

MEDIDA DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN COMPLEJO Y DE LA BANDA DE ENERGÍA PROHIBIDA DEL SEMICONDUCTOR CdSe

J. C. González G., César Chung Ch. y Carlos León N.

Laboratorio de Alto Vacío y Películas Delgadas, Pabellón de Ciencias Físicas
Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Av. Venezuela s/n, Lima 1 - Perú
d220078@unmsm.edu.pe

ABSTRACT: We determine the complex refractive index (N) of a semiconducting CdSe thin film from the measurements of the transmittance spectrum. The experiment allow us to obtain, from the real part of refractive index, the N dispersive law, and from the imaginary part, the absorption coefficient. An energy dependence analysis of the absorption coefficient is done to obtain the value of the forbidden band "GAP" of the semiconductor and the nature of the optical transition.

Keywords: index of refraction, semiconductor, thin film.

SUMILLA: Determinamos el índice de refracción complejo (N) de una película delgada semiconductor de seleniuro de cadmio, CdSe, a través de las medidas del espectro de transmitancia. El experimento nos permitió obtener, de la parte real del índice de refracción la ley de dispersión de N , y de la parte imaginaria, el coeficiente de absorción. Se realiza un análisis de la dependencia sobre la energía del coeficiente de absorción para obtener el valor de la banda prohibida del semiconductor y la naturaleza de la transición óptica.

Palabras Claves: índice de refracción, semiconductor, película delgada, CdSe

1. INTRODUCCIÓN

La caracterización óptica completa de un semiconductor en forma de película delgada, es posible por medidas del *índice de refracción complejo* $N = n - ik$. La parte real del índice de refracción (n) está relacionada con importantes propiedades físicas del semiconductor. El conocimiento de estos parámetros es muy importante para aplicaciones prácticas de una película delgada semiconductor de CdSe como en la fabricación de celdas fotovoltaicas^[1]. La parte compleja del índice de refracción (k) está directamente relacionada al coeficiente de absorción α , por medio de la expresión, $\alpha = 4\pi k/\lambda$. Desde un punto de vista práctico, la dependencia sobre la energía del coeficiente de absorción nos permite determinar el valor de la banda prohibida del semiconductor y la naturaleza de las transiciones ópticas. Se conoce que para una transición directa, el coeficiente de absorción es^[2]:

$$\alpha = B (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

y para una transición indirecta:

$$\alpha = B (h\nu - E_g \pm E_p)^2 \quad (2)$$

sin embargo, si $E_p \ll E_g$, entonces:

$$\alpha = B (h\nu - E_g)^2 \quad (3)$$

donde E_g es el valor de la banda prohibida, E_p es la energía del fotón envuelto en transiciones indirectas y B es una constante.

Algunos experimentos para medir la banda prohibida de un semiconductor han sido descritos en la literatura.

Muchos de estos métodos usan mediciones eléctricas; la más popular es la medida de la conductividad en función de la temperatura dentro de la zona intrínseca^[3], o medidas de variaciones de temperatura inducidas por un voltaje con una corriente constante en una unión directa polarizada^[4].

Debe señalarse que la determinación del *índice de refracción complejo* de una película delgada semiconductor es un problema extremadamente complejo. Aplicamos un método aproximado para determinar la parte real (n) y la parte imaginaria (k) del índice de refracción.

Pero el método experimental es lo suficientemente preciso no sólo para determinar el valor de la banda prohibida, sino también para determinar la naturaleza de las transiciones ópticas, es decir, si son directas o indirectas.

2. ASPECTOS EXPERIMENTALES

A. Método Experimental:

La parte real (n) y la parte imaginaria (k) del índice de refracción pueden ser obtenidos mediante las medidas de transmitancia y reflectancia, por medio de las expresiones aproximadas^[3] siguientes:

$$T = (1-R)^2 \exp[-4\pi kx/\lambda] = (1-R)^2 \exp[-\alpha x] \quad (4)$$

$$R = [(n-1)/(n+1)]^2 \quad (5)$$

donde x es el espesor del semiconductor. La principal característica del espectro de transmitancia de una película delgada es la presencia de interferencia.

En la figura 1 se muestra el espectro de transmitancia para una película de CdSe utilizada en este experimento.

Para obtener los valores de n y α a partir del espectro de transmitancia, procedemos de la manera siguiente:

1.- Zona con Presencia de Interferencia:

Si suponemos que las interferencias son coherentes, la localización de los máximos y mínimos de interferencia están relacionados con la parte real del índice de refracción a través de las expresiones:

$$2nx = (m + 1/2) \lambda_{\text{máx}} \quad (6)$$

$$2nx = m \lambda_{\text{mín}}, \quad m = 1/2, 3/2, 5/2, \dots \quad (7)$$

donde "m" es el orden de interferencia y x es el espesor de la película.

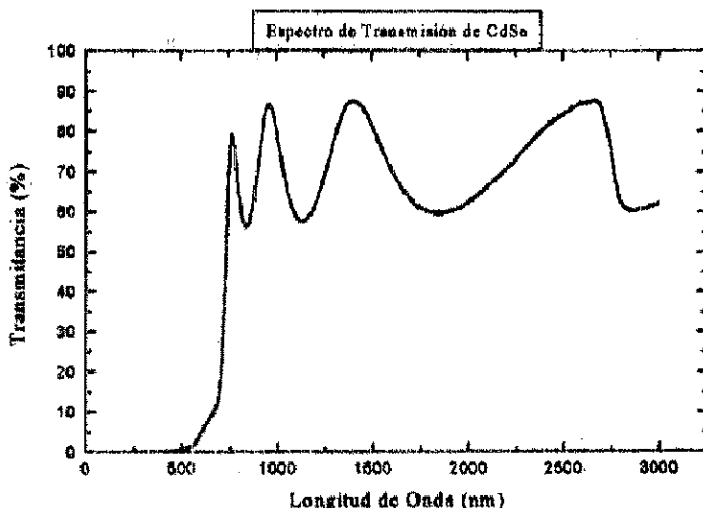


Figura 1. Espectro de transmisión de una película delgada de CdSe.

Todos los parámetros involucrados en la ecuación (6) y (7) pueden ser fácilmente determinados como sigue: para energías lejos de la energía de la banda prohibida ("GAP"), es decir, en la región transparente, el valor de la transmitancia para un mínimo está expresado por la ecuación^[3]:

$$T_{\text{mín}} = 4n_0 n^2 n_1 / [(n_0 + n^2)(n^2 + n_1^2)] \quad (8)$$

donde $n_0 = 1$ y $n_1 = 1.5$ (valor comúnmente aceptado) son el índice de refracción del aire y del sustrato de vidrio respectivamente, y n es el valor desconocido del semiconductor.

Con estos valores numéricos, la ecuación (8) se reduce a:

$$T_{\text{mín}} = 6n^2 / (n^4 + 3.25n^2 + 2.25) \quad (9)$$

La ecuación (9) puede ser resuelta fácilmente para encontrar los valores de n en el primer mínimo de transmitancia. Podemos suponer que el valor de n para el siguiente máximo es el mismo, es decir, $n_{\text{máx}} \approx n_{\text{mín}}$.

Esta aproximación nos permite obtener el orden de interferencia m y el espesor de la película, x , mediante las ecuaciones (6) y (7), con lo cual obtenemos:

$$m = \lambda_{\text{mín}} / 2(\lambda_{\text{máx}} - \lambda_{\text{mín}}) \quad (10)$$

Una vez más tenemos un valor aproximado de m , elegimos la fracción exacta cercana al valor experimental obtenido.

Entonces se introduce el resultado obtenido en (6) y (7) y así obtenemos el espesor de la muestra:

$$x = (\lambda_{\text{máx}} - \lambda_{\text{mín}}) / 4n(\lambda_{\text{máx}} - \lambda_{\text{mín}}) \quad (11)$$

De esta manera, la parte real del índice de refracción n puede ser obtenido para todos los

mínimos de transmitancia por medio de la ecuación (7).

2.- Zona Libre de Interferencia:

En esta zona, la ecuación (4) puede ser utilizada para obtener los valores α ; los valores de n para esta zona pueden ser obtenidas por la extrapolación de la parte real del índice de refracción obtenido de la zona de interferencia. Esto puede ser realizado por el uso de la *regla de dispersión de Cauchy* (6):

$$n = A_1 + B_1/\lambda^2 \quad (12)$$

Los valores de la reflectancia son calculados por medio de la ecuación (5) y sustituyéndolos posteriormente en la ecuación de la transmitancia (4), obteniendo los valores de α . Finalmente, podemos obtener el valor de la banda prohibida como sigue: en concordancia con las ecuaciones (1) y (3), para un semiconductor de banda prohibida directa, la gráfica de los datos α^2 en función de $h\nu$ debería ser una línea recta, y la extrapolación de los datos para $\alpha^2 = 0$ nos da el valor de la banda prohibida. Para un semiconductor de banda prohibida indirecta, un análisis similar puede realizarse, pero con valores de $\alpha^{1/2}$ en vez de α^2 .

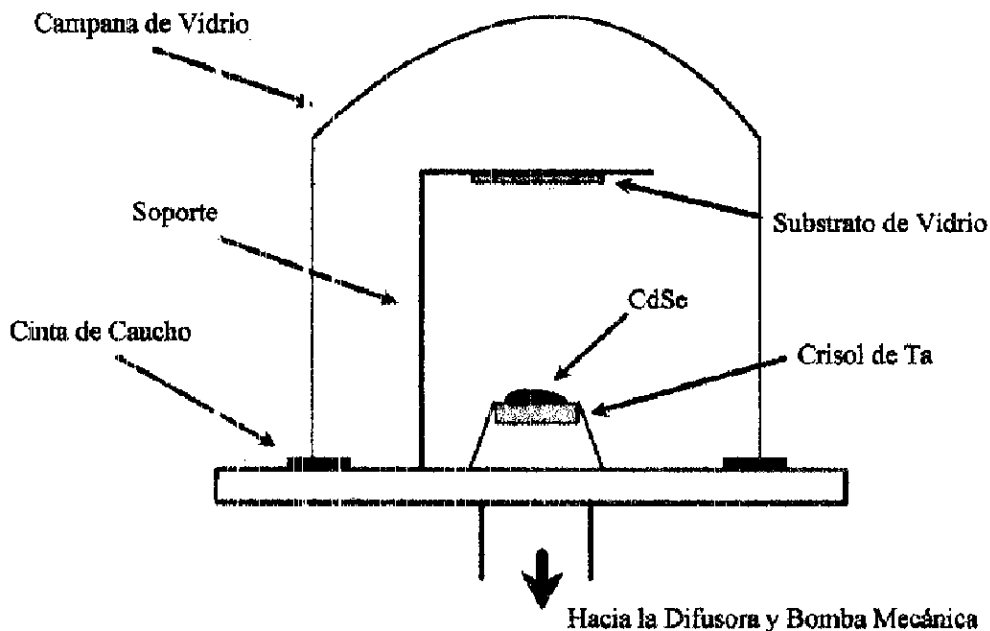


Figura 2. Diseño esquemático de la campana de alto vacío

B.- Preparación y Caracterización :

El material utilizado de CdSe fue adquirida de la firma alemana *Leybold AG* con una pureza de 99.999 % ; la película delgada fue preparada en

el Laboratorio de Películas Delgadas y Alto Vacío sobre sustratos de vidrio Corning de 25.4 x 76.2 mm y 1.2 mm de espesor. Se utilizó un equipo de alto vacío marca *Cenco Central Scientific Division de Cenco Instruments Corporation*, compuesto principalmente de una bomba mecánica, bomba difusora, baffles y trampas (ver figura 2.)

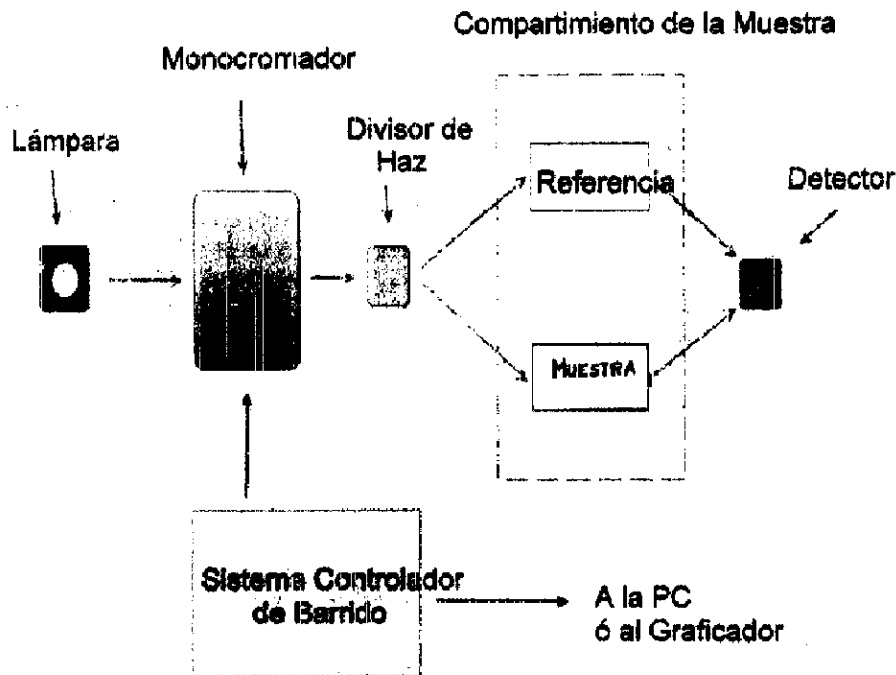


Figura 3. Diseño esquemático de la medición de los espectros de transmisión

Las medidas de transmisión fueron realizadas en el Laboratorio de Óptica del Instituto de Física "Gleb Wataghin", en la Universidad Estadual de Campinas - Brasil, usando un espectrofotómetro *Perkin Elmer Lambda 9*. El montaje experimental se muestra en forma esquemática en la figura 3.

3. RESULTADOS

El análisis de la zona de interferencia nos entrega los valores de n , reportados en la figura 4. La presencia

de una regla de dispersión normal para estos valores de n es claramente mostrada.

Se realiza un ajuste por mínimos cuadrados de estos datos con la ley de dispersión de Cauchy para obtener los valores extrapolados de R en la zona libre de interferencia del espectro. Los resultados de estos son mostrados en la figura 5 junto a las bandas de confianza.

Los coeficientes de la ecuación de dispersión de Cauchy, $n = A_1 + B_1 \cdot \lambda^{-2}$, están en la Tabla 1.

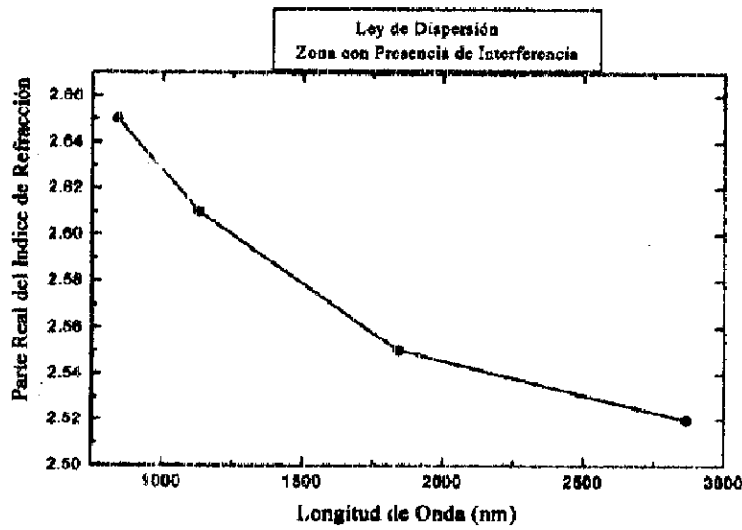


Figura 4. Valores de la parte real del índice de refracción de los mínimos del espectro de transmitancia en la zona con presencia de interferencia del espectro.

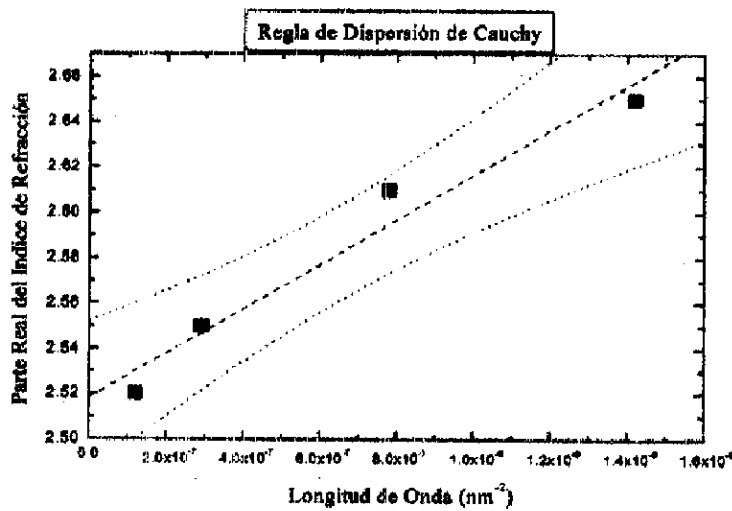


Figura 5. Ajuste por mínimos cuadrados de los datos de la figura 1 con la regla de dispersión de Cauchy.

Tabla 1. Coeficientes para la ecuación de dispersión de Cauchy

Parámetro	Valor
A_1	2.51
B_1	98380.33
σ	0.0141

Por otro lado, el análisis de los datos de transmitancia en la zona libre de interferencia, usando los valores extrapolados de R , nos permiten determinar el coeficiente de absorción, como es mostrado en la figura 6.

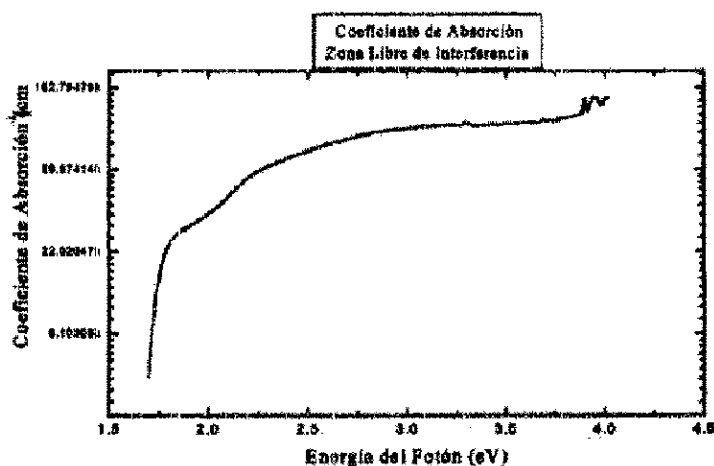


Figura 6. Valores del coeficiente de absorción como función de la energía del fotón en la zona libre de interferencia del espectro de transmitancia.

Los valores grandes de α ($\approx 10^{14} \text{ cm}^{-1}$) son característicos de las transiciones directas. Para obtener el valor del "GAP" y la naturaleza de la transición óptica, graficamos los datos de α^2 en función de $h\nu$, como es ilustrado en la figura 7.

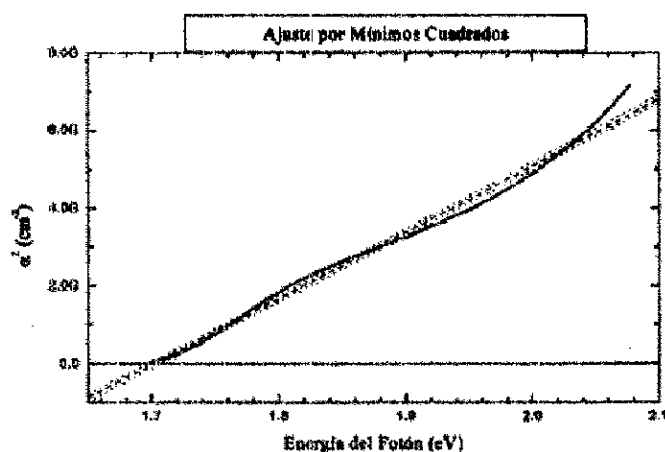


Figura 7. Ploteo de α^2 versus $h\nu$ de los datos mostrados en la gráfica 4.1.7.

En esta figura también se muestra las bandas de confianza. Un ajuste por mínimos cuadrados de los datos de α^2 versus $h\nu$ puede ser utilizado para obtener el valor del "GAP" por medio de la extrapolación de los datos ajustados para el eje $\alpha^2 = 0$. El resultado de esta extrapolación muestra un valor de $E_g = 1.702 \pm 0.002 \text{ eV}$, valor que está cercano, según la literatura^[7,8], con el valor $E_g = 1.74 \text{ eV}$.

De la figura 7, no es claro que los datos experimentales se ajusten a una línea recta. Es bien conocido que los valores del coeficiente de absorción ajustan las ecuaciones (1) y (3) en un rango muy delgado de energía. Tomando en cuenta esto, sólo hemos incluido una parte del espectro del coeficiente de absorción para el ajuste (1.6 - 2.1 eV).

La estructura de banda del CdSe se muestra en la figura 8, la energía de la banda prohibida según cálculos teóricos⁽⁹⁾ es de $E_g = 1.98$ eV. En el proceso de absorción óptica en semiconductores del tipo II-IV⁽¹⁰⁾, se llevan electrones del estado p de la cima de la banda de valencia Γ_6 (o de la banda de

valencia Γ_1) hacia la base de la banda de conducción Γ_1 , en el estado s , resultando la naturaleza de la transición en una *transición óptica directa*, como nos muestra la flecha roja en la figura 8.

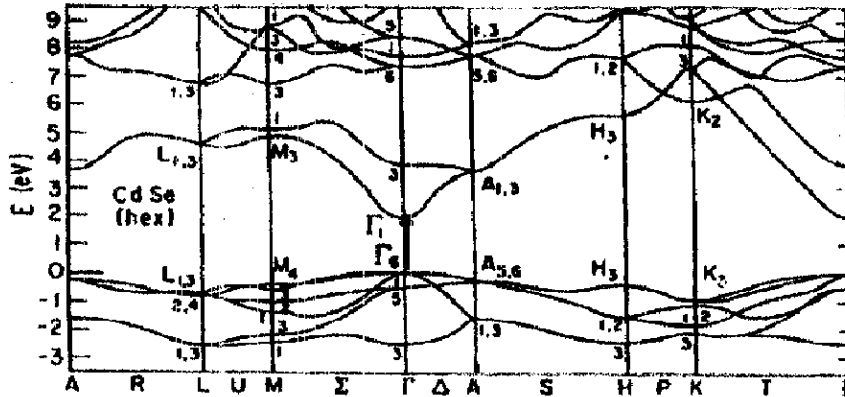


Figura 8. Estructura de banda de CdSe

4. CONCLUSIONES

Hemos descrito un método experimental para obtener el índice de refracción complejo, N , de una película delgada semiconductor y los valores del coeficiente de absorción α , lo cual nos permitió determinar el valor del "GAP" y la naturaleza de la transición óptica.

Para la muestra de CdSe fue una transición óptica directa. La transición de absorción óptica directa para la muestra de CdSe, es aquella que va de la banda de valencia Γ_6 , en el estado p , hacia la banda de conducción Γ_1 , en el estado s .

El beneficio de tomar espectros de transmisión en un rango muy amplio de longitudes de onda es que nos permite calcular los valores del "GAP" de diferentes semiconductores en forma de película delgada. Para reducir los errores substancialmente, un análisis más preciso debería realizarse usando las expresiones de transmitancia que toma en cuenta reflexiones múltiples en todas las interfaces, tales como: aire - semiconductor, semiconductor - sustrato, y sustrato - aire.

La forma más directa de visualizar la naturaleza y la existencia de la banda prohibida de energía ("GAP"), es mediante espectroscopia óptica. Así, al insertar una muestra de semiconductor a la salida de un monocromador y al estudiar los cambios en la radiación transmitida, uno puede descubrir todas las posibles transiciones que un electrón puede realizar.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al Dr. Fernando Cueva por la toma de los espectros de transmisión en el Laboratorio de Óptica en la Universidad Estadual de Campinas, Brasil.

6. REFERENCIAS

1. J. P. Szabo y M. Cocivera. *J. Appl. Phys.*, 61/4820 (1987).
2. J. I. Pankove. "Optical Processes in Semiconductors", Capítulo 3. Ed. Prentice-Hall, Inc, N.J. (1971).
3. J. N. Fox y N. W. Gaggini. *Eur. J. Phys.* 8/273. (1987).
4. L. Kirkup y F. Placido. *Am. J. Phys.* 54/918 (1986).
5. G. Lubberts, B. C. Burkey, F. Moser y E. A. Trabka. *J. Appl. Phys.* 52/6870 (1985).
6. M. Born y E. Wolf. "Principles of Optics", Cap. 2, Pag. 92, Ed. Pergamon Press (1980).
7. M. L. Cohen y J. R. Chelikowsky. "Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors". Cap. 5, Pag. 45, Ed. Springer-Verlag, Berlín, Heidelberg. (1989).
8. C. Kittel. "Introducción a la Física del Estado Sólido", Cap. 11, Pag. 380, Ed. Reverté, S. A. (1975).
9. T. K. Bergstresser y M. L. Cohen. *Phys. Rev. B* 9/600 (1974).
10. R. G. Wheeler y J. O. Dimmock. *Phys. Rev* 125/1805 (1962).