera inequívoca el elemento químico del que proviene, es decir realiza un análisis químico de los elementos presentes en la muestra con un límite de detectabilidad de ~ 0.1 % en peso con un error en la estequiometría por elemento de cada aleación que osciló entre el 10 % y 15% para el Cu, entre 8 y 13 % para la Ag, entre 15 y 22 % para el Ge y entre 2 y 5 % para el Se. El análisis fue realizado de forma semicuantitativa porque estamos investigando nuevas aleaciones y no conocemos la masa patrón. La homogeneidad fue corroborada midiendo diversas y diferentes porciones a lo largo de los lingotes [4-5,7,12,19]. El análisis de la estructura cristalina de las diferentes concentraciones se hizo utilizando la técnica de difracción de rayos-x por el método del polvo [4,7,12]. La absorción óptica se midió empleando la técnica de transmisión óptica normal a temperatura ambiente para los compuestos $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GeSe}_3$, CuAgGeSe_3 , $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{1.5}\text{GeSe}_3$ y Ag_2GeSe_3 utilizando muestras de 200 μm de espesor con dimensiones transversales de aproximadamente 400 μm . Para la medida del coeficiente de absorción a baja temperatura la muestra de Cu_2GeSe_3 fue cortada del lingote, posteriormente sus caras fueron pulidas mecánicamente, utilizando polvo de alúmina (grano 0.1 μm), el espesor y paralelismo entre sus caras se controló con un tornillo micrométrico, finalmente hacemos una limpieza con abundante acetona y luego sumergimos la muestra en agua deshionizada. Dado que se utilizaron muestras en volumen sin sustratos los fenómenos de superficies son totalmente despreciables. También debemos recordar que el proceso físico de absorción óptica es netamente intrínseco de cada material en estudio y no depende de las dimensiones de la muestra es decir su espesor, longitud, diámetro, ni de su rugosidad ni de cualquier característica física o mecánica externa de la muestra. Se utilizó un sistema Cary 17, el cual posee una lámpara de tungsteno como fuente de luz policromática, un monocromador SPEX 1870 cuya longitud de onda es modulada por la acción de un Chopper modelo SR540 de la Stanford Reserch System, operando a una frecuencia de 500 Hz. Finalmente utilizando lentes ópticas se hace converger la luz perpendicularmente sobre la muestra que se encuentra dentro de un criostato conectado a un sistema cerrado de helio circulante funcionando en un rango de 10 a 300 K. La radiación transmitida por

la muestra es localizada por un fotodetector de Ge.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra la gráfica del coeficiente de absorción α en función de la energía del fotón $h\nu$ para los compuestos Cu_2GeSe_3 ($x=0$), $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GeSe}_3$ ($x=0.25$), CuAgGeSe_3 ($x=0.5$) y Ag_2GeSe_3 ($x=1$) a temperatura ambiente.

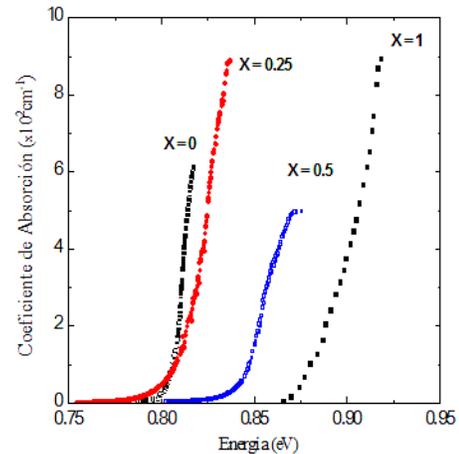


Figura 1. Coeficiente de absorción óptica a $T = 300$ K para las concentraciones $x = 0$ Cu_2GeSe_3 , $x = 0.25$ $\text{Cu}_{1.5}\text{Ag}_{0.5}\text{GeSe}_3$, $x = 0.5$ CuAgGeSe_3 y $x = 1$ Ag_2GeSe_3 [33].

El rápido incremento del coeficiente de absorción para $x = 0, 0.25, 0.5$ y 1 con energías $h\nu \geq 0.818, 0.844, 0.880$ y 0.915 eV, es típico de los materiales que poseen una brecha de energía directa y corresponde a transiciones electrónicas entre el borde superior de la banda de valencia Γ_{BV} al mínimo de la banda de conducción Γ_{BC} .

El espectro de absorción cerca del borde fundamental para todas las concentraciones a 300 K y a baja temperatura para el Cu_2GeSe_3 fue analizado usando el modelo teórico de Elliot-Toyozawa [20] que incluye solamente la contribución del continuo del excitón dado por la ecuación:

$$\alpha_{(h\nu)} = \frac{C_o}{n(h\nu)h\nu} \left[\int_{E_G}^{\infty} \frac{(h\Gamma_c/2)}{1 - e^{-2\pi(E' - h\nu)^2 + (h\Gamma_c/2)^2}} dE' \right] \quad (1)$$

con:

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

donde n representa el índice de refracción, R_o es el

Rydberg efectivo del excitón, μ es la masa reducida del excitón, M_R es el elemento de matriz para la interacción electrón-fonón, m_o es la masa del electrón libre, c es la velocidad de la luz, e la carga del electrón, Γ_c es el ancho a media altura del continuo del excitón y E_G es la brecha de energía fundamental. Las curvas experimentales α vs $h\nu$ para todas las concentraciones y a baja temperatura para el Cu_2GeSe_3 , fueron ajustadas a la solución analítica de la ecuación (1) dada por la expresión:

$$\alpha_{(h\nu)} = C_o \left\{ \frac{\pi}{2} + \arctg \left((h\nu - E_g) / \frac{\Gamma_c}{2} \right) \right\} \quad (2)$$

con C_o , E_g , y Γ_c como parámetros de ajustes. La parte que describe la contribución discreta del excitón no fue considerada en ninguna de las concentraciones $x = 0.25, 0.5$ y 1 ya que el experimento en ellas se realizó a temperatura ambiente. A temperaturas bajas el excitón no fue observado en el compuesto Cu_2GeSe_3 debido a imperfecciones de la muestra. En adición a los estados discretos del excitón son solamente observados en semiconductores con un alto grado de pureza donde la interacción electrón hueco es fuertemente marcada por la presencia de otros efectos como por ejemplo portadores libres y es enmascarada por el continuo de absorción.

Un ajuste representativo del espectro de $\alpha(h\nu)$ obtenido a 300 K para el Cu_2GeSe_3 que indica una brecha de energía directa se muestra en el recuadro de la figura 2. Los círculos simbolizan los puntos experimentales y la línea sólida el ajuste con la solución analítica del modelo de Elliot-Toyozawa (ecuación 2). Se obtiene un valor de la brecha de energía de 0.808 eV a 300 K el cual está en buen acuerdo con el valor obtenido por Lee et al [17] y es un 5% mayor al reportado por Marcano et al [15].

La figura 2 presenta las curvas experimentales para el coeficiente de absorción en función de la energía para diferentes temperaturas. Se observa como es frecuente en semiconductores un corrimiento del frente de absorción hacia máximas energías a medida que disminuye la temperatura. Se observa también que las curvas a partir de los 75 K hasta los 10 K presentan un pequeño pero evidente borde de absorción adicional que comienza aproximadamente entre los 0.806 eV y que posteriormente se une con el frente de absorción fundamental. Este hombro podría estar relacionado con transiciones

electrónicas entre niveles de impurezas aceptoras o donadoras ligadas a la banda de valencia o de conducción [25]. El análisis correspondiente a este borde de absorción no será tema de discusión en este artículo; sin embargo, para descartar cualquier error cometido al calcular la brecha de energía en este material a estas temperaturas utilizamos el modelo teórico de Dunke [26] que permite determinar la energía de ionización entre las impurezas aceptoras o donadoras para luego determinar con exactitud la brecha de energía. En la tabla 1 se resumen los valores obtenidos de la brecha de energía E_g así como los parámetros Γ_c and C_o , para la muestra de Cu_2GeSe_3 en función de la temperatura utilizando la ecuación 2.

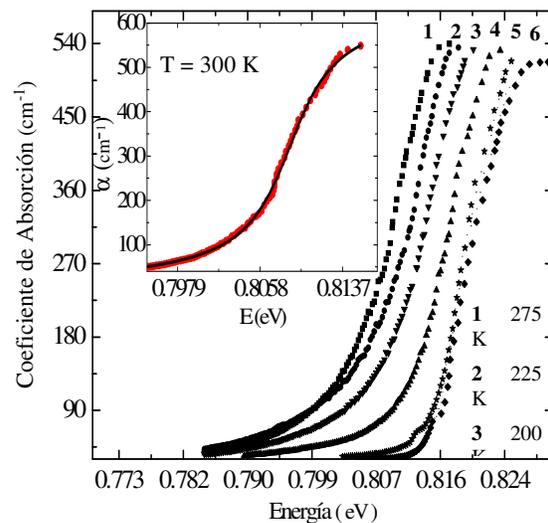


Figura 2. Coeficiente de absorción óptica en función de la temperatura para el Cu_2GeSe_3 .

Un ajuste del comportamiento de la brecha de energía en función de la temperatura se presenta en la figura 3 donde los puntos son los valores de la brecha de energía E_g calculados por la ecuación (2) y la línea sólida en esta figura representa un análisis alternativo de la curva de E_g vs T usando el modelo de Manoogian-Leclerc [21] representado por la ecuación:

$$E_g(T) = E_{g_0} - UT^s - V\theta \left[\coth \left(\frac{\theta}{2T} \right) - 1 \right] \quad (3)$$

donde s , θ , U y V son constantes independientes de la temperatura. El término U representa el efecto de la dilatación de la red y el término V representa la interacción electrón fonón y corresponde a la frecuencia media del espectro de los fonones. La

magnitud de este término es del orden de la temperatura de Debye θ_D . Nosotros asumimos que $s = 1$ y que E_g , θ , U y V son parámetros determinados del ajuste de la curva.

Tabla 1. Valores de la brecha de energía en función de la temperatura para el Cu_2GeSe_3 utilizando el modelo de Elliot-Toyozawa.

T (K)	C_o	E_g (eV)	Γ_c (10^{-3})
10	2.714	0.8192	4.4
30	2.768	0.8188	4.3
50	2.883	0.8188	4.1
75	3.124	0.8191	4.8
100	3.278	0.8190	5.9
125	3.457	0.8183	6.4
150	3.570	0.8172	7.6
175	3.696	0.8159	8.7
200	3.895	0.8140	9.8
225	4.218	0.8132	11.1
275	3.804	0.8101	9.7
300	3.581	0.8086	6.85

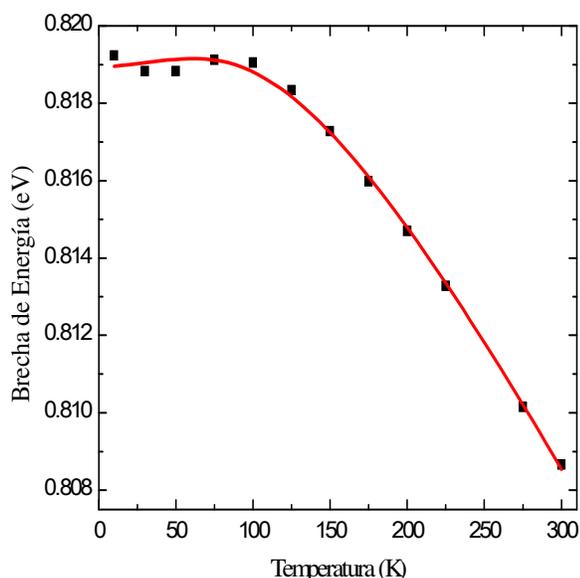


Figura 3: Brecha de energía en función de la temperatura del Cu_2GeSe_3 .

Es bien conocido que la variación de la brecha de energía con la temperatura tal como se observa en la figura 3 se explica por dos efectos: la interacción electrón fonón y la expansión térmica; esta última se

manifiesta de forma indirecta en la interacción fonón-fonón. El primer efecto es el más importante y contribuye casi totalmente a la variación observada. La saturación que se manifiesta aproximadamente por debajo de los 100 K es semejante al comportamiento que presentan semiconductores de la familia Cu-III-VI₂ [15]. Por el contrario, la familia de los Ag-III-VI₂ presenta un doble comportamiento, un incremento de la brecha de energía con la temperatura hasta los 100 K y un descenso desde 100 hasta 9 K. Esta anomalía se manifiesta en los compuestos Ag-III-VI₂ y es explicada en las referencias [27, 28, 29]. El ajuste de la brecha de energía en función de la temperatura mediante la ecuación (3), permite obtener los siguientes valores: $E_g = 0,819$ eV, $\theta = 132$ K, $U = -4.6 \times 10^{-6}$ eV/K y $V = 1.3 \times 10^{-4}$ eV/K con una desviación estándar de 1.84×10^{-7} . El valor obtenido de la temperatura de Debye $\theta = 132$ K en este trabajo es inferior a los reportados por Marcano et al [16] de 169 K y Kharakhorin et al [30] de 170 K, obtenida indirectamente de las constantes elásticas y los modelos semiempírico de Viña [31] y Varshni [32]. Esta diferencia se atribuye al método de cálculo utilizado por Kharakhorin et al [30], ya que la temperatura de Debye se determina de las constantes elásticas para una estructura ortorrómbica, en tanto que el Cu_2GeSe_3 cristaliza en una estructura monoclinica.

Ya que uno de los objetivos fundamentales de este trabajo es conocer la variación de la brecha de energía en función de la concentración para el sistema $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Ag}_{2x}\text{GeSe}_3$, en la figura 4 se presenta el comportamiento de la brecha fundamental de energía en función de la concentración. En esta figura los puntos simbolizan las brechas de energía de cada concentración ($x = 0, 0.25, 0.5$ y 1) y la línea sólida representa el ajuste de acuerdo a la ecuación de la forma $E_G(x) = a + bx + cx^2$ [24] donde c es un coeficiente no lineal que caracteriza la inclinación hacia arriba o hacia abajo de la brecha óptica.

Una tendencia no lineal de la brecha fundamental óptica se observa hacia mayores energías a medida que aumenta la concentración de Ag en la composición de las muestras. En esta gráfica se ha incluido el valor del compuesto Ag_2GeSe_3 , tomado de la literatura [33]. Esta tendencia no lineal o concavidad hacia arriba de la brecha óptica lo analizan Bernard et al [34] en términos de tres contribuciones, primero una deformación del

volumen en la estructura de bandas debido al reemplazamiento de la constante de la red de los componentes binarios por el de las aleaciones, segundo una contribución de la electronegatividad-química debido al cambio relativo de la carga en la aleación con sus componentes binarios del subsistema y tercero una contribución estructural debido a la relajación de la longitud de enlace del anión en la aleación. Por otra parte J. Van Vechten et al [35] explican esta tendencia a través de dos contribuciones: una debida a los efectos del desorden y la segunda relacionada con los efectos de la electronegatividad de los átomos que forman la aleación, el cual juega un papel dominante en la determinación de c . Estos estudios se han realizado para el caso de las aleaciones $A_X B_{(1-X)} C$ con estructura de la zinc-blenda y para las aleaciones con estructura de la calcopirita $A_I B_{III} C_{VI_2}$ [22,23,24]. En el presente caso tenemos un sistema donde las cuatro aleaciones cristalizan en la estructura monoclinica. Hasta el momento no existe en esta estructura un estudio de la variación de la brecha de energía en función de la concentración siendo este trabajo el primero en reportarlo. Aunque algunos [22,23,24] han intentado correlacionar la inclinación del parámetro c con parámetros físicos relevantes como la electronegatividad de Phillips en las aleaciones $A_X B_{(1-X)} C$ y en los compuestos ternarios que cristalizan en una estructura tetragonal tipo calcopirita $A_I B_{III} C_{VI_2}$.

Un cálculo de la estructura de bandas en esta aleación puede aclarar algunas incertidumbres, como por ejemplo: de qué manera variaría el borde superior de la banda de valencia en el punto de simetría Γ cuando estamos incrementando la concentración de Ag. Posteriormente, podríamos utilizar las características físicas de estas aleaciones basada en una ecuación del tipo de Vegard donde puedan expresarse como una combinación lineal de las constantes de la red antes y después de la formación de la aleación. Luego se procede a encontrar una ecuación que genere la variación de la brecha de energía a cada concentración y concluir si las causas de la inclinación hacia arriba o concavidad en la brecha óptica es debida a la electronegatividad de Phillips o es debida a cualquier contribución nombrada al comienzo de esta sección y discutidas en las referencias [22,23,24,35].

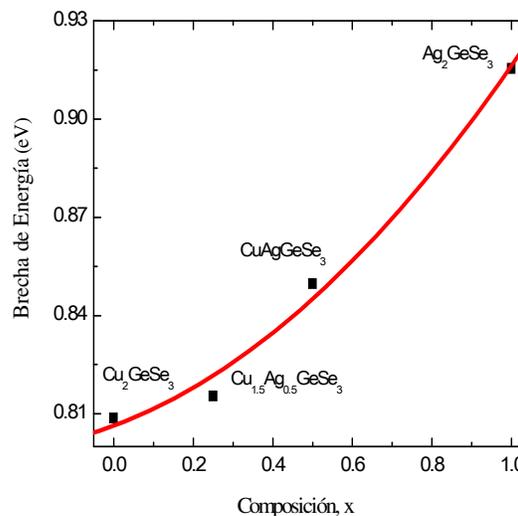


Figura 4: Brecha de energía en función de la composición para las concentraciones $x = 0$ Cu_2GeSe_3 , $x = 0.25$ $Cu_{1.5}Ag_{0.5}GeSe_3$, $x = 0.5$ $CuAgGeSe_3$ y $x = 1$ Ag_2GeSe_3 (33).

4. CONCLUSIONES

Se ha determinado la brecha de energía utilizando el modelo de Elliot-Toyozawa en el sistema $Cu_{2(1-x)}Ag_{2x}GeSe_3$ para las concentraciones $x = 0, 0.25, 0.5, 1$ a temperatura ambiente y hemos encontrado que todas poseen un borde fundamental directo. Aplicando el modelo de Mannogian-Lecler analizamos la variación de la brecha fundamental de energía en función de la temperatura entre 10 y 300 K para el Cu_2GeSe_3 , hemos encontrado que la saturación que se manifiesta aproximadamente por debajo de los 100 K es semejante al comportamiento que presentan semiconductores de la familia Cu-III-VI₂, contrario, a lo observado en los compuestos de la familia Ag-III-VI₂. A partir del ajuste se ha estimado la temperatura de Debye en 132 K. Una tendencia no lineal hacia arriba de la brecha fundamental óptica se observa hacia mayores energías a medida que se incrementa la concentración de Ag en la composición de las muestras. Esta dependencia de la brecha de energía óptica en este sistema de aleaciones es observada por primera vez, no tenemos claro cual contribución de las teorías propuestas es la responsable del comportamiento, si la electronegatividad de Phillips o el desorden estructural es la causa de este comportamiento al reemplazar el catión Cu por el catión Ag.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado gracias al CDCHTA-ULA a través del Proyecto C-1741-11-05-B. El autor agradece a la Dra. Leticia de Chalbaud por el análisis de las estructuras cristalinas.

6. REFERENCIAS

- [1]. Riede V, Sharif N, Neumann H, Sobotta H, Omar M S, Pamplin B R. *Crystal Research and Technology*. 1987; 8 (22): 1089-1093.
- [2]. Fernández B J, Henao J A, Delgado J M. *Crystal Research Technology*. 1996; (31): 65-68.
- [3]. Olekseyuk I D, Strok O M, Zmiy O F. *Journal Alloys Compounds*. 2000, (2): 198-203.
- [4]. de Chalbaud L M, Fernández B J, Dávila R, Bracho D B, Delgado J M, Mora A E. *Materials Res. Bull.* 1997, (32): 1371-1373.
- [5]. Villarreal M A, Fernández B J, Pirela M, Velásquez-Velásquez A. *Revista Mexicana de Física*. 2003, (49): 198-200.
- [6]. I. Berger and V. D. Prochukhan, *Ternary Diamond-Like Semiconductors* New York 1969.
- [7]. Velasquez-Velasquez A, Belandria E, Fernández B J, Avila Godoy R, Delgado G, Acosta-Najarro G D. *Phys. Stat Sol (b)*. 2000, (220): 683-686.
- [8]. Palatnik L S, Koshkin V M, Gal' chinskii L P, Kolesniskov V I, Komnick Yu M. *Sov. Phys. Solid State*. 1962, (4): 1052.
- [9]. Rivet J. *Ann. Chim. Paris*. 1965, (10): 243.
- [10]. Hahn H. *Naturwissenschaften*. 1966, (53): 18.
- [11]. Parthé E. *Monatsch. Chem.* 1997, (102): 1197.
- [12]. Villarreal M A, de Chalbaud L M, Fernández B J, Velásquez-Velásquez A, Pírela. *Journal of physics: Conferences Series*: 2009 (167): 012045.
- [13]. Berger L I, Bulenkov N A. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* 1964. (28): 1100.
- [14]. Kharakhorin F, Petrov V M. *Fiz. Tverd. Tela Leningrad*. 1964, (6): 2867.
- [15]. Endo Saburo, Sudo Ichiro, Irie Taizo. *Japan Journal of Appl Phys.* 1971, 2 (10): 218.
- [16]. Marcano G, Nieves L. *J. Appl. Phys.* 2000, (87): 1284-1286.
- [17]. Lee J J, Yang C S, Park Y S, Kim K H. *J. Appl. Phys.* 1999, (86): 2914.
- [18]. Walter Scott. *Journal of Electronic Materials*. 1974, (3): 209.
- [19]. Villarreal M A. *Tesis de Maestría. Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela* (2005).
- [20]. LeToullec R, Piccioli N, Chervin J C. *Phys Rev B*. 1980, (22): 6162.
- [21]. Manoogian A, Woolley J C. *Can. J. Phys.* 1984 (62): 285.
- [22]. Zunger A, Jaffe J E. *Phys. Rev. Lett.* 1983, (51): 662.
- [23]. Jaffe J E, Zunger A. *Phys. Rev. B*. 1984 (29): 1882.
- [24]. Tinoco T, Quintero M, Rincón C. *Phys. Rev. B*. 1991, (44): 1613-1615.
- [25]. J. I. Pankove : *Optical processes in semiconductors* Dover publications, Inc. New york (1971), Cap 6.
- [26]. Dumke W P. *Phys. Rev.* 1963, (132): 1998.
- [27]. Yu P W, Anderson W J, Park Y S. *Sol. Stat. Comm.* 1973, (13): 1883.
- [28]. Artus L. Bertrand Y. *Solid State Comm.* 1987, (61): 733-736.
- [29]. Calderón E, Fernández B, Duran L, Grima P, Morocoima, Quintero E, Rincón C, Quintero M. *Physica B: Condensed Matter*. 2009, (404): 4095-4099.
- [30]. Kharakhorin F F, Petrov V M. *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)*. 1964, (6): 2867.
- [31]. Varshni Y P. *Physica Utrecht*. 1967 (34): 149.
- [32]. Viña L, Logothetidis S, Cardona M. *Phys. Rev. B*. 1984, (30): 1979.
- [33]. Velásquez-Velásquez A. *Tesis de Maestría. Postgrado de Materia Condensada, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida-Venezuela* (2005).
- [34]. Bernard J E, Zunger A. *Phys. Rev. B*. 1987, (36): 3199.
- [35]. Van Vechten J, Bergstresser T K. *Phys. Rev. B*. 1970, (1): 3351.