

## PRÁCTICA Nº 5 MEDIDA DEL FRENTE DE ABSORCIÓN FUNDAMENTAL DE UN SEMICONDUCTOR EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

### 1. INTRODUCCIÓN

#### 1.1 Absorción fundamental

La **banda prohibida** de un semiconductor es la característica mas básica de su estructura electrónica y determina muchas de sus propiedades ópticas y de transporte, así como sus posibles aplicaciones.

La **absorción fundamental** en un semiconductor es aquella que provoca la transición de los electrones del borde superior de la banda de valencia a los estados vacío del borde inferior de la banda de conducción. Obviamente se produce para fotones de energías superiores al valor de la banda prohibida (o ligeramente inferiores, si interviene un fonón). En consecuencia, se llama frente de absorción fundamental de un semiconductor a la zona de su espectro de absorción correspondiente a energías de fotón en torno al valor de la banda prohibida. La forma del frente de absorción, es decir, la dependencia espectral del coeficiente de absorción para valores de la energía del fotón próximos al valor de la banda prohibida, depende únicamente de la estructura de bandas del material en torno al máximo de la banda de valencia y al mínimo de la banda de conducción. Pueden darse dos situaciones:

-**Transiciones directas:** El máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se dan para el mismo valor del cuasiimpulso  $\mathbf{k}$ . Las leyes de conservación del cuasiimpulso y la energía exigen:

$$\begin{aligned} E_C(\mathbf{k}') &= E_V(\mathbf{k}) + \hbar\omega \\ \mathbf{k}' &= \mathbf{k} + \mathbf{k}_{\text{fot}} \end{aligned} \quad [5.1]$$

Ahora bien, para valores típicos de la banda prohibida  $E_g$  en torno a 1 eV, la longitud de onda del fonón es del orden de  $1\text{ nm}$ , y  $\mathbf{k}_{\text{fot}}$  es del orden de  $10^4\text{ cm}^{-1}$ , es decir, dos órdenes de magnitud mas pequeño que los valores típicos del cuasiimpulso de los electrones, por lo que la condición de conservación del cuasiimpulso en una transición directa puede aproximarse a  $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ , de ahí que se llame también transiciones verticales a las transiciones directas.

- **Transiciones indirectas:** El máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no se dan para el mismo valor del cuasiimpulso  $\mathbf{k}$ . En este caso, las leyes de conservación del cuasiimpulso y la energía no pueden cumplirse si no interviene una tercera partícula capaz de aportar la diferencia de cuasiimpulso entre los estados inicial y final. En un sólido, tales partículas existen: son los cuantos de vibración de la red o fonones, que transportan una energía  $\hbar\omega_{\text{fon}}$  y una cantidad de movimiento  $\mathbf{k}_{\text{fon}}$ . Las ecuaciones de conservación serán, en este caso:

$$\begin{aligned} E_C(\mathbf{k}') &= E_V(\mathbf{k}) + \hbar\omega \pm \hbar\omega_{\text{fon}} \\ \mathbf{k}' &= \mathbf{k} + \mathbf{k}_{\text{fot}} \pm \mathbf{k}_{\text{fon}} \end{aligned} \quad [5.2]$$

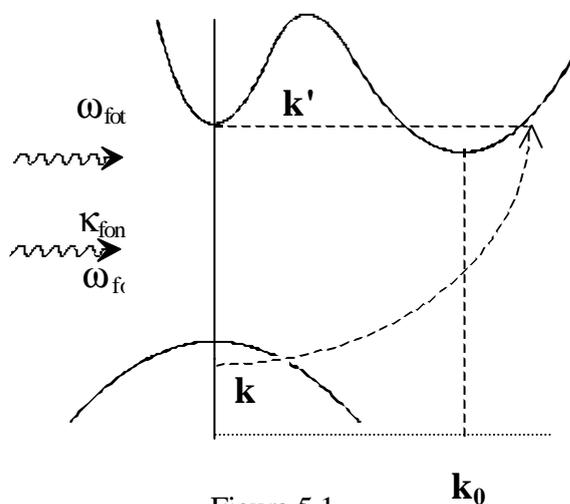


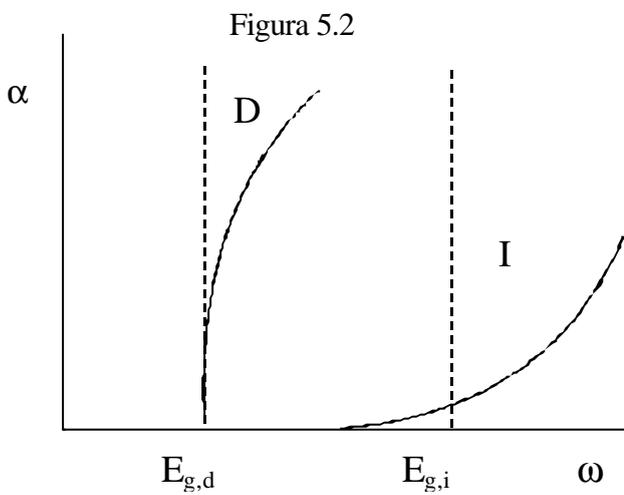
Figura 5.1

Al tratarse de un proceso en el que intervienen tres partículas, resulta obvio que su probabilidad será inferior, por lo que en las transiciones indirectas, los valores del coeficiente de absorción son dos o tres órdenes de magnitud inferiores a los de las transiciones directas (del orden de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ ). El símbolo  $\pm$  en las ecuaciones de conservación indica que las condiciones pueden cumplirse también mediante emisión de un fonón. La teoría cuántica de los sólidos permite determinar la dependencia espectral del coeficiente de absorción en ambos casos:

Absorción **directa**: 
$$a = cte \sqrt{E_g^d - \hbar \omega} \tag{5.3}$$

Absorción **indirecta**: 
$$a = cte \left[ N(\hbar \omega - E_g^i + \hbar \omega_{fon})^2 + (N + 1)(\hbar \omega - E_g^i - \hbar \omega_{fon})^2 \right] \tag{5.4}$$

donde N es el número de ocupación del fonón, dado por la estadística de Bose-Einstein.

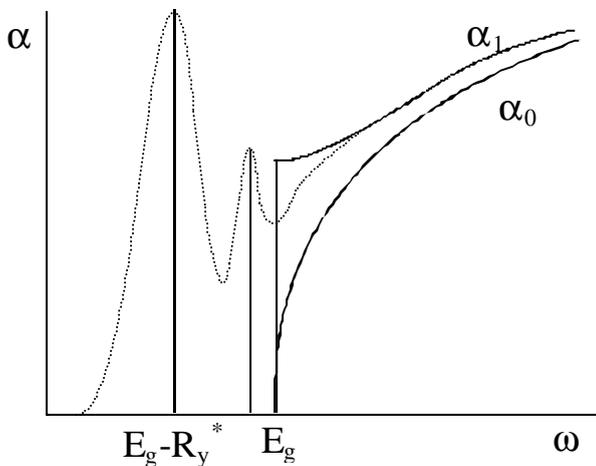


La figura 5.2 muestra los frentes de absorción para los dos tipos de semiconductores de que hemos hablado (la curva D corresponde a las transiciones directas y la curva I a las transiciones indirectas).

Por tratarse de partículas cargadas, entre el electrón y el hueco generados por absorción del fotón existe una interacción electrostática, que, en determinadas condiciones puede dar lugar a estados ligados en los que el electrón y el hueco forman una especie de átomo hidrogenoide, llamado **excitón**. Sus estados ligados constituyen un espectro discreto que, para valores pequeños de la energía cinética, se sitúan en la banda prohibida y da lugar a picos de absorción

situados inmediatamente por debajo del valor del gap. Los estados no ligados serán los correspondientes al espectro continuo de la interacción coulombiana, en los que las funciones de ondas se ven también modificadas. En consecuencia, si está presente el excitón, el frente de absorción directo se ve modificado, según la ecuación:

$$a_l = a_0 \frac{g e^g}{Shg} = a_0 \frac{2g}{1 - e^{-2g}} \quad g = \sqrt{\frac{p^2 Ry^*}{E - E_G}} \tag{5.5}$$



Donde  $\hat{a}_0$  viene dado por la ecuación [5.3] y  $Ry^*$  es la energía de enlace del excitón (Energía de Rydberg). Para valores grandes de la energía  $\hat{a}_0$  tiende a  $\hat{a}_1$  tal como aparece en la figura 5.3. Los picos de absorción excitónicos aparecen con cierta anchura, tanto mayor cuanto mayor es la temperatura (línea de puntos). Si éstos son muy anchos, el frente de absorción se puede modelizar (y ajustar) suponiendo que está constituido por una lorentziana centrada en el pico excitónico ( $E_1 = E_g - R_y^*$ ) y de anchura  $\Gamma_e$ , mas una función arco tangente que representa a el continuo, centrada en  $E_g$  y con una anchura  $\Gamma_c$ :

Figura 5.3

$$a(E) = A \frac{G_e}{(E - E_1)^2 + G_e^2} + B \left( \frac{p}{2} + a \tan\left(\frac{E - E_g}{G_c}\right) \right) \tag{5.6}$$

### 1.2 Parámetros ópticos

La interacción entre una onda electromagnética y un medio material puede describirse, desde un punto de vista macroscópico, mediante los llamados parámetros ópticos, relacionados con la función dieléctrica del material. Supongamos que una onda electromagnética incide sobre la superficie de un medio material semiinfinito. Si llamamos  $I_0$  al **flujo luminoso incidente** e  $I_R$  al **flujo luminoso reflejado**, se define la **reflectividad R** del material como:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad [5.6]$$

Si llamamos  $I_T$  al **flujo transmitido**, y  $\alpha$  al coeficiente de absorción del material para dicha radiación, tendremos:

$$I_T = I_0(1 - R)e^{-\alpha x} \quad [5.7]$$

Estos parámetros fenomenológicos están relacionados con la **constante dieléctrica** del material, que será, en general, una magnitud compleja  $\hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}_1 + i \hat{\epsilon}_2$ . Dada la definición del índice de refracción complejo, tenemos:

$$\mathbf{e} = \mathbf{e}_1 + i \mathbf{e}_2 = (n + i \mathbf{k})^2 = n^2 - \mathbf{k}^2 + i 2n \mathbf{k} \quad \begin{aligned} \mathbf{e}_1 &= n^2 - \mathbf{k}^2 \\ \mathbf{e}_2 &= 2n \mathbf{k} \end{aligned} \quad [5.8]$$

donde  $n$  es el **índice de refracción** y  $\hat{\epsilon}$  el **índice de extinción**. Recordemos la ecuación del campo eléctrico de la onda electromagnética en el medio material:

$$\vec{E}(x,t) = \vec{E}_0 e^{i(n - i \mathbf{k})k_0 x - i \omega t} = \vec{E}_0 e^{-\mathbf{k} k_0 x} e^{i(n k_0 x - \omega t)} \quad [5.9]$$

Dado que el flujo luminoso es proporcional al cuadrado del módulo del campo eléctrico, tenemos:

$$I(x,t) = I(0) e^{-2 \mathbf{k} k_0 x} = I(0) e^{-\frac{4 \mathbf{p} \mathbf{k}}{I_0} x} \quad [5.10]$$

Si comparamos esta ecuación con la del flujo transmitido (ecuación 5.7), obtenemos :  $\hat{\alpha} = 4 \hat{\mathbf{d}} \hat{\epsilon} / \hat{\epsilon}_0$  donde  $\hat{\epsilon}_0$  es la longitud de onda de la radiación electromagnética en el vacío. En cuanto a la reflectividad R, las ecuaciones de Fresnel para ondas con incidencia normal permiten obtener:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \mathbf{k}^2}{(n + 1)^2 + \mathbf{k}^2} \quad [5.11]$$

### 1.3 Transmitancia de una lámina de caras plano-paralelas

Para obtener el coeficiente de absorción de un semiconductor, mediremos la **transmitancia de una lámina** de dicho semiconductor, de caras planoparalelas y de grosor d. La transmitancia de dicha lámina vendría dada por la expresión:

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 + R^2 e^{-2 \alpha d} - 2 R e^{-\alpha d} \cos \frac{4 \mathbf{p} d}{I_0}} \quad [5.12]$$

donde el término del coseno que aparece en el denominador refleja la interferencia entre las ondas reflejadas sucesivamente en ambas caras de la lámina y da lugar a la aparición de máximos y mínimos en el espectro de transmitancia, para coeficientes de absorción bajos. Obviamente, dicho

término tiende a cero para coeficientes de absorción grandes. Usualmente, se hace desaparecer dicho término **promediando para un periodo de oscilación**, obteniéndose:

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 e^{-ad}}{1 - R^2 e^{-2ad}} \tag{5.13}$$

**Cuando el coeficiente de absorción se anula**, la transmitancia de la muestra se reduce a la expresión:

$$T_0 = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} \tag{5.14}$$

La ecuación 5.13 permite obtener el **coeficiente de absorción en función de la transmitancia**:

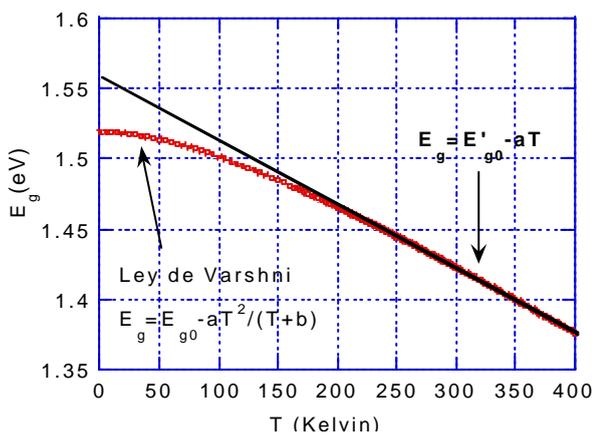
$$a = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1 - R)^2}{2T} + \sqrt{\left( \frac{(1 - R)^2}{2T} \right)^2 + R^2} \right] \tag{5.15}$$

Obviamente, la utilización de la ecuación 5.15 exigiría poder medir la transmitancia absoluta de la muestra. En la práctica, eso no es necesario, y realizamos siempre medidas relativas en las que cada espectro va a venir multiplicado por un factor empírico dependiente de la superficie de la muestra, intensidad de la lámpara, focalización de la luz, tamaño del detector, etc. El método que se utiliza usualmente consiste en medir  $I_0$  (espectro del sistema, que dependerá de la lámpara, respuesta del monocromador, transmitancia de las lentes de focalización, respuesta del detector, etc) e  $I_T$  (espectro transmitido por la muestra que será  $CTI_0$  donde  $C$  es cierta constante dependiente del tamaño de la muestra). Al dividir el espectro de transmitancia por el espectro directo lo que obtenemos es  $CT$ . Para determinar  $C$ , basta con suponer que en la zona del espectro en que el semiconductor es transparente, es decir, por debajo del gap (en energía), la transmitancia medida coincide con la teórica para coeficiente de absorción cero, es decir, con  $T_0$ , que solo depende del índice de refracción de la muestra (ecuación 5.11, con  $\hat{\epsilon}=0$ ):

$$T_0 = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} \tag{5.16}$$

Se obtiene así el factor de corrección  $F=T_0/T_{exp}$  ( $h\nu < E_g$ ). Se multiplica la transmitancia experimental por el factor  $F$  y se aplica la ecuación 5.15 para obtener el coeficiente de absorción.

**1.2 Evolución de la energía de la banda prohibida con la temperatura :**



La energía de la banda prohibida disminuye al aumentar la temperatura según la denominada ley de Varshni:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{aT^2}{T + b} \tag{5.17}$$

donde  $E_g(0)$ ,  $a$  y  $b$  son parámetros a determinar mediante un ajuste de los datos experimentales. Cuando  $T \gg b$  (condición que se cumple **para la temperatura ambiente y superiores**), esta expresión se convierte en una relación lineal:

$$E_g(T) = E_g(0) - aT \tag{5.18}$$

**2. MATERIAL DISPONIBLE**

2.1 Un **banco de espectroscopía** que consta de:

a) **Fuente luminosa** (lámpara halógena con lente condensadora). Quienes trabajen con la lámpara conectada a la fuente de alimentación variable, no deben superar los 15 V.

b) **Modulador óptico** (rueda dentada que convierte el haz luminoso continuo en tren de impulsos luminosos )

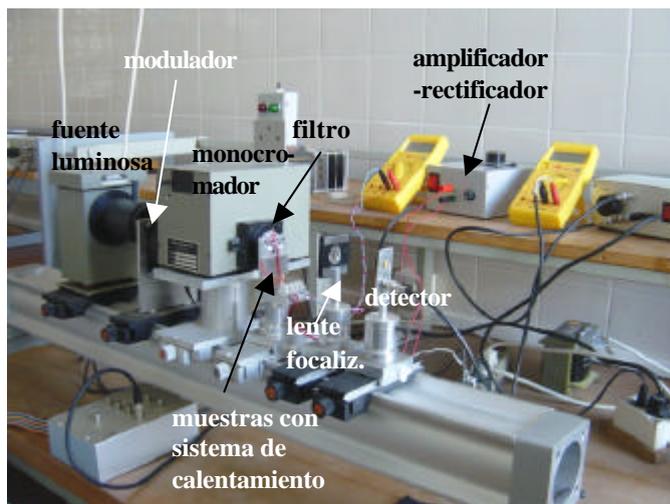
c) **Monocromador** con red de 600 tr/mm. Hay dos tipos de monocromador: el *Oriel*, que debe funcionar con el motor en **posición 5**

(250 nm/min), y el *Jobin Yvon*, que debe funcionar en la **posición 1** (200 nm/min).

d) **Filtro pasa bajo** con una longitud de onda de corte de 630 nm para eliminar la luz visible del segundo orden del monocromador.

e) **Lente de focalización** de la luz que sale del monocromador sobre las muestras

f) **Portamuestras** con resistencia de calentamiento y resistencia de platino para medir la temperatura. Sobre el portamuestras hay sendas muestras de **Seleniuro de indio (InSe)** y de **Silicio (Si)** que se pueden posicionar adecuadamente gracias al movimiento del portamuestras en la dirección perpendicular al haz de luz. El portamuestras se puede retirar completamente del haz para efectuar la medida de la intensidad incidente.



MUESTRA	Semiconductor	Indice de refracción	Grosor (µm)
1	Silicio (Si)	4	300
2	Seleniuro de Indio(InSe)	2.8	~ 30 (escrito sobre la muestra)

g) **Lente de focalización** de la luz transmitida por la muestra sobre el fotodetector.

h) **Fotodetector** (fotodiodo polarizado inversamente) de germanio (detecta hasta longitudes de onda de 1.7 µm), que transforma la señal luminosa modulada en una señal eléctrica de frecuencia igual a la de modulación. (cubierto por un paño negro para eliminar la luz no proveniente del monocromador)

2.2 Amplificador-rectificador: circuito electrónico que amplifica la señal eléctrica de baja frecuencia y la rectifica para dar una señal continua en el rango de medida de la tarjeta de adquisición de datos (0-5 voltios).

2.3 Ordenador con tarjeta de adquisición de datos, controlada por un programa que permite registrar los espectros, realizar el tratamiento de los datos y archivarlos en disco. Los ficheros ASCII constan de 503 registros: el primero es la ganancia del amplificador, el segundo y tercero las longitudes de onda inicial y final del espectro, y el resto, 500 puntos del espectro regularmente espaciados entre ambas longitudes de onda).

2.4 Polímetro para medir la resistencia de platino y tabla de calibración.

2.5 Autotransformador para regular la tensión aplicada a la resistencia de calentamiento.



decir, las longitudes de onda de las condiciones iniciales son las que aparecen en la gráfica pero **HAY QUE ASEGURARSE DE QUE SE CORRESPONDEN CON LAS REALES** (el ordenador escribe las longitudes de onda que nosotros le dictamos, no las que de hecho muestra el monocromador). Para que la longitud de onda que se elija como inicial lo sea efectivamente, basta iniciar la adquisición cuando el contador del monocromador pase por la  $\lambda_{\text{inicial}}$  elegida (en el ejemplo anterior, convendría partir de 655 nm, encender el motor en sentido descendente y pulsar la tecla para iniciar la adquisición justo en el instante en que aparece 650 en el contador).

4. **Realizar la adquisición**, (pulsar "intro" o "return" en la ventana de inicio) con las precauciones establecidas en el punto anterior y esperar a que termine la adquisición.

La adquisición se detendrá cuando el monocromador se encuentre en una longitud de onda que en general no será la establecida como longitud de onda final en las condiciones iniciales del programa (aunque se encuentre próxima). Como se ha dicho antes, las longitudes de onda reales (monocromador) no serán las que aparezcan en la gráfica del espectro, por lo que habrá que cambiarlas a posteriori por las verdaderas. Para ello, **en el mismo instante en que se detenga la adquisición habrá que detener manualmente el motor del monocromador**, y anotar en la casilla "longitud de onda final" de las condiciones iniciales la longitud de onda que aparezca en el contador (multiplicada por 2). Automáticamente el programa corregirá las longitudes de onda y el fichero con el espectro adquirido se podrá guardar. Esta corrección final en general bastará hacerla la primera vez, ya que mientras no se cambie la velocidad del motor o el tiempo de adquisición, el número de longitudes de onda adquiridas se mantendrá inalterado.

En cualquier caso **DETENED EL MOTOR DEL MONOCROMADOR CUANDO LA ADQUISICIÓN TERMINE.**

### AVISO

**Para evitar dañar el mecanismo del monocromador, no intentar nunca situarse en valores del contador superiores a 800 ni inferiores a 300.**

5. Guardad el fichero con un nombre reconocible para cada muestra y para cada temperatura, y en un directorio específico para cada grupo de alumnos.
6. Optimizad el tiempo de espera: Mientras tiene lugar un cambio de temperatura, calculad el coeficiente de absorción para cada muestra.

### 3.2 Cálculo del coeficiente de absorción

El mismo programa de adquisición de espectros contiene una parte de cálculo del coeficiente de absorción según las expresiones del apartado 1.3. No obstante, nada impide realizar los mismos cálculos con algún otro programa de análisis como *Excel*, *Origin*, *Sigmaplot* o *Kaleidagraph*.

Para calcular el coeficiente de absorción con el programa citado hay que seguir los siguientes pasos:

1. Cargar el fichero con la transmitancia de una muestra ( $I_T$ ).
2. Dividirlo (Gráfica-Normalizar con) por el fichero que contiene el espectro directo (realizado en ausencia de muestra) ( $I_0$ ) (de esta forma se ha calculado el espectro de transmitancia T).
4. Multiplicar por un factor  $f > 1$  de forma que el espectro de transmitancia ocupe todo el rango de la pantalla. (Menú Grafica-Multiplicar - Todo el espectro).
5. Seleccionar Cálculo de Coeficiente de absorción: Límites.
6. Seleccionar el rango de longitudes de onda para el cual se llevará a cabo el cálculo, punteando con el cursor a la izquierda y seleccionando "izquierda" y punteando con el cursor a la derecha y

seleccionando "derecha" (en la pantalla). A la izquierda, basta con elegir una zona con valores de la transmitancia constantes, antes de que ésta empiece a disminuir. A la derecha cerrar el rango en un valor de transmitancia muy pequeño pero evitando que sea nulo (daría error).

7. Seleccionar Cálculo de Coefficiente de absorción: Calcular. Introducir el grosor de la muestra y el índice de refracción.
8. Elegir valores adecuados para los ejes (energía y coeficiente de absorción).
9. Guardar el fichero de coeficiente de absorción. Éste constará de una columna de energías (en eV) y otra de valores del coeficiente de absorción (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### **4. ANÁLISIS DE DATOS**

- 4.1 Determina el carácter del frente de absorción de cada muestra (Si, InSe) y obtén el valor de la energía prohibida  $E_g$  a partir de los ajustes pertinentes para temperatura ambiente.
- 4.2 Representa todos los coeficientes de absorción obtenidos para una misma muestra y distintas temperaturas en una misma gráfica, de forma que se aprecie claramente el corrimiento del frente de absorción con la temperatura.
- 4.3 Obtén el desplazamiento del frente de absorción con la temperatura para cada material. Para ello, fija uno o más valores del coeficiente de absorción y obtén la energía para la que se tiene dicho valor a las distintas temperaturas. Representa dichos valores frente a la temperatura y calcula el coeficiente de temperatura mediante un ajuste.