

CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ AMORFO A PARTIR DE MEDIDAS DE TRANSMISIÓN

J.M. González-Leal, E. Márquez, I. Cartes-Vélez, C. López-Cartes, E. López-Cartes, M.J. Romero-Flórez y R. Jiménez-Garay.

Departamento de Física de la Materia Condensada
Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz
Apdo. 40, 11510 Puerto Real, Cádiz (Spain)

RESUMEN

El presente trabajo recoge el estudio de las constantes ópticas de dos películas de $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ preparadas por evaporación térmica, en el rango espectral comprendido entre 300 y 2.000 nm, haciendo uso de las franjas interferenciales del espectro de transmisión del sistema película-sustrato. La determinación del índice de refracción, del espesor de la película y del coeficiente de absorción se hace siguiendo el método de Swanepoel. La dispersión del índice de refracción se explica según el modelo del oscilador simple de Wemple-DiDomenico. El borde de absorción se estudia según el modelo propuesto por Tauc, a partir del cual se obtiene el valor del gap óptico.

Palabras clave: Caracterización óptica, Amorfos, Calcogenuros.

ABSTRACT

The present work shows the study of the optical constants of two $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ thin films prepared by thermal evaporation, in the spectral range from 300 to 2000 nm, based on the interference fringes in transmission spectra of film-substrate system. Refractive index, layer thickness and absorption coefficient are calculated following Swanepoel's method. The dispersion of refractive index is explained using the single-oscillator Wemple-DiDomenico model. The absorption edge has been found from Tauc's procedure, also obtaining the optical band gap value.

1. INTRODUCCIÓN

Los vidrios calcogenuros son materiales de un gran interés por sus potenciales aplica-

ciones tecnológicas, derivadas de dos de sus propiedades principales: la transparencia en la región infrarroja del espectro, y su capacidad para mostrar una amplia gama de efectos fotoinducidos, de los cuales, tal vez la fotodisolución de metales pudiera ser el más útil. En la industria de dispositivos semiconductores, como consecuencia de las necesidades de miniaturización de los microprocesadores de nueva generación VLSI, estos materiales ofrecen alternativas a las técnicas litográficas de rayos X o haces de electrones [1]. Asimismo, se presentan también como nuevos materiales para la fabricación de fibras ópticas. De ahí que se haga necesario un estudio sistemático de las constantes ópticas de estos materiales vítreos.

En concreto, queda recogida en el presente trabajo la caracterización óptica de películas delgadas de espesor uniforme, de composición química $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$, preparadas por evaporación térmica. Además, hay que señalar que utilizando el método óptico que se presenta en este artículo, se podría extender el estudio al sistema vítreo Ge-Se, de manera que se pudiera encontrar la dependencia composicional de las constantes ópticas.

La determinación del espesor de las películas, del índice de refracción y del coeficiente de absorción se ha realizado a partir únicamente del espectro de transmisión óptica, usando un muy exacto y sencillo procedimiento desarrollado por Swanepoel [2,3]. Así, se consigue evitar el tener que recurrir a complicadas técnicas computacionales de cálculo iterativo para obtener estas constantes ópticas, usando en estos casos tanto los espectros de transmisión como los de reflexión.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las películas delgadas de $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ se prepararon mediante la técnica de evaporación térmica en una unidad Edwards, modelo E306A, a partir de fragmentos del lingote vítreo obtenido calentando la mezcla de elementos constituyentes en un horno, y enfriando rápidamente («melt-quenched glass»), depositándose posteriormente sobre sustratos de vidrio (BDH Super Premium). Para conseguir una mayor uniformidad en el espesor de las mismas, se hicieron girar los sustratos durante la evaporación mediante un accesorio rotatorio. Las diferentes determinaciones se realizan únicamente a partir del espectro de transmisión obtenido en incidencia normal, para la región espectral comprendida entre 300 y 2.000 nm, en un espectrofotómetro UV/VIS/IR cercano, Perkin-Elmer, modelo Lambda-19. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

3. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

El sistema óptico a estudiar está compuesto por un sustrato vítreo sobre el que se deposita la película de $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$. Presenta por tanto tres intercaras: sustrato-aire, sustrato-película y película-aire. El sustrato, de índice de refracción s , posee un espesor varios órdenes de magnitud mayor que el de la película. Ésta, la podemos considerar de espesor uniforme d . El índice de refracción complejo se puede expresar en la forma $n_r = n - ik$, siendo, n , el índice de refracción y, k , el coeficiente de extinción. Éste se puede relacionar con el coeficiente de absorción según $k = \alpha\lambda/4\pi$. El espectro de transmisión óptica observado es resultado de las interferencias que se producen debido a las reflexiones múltiples que tienen

7. CONCLUSIONES

El método descrito en este trabajo, aplicado a películas de espesor uniforme de materiales vítreos calcogenuros, constituye sin duda alguna un modo sencillo y exacto para su completa caracterización óptica. Es de destacar que, como se mencionó anteriormente, los valores de los espesores que se obtienen, utilizando el método de caracterización óptica descrito en este trabajo, presentan una diferencia muy pequeña respecto a los valores medidos mediante el perfilómetro mecánico. Es posible también determinar la relación de dispersión del índice de refracción, haciendo uso para ello del modelo del oscilador armónico simple de Wemple-DiDomenico, el cual nos puede dar una valiosa información estructural acerca del material en estudio, a través de la energía de dispersión E_d . Igualmente, se pueden obtener valores para magnitudes físicas de importancia del material, a la hora de considerar las aplicaciones tecnológicas de los mismos, como el «gap» óptico y el coeficiente de absorción. En ocasiones las películas vítreas no pueden ser estudiadas con el presente método óptico para películas de espesor uniforme, dado que las técnicas de preparación pueden dar lugar a películas de espesor no uniforme. En estos casos, el método descrito en el presente trabajo, puede modificarse apropiadamente, teniendo en consideración para ello el acuñamiento que muestran este tipo de películas delgadas (para encontrar información al respecto consúltese [14-16]).

APÉNDICE

Determinación de la absorbancia x a partir de T_M , T_m , T_i y T_α .

(a):

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3 (n - s^2)} \quad (\text{A.1})$$

donde

$$E_M = 8n^2 s / T_M + (n^2 - 1)(n^2 - s^2)$$

(b):

$$x = \frac{E_m - [E_m^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3 (n - s^2)} \quad (\text{A.2})$$

donde

$$E_m = 8n^2 s / T_m - (n^2 - 1)(n^2 - s^2)$$

(c):

$$x = \frac{F - [F^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3 (n - s^2)} \quad (\text{A.3})$$

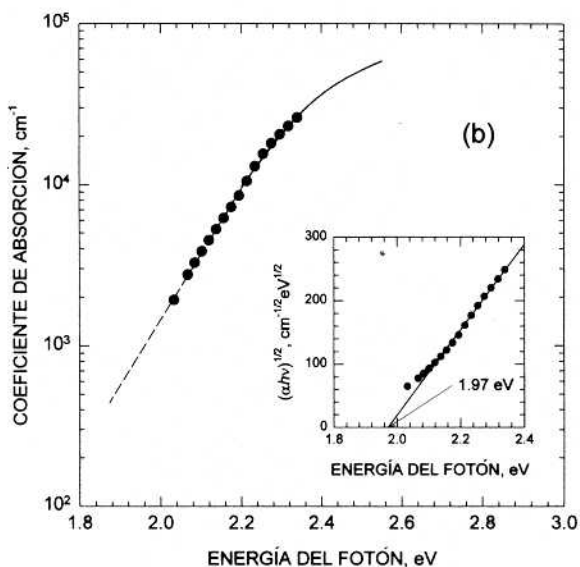
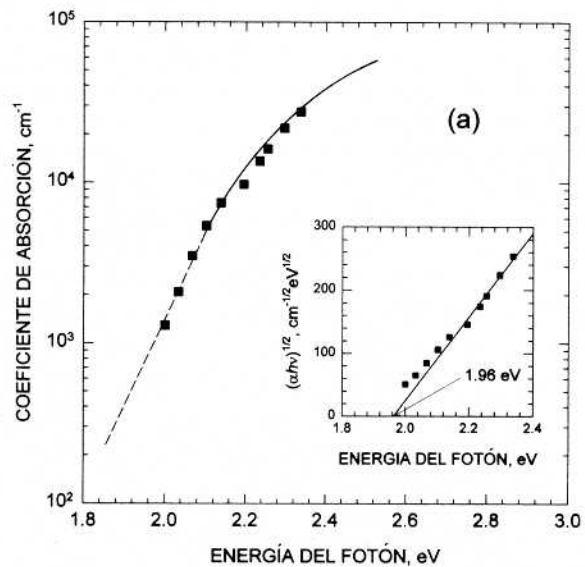


FIGURA 3. Bordes de absorción óptica de las películas P1 y P2. Representaciones de $Tauc$ para el cálculo del gap óptico.

6. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN Y «GAP» ÓPTICO

Del análisis de la región libre de interferencias del espectro de transmisión es de donde se obtienen fundamentalmente los valores de las magnitudes físicas, coeficiente de absorción, α , gap óptico, E_g^{opt} , y coeficiente de extinción, k . Dada la transparencia de estas películas en el infrarrojo, en esta región se cumple que $\alpha \cong k \cong 0$.

El cálculo de α se lleva a cabo a partir de los valores de absorbancia óptica, x , según la ecuación $\alpha = -(1/d) \ln x$. Esta absorbancia se puede calcular siguiendo distintos métodos [2,8,9]: a partir de la envolvente de los máximos T_M ; a partir de la envolvente de los mínimos T_m ; a partir de la curva T_i , que pasa por los puntos de inflexión de las franjas interferenciales y se obtiene mediante la expresión $T_i = 2T_M T_m / (T_M + T_m)$; y a partir de la curva T_a , curva de transmisión libre de interferencias, calculada a través de la expresión $T_a = (T_M T_m)^{1/2}$. Las ecuaciones utilizadas se muestran en el apéndice. En el borde de absorción característico de estas películas, calculados con los distintos métodos descritos, podemos distinguir dos zonas bien diferenciadas: la región de Urbach correspondiente a $1 \text{ cm}^{-1} \approx \alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$, en la cual se observa un notable acuerdo entre todos los métodos, excepto con el basado en T_m . En esta zona el coeficiente de absorción obedece a [10]

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp(E/K_1) \quad (7)$$

Por otro lado, para $\alpha \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$, zona de fuerte absorción, nos encontramos en la denominada región de Tauc. En ella los resultados según todos los métodos guardan un gran acuerdo. El coeficiente de absorción viene dado por la ecuación [11]

$$\alpha(E) = K_2 \frac{(E - E_g^{\text{opt}})^2}{E} \quad (8)$$

donde E_g^{opt} es el gap óptico y K_2 una constante de proporcionalidad. Linealizando esta expresión y representando $(\alpha E)^{1/2}$ frente a E , figuras 3(a) y 3(b), queda definido el valor del mencionado «gap» óptico por el punto de corte con la abscisa. En el presente trabajo, se ha utilizado para el estudio de la absorción de las películas el método basado en la envolvente superior del espectro de transmisión, obteniéndose los siguientes valores para la constante K_2 y el «gap»: $K_2 = 5.8(10^5 \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-1})$ y $E_g^{\text{opt}} = 1.96 \text{ eV}$ para la película P1 y para la película P2, $K_2 = 5.0 \times 10^5 \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $E_g^{\text{opt}} = 1.97 \text{ eV}$. De acuerdo con la literatura [12,13], la dependencia del gap óptico con el contenido de Ge, para películas delgadas del sistema binario $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ depositadas sobre sustratos vítreos, presenta un valor máximo para $x \approx 33\%$ con $E_g^{\text{opt}} \approx 2.05 \text{ eV}$, y un valor de $E_g^{\text{opt}} = 1.92 \text{ eV}$ para $x = 0$ (selenio puro). Así, pues, los valores obtenidos en el presente trabajo, para películas delgadas de composición $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ muestran un excelente acuerdo con aquellos encontrados por Kandil [12], y por Fouad y col. [13], en sus respectivos estudios de la dependencia composicional del gap óptico en el caso de películas delgadas de composición $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$.

aquellos valores obtenidos a partir del método de caracterización óptica empleado en este trabajo (la diferencia para ambas películas fue menor del 2%).

El estudio de la dispersión, se realiza haciendo uso de la relación de Wemple-DiDomenico, basada en el modelo del oscilador armónico simple [6,7]. Según este modelo la relación entre la longitud de onda, o energía, y el índice de refracción viene dada por la expresión

$$n^2(E) - 1 = \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2} \quad (6)$$

donde E_0 es la energía del oscilador unidimensional y E_d es la energía de dispersión. La representación de $(n^2-1)^{-1}$ frente a E^2 , para el conjunto de datos obtenidos de la aplicación del método de caracterización expuesto (figura 2), se corresponde con una recta cuya pendiente nos da la relación $(E_0 E_d)^{-1}$, y cuya ordenada en el origen nos da el cociente E_0/E_d . Los valores de los parámetros obtenidos son $E_0 = 4.42$ eV y $E_d = 20.62$ para la película P1, y $E_0 = 4.36$ eV y $E_d = 19.43$ eV para la película P2. E_d se relaciona claramente con la estructura atómica del material vítreo, y responde a la expresión empírica $E_d = \beta N_c Z_a N_e$ [7], siendo β una constante (la cual depende de que se trate de un material con enlace iónico o covalente), N_c el número de cationes vecinos más próximos al anión, Z_a la valencia química formal del anión, y N_e el número efectivo de electrones de valencia por anión. En la figura 2 se representa la dispersión del índice de refracción para las películas P1 y P2 objeto de análisis, según el mencionado modelo de Wemple-DiDomenico.

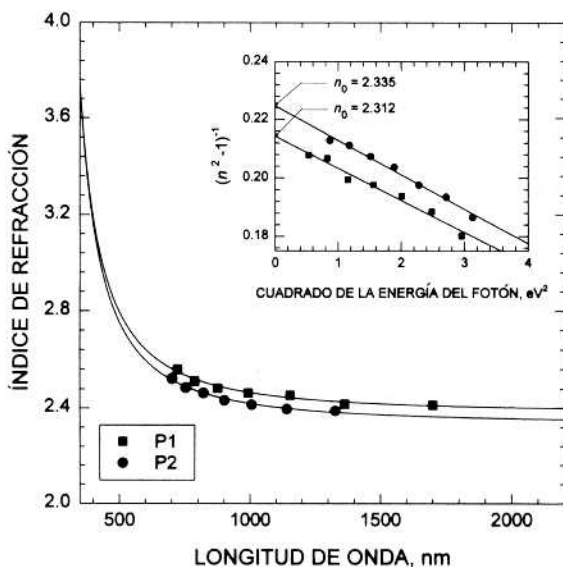


FIGURA 2. Índice de refracción frente a la longitud de onda para ambas películas de la composición $Ge_{40}Se_{60}$. Ajuste de la dispersión al modelo del oscilador unidimensional de Wemple-DiDomenico.

TABLA I

Valores de s , λ , T_M , T_m para cada una de las películas. Los valores de transmitancia subrayados son aquellos, correspondientes a la envolvente opuesta al extremo considerado, y calculados mediante un algoritmo de interpolación.
Cálculo del índice de refracción, n , y del espesor, d .

Película	s	λ (nm)	T_M	T_m	n_1	d_1 (nm)	m	d_2 (nm)	n_2
P1	1.503	1.700	0.928	<u>0.632</u>	2.433	—	2.0	699	2.411
	1.530	1.363	<u>0.928</u>	0.629	2.466	—	2.5	691	2.416
	1.530	1.153	0.919	<u>0.624</u>	2.472	702	3.0	700	2.453
	1.524	992	<u>0.927</u>	0.622	2.485	719	3.5	699	2.462
	1.514	875	0.920	<u>0.621</u>	2.468	738	4.0	709	2.482
	1.522	787	<u>0.917</u>	0.620	2.474	783	4.5	716	2.511
	1.511	722	0.914	<u>0.609</u>	2.497	784	5.0	723	2.560
	1.506	665	<u>0.912</u>	0.598	—	—	—	—	—
	1.504	625	0.831	<u>0.590</u>	—	—	—	—	—

$\bar{d}_1 = 745$ nm, $\sigma_1 = 37$ nm (5.0 %); $\bar{d}_2 = 705$ nm, $\sigma_2 = 11$ nm (1.6 %)

P2	1.545	1.327	0.917	<u>0.639</u>	2.431	—	3.0	819	2.387
	1.551	1.141	<u>0.916</u>	0.630	2.466	—	3.5	810	2.395
	1.546	1.006	0.912	<u>0.630</u>	2.454	822	4.0	820	2.413
	1.542	901	<u>0.916</u>	0.631	2.454	890	4.5	826	2.431
	1.525	821	0.913	<u>0.631</u>	2.434	952	5.0	843	2.462
	1.521	753	<u>0.905</u>	0.631	2.417	1029	5.5	857	2.484
	1.512	701	0.897	<u>0.618</u>	2.440	969	6.0	862	2.522
	1.506	656	<u>0.890</u>	0.606	—	—	—	—	—
	1.505	624	0.791	<u>0.597</u>	—	—	—	—	—

$\bar{d}_1 = 932$ nm, $\sigma_1 = 79$ nm (8.5 %); $\bar{d}_2 = 834$ nm, $\sigma_2 = 20$ nm (2.4 %)

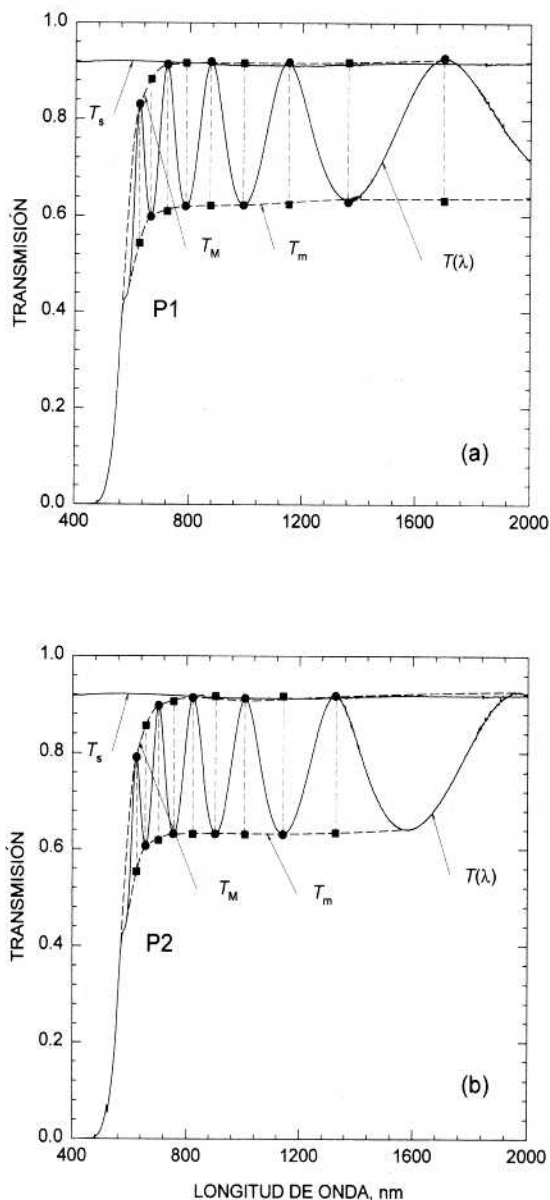


FIGURA 1. Espectros de transmisión óptica correspondientes a las películas P1 y P2, junto a las envolventes de estos espectros y los puntos de las envolventes para aquellas longitudes de onda en las que se presentan extremos interferenciales. Asimismo, se representa para cada película, el espectro de transmisión del sustrato correspondiente.

Para cada extremo interferencial, una vez obtenidos los valores de n_1 , y tomando como valor del espesor de la película, el valor medio de los d_1 , a partir de la ecuación básica de las interferencias $2nd=m\lambda$ se puede calcular un valor aproximado del orden interferencial correspondiente al primer extremo, m_0 . Los órdenes m deben ser enteros consecutivos para los máximos y semienteros para los mínimos. A partir de las estimaciones de m_0 , se obtienen los órdenes exactos m para el resto de los extremos.

Un nuevo valor mejorado del espesor de la película, se puede determinar, haciendo uso, de nuevo, de la ecuación básica de las interferencias, utilizando en este caso los valores de m para cada λ , así como el primer valor n_1 . Se llega así a un conjunto de valores d_2 determinados para cada extremo. La baja dispersión entre los valores de d_2 , es un indicativo del buen funcionamiento del método y permite tomar como valor del espesor de la película, el valor medio de los valores de d_2 .

Se trata pues, de un proceso iterativo, en el que los valores obtenidos inicialmente se utilizan para llegar a valores finales extraordinariamente mejorados.

5. CÁLCULO DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN Y DEL ESPESOR DE LAS PELÍCULAS

Tal y como se ha indicado en lo expuesto hasta el momento, para el cálculo del índice de refracción y el espesor se hace uso del mencionado método de Swanepoel, siguiendo el algoritmo expuesto en el apartado anterior. En el presente trabajo, se analizan dos películas representativas de la composición $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$, que denominaremos P1 y P2. En las Figuras 1(a) y 1(b), se muestran los espectros de transmisión correspondientes a las dos películas estudiadas, junto con el espectro de transmisión del sustrato en solitario. Asimismo, se representan en esta misma figura las envolventes superior e inferior del espectro y los valores de estas envolventes correspondientes a aquellas longitudes de onda en las que se presentan extremos interferenciales. En la Tabla I se recogen los valores de los distintos parámetros calculados al aplicar el algoritmo expuesto, para ambas películas representativas de $\text{Ge}_{40}\text{Se}_{60}$ amorfo.

Es importante destacar que los primeros valores del índice de refracción, n_1 , presentan, en algunos casos, dispersión anómala (disminución del mismo al disminuir el valor de la longitud de onda). Los valores mejorados, n_2 , presentan el comportamiento correcto para este rango espectral, es decir, un claro aumento del índice de refracción al disminuir la longitud de onda. El primer valor del espesor, tomado como media de los d_1 , es para cada una de las películas de: 745 nm para el caso de P1 y 932 nm en el de P2. Con estos nuevos valores, y haciendo uso de los n_1 , se calcula un nuevo espesor como media de los nuevos d_2 , siendo de 705 nm para P1 y 834 nm para P2. Con estos valores del espesor se vuelven a calcular los valores de n_2 . Es de reseñar que los valores de d_2 presentan una dispersión mucho menor que los valores de d_1 ($\sigma_1 > \sigma_2$). Se pasa de una dispersión del 4.9% para los d_1 , a una del 1.5% para los d_2 en el caso de la película P1, mientras que para la película P2 se pasa del 8.5% al 2.4%. Las medidas complementarias del espesor de las películas, realizadas por métodos mecánicos mediante un perfilómetro Sloan, modelo Dektak 3030, en la misma zona iluminada, proporcionaron valores para P1 y P2 de 713 ± 14 nm y 847 ± 17 nm, respectivamente. En ambos casos, las medidas mecánicas están en excelente acuerdo con

lugar en el sistema en estudio. Las longitudes de onda utilizadas son, obviamente, comparables al espesor de la película vítrea.

Si consideramos la zona del espectro en que la película es transparente podemos suponer que el índice de refracción verifica $k^2 \ll n^2$. La transmitancia viene dada en estas condiciones por [4,5].

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + D x^2} \quad (1)$$

siendo $A=16n^2s$, $B=(n+1)^3(n+s^2)$, $C=2(n^2-1)(n^2-s^2)$, $D=(n-1)^3(n-s^2)$, $\varphi=4\pi nd/\lambda$, y la absorbancia x viene dada por $x=\exp(-\alpha d)$.

4. ALGORITMO DE CÁLCULO

El método propuesto por Swanepoel hace uso de las envolventes del espectro de transmisión para el cálculo del índice de refracción y el espesor de la película uniforme. Se emplean las transmitancias de los extremos interferenciales, máximos y mínimos. Para cada extremo interferencial se toman dos valores de transmitancia T_M y T_m , correspondientes a las envolventes superior e inferior, respectivamente, del espectro de transmisión. Las envolventes, se generan mediante un algoritmo de interpolación parabólica implementado en un programa informático.

Tomando para cada λ los valores de T_M y T_m , podemos calcular una primera aproximación del índice de refracción, n_1 , y del espesor de la película d_1 . La expresión para el cálculo de n_1 es [2,3].

$$n_1 = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (2)$$

donde N es

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{s^2 + 1}{2} \quad (3)$$

siendo s el índice de refracción del sustrato, correspondiente al valor de λ . El valor de s se determina a partir de la transmitancia del sustrato en solitario, T_s , usando la conocida ecuación

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (4)$$

Una primera aproximación del espesor de la película, se puede determinar tomando los valores de λ y n_1 , para dos extremos interferenciales consecutivos, haciendo uso de la ecuación básica de las interferencias, según

$$d_1 = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_{e2} \lambda_1 - n_{e1} \lambda_2)} \quad (5)$$

donde

$$F = 8n^2 s / T_i$$

(d):

$$x = \frac{[G - [G^2 - (n^2 - 1)^6 (n^2 - s^4)^2]^{1/2}]^{1/2}}{(n-1)^3 (n-s^2)} \quad (\text{A.4})$$

donde

$$G = 128n^4 s^2 / T_\alpha^2 + n^2 (n^2 - 1)^2 (s^2 - 1)^2 + (n^2 - 1)^2 (n^2 - s^2)^2$$

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. G. STIX: *Investigación y Ciencia*, abril, 1995.
2. R. SWANEPOEL: *J. Phys. E*, **16** (1983) 1.214.
3. J.B. RAMÍREZ-MALO, E. MÁRQUEZ, P. VILLARES, R. JIMÉNEZ-GARAY: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **133** (1992) 499.
4. O.S. HEAVENS: *Optical Properties of Thin Solid Films*, Butterworths, London, 1955.
5. A. MINI: *Ph. D. Thesis*, L'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1982.
6. S.H. WEMPLE, W. DIDOMENICO: *Phys. Rev. B*, **3** (1971) 1.338.
7. S.H. WEMPLE: *Phys. Rev. B*, **7** (1973) 3.767.
8. J.B. RAMÍREZ-MALO, E. MÁRQUEZ, P. VILLARES, R. JIMÉNEZ-GARAY: *Mater. Lett.*, **17** (1993) 327.
9. J. REYES, E. MÁRQUEZ, J.B. RAMÍREZ-MALO, C. CORRALES, J. FERNÁNDEZ-PEÑA, P. VILLARES, R. JIMÉNEZ-GARAY: *J. Mater. Sci.*, **30** (1995) 4.133.
10. S.R. ELLIOTT: *Physics of amorphous materials*, Longman Scientific and Technical, Essex, 1990.
11. J. TAUC: *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Plenum Press, New York, 1974.
12. K.M. KANDIL: *Ph. D. Thesis*, Ain Shams University, 1992.
13. S.S. FOUAD, H.M. TALAAT, S.M. YOUSSEF, A. EL-KORASHY, M.M. ELOKER: *Phys. Stat. Sol. (b)*, **187** (1995) K51.
14. J.B. RAMÍREZ-MALO, E. MÁRQUEZ, P. VILLARES, R. JIMÉNEZ-GARAY: *Mat. Sci. Eng. B*, **25** (1994) 53.
15. E. MÁRQUEZ, J.B. RAMÍREZ-MALO, P. VILLARES, R. JIMÉNEZ-GARAY, R. SWANEPOEL: *Thin Solid Films*, **254** (1995) 83.
16. E. MÁRQUEZ, J.B. RAMÍREZ-MALO, J. FERNÁNDEZ-PEÑA, R. JIMÉNEZ-GARAY, P.J.S. EWEN, A.E. OWEN: *Opt. Mater.*, **2** (1993) 143.