

# Determinación de las constantes ópticas de láminas delgadas calcogenuras amorfas a partir de las envolventes de sus espectros de transmisión y reflexión

J.M. GONZÁLEZ-LEAL, E. MÁRQUEZ, A.M. BERNAL-OLIVA Y R. JIMÉNEZ-GARAY

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

En el presente trabajo, se han obtenido los espectros de transmisión y reflexión óptica de láminas delgadas calcogenuras amorfas binarias de composición química  $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$ , depositadas sobre sustratos vítreos, mediante evaporación térmica en vacío, en el rango espectral comprendido entre 400 nm y 2200 nm. Las constantes ópticas de estos materiales amorfos han sido determinadas usando un nuevo y relativamente sencillo método de caracterización óptica propuesto por Minkov, basado en las envolventes de los espectros de transmisión y reflexión óptica a incidencia normal, el cual permite obtener la parte real e imaginaria del índice de refracción complejo,  $n$  y  $k$ , respectivamente, y el espesor de la película,  $d$ . Los resultados obtenidos mediante la aplicación del presente método han sido contrastados con las medidas mecánicas de espesores realizadas con un perfilómetro. La dispersión de  $n$  se analiza según el modelo de Wemple-DiDomenico basado en el oscilador simple. El gap óptico ha sido determinado a partir de los valores del coeficiente de absorción,  $\alpha$ , según el procedimiento de Tauc.

*Palabras clave:* Calcogenuros, Caracterización Óptica, Láminas Delgadas, Borde de Absorción, Gap Óptico

## Determination of the optical constants of chalcogenide glass thin films from the envelopes of their transmission and reflection spectra

In the present work, optical transmission and reflection spectra, at normal incidence, of binary chalcogenide glass thin films of chemical composition  $\text{Ge}_{33}\text{Se}_{67}$ , deposited by thermal evaporation, were obtained in the 400 nm to 2200 nm spectral region. The optical constants of these amorphous materials were determined using a novel optical characterization method proposed by Minkov, based on the envelopes of the transmission and reflection spectra, which allows to obtain both the real and imaginary parts of the complex refractive index,  $n$  and  $k$ , respectively, and the film thickness,  $d$ . The results of the application of the present method were cross-checked by using a surface-profiling stylus to measure the film thickness. The dispersion of  $n$  is discussed in terms of the single-oscillator Wemple-DiDomenico model. The optical band gap has been determined from the absorption coefficient,  $\alpha$ , by Tauc's procedure.

*Key words:* Chalcogenides, Optical Characterization, Thin Films, Absorption Edge, Optical Gap.

## 1. INTRODUCCION

Los vidrios calcogenuros son materiales que presentan un gran interés por sus potenciales aplicaciones tecnológicas, derivadas de dos de sus principales propiedades: la transparencia en la región infrarroja del espectro (1), y su capacidad para mostrar una amplia gama de efectos fotoinducidos (fotocristalización, fotopolimerización, fotodescomposición, fotovaporización, fotodisolución de ciertos metales y fotovitrificación (2,3)). Estos efectos vienen acompañados, en general, por cambios en las constantes ópticas (4,5) y, en particular, de cambios en el borde de absorción (fotoaclorado o fotooscurecimiento), lo cual permite su uso como filtros de absorción y en el diseño de otros elementos ópticos (6). En numerosas ocasiones, éstos cambios en las constantes ópticas son tan débiles, que se hacen necesarios métodos de caracterización suficientemente precisos para detectarlos. De todos estos efectos, la fotodisolución de metales, es quizás el más atractivo en lo que a aplicaciones

tecnológicas se refiere, ya que ésta produce cambios muy significativos en las propiedades ópticas de los vidrios calcogenuros. Además, variando la composición química de estos materiales, el índice de refracción cambia de forma continua entre  $\approx 2.0$  y  $3.5$  (7-11). Así, películas vítreas calcogenuras, pueden ser usadas de forma eficiente como láminas antirreflectantes. Con todo esto, el conocimiento de las propiedades ópticas de los vidrios calcogenuros se hace muy necesario de cara a explotar sus potenciales aplicaciones tecnológicas.

Actualmente, existen numerosos métodos de caracterización óptica de láminas delgadas, sin embargo, algunos requieren muy complicadas técnicas computacionales y otros no son suficientemente precisos (12-15). En el presente trabajo, se ha desarrollado un nuevo y relativamente sencillo método propuesto por Minkov (16), basado en las envolventes de los espectros de transmisión y reflexión óptica de películas delgadas y de espesor uniforme, obtenidos a incidencia normal en el rango espectral comprendido entre 400 nm y 2200 nm. En este artículo, dicho método se ha usado para calcular las constantes ópticas

y el espesor de láminas uniformes, obtenidas por evaporación térmica en vacío, de composición química  $Ge_{33}Se_{67}$ . Las propiedades ópticas de este material son claramente, representativas de los sistemas binarios calcogenuros.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las películas, depositadas sobre substratos vítreos (BDH superpremium), se obtuvieron por evaporación térmica en vacío (Edwards, modelo E306A) de fragmentos, previamente triturados y tamizados, de lingotes de la aleación vítrea  $Ge_{33}Se_{67}$ , preparada por la técnica del material fundido y el enfriamiento brusco en aire. Durante el proceso de deposición, los substratos se mantuvieron rotando a una velocidad de  $\approx 45$  rpm, lo cual garantiza una mayor uniformidad en el espesor de las películas así obtenidas (17,18). La temperatura de los substratos durante la evaporación fué aproximadamente la temperatura ambiente, y la presión en la cámara de vacío se mantuvo por debajo de  $10^{-6}$  Torr. La velocidad de deposición fué de  $\approx 0.5 \text{ nm s}^{-1}$ , y se monitorizó durante todo el proceso mediante un sensor constituido por un cristal de cuarzo, cuya frecuencia de oscilación varía en función de la cantidad de material depositado (Edwards, modelo FTM-5). Esta baja velocidad de deposición da lugar a películas cuya composición está muy cercana a la del lingote vítreo.

Los espectros de transmisión óptica fueron obtenidos a incidencia normal, para la región espectral comprendida entre 400 nm y 2200 nm, mediante un espectrofotómetro UV/VIS/NIR (Perkin Elmer, modelo Lambda-19). De igual forma, los espectros de reflexión óptica se obtuvieron con una incidencia de  $6^\circ$  que, si bien, obviamente, no se trata de incidencia normal, esta suposición no introduce errores significativos en los posteriores cálculos basados en estos espectros. Las medidas de reflexión óptica requieren el uso de un espejo cuya reflectancia es conocida en el intervalo espectral de trabajo. Las medidas mecánicas del espesor de las películas se realizaron mediante un perfilómetro (Sloan, modelo Dektak 3030), a fin de comparar estos resultados con aquellos obtenidos con el método de caracterización óptica expuesto en el presente trabajo. Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

3. CONSIDERACIONES TEORICAS

Como se ha mencionado anteriormente, mantener girando los substratos durante la deposición, permite conseguir películas de una mucho mayor uniformidad en el espesor. Así, el sistema óptico en estudio consta de dos capas, una, la de calcogenuro, de espesor uniforme  $d$  y débilmente absorbente, con un índice de refracción complejo  $n_c = n - ik$ , donde el coeficiente de extinción  $k$  puede expresarse en función del coeficiente de absorción  $\alpha$ , mediante la ecuación:  $k = \alpha\lambda/4\pi$ ; y otra, la del substrato, transparente y de índice de refracción  $s$ , con un espesor varios órdenes de magnitud superior al espesor de la capa calcogenura (ver figura 1). Los espectros de transmisión y reflexión óptica de estas películas son del tipo representado en la figura 2, en la cual pueden verse los efectos interferenciales que aparecen en un sistema bicapa de las características anteriormente detalladas. Estas franjas interferenciales son usadas para calcular con gran exactitud las constantes ópticas y el espesor de estas películas delgadas, tal y como se describe a continuación.

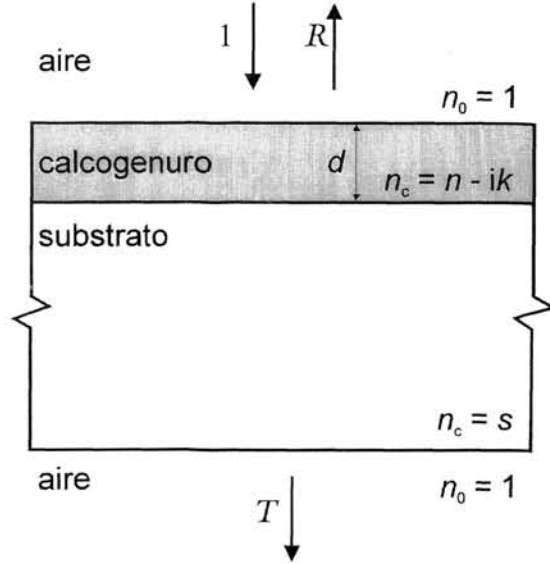


Fig. 1. Esquema del sistema óptico en estudio, constituido por dos capas plano-paralelas inmersas en aire, una de ellas transparente (substrato) y la otra débilmente absorbente (calcogenuro).

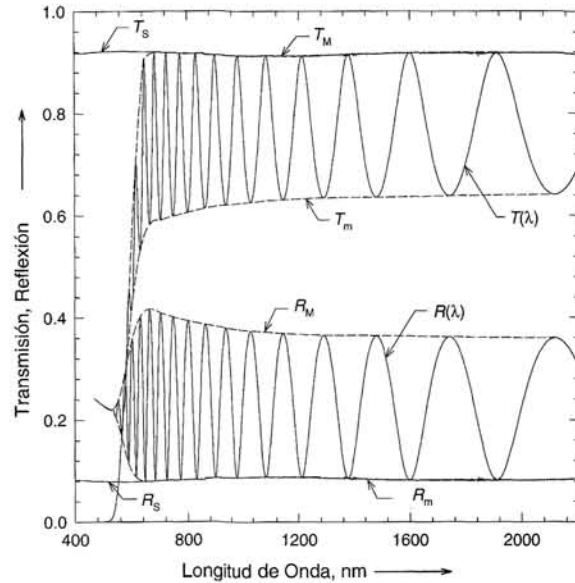


Fig. 2. Espectros de transmisión y reflexión óptica para la película de composición química  $Ge_{33}Se_{67}$ , junto a sus envolventes y los espectros de transmisión y reflexión del substrato en solitario.

La transmitancia,  $T(\lambda, s, n, d, k)$  y la reflectancia  $R(\lambda, s, n, d, k)$  del sistema óptico mostrado en la figura 1, tienen las siguientes expresiones (16,19,20):

$$T = \frac{G''x}{D'' - (E'' \cos \varphi - E_2'' \sin \varphi)x + F''x^2} \tag{1a}$$

$$R = \frac{A' - (B_1' \cos(\varphi) - B_2' \sin(\varphi))x + C'x^2}{A'' - (B_1'' \cos(\varphi) - B_2'' \sin(\varphi))x + C''x^2} + \frac{A'''x^2}{A'' - (B_1'' \cos(\varphi) - B_2'' \sin(\varphi))x + C''x^2} \times \frac{1}{D'' - (E_1'' \cos(\varphi) - E_2'' \sin(\varphi))x + F''x^2} \tag{1b}$$

donde

$$A' = [(n - 1)^2 + k^2][(n + s)^2 + k^2], \tag{2a}$$

$$B'_1 = 2[(n^2 + k^2 - 1)(n^2 + k^2 - s^2) + 4k^2s], \tag{2b}$$

$$B'_2 = 4k[s(n^2 + k^2 - 1) - (n^2 + k^2 - s^2)], \tag{2c}$$

$$C' = [(n + 1)^2 + k^2][(n - s)^2 + k^2], \tag{2d}$$

$$A'' = [(n + 1)^2 + k^2][(n + s)^2 + k^2], \tag{2e}$$

$$B''_1 = 2[(n^2 + k^2 - 1)(n^2 + k^2 - s^2) - 4k^2s], \tag{2f}$$

$$B''_2 = 4k[s(n^2 + k^2 - 1) + (n^2 + k^2 - s^2)], \tag{2g}$$

$$C'' = [(n - 1)^2 + k^2][(n - s)^2 + k^2], \tag{2h}$$

$$A''' = 64s(s - 1)^2(n^2 + k^2)^2, \tag{2i}$$

$$D'' = [(n + 1)^2 + k^2][(n + 1)(n + s^2) + k^2], \tag{2j}$$

$$E''_1 = 2[(n^2 + k^2 - 1)(n^2 + k^2 - s^2) - 2k^2(s^2 + 1)], \tag{2k}$$

$$E''_2 = 2k[(n^2 + k^2 - s^2) + (s^2 + 1)(n^2 + k^2 - 1)], \tag{2l}$$

$$F'' = [(n - 1)^2 + k^2][(n - 1)(n - s^2) + k^2], \tag{2m}$$

$$G'' = 16s(n^2 + k^2) \tag{2n}$$

y

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \tag{3a}$$

$$x = \exp(-\alpha d), \tag{3b}$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}. \tag{3c}$$

Es necesario mencionar que las ecuaciones [1a] y [1b] representan, respectivamente, la transmitancia y la reflectancia óptica, suponiendo coherentes las reflexiones múltiples dentro de la película, e incoherentes las que tienen lugar en el interior del sustrato.

Por otra parte, las ecuaciones de las envolventes del espectro de transmisión,  $T_M$  y  $T_{M'}$ , y del espectro de reflexión,  $R_M$  y  $R_{M'}$ , pueden obtenerse sustituyendo en las ecuaciones [1a] y [1b],  $\varphi = \pi$  y  $\varphi = 0$ . Estas ecuaciones tienen las siguientes expresiones:

$$T_M, T_{M'} = \frac{G''x}{D'' \mp E''x + F''x^2} \tag{4a}$$

$$R_M, R_{M'} = \frac{A' \pm B'_1x + C'_1x^2}{A'' \pm B''_1x + C''_1x^2} + \frac{A'''x^2}{(A'' \pm B''_1x + C''_1x^2)(D'' \pm E''_1x + F''_1x^2)} \tag{4b}$$

Por otra parte, en el intervalo espectral de trabajo donde la película es débilmente absorbente, se cumple que  $n \gg k$  y  $s \gg k$ , de forma que en las ecuaciones [4a] y [4b] se puede ignorar  $k$  frente a  $n$  y a  $s$  (21). En particular, para las películas estudiadas, esta zona se encuentra por encima de  $\approx 600$  nm, como puede verse en la figura 2. Las ecuaciones de las envolventes quedarían como sigue (16,20):

$$T_M, T_{M'} = \frac{hx}{b^3f \mp 2abcdx + a^3ex^2} \tag{5a}$$

$$R_M, R_{M'} = \frac{(ad \pm bcx)^2}{(bd \pm acx)^2} + \frac{gx^2}{(bd \pm acx)^2(b^3f \pm 2abcdx + a^3ex^2)} \tag{5b}$$

donde  $a = n - 1$ ,  $b = n + 1$ ,  $c = n - s$ ,  $d = n + s$ ,  $e = n - s^2$ ,  $f = n + s^2$ ,  $g = 64s(s-1)^2n^4$  y  $h = 16n^2s$ . Como puede observarse, las envolventes son funciones de  $n$ ,  $s$  y  $x$ .

El índice de refracción del sustrato  $s$ , puede calcularse para cada longitud de onda del intervalo espectral de trabajo, a partir del espectro de transmisión o del de reflexión del sustrato en solitario, mediante las expresiones:

$$T_s = \frac{2s}{s^2 - 1} \tag{6}$$

o

$$R_s = \frac{(s - 1)^2}{s^2 + 1} \tag{7}$$

a partir de las cuales se obtiene, respectivamente

$$s = \frac{1}{T_s} + \left( \frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \tag{8}$$

$$s = \frac{1 + [R_s(2 - R_s)]^{1/2}}{1 - R_s} \tag{9}$$

Conocidos, por tanto, los valores del índice de refracción del sustrato, limitamos la dependencia de las envolventes a las constantes ópticas de la película calcogenura.

Con todo esto, disponemos de cuatro ecuaciones con dos incógnitas,  $n$  y  $x$ , que podríamos determinar tomando cualquier par de éstas y resolviéndolas mediante algún algoritmo iterativo de resolución de ecuaciones trascendentes (método de Newton-Raphson). En particular, en el presente trabajo tomaremos las ecuaciones correspondientes a la envolvente inferior del espectro de transmisión  $T_{M'}$  y la envolvente superior del espectro de reflexión,  $R_M$ , como punto de partida del método de caracterización óptica aquí expuesto. El diagrama de bloques del algoritmo correspondiente al método propuesto por Minkov, para el cálculo del espesor y de la dependencia espectral del índice de refracción y del coeficiente de extinción de una película uniforme débilmente absorbente, se muestra en la figura 3.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1. Cálculo del índice de refracción y del espesor

El primer paso a seguir, a la hora de abordar la caracterización óptica de este tipo de películas delgadas, siguiendo el método propuesto por Minkov, es generar las envolventes  $T_{M'}$ ,  $T_M$ ,  $R_M$  y  $R_{M'}$  de los espectros de transmisión y reflexión óptica, tal como se muestra en la figura 2; éstas han sido obtenidas usando dos programas informáticos diferentes, proporcionando ambos resultados similares (22,23). Una vez conocidos los puntos de tangencia del espectro con las envolventes y el índice de refracción del sustrato  $s$ , en el intervalo espectral de trabajo, podemos resolver cualquier par de ecuaciones trascendentes correspondientes a las ecuaciones [4a] y [4b], usando el método de Newton-Raphson. La gran ventaja de trabajar con las envolventes y no con los espectros, es que las primeras son funciones monótonas, mientras que los espectros varían rápidamente con la longitud de onda. Es por esto que, en general, cualquiera de los sistemas de ecuaciones tiene una

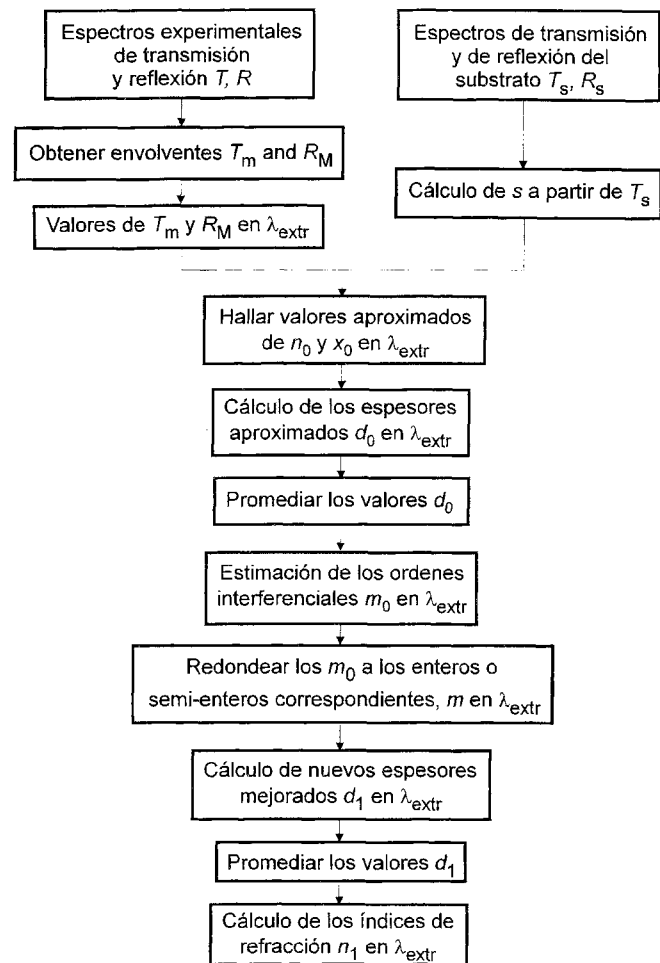


Fig. 3. Diagrama de bloques del algoritmo del método para el cálculo del espesor y las constantes ópticas de una película delgada uniforme a partir de sus espectros de transmisión y reflexión.

solución única para  $n$  y  $x$ . Estudios sobre la convergencia de los distintos sistemas de ecuaciones posibles, a partir de las ecuaciones [4a] y [4b], han demostrado que, usando la envolvente inferior del espectro de transmisión  $T_m$  y la envolvente superior del espectro de reflexión  $R_M$ , se consiguen los valores más precisos para el índice de refracción (16).

Así pues,  $n$  y  $x$  son determinados para aquellas longitudes de onda en las que se presentan extremos interferenciales,  $\lambda_{extr}$ , como soluciones del sistema:

$$\begin{aligned} T_m(\lambda_{extr}) - T_m(n, x) &= 0 \\ R_M(\lambda_{extr}) - R_M(n, x) &= 0 \end{aligned} \quad [10]$$

Los resultados obtenidos proporcionan para la película estudiada una aproximación inicial del índice de refracción y de la absorbancia,  $n_0$  y  $x_0$ , respectivamente. Estos valores se recogen en la tabla I. Asimismo, a fin de calcular una aproximación inicial del espesor de la película,  $d$ , es necesario tener en consideración la ecuación básica de interferencias,

$$2nd = m\lambda \quad [11]$$

que se verifica para cada  $\lambda_{extr}$ . En esta ecuación,  $m$  representa el orden interferencial, que será entero para los máximos de transmisión (mínimos de reflexión) y semientero para los

mínimos de transmisión (máximos de reflexión). Si  $n_{e1}$  y  $n_{e2}$  son los índices de refracción de dos extremos interferenciales adyacentes, de longitudes de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , respectivamente, la siguiente expresión proporciona un valor aproximado del espesor para cada longitud de onda,

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4(\lambda_1 n_{e2} - \lambda_2 n_{e1})} \quad [12]$$

Los valores de  $d$  determinados a partir de esta ecuación, se recogen en la tabla I. Normalmente, algunos de los valores correspondientes a las longitudes de onda más bajas se desvían considerablemente del resto, y deben ser consecuentemente rechazados al promediar el conjunto de valores del espesor anteriormente hallados. La primera aproximación del espesor,  $d_0$ , correspondiente a una de las películas representativas de la composición  $Ge_{33}Se_{67}$  fué de  $1980 \pm 53$  nm, con un error relativo del 2.7 %. Haciendo uso de  $d_0$  y de los valores de  $n_0$ , se puede calcular el orden interferencial aproximado,  $m_0$ , correspondiente a cada extremo interferencial. La precisión del espesor es mejorada significativamente haciendo uso de los correspondientes valores enteros o semienteros de  $m$  asociados a cada extremo. A partir de la ecuación [11] y usando de nuevo los valores de  $n_0$ , se obtiene para cada extremo un nuevo valor del espesor,  $d_1$ . Estos valores, así como los de  $m_0$  y  $m$ , correspondientes a la película en estudio, se recogen en la tabla I. La baja dispersión que muestran los nuevos valores del espesor,  $d_1$ , es indicativa del excelente funcionamiento del método y permite tomar el valor medio de estos como el valor final del espesor de la película. El espesor encontrado para la película estudiada fué de  $1983 \pm 2$  nm, con un error relativo del 0.1 %. Como puede observarse, ha habido una notable mejora en la determinación del espesor final de la película. Por otra parte, el espesor obtenido mediante medidas mecánicas fué de  $1957 \pm 39$  nm. Este valor muestra un buen acuerdo con el encontrado haciendo uso del presente método de caracterización óptica.

Usando los valores apropiados de  $m$  y el valor medio de los  $d_1$ , la ecuación [11] puede resolverse para cada longitud de onda  $\lambda_{extr}$  y así, obtener los índices de refracción correspondientes,  $n_1$  (ver tabla I). Estos valores pueden ajustarse al modelo de Wemple-DiDomenico, basado en el oscilador simple, según la siguiente relación (24):

$$n^2(\omega) = 1 + \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - (\hbar\omega)^2} \quad [13]$$

donde  $E_0$  es la energía del oscilador unidimensional y  $E_d$  es la energía de dispersión. El parámetro  $E_0$  está relacionado con el gap óptico,  $E_g^{opt}$ , a través de una sencilla expresión propuesta por Tanaka (25):  $E_0 \approx 2E_g^{opt}$ . La energía de dispersión  $E_d$ , obedece también una simple relación empírica:  $E_d = \beta N_c Z_a N_e$ , donde  $\beta$  es una constante, que según Wemple (24), para materiales covalentes cristalinos y amorfos, tiene un valor de  $0.37 \pm 0.04$  eV.  $N_c$  es el número de cationes vecinos más próximos al anión,  $Z_a$  es la valencia química del anión y  $N_e$  es el número efectivo de electrones de valencia por anión. Representando  $(n^2 - 1)^{-1}$  frente a  $(\hbar\omega)^2$ , para el conjunto de valores de  $n_1$ , y realizando un ajuste lineal, pueden determinarse los valores de  $E_0$  y  $E_d$  a partir de la pendiente,  $(E_0 E_d)^{-1}$ , y de la ordenada en el origen,  $E_0/E_d$ , de la recta de ajuste. La ecuación encontrada en el presente estudio, correspondiente a esta recta de ajuste fué:  $(n^2 - 1)^{-1} = 0.213 - 0.0110 (\hbar\omega)^2$ , con un

**TABLA I**  
**VALORES DE  $\lambda$ ,  $T_M$  Y  $R_M$  CORRESPONDIENTES A LOS ESPECTROS DE TRANSMISIÓN Y REFLEXIÓN ÓPTICA DE LA FIGURA 2. CÁLCULO DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN Y DEL ESPESOR SEGÚN EL MÉTODO DE CARACTERIZACIÓN EXPUESTO EN EL PRESENTE TRABAJO**

$\lambda$ (nm)	$T_M$	$R_M$	$s$	$n_0$	$x_0$	$d_0$ (nm)	$m_0$	$m$	$d_1$ (nm)	$n_1$
2118	0.640	0.360	1.520	2.406	1.000	2029	4.50	4.5	1981	2.403
1914	0.638	0.362	1.515	2.410	1.000	1971	4.99	5.0	1986	2.413
1742	0.638	0.362	1.523	2.414	1.000	1964	5.49	5.5	1984	2.416
1599	0.636	0.364	1.521	2.420	1.000	1977	5.99	6.0	1983	2.419
1479	0.636	0.364	1.526	2.425	1.000	1967	6.49	6.5	1982	2.424
1376	0.635	0.365	1.533	2.431	1.000	2090	7.00	7.0	1981	2.429
1291	0.634	0.365	1.538	2.435	1.000	1895	7.47	7.5	1988	2.441
1211	0.633	0.367	1.543	2.444	1.000	1954	7.99	8.0	1982	2.443
1142	0.631	0.369	1.544	2.451	1.000	1975	8.50	8.5	1980	2.448
1082	0.629	0.371	1.544	2.459	1.000	2047	9.00	9.0	1980	2.455
1030	0.626	0.374	1.543	2.467	1.000	1943	9.48	9.5	1983	2.467
981	0.624	0.376	1.543	2.476	1.000	2068	9.99	10.0	1981	2.474
939	0.621	0.379	1.540	2.483	1.000	1931	10.47	10.5	1985	2.486
899	0.618	0.382	1.539	2.494	1.000	1966	10.99	11.0	1983	2.493
863	0.614	0.386	1.535	2.504	1.000	2020	11.49	11.5	1982	2.502
831	0.609	0.391	1.523	2.514	1.000	1983	11.98	12.0	1984	2.514
801	0.606	0.394	1.525	2.524	1.000	1933	12.48	12.5	1984	2.525
773	0.602	0.398	1.522	2.536	1.000	2005	12.99	13.0	1982	2.534
748	0.599	0.401	1.520	2.547	1.000	1926	13.48	13.5	1982	2.546
724	0.595	0.405	1.518	2.559	1.000	2042	14.00	14.0	1980	2.556
703	0.591	0.409	1.515	2.571	1.000	1989	14.48	14.5	1982	2.570
683	0.587	0.413	1.513	2.584	1.000	1951	14.98	15.0	1983	2.583
664	0.583	0.417	1.512	2.597	1.000	2028	15.49	15.5	1982	2.595
647	0.575	0.418	1.512	2.610	0.990	1878	15.97	16.0	1983	2.610
630	0.531	0.402	1.510	2.625	0.907	####	16.50	16.5	1980	2.621

$$\bar{d}_0 = 1980 \pm 53 \text{ nm (2.7 \%)} \quad \bar{d}_1 = 1983 \pm 2 \text{ nm (0.1 \%)}$$

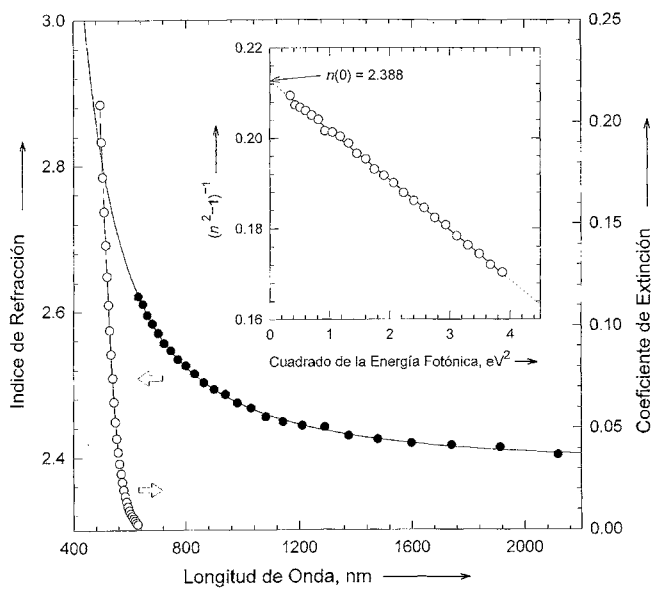


Fig. 4. Índice de refracción y coeficiente de extinción frente a la longitud de onda. Ajuste de Wemple-DiDomenico para los valores del índice de refracción obtenidos.

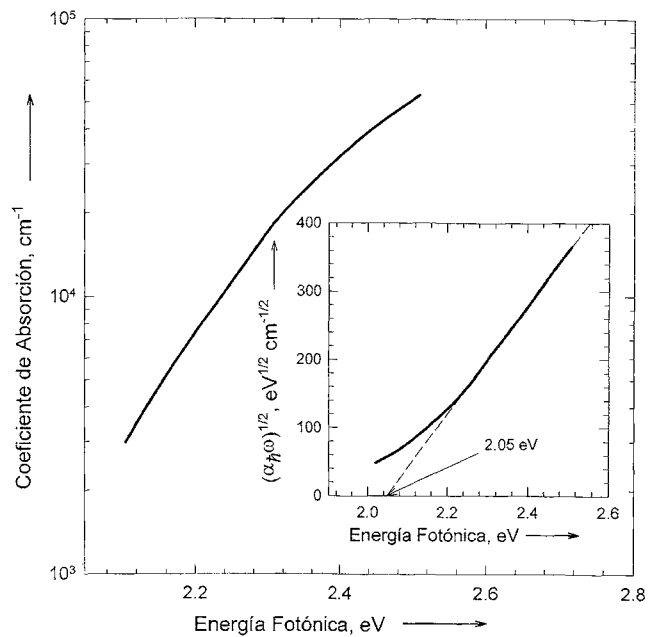


Fig. 5. Borde de absorción óptica correspondiente a la película estudiada. Representación de Tauc para el cálculo del gap óptico.

coeficiente de correlación de 0.9997. Los valores obtenidos para los parámetros de dispersión  $E_0$  y  $E_d$ , fueron  $E_0 = 4.40$  eV y  $E_d = 20.67$  eV. En la figura 4 se muestra la curva de dispersión calculada a partir de la relación de Wemple-DiDomenico, junto a los valores de  $n_1$  obtenidos con el método de caracterización óptica expuesto en el presente trabajo.

Volviendo a la expresión empírica anterior para la energía de dispersión  $E_d$  encontrada por Wemple, y usando el valor encontrado para la composición estudiada, el valor del número de coordinación  $N_c$  puede obtenerse a partir de la relación:  $N_c = E_d / \beta Z_a N_e$ , donde  $Z_a = 2$  y  $N_e = 8$ . Así pues, encontramos un valor de  $N_c \approx 3.5$ . Por otra parte, a partir de  $E_0$  se puede hallar un valor aproximado del gap óptico según la expresión  $E_g^{opt} \approx E_0/2$ , obteniéndose un valor para  $E_g^{opt} = 2.20$  eV.

## 4.2. Determinación del borde de absorción y del gap óptico

Conocido el valor del índice de refracción en el rango espectral en estudio, las ecuaciones [4a] y [4b] pueden resolverse de forma independiente para encontrar la absorbancia,  $x$ . Particularizando a las envolventes empleadas en el método expuesto, se obtendrían dos conjuntos diferentes de valores para la absorbancia,  $x_1$  y  $x_2$ . En cualquier caso, conocidos  $x$  y  $d$ , el coeficiente de absorción puede obtenerse a partir de la ecuación [3b]. A su vez, el coeficiente de extinción,  $k$ , puede ser calculado a partir de la ecuación [3a]. Se encuentra que los resultados obtenidos a partir de la envolvente  $T_m$  son más precisos que aquellos obtenidos a partir de la envolvente  $R_M$ . Es de resaltar que el sistema de ecuaciones [10] presenta una mayor precisión en el cálculo de  $n$  que en el cálculo de  $k$ , en todo el rango espectral. Esta imprecisión llega a ser considerable, fundamentalmente en la región de débil absorción, debido principalmente al pequeño valor de  $k$  en esta región. En las figuras 4 y 5 se muestran los resultados obtenidos para  $\alpha$  y  $k$ , respectivamente, usando la envolvente  $T_m$ .

Finalmente, el gap óptico puede hallarse a partir de  $\alpha$ , según la siguiente ecuación propuesta por Tauc:

$$\alpha(\hbar\omega) = B \frac{(\hbar\omega - E_g^{opt})^2}{\hbar\omega} \quad [14]$$

donde  $\hbar\omega$ ,  $E_g^{opt}$  y  $B$  son, respectivamente, la energía fotónica, el gap óptico y una constante. El gap óptico se define formalmente como el punto de corte con el eje de abscisas, de la extrapolación de la zonal lineal en la representación de  $(\alpha \hbar\omega)^{1/2}$  frente a  $\hbar\omega$ . En la figura 5 se muestra la representación de Tauc para la película representativa de la composición  $Ge_{33}Se_{67}$ , analizada en este trabajo; el coeficiente de correlación del ajuste lineal fué 0.99996. El valor del gap encontrado fué 2.04 eV, el cual está razonablemente próximo al encontrado por Kandil (26), 1.99 eV, para películas de la misma composición química, preparadas también por evaporación térmica, pero con una velocidad de deposición entre  $6 \text{ nm s}^{-1}$  y  $30 \text{ nm s}^{-1}$ .

## 5. CONCLUSIONES

El método propuesto por Minkov para el cálculo del espesor y de las constantes ópticas de láminas delgadas, usando las

envolventes de los espectros de transmisión y de reflexión, se ha aplicado a películas calcogenuras de la composición  $Ge_{33}Se_{67}$ , preparadas por evaporación térmica en vacío. Se ha supuesto en el desarrollo del método lo siguiente: tanto la película como el sustrato son de espesor uniforme y de composición homogénea, la película es débilmente absorbente y el sustrato es transparente, y por último, las múltiples reflexiones se consideran coherentes en la película e incoherentes en el sustrato (19,21,27). El sistema bicapa película-sustrato se encuentra inmerso en aire, con índice de refracción  $n_0 = 1$ . El índice de refracción del sustrato se considera dependiente de la longitud de onda,  $s = s(\lambda)$ .

La coincidencia, en la zona de transparencia, de la envolvente superior del espectro de transmisión y de la envolvente inferior del espectro de reflexión con los espectros de transmisión y de reflexión del sustrato en solitario, respectivamente, es consecuencia de una significativa uniformidad en el espesor de la película, conseguida durante el proceso de deposición mediante la rotación de los sustratos. Además, es necesario mencionar que una falta de homogeneidad en la composición química o de uniformidad en el espesor de las películas, tendría una importante influencia en los espectros. Si alguna de estas circunstancias se presentara, el método de caracterización óptica funcionaría de forma claramente errónea y, obviamente, no podría ser aplicado. Por otro lado, el valor obtenido para el índice de refracción extrapolando la relación de Wemple-DiDomenico hacia la zona espectral del infrarrojo ( $\lambda \rightarrow \infty$ ), 2.388, muestra un buen acuerdo con el valor encontrado por Kandil (26), 2.450, para películas de la misma composición.

Resumiendo, el método de caracterización óptica propuesto por Minkov y desarrollado en este trabajo, resulta excelente para el cálculo de  $n(\lambda)$ ,  $d$  y  $k(\lambda)$  de películas delgadas de sistemas binarios de calcogenuros amorfs, siempre y cuando el espesor sea razonablemente uniforme. ♦

## BIBLIOGRAFIA

1. J.A. Savage, "Infrared Optical Materials and Their Antireflection Coatings", Adam Hilger, Bristol 1983.
2. E. Márquez, R. Jiménez-Garay, A. Zakery, P.J.S. Ewen and A.E. Owen, "On the kinetics of Ag photodissolution in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glass films: oscillatory behaviour of the reaction rate", *Phil. Mag.* B 63, 1169-1179 (1991).
3. E. Márquez, C. Corrales, J.B. Ramírez-Malo, J. Reyes, J. Fernández-Peña, P. Villares and R. Jiménez-Garay, "On the reversible and athermal photo-vitrification phenomenon of As<sub>50</sub>Se<sub>50</sub> chalcogenide thin films", *Mater. Lett.* 20, 183-187 (1994).
4. E. Márquez, J.B. Ramírez-Malo, J. Fernández-Peña, P. Villares, R. Jiménez-Garay, P.J.S. Ewen and A.E. Owen, "On the influence of Ag-photodoping on the optical properties of As-S glass films", *J. Non-Cryst. Solids* 164-166, 1223-1226 (1993).
5. E. Márquez, J.B. Ramírez-Malo, J. Fernández-Peña, R. Jiménez-Garay, P.J.S. Ewen and A.E. Owen, "On the optical properties of wedge-shaped thin films of Ag-photodoped As<sub>30</sub>S<sub>70</sub> glass", *Opt. Mater.* 2, 143-150 (1993).
6. J. Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductors", Plenum Press, New York. p.159, 1974.
7. W.S. Rodney, I.H. Malitson and T.A. King, "Refractive index of arsenic trisulfide", *J. Opt. Soc. Am.* 48, 633-636 (1958).
8. A.R. Hilton, C.E. Jones and M. Brau, "Nonoxide chalcogenide glasses", *Phys. Chem. Glasses* 7, 105-113 (1966).
9. P.A. Young, "Optical properties of vitreous arsenic trisulphide", *J. Phys. C: Solid State Phys.* 4 93-106 (1971).
10. Z. Cimprlí and F. Kosek, "Refractive index of As<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>S<sub>3</sub> and As<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Se<sub>3</sub> systems", *Phys. Status Solidi (a)* 93, K55-K58 (1986).
11. D.A. Minkov, E. Vateva, E. Skordeva, D. Arsova and M. Nikiforova, "Optical properties of Ge-As-S thin films", *J. Non-Cryst. Solids* 90, 481-484 (1987).
12. S.P. Lyashenko and V.K. Miloslavskii, "A simple method for the determination of the thickness and optical constants of semiconducting and dielectric layers", *Opt. Spectrosc.* 16, 80-81 (1964).

13. J. Wales, G.J. Lovitt and R.A. Hill, "Optical properties of germanium films in the 1-5 $\mu$  range", *Thin Solid Films* **1**, 137-150 (1967).
14. J. Szczyrbrowski and A. Czaplá, "Optical absorption in d.c. sputtered InAs films", *Thin Solid Films* **46**, 127-137 (1977).
15. L. Vriens and W. Rippens, "Optical constants of absorbing thin solid films on a substrate", *Appl. Opt.* **22**, 4105-4110 (1983).
16. D.A. Minkov, "Method for determining the optical constants of a thin film on a transparent substrate", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22**, 199-205 (1989).
17. K.H. Behrndt, «Physics of Thin Films», Academic Press, New York. p. 46. 1964
18. R. Glang, «Handbook of Thin Film Technology», McGraw-Hill, New York. p. 1-57. 1983.
19. O.S. Heavens, «Optical Properties of Thin Solid Films», Butterworths, London. p. 74. 1955.
20. D.A. Minkov, "Calculation of the optical constants of a thin layer upon a transparent substrate from the reflection spectrum", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22**, 1157-1161 (1989).
21. R. Swanepoel, "Transmission and reflection of an absorbing thin film on an absorbing substrate", *S. Afr. J. Phys.* **12**, 148-156 (1989).
22. M. McClain, A. Feldman, D. Kahaner and X. Ying, "An algorithm and computer program for the calculation of envelope curves", *Comput. Phys.* **5**, 45-48 (1991).
23. D.A. Minkov and R. Swanepoel, "Computerization of the optical characterization of a thin dielectric film", *Optical Engineering* **32**, 3333-3337 (1993).
24. S.H. Wemple, "Refractive index behaviour of amorphous semiconductors and glasses", *Phys. Rev. B* **7**, 3767-3777 (1973).
25. K. Tanaka, "Optical properties and photoinduced changes in amorphous As-S films", *Thin Solid Films* **66**, 271-279 (1980).
26. M. Kandil, "Relations between structure and photo-electronic properties of amorphous Ge-Se semiconductors", Tesis Doctoral, Faculty of Sciences - Ain Shams University p. 123 (1992).
27. R.M.A. Azzam and N.M. Bashara, "Ellipsometry and Polarized Light", North-Holland, Amsterdam. p. 284 1977.

