

4
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA EN
PELICULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

LETICIA BUENO PIÑA



1992

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA EN PELICULAS DELGADAS
SEMICONDUCTORES

INDICE

- I. Objetivos.
- II. Generalidades.
 - a) Introducción.
 - b) Antecedentes.
 - c) Aspectos Teóricos.
 - d) Absorción.
- III. Desarrollo Experimental.
 - a) Equipo Empleado y Montaje.
 - b) Celda Fotoacústica.
 - c) Preamplificador.
 - d) Normalización de Señal.
- IV. Discusión y Análisis de Resultados.
- V. Conclusiones.
- VI. Bibliografía.

I. Objetivos.

En el Departamento de Física del CINVESTAV se realizan investigaciones sobre el Crecimiento y Caracterización de Películas Semiconductoras y Aislantes, y para poder llevar a cabo estas determinaciones se decidió montar un sistema de Espectroscopia Fotoacústica y con éste determinar el Espectro de Absorción de varias muestras.

Uno de los problemas que se originan al medir la absorción óptica por la técnica tradicional del espectrofotómetro es el efecto de la interferencia de luz de luz que atraviesa la muestra.

Esta es la razón principal que originó el desarrollo de esta técnica en el Departamento y por consiguiente la elaboración de esta tesis para poder determinar El Espectro de Absorción de Películas Semiconductoras por la Técnica Fotoacústica.

Los objetivos específicos que se pretende alcanzar al desarrollar en el Departamento esta tesis son los siguientes:

- Montaje de un sistema experimental para la medición del coeficiente de absorción (α) óptico por la técnica de espectroscopia fotoacústica.
- Determinación de (α) de películas semiconductoras por la técnica fotoacústica.
- Calibración del sistema construido por comparación con técnicas convencionales.
- Demostración de las ventajas de la técnica fotoacústica para medir (α), sobre la técnica de transmisión óptica.

Generalidades.

a) Introducción.

Existe en la actualidad una rama en la Física cuyo desarrollo es muy reciente, ya que es alrededor de 1930 cuando surge la Física del Estado Sólido; a raíz de que los resultados experimentales y el desarrollo de técnicas matemáticas como la Mecánica Cuántica de Schrödinger, Heisenberg y Born permiten entender el comportamiento de un gran número de fenómenos en los sólidos.(1)

Cuando estos sólidos son empleados para conducir y amplificar señales eléctricas se presentan infinidad de aplicaciones y es entonces cuando aparece un gran interés por los materiales semiconductores, que son cristales que permiten estudiar los procesos electrónicos, efectos termoelectrónicos y galvanométricos con mucha facilidad, logrando con ello una gran aplicación en la comprensión y análisis del funcionamiento de todas las estructuras de dispositivos que actualmente tienen importancia técnica y electrónica.

Los cristales de semiconductores presentan gran cantidad de irregularidades en su estructura denominadas imperfecciones, afectando con ello algunas propiedades como son resistencia y conductividad eléctrica que dependen primordialmente de la vibración térmica de sus electrones, siendo éste el principal mecanismo mediante el cual, un sólido puede absorber energía (2). De esta forma, las propiedades de la materia pueden ser estudiadas por técnicas comunes de absorción y reflexión óptica, al existir procesos de excitación electrónica.

Una nueva técnica recientemente desarrollada para estudiar los procesos de excitación no destructivos de la materia es la llamada ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA, que consiste en un método de interacción de fotones con ella. Al incidir energía luminosa sobre una muestra, ésta se transforma a sonido y es detectada por un micrófono sensible.

Su principal ventaja es que permite obtener un espectro similar a los obtenidos por la espectroscopia de absorción óptica de cualquier tipo de materiales sólidos o semisólidos, además únicamente la luz que es absorbida es convertida a sonido por lo que no importa la cantidad de luz que se dispersa como en otras técnicas.

Se ha encontrado que la espectroscopia fotoacústica puede ser una herramienta muy útil, no solo para investigaciones y análisis en Física y Química, sino también en áreas de Biología y Medicina.

b) Antecedentes.

La espectroscopia fotoacústica (PAS) tiene sus antecedentes por el año 1880, cuando Alexander Graham Bell, John Tyndall y Wilhelm Röntgen que fueron quienes primero la estudiaron, lo llamaron el "Efecto Opto-Acústico"⁽³⁾. Este efecto ocurre cuando un gas encerrado en una celda es iluminado con una luz periódicamente interrumpida. La energía absorbida por el gas es convertida a energía acústica de las moléculas de gas dando un aumento en las fluctuaciones de presión que fueron detectados como un sonido audible a través de un audífono sensible.

El efecto Opto-Acústico, ahora llamado Efecto Fotoacústico ha sido usado desde entonces para el análisis de gases. Mas recientemente fue empleado por Lloyd Kreuzer y Kumar Patel ⁽⁴⁾ al estudiar contaminantes gaseosos y por Mel Robin y sus colaboradores ⁽⁵⁾ al realizar estudios de efectos cinéticos y fotoquímicos en gases.

En la espectroscopia fotoacústica de sólidos, la muestra es colocada dentro de una celda muy especial y cerrada conteniendo aire (o algún gas adecuado) y un micrófono sensible. El sólido es iluminado con luz mono-cromática pulsante* (chopada) a frecuencias bajas. En el proceso de absorción óptica el fondo de la muestra es calentada a través de transiciones no radiativas; el calor es transferido a la superficie de la muestra donde es calentado el gas de la celda como se muestra en la Figura 1.

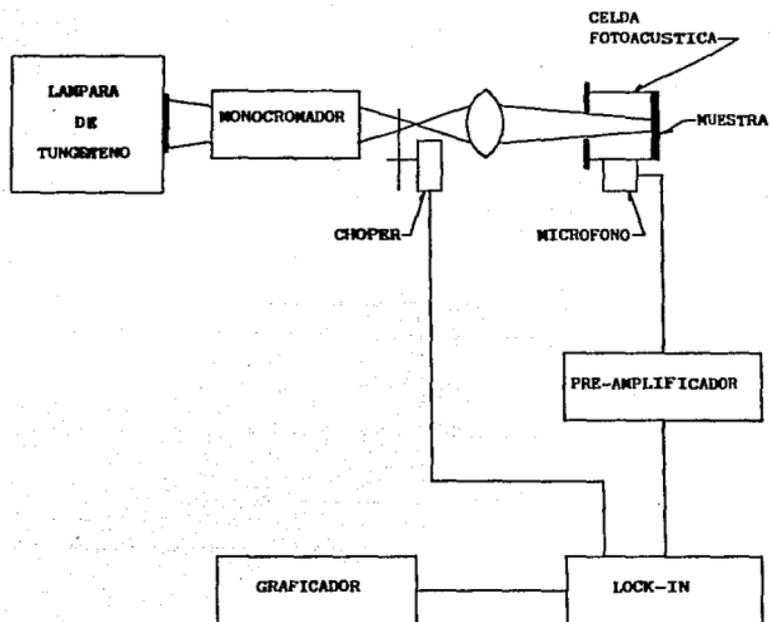


Fig. 1. Arreglo experimental de un Sistema de Detección Fotoacústica.

Después de varias pruebas experimentales realizadas por Alan Rosencwaig (6) menciona que el principal motivo de la señal fotoacústica surge del flujo de calor periódico del sólido a las vecindades del gas; debido a que el sólido es cíclicamente calentado por la absorción de la luz chopeada.

Los procesos de excitación no radiativa convierten parte de toda la luz absorbida a calor. El flujo periódico de este calor dentro del gas de la celda produce fluctuaciones de presión dentro de ella originando una onda estacionaria sonora detectada por un micrófono muy sensible. La señal del micrófono es registrada como una función de la longitud de onda de la luz incidente dotada por un monocromador. La magnitud y fase de la señal acústica obtenida dentro de la celda fotoacústica, depende primordialmente de cuatro factores.

- 1) De la intensidad de luz con que es iluminada la muestra.
- 2) De las propiedades térmicas de la muestra.
- 3) Del tipo y volúmen del gas que se encuentra encerrado en la celda.
- 4) De la frecuencia de interrupción de la luz (chopeo).

c) Aspectos Teóricos.

Metales Conductores, Aislantes y Semiconductores.

Para poder analizar las propiedades de un sólido y así distinguir entre un metal conductor, un aislante y un semiconductor se hace necesario mencionar que las funciones de onda de un electrón (denominadas funciones de Bloch) tiene siempre propiedades relacionadas con la periodicidad reticular y que las energías electrónicas permitidas ocurren de bandas de estados permitidos que están separados por regiones o bandas de energía prohibida. El hecho de que si un cristal es un conductor o un aislador, dependerá de si los estados electrónicos dentro de una banda o conjunto de bandas permitidas están llenas por completo o parcialmente vacías.

Cuando se analiza el valor de k (un vector de onda) en función de la energía, se ve que existe un valor real para k correspondiendo a funciones de onda físicamente posibles. Fuera de estos límites, k debe ser compleja o imaginaria diferente a 0. Estos valores de k nunca pueden producir funciones de onda con un significado físico, los rangos de energía correspondiente están prohibidos. De esta forma se tienen regiones alternas de valores propios permitidos y regiones prohibidas y el agrupamiento de los valores de energía permitidas en estas bandas es lo que determina las características del comportamiento de los electrones en redes periódicas.

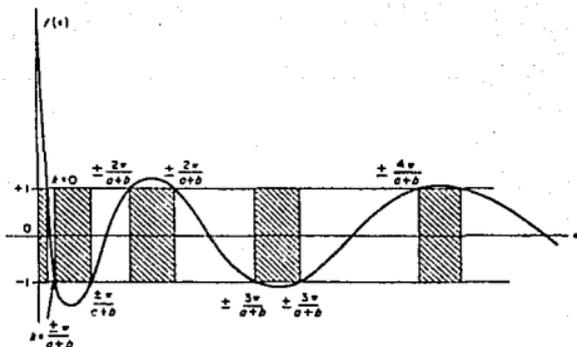


Fig. 2. Gráfica donde se muestra el valor de k (vector de onda) en función de las energías. Las regiones sombreadas señalan las bandas de energía prohibida en donde el valor de k es un número complejo; las regiones no sombreadas son las regiones permitidas correspondientes a valores reales de k .

Un semiconductor es una sustancia cristalina que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena a la temperatura cero se, separa de otra que está totalmente vacía al cero absoluto por medio de una región de energías prohibidas, Figura 3⁽¹²⁾.

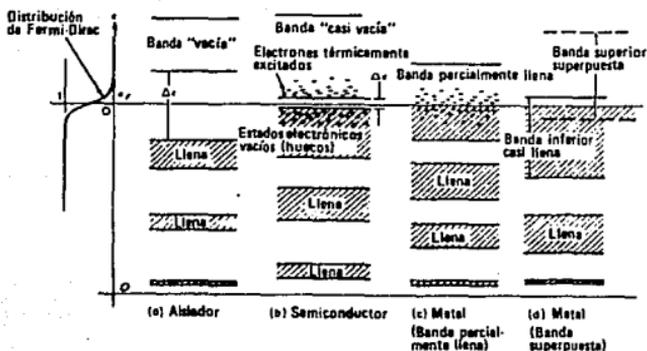


Fig. 3. Diagrama de las bandas de energía de un a) aislador, b) un semiconductor, c) un conductor metálico (banda parcialmente llena) y d) un conductor metálico (bandas parcialmente superpuestas).

En el cero absoluto, el semiconductor es un aislador perfecto ya que no tiene bandas parcialmente llenas. Sin embargo a temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica aleatoria para excitarse a través de la banda prohibida con el propósito de convertirse en electrones de conducción en la banda de conducción que hasta entonces estaba vacía. Los estados vacíos que quedan en la banda inferior o de valencia pueden contribuir también a la conductividad comportándose como huecos positivamente cargados. Si aumenta el número de electrones en la banda de conducción, aumenta el número de huecos en la banda de valencia y por lo tanto la conductividad del material.

En un cristal unidimensional, algunas de las bandas permitidas están

llenas, otras completamente vacías y otras llenas solo en partes, (en un cristal tridimensional la energías de las bandas se puede superponer). Si se aplica un campo eléctrico, es evidente que las bandas vacías no pueden aportar una corriente, como tampoco una banda completamente llena y por lo tanto, cualquier conductividad eléctrica que presente un cristal debido al movimiento de los electrones libres se debe al movimiento de los electrones de las bandas de energía que están solo parcialmente llenas. Esta observación constituye la base para distinguir entre un aislador, un conductor metálico y los semiconductores (Ver Figura 3).

Ya se mencionó como existe una transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, pero ahora es necesario considerar que estos electrones se comportan también con propiedades ondulatorias para explicar este comportamiento, se menciona una descripción matemática no rigurosa.

Al mencionar Broglie que los electrones tenían una naturaleza ondulatoria, Erwin Schrödinger en 1926 consideró que sería posible representarlos matemáticamente por una ecuación de onda apropiada (tal y como se representa una onda de sonido o una onda luminosa).

El punto de vista más sencillo de la mecánica cuántica respecto a un electrón contenido en un cristal, es el de un solo electrón que se encuentra en un potencial perfectamente periódico que tiene la misma periodicidad que la red cristalina (7).

La solución de la Ecuación de Schrödinger para un solo electrón dentro de este potencial en el cristal está dada por:

$$\hat{H}\psi = \epsilon\psi$$

donde ϵ es la energía del cristal; ψ es la función de onda propia del operador \hat{H} dependiente de las coordenadas de todos los electrones r_i y núcleos atómicos. Si el operador Hamiltoniano depende de:

- 1) La energía cinética de todos los electrones

$$\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right)$$

- 2) La energía cinética de los núcleos

$$\sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right)$$

- 3) De la energía potencial de interacción de electrones

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

- 4) De la energía de interacción de núcleos

$$V_0 = (R_1, R_2, \dots, R_N)$$

- 5) De la energía potencial de interacción electrones con núcleos

$$U(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_N)$$

Teniendo en cuenta estas componentes de Hamilton, la Ecuación de Schrödinger toma la forma

$$\left\{ \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + \sum_n \left(-\frac{\hbar^2}{2M_n} \Delta_n \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + v_n(R_1, R_2, \dots, R_N) + U(r_1, r_2, \dots, r_n) \right. \\ \left. R_1, R_2, \dots, R_N \right\} \psi = E\psi$$

El número de variables independientes está determinado por el número total de partículas del orden de 10^{23} cm^{-3}). Por eso la resolución directa de la ecuación es posible si se consideran algunas aproximaciones sucesivas.

- a) Aproximaciones adiabáticas o de Born Oppenheimer.
- b) Aproximaciones de valencia.
- c) Aproximaciones monoeléctricas.

de esta forma la ecuación anterior puede representarse como:

$$\left(\sum_i \hat{H}_i \right) \psi_e = E\psi_e$$

donde $\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i)$, deduciéndose de esta forma que los electrones se mueven independientemente entre sí en un cierto campo de potencial autocongruente, esto permite considerar los electrones del cristal como un sistema de partículas no interactuantes.

El Hamiltoniano no contiene energía de interacción de electrones entonces es necesario considerar la suma de las energías de los electrones individuales como un producto de todas las funciones de onda, reduciendo el problema de muchas partículas a uno de un solo electrón.

De esta forma

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r)$$

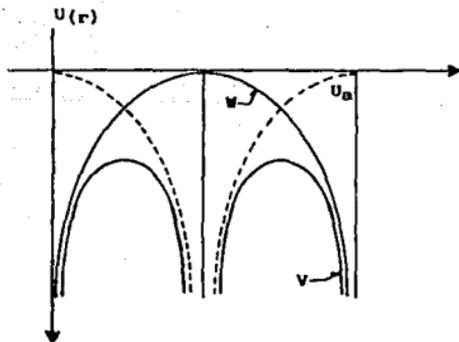
Considerando ahora la energía potencial del electrón en el cristal por la función $V(r) = U(r) + \Omega(r)$.

La ecuación de Schrödinger se escribirá entonces de la siguiente forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \right\} \psi(r) = E\psi(r)$$

Si se considera que el término $V(r)$ es una función de onda para una red cristalina tridimensional, entonces para una red unidimensional, su forma cualitativa esta representada en la Figura 4 en donde con línea punteada se muestra el potencial de un átomo aislado $v_0(r)$.

Fig. 4. Representación esquemática del potencial periódico de una red unidimensional.



Block demostró que para el caso de un potencial periódico la solución de la Ecuación de Schrödinger tiene la forma

$$\psi_{k(r)} = U_{k(r)} e^{ikr}$$

donde

$U_{k(r)}$ tiene una red cristalina periódica tridimensional.

K es un vector de onda del electrón en el cristal.

Su dimensión es inversa a la longitud. De una forma concreta de periodicidad de $U_{(r)}$ se pueden hacer importantes deducciones sobre los estados de los electrones del cristal (7).

Mediante consideraciones subsiguientes, se llega así a considerar que la energía de un electrón en el cristal se compone de su energía en el correspondiente nivel de un átomo aislado y de un término suplementario, que es una función periódica del vector de onda K . Así

$$E = E_0 + \frac{\sum_q A(q)e^{ikq}}{\sum_q S(q)e^{ikq}}$$

Ahora, en lugar de un nivel atómico en el cristal, tenemos una banda de energía cuyos valores se determinan por los valores máximos y mínimos del segundo término de la ecuación anterior. Y si posteriormente se consideran las interacciones de electrones en átomos vecinos, en las tres dimensiones, podemos obtener los valores máximos y mínimos.

$$E_{MAX} = E_0 + C + 6A$$

$$E_{MIN} = E_0 + C - 6A$$

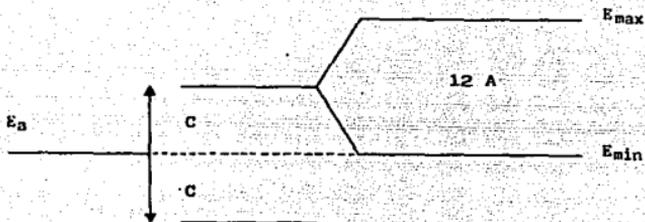


Fig. 5. Diagrama que representa la anchura de banda de energía para una red cúbica simple.

Por ello en una red cúbica simple la anchura de la banda es de

$$E_{MAX} - E_{MIN} = 12A$$

Según el principio de exclusión de Pauli, en cada nivel de energía, no pueden encontrarse dos electrones con el mismo espín; por ello, en cada estado que se determina por el valor del vector K , se disponen 2 electrones. Por consiguiente en una banda de energía simple existen N estados cuánticos y en ella puede haber $2N$ electrones. Si la banda (ρ) está

expresada de manera múltiple, en ella puede haber $2_p N$ electrones.

Al introducir la magnitud de momento o casi impulso $p = \hbar k$ para un electrón libre que se mueve en el campo periódico del cristal, se tiene entonces que la energía cinética de los electrones en equilibrio termodinámico es igual a $E_c = \frac{3}{2} K T$ donde K es la *Cte* de Boltzman.

Por eso debido a la agitación térmica al aumentar la temperatura, los electrones pueden pasar (saltar) fácilmente a niveles de energía más altos.

La energía del electrón en un campo periódico de una red unidimensional será entonces:

$$E = E_0 + C + 2A \cos K a$$

Con esto se representa la dependencia de las $E_{(K)}$ para los valores obtenidos en la primera zona de Brillouin tanto para la banda de electrones, s , p y d (Figura 6).

Cuando los electrones que se encuentran en el techo de la banda de energía valencia, se excitan absorbiendo energía, logran pasar al fondo de la banda de conducción, logrando con ello modificar su energía cinética.

La energía que el electrón requiere para alcanzar esta transición se conoce en los semiconductores como E_g o bien Energía del GAP o energía de Banda Prohibida.

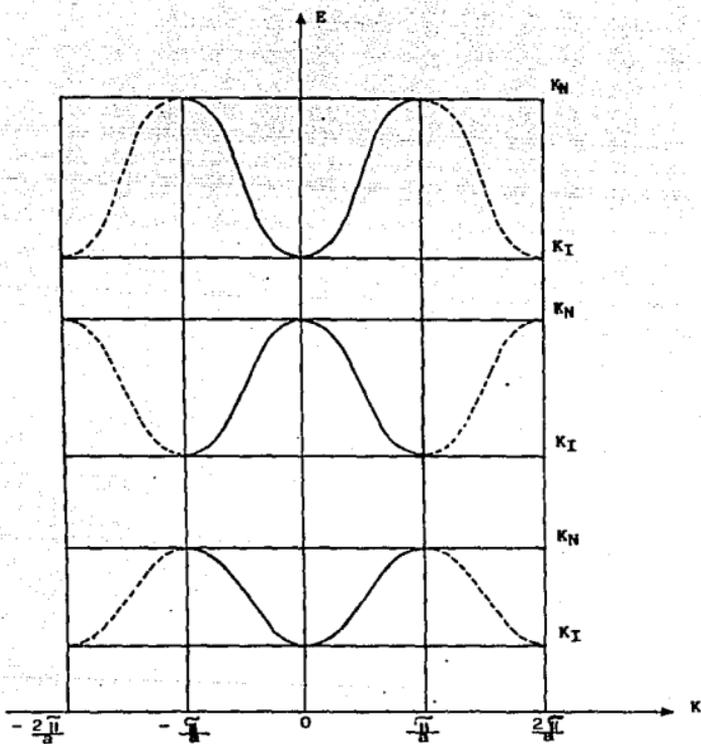
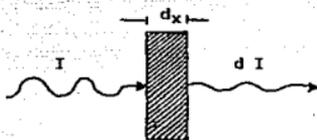


Fig. 6. Dependencia esquemática $E(K)$ para una red unidimensional en la proximidad de electrones fuertemente enlazados.

d) Absorción.

Cuando un haz de radiación monocromática u homogénea traspasa una sustancia, debido a su reflexión o absorción su intensidad disminuye.



La cantidad de energía absorbida dI es proporcional a la cantidad de energía incidente en la capa y al espesor de la capa absorbente.

$$-dI = \alpha I dz$$

El coeficiente de proporcionalidad α , que expresa la cantidad de energía absorbida del haz de luz I por la capa de espesor dz se llama coeficiente de absorción.

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = - \int_0^x \alpha dz$$

obtenemos

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

La dependencia del coeficiente de absorción respecto a la frecuencia $\alpha(\omega)$ o bien de la longitud de onda $\alpha(\lambda)$ se llama espectro de absorción de la sustancia. Si se supone que existen N centros de absorción. Designamos por σ la probabilidad de absorción de un haz monofotón por un centro de absorción, es decir es la sección eficaz de absorción de un fotón en la unidad de tiempo. La sección eficaz depende de la energía del fotón y de la naturaleza de los centros absorbentes.

Si suponemos que en un semiconductor, existen centros de absorción de diferente naturaleza; entonces N_i centros de absorción se caracterizan por la sección eficaz α_i entonces

$$\alpha_i(\omega) = \sigma_i N_i$$

El coeficiente de absorción total de la sustancia α es la suma de los coeficientes de absorción parciales

$$\alpha(\omega) = \sum_i \alpha_i(\omega) = \sum_i \sigma_i(\omega) N_i$$

Por lo tanto, el espectro de absorción total se compone de los espectros de absorción de los distintos centros de absorción.

Al interactuar los electrones del semiconductor con la radiación electromagnética, deben cumplirse dos leyes: la ley de la conservación de la energía y la ley de conservación del casi impulso. Si el electrón al interactuar con un cuanto de luz (fotón), de energía $\hbar\omega$ e impulso $\hbar\nu$, tenía la energía E y el casi impulso p , y después de interactuar tiene E' y p' estas leyes se escriben en la forma

$$E' = E + \hbar\omega$$

$$p' = p + \hbar\nu$$

La absorción en los semiconductores puede estar vinculada con la variación del estado energético de los electrones libres o enlazadas con los átomos, así como la variación de la energía vibratoria (oscilante) de los átomos de la red.

Existen por lo tanto varios tipos de absorción óptica pero, para los fines que persigue nuestra técnica solo mencionaremos los que nos interesan que son:

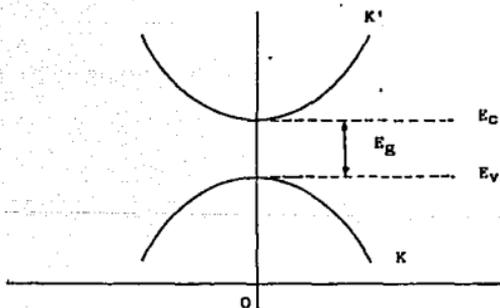
- a) Absorción intrínseca de la luz en transiciones directas y
- b) Absorción intrínseca de la luz en transiciones indirectas.

Absorción Intrínseca de la Luz en Transiciones Directas.

Si un semiconductor absorbe un cuanto de energía (fotón) los electrones de la banda de valencia, adquiriendo una energía determinada, que supera o al menos es igual a la anchura de la banda prohibida (GAP) estos pueden transitar a la banda de conducción.

Existen semiconductores que tienen la energía mínima de la banda de conducción E_{\min} y la energía máxima de la banda de valencia E_{\max} en un mismo punto de la zona de Brillouin (generalmente en el punto $k=0$)

Las transiciones de los electrones en estos materiales a la banda prohibida, ocurrirán entre estados energéticos correspondientes al máximo de la banda de valencia y al mínimo de la banda de conducción; es decir para valores de los casi impulsos ($p=\hbar k$) o del vector de onda próximos a cero (El momento de un fotón es tan pequeño que se puede despreciar).



$$K' = K \\ \Delta K = K' - K = 0$$

Fig. 7. Absorción intrínseca para transiciones entre bandas directas.

En este tipo de transiciones el vector de onda del electrón se conserva, es decir son verticales o directas ya que el fotón sólo suministra la energía necesaria para que el electrón sólo pase de la banda de valencia a la banda de conducción, pero el fotón como carece de momento no le suministra ninguna energía extra (momento lineal) al electrón.

Examinando la absorción intrínseca para transiciones directas entre bandas (banda-banda) de un semiconductor cuya banda de conducción y la banda de valencia poseen simetría esférica. Supongamos que se producen transiciones de electrones desde un estado de banda de valencia con vector de onda correspondiente al intervalo desde k hasta $k+dk$, Figura 6.

En este caso la energía del fotón absorbido $h\nu$ puede ser determinada a base de la ley de conservación de la energía de la correlación.

$$h\nu = E_c(k) - E_v(k)$$

$$h\nu = E_c(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} - E_v(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*}$$

$$h\nu = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*}$$

donde $E_g = E_c(0) - E_v(0)$ es la anchura de la banda prohibida y $m_r^* = \frac{m_n^* m_p^*}{2m_n^* m_p^*}$ es la masa reducida del electrón y del hueco.

El coeficiente de absorción es inversamente proporcional a la longitud del recorrido libre l_f cuya magnitud a su vez se determina por la velocidad de movimiento v_f y el tiempo de recorrido libre del fotón τ_f , es decir

$$\alpha = \frac{1}{l_f} = \frac{1}{\tau_f v_f} = g(\nu) \frac{\nu}{c}$$

donde: $g(\nu) = \frac{1}{\nu^2}$ es la probabilidad de absorción del fotón en la unidad de tiempo.

$v_f = \frac{c}{\eta}$ es la velocidad de movimiento del fotón en la unidad de tiempo.

$\eta =$ es el índice de refracción de la sustancia.

$c =$ es la velocidad de la luz.

La probabilidad de absorción del cuanto de luz con la energía comprendida en el intervalo $h\nu$ hasta $h(\nu+d\nu)$ Figura 7, es proporcional a la probabilidad de transición del electrón $P(\nu)$ y el número de estados cuánticos en la banda de valencia $N(E')$ en el intervalo de energía desde $-E_g - E'$ hasta $-E_g - E' - dE'$ es decir

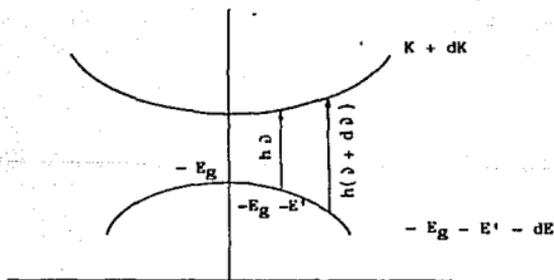


Fig. 8. Transiciones directas.

$$g(\nu) d\nu = 2P(\nu) N(E') dE'$$

Aquí el coeficiente 2 tiene en cuenta dos direcciones posibles de polarización de la luz

en donde:

$$N(E') = \frac{4\pi(2m_0^2)^{3/2}}{h^3} E'^{1/2}$$

Como se observa en la Figura 9, α_d^2 depende linealmente de $h\nu$ en un cierto intervalo. La prolongación de esta recta hasta cortar con el eje de las abscisas permite determinar la anchura de la banda prohibida E_g para transiciones directas prohibidas.

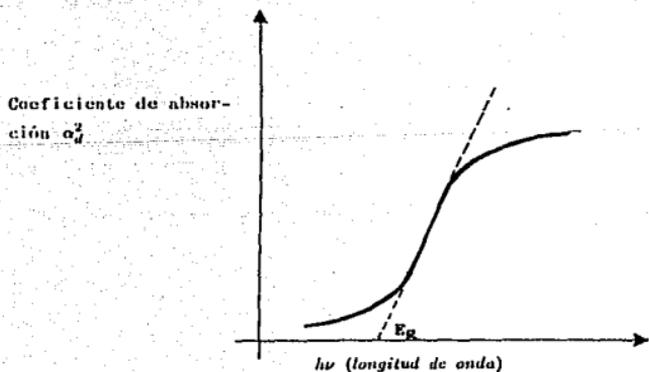


Fig. 9. Dependencia de α_d^2 respecto de $h\nu$.

Absorción intrínseca de la luz para transiciones indirectas.

Cuando una transición de un electrón lo hace en forma indirecta, ocurre un proceso donde el fotón no puede proveer un cambio en el momento. La energía que se requiere suministrar para que este momento varíe es suministrada por un fonón que es un cuanto de vibración perfectamente cuantizado. Cada uno de estos fonones tiene una energía característica E_p . Así que para que se realice la transición de E_i a E_f es indispensable que un fonón sea emitido o absorbido. Estos dos procesos están dados por

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_p$$

$$h\nu_a = E_f - E_i - E_p$$

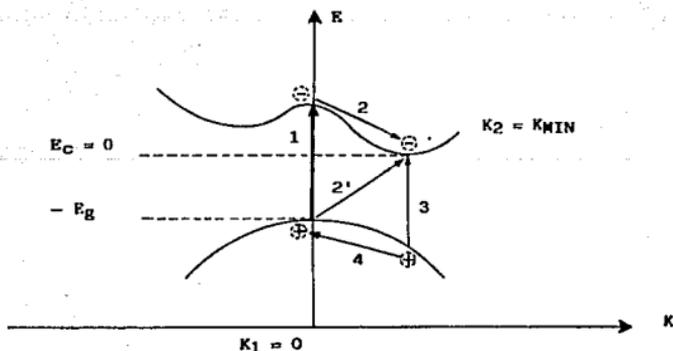


Fig. 10. Transiciones ópticas indirectas de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción.

A diferencia de las transiciones directas, éstas ocurren sin conservación del casi impulso del electrón. La ley de conservación del impulso aquí se asegura mediante la interacción del electrón en el proceso de transición no solo en el campo de radiación, sino también con las oscilaciones de la red.

En otras palabras, las transiciones indirectas o no verticales se producen con la emisión o la absorción de un fonón, para ello son posibles dos caminos.

El electrón que se encuentra cerca del extremo superior (techo) de la banda de valencia con $k_1 = 0$, siendo excitado por la luz pasa a la banda de conducción ocupando allí un estado con igual vector de onda (transición 1 en la Figura 10). A causa de tal transición en la banda de valencia queda un hueco con $k_1 = 0$. Sin embargo, el electrón de conducción con $k_1 = 0$ tiene una energía mayor que la energía correspondiente al extremo inferior (fondo) de la banda de conducción, por eso, éste en un intervalo de tiempo muy pequeño cumple la transición al estado próximo, al mínimo de energía $k_2 = k_{min}$ absorbiendo o emitiendo en este caso un fonón con vector de ondas k_{min} (transición 2). Además, también es posible otra transición. Absorbiendo un cuanto de luz el electrón transita verticalmente de un estado que se encuentra en lo profundo de la banda de valencia a un estado de la banda de conducción con $k_2 = k_{min}$ (transición 3). En consecuencia, en la banda de valencia queda un hueco en la profundidad, que transita al estado $k_1 = 0$ cerca del extremo superior (techo) de la banda de valencia, absorbiendo o emitiendo en este caso un fonón (transición 4). Si la energía del fonón la consideramos E_p , la energía mínima del cuanto de luz, necesaria al electrón para cumplir la transición indirecta (transición 2') en el caso de absorción del fonón se determinará por igual

$$h\nu = E_g - E_p$$

y en el caso de emisión del fonón

$$h\nu = E_g + E_p$$

y la emisión del fonón tendrá lugar solo cuando

$$h\nu > E_g + E_p$$

El coeficiente de absorción para las transiciones indirectas está compuesto de dos sumandos, vinculados con la absorción (α_a) y la emisión (α_e) del fonón.

El factor de absorción para las transiciones indirectas con absorción de un fonón es proporcional a la densidad de aquellos estados, de los cuales se cumplen las transiciones, es decir, al número total de pares de estados $N(\nu)d\nu$ y a la probabilidad relativa de absorción del fonón, o sea a la cantidad de fonones N_p con energía E_p .

$$N_p = \frac{1}{e^{K_p/T} - 1}$$

La absorción y emisión de fonones son posibles cuando $h\nu > E_g + E_p$, el coeficiente de absorción

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu)$$

a baja temperatura la densidad de fonones es muy pequeña (denominador muy grande en la Ec.):

La representación gráfica de $\alpha^{1/2}$ en función de $h\nu$ tiene dos porciones rectilíneas, la recta 1 corresponde a la dependencia de $\alpha_a^{1/2}$ y se corta en el eje de las abscisas en el punto $h\nu = E_g - E_p$.

La longitud del segmento entre los puntos de intersección de las rectas $\alpha_a^{1/2}$ y $\alpha_e^{1/2}$, correspondientes a una misma temperatura, con el eje $h\nu$ es igual a $2E_p$ en el centro de este punto se encuentra $h\nu = \Delta E_g$

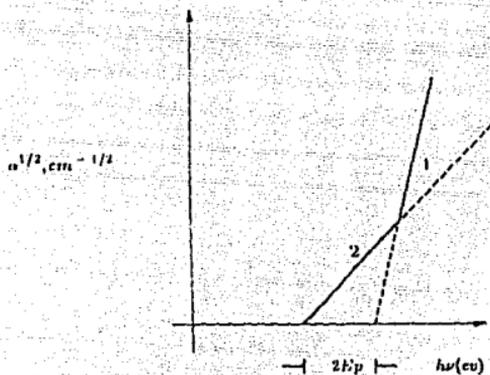


Fig. 11. Gráfica que representa la intersección de las rectas con el eje de las abscisas en una transición indirecta.

III DESARROLLO EXPERIMENTAL.

a) EQUIPO EMPLEADO Y MONTAJE.

El diagrama del montaje utilizado en nuestro laboratorio para la medición del coeficiente de absorción óptica por la técnica fotoacústica, se muestra en la Figura 1. El equipo utilizado fué el siguiente:

- a) Fuente de luz de tungsteno de 500 watts INSTRUMENTS, S.A., Inc. Modelo AH10.
- b) Monocromador con motor de barrido automático, INSTRUMENTS, S.A., Inc. Modelo 1-980011.
- c) Una celda fotoacústica fabricada en los talleres del Departamento.
- d) Lock-in Amplificador EG&G PARK Modelo 124-A, con rango de frecuencia 2 Hz-210 KHz.
- e) Preamplificador diferencial PRINCETON APPLIED RESEARCH Mod. 116.
- f) Graficador x-y KIPP & ZONEN modelo DD90.
- g) Sistema de colimación para análisis de resultados.
- h) Chopper trabajando a frecuencia de 20 Hz.

La fuente de luz posee una lámpara con filamento de tungsteno que emite luz blanca aproximadamente igual a la radiación luminosa emitida por un cuerpo negro a la misma temperatura. Un haz colimado de esta luz se hace pasar por el monocromador; este haz, al incidir en la rejilla de difracción del monocromador, es descompuesto en sus diferentes longitudes de onda cada una con diferentes intensidades luminosas. Una estrecha franja de este espectro de radiación se hace pasar por la rendija de salida del monocromador. Esta franja, aproximadamente monocromática, al ir girando de manera automática la rejilla, va barriendo las diferentes longitudes de onda del espectro, y cuyos valores pueden ser leídos en el cuadrante del monocromador.

Empleando un sistema de lentes de cuarzo y rendijas, el haz monocromático es enfocado para que incida en la muestra colocada en el

interior de la celda fotoacústica, para lo cual atraviesa la ventana de vidrio de ésta. Así, la muestra responderá de acuerdo a sus propiedades físicas intrínsecas, de manera diferente según sea la longitud de onda que está incidiendo sobre ella. Esta respuesta se manifestará en una variación de presión en el aire del interior de la celda, o sea en una onda sonora, que será registrada por el micrófono colocado en su interior. La señal eléctrica con que a su vez responderá el micrófono, será enviada a través de un sistema de preamplificación, al amplificador lock-in. Este amplificador leerá una señal que será función de las propiedades ópticas y térmicas del material, entre las cuales está el coeficiente de absorción óptica. La salida analógica del lock-in se conecta a un graficador para obtener simultáneamente la gráfica de la respuesta en función de la longitud de onda de la luz, obteniéndose de aquí el coeficiente de absorción óptica de la muestra.

El sistema pulsador de luz (choper: Pulsador de haz de luz monocromática), se interpone entre el haz de luz monocromática para la excitación de la muestra, de tal manera que la señal detectada por el lock-in (dispositivo de detección de la señal sensible a la fase del pulsador eliminando otras señales ajenas) es pulsada con la frecuencia del choper. El lock-in medirá señales que estén en sincronía con esta pulsación, es decir en "fase", lo que deja "fuera" la influencia de luz que no provenga del monocromador. Esto nos permite realizar el experimento en el laboratorio iluminado. La disposición del sistema en esta forma, es un sistema de detección sensible a fase (la del pulsador), por lo que señales ajenas o que no posean esta fase, son eliminadas por el lock-in, amplificando únicamente la señal de interés.

La celda fotoacústica es un dispositivo sensible a vibraciones externas no deseadas (ruidos, golpes, voces, etc.), por lo que el montaje en una mesa óptica dotada de sistema de amortiguamiento para las vibraciones que puedan transmitirse a través del piso del laboratorio. El amortiguamiento del ruido se mejora si se utiliza un sistema estratificado de placas metálicas y hule espuma o anillos de hule (o-rings).

b) LA CELDA FOTOACUSTICA.

La celda de detección que se utilizó en nuestros experimentos fue diseñada y construida en el Departamento de Física. El dispositivo esencial en la celda lo constituye el micrófono, que en nuestro caso fue de alta sensibilidad IV/Pa 20 Hz a 20 MHz. Ya que la señal eléctrica de respuesta es muy pequeña, se hizo necesario acoplar un circuito amplificador en el interior de la fotocelda, para aumentar la señal de salida y disminuir así la influencia de los ruidos eléctricos que se recogen en el camino de la señal, desde la celda al lock-in (Ref.). En la Figura 12 se muestra un diagrama esquemático de la fotocelda.

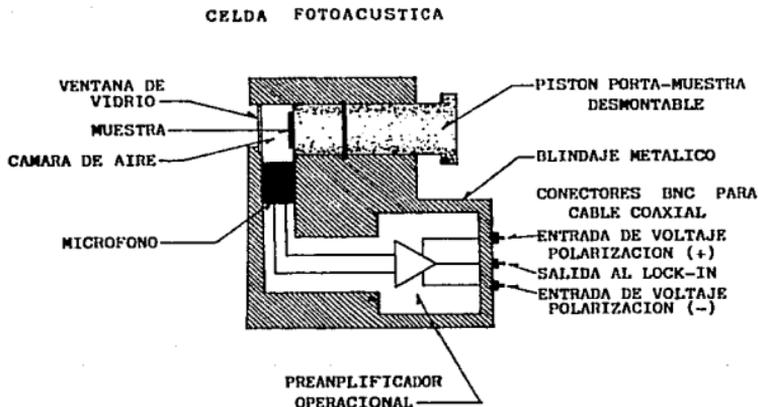


Fig. 12. El blindaje metálico y los cables coaxiales protegen contra señales y ruidos eléctricos externos.

c) DETALLE DEL SISTEMA PREAMPLIFICADOR DE LA CELDA. (Ref. 9)

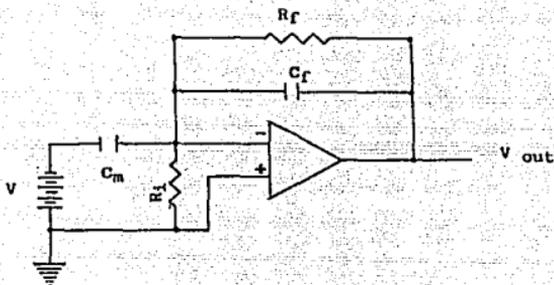


Fig. 13. Diagrama esquemático del micrófono y carga del preamplificador.

d) LA NORMALIZACIÓN DE LA RESPUESTA DE LA CELDA.

A una determinada potencia aplicada (voltaje y corriente constante), el filamento de tungsteno de la lámpara se mantiene a una temperatura constante, por lo que emite un espectro de radiación electromagnética que es semejante al de emisión de un cuerpo negro a una temperatura fija. En la Figura 14 se muestra un espectro de emisión de un cuerpo negro para dos diferentes temperaturas.

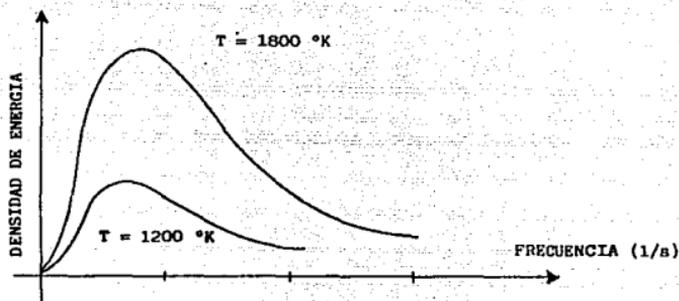


Fig. 14. Representación del espectro de emisión de un cuerpo negro para dos diferentes temperaturas.

En nuestro experimento la potencia aplicada a la lámpara fué de 500 watts. Mucha de esta potencia se pierde por calentamiento en las conexiones de la lámpara y de ella misma, pero aún así el filamento puede alcanzar hasta los 3000°C por lo que el máximo de la curva espectral se sitúa cerca de la región del visible.

De acuerdo a la gráfica de la figura 13 la intensidad del haz luminoso varía con la frecuencia (o longitud de onda). Para conocer el espectro de emisión del filamento, aproximándolo al de un cuerpo negro, por la utilización de las ecuaciones teóricas es necesario el conocimiento exacto de la potencia emitida en energía luminosa y la longitud y diámetro del filamento. Careciendo de estos datos, la mejor manera de obtenerlo es

medirlo utilizando la respuesta de un cuerpo que sea un absorbedor ideal de radiación, o sea un cuerpo negro ideal. Este cuerpo absorbe toda la radiación que incide sobre su superficie, sin importar la longitud de onda incidente. Se dice así que tiene una respuesta "plana". Un material que se aproxima bastante bien a un cuerpo negro es una superficie cubierta con hollín. En este caso se utilizó la respuesta de la celda fotoacústica con un material fácil de manejar y que se aproximara lo mejor al hollín; así se empleó un pedazo de papel carbón como muestra. La respuesta de la celda para este absorbedor "plano" se muestra en la Figura 11.

Una vez obtenido este espectro, el espectro de respuesta de otra muestra en particular es dividido entre el primero, para obtener así la respuesta como si la intensidad fuese constante para todas las longitudes de onda. Realmente la escala de la respuesta será diferente por una constante al valor verdadero, es decir que será directamente proporcional. Para conocer el valor verdadero de las medidas de absorción en unidades de densidad óptica, basta ajustar una pequeña región de puntos de la curva, a los datos de absorción óptica medidos por un espectrofotómetro normal, en un cuerpo del mismo material que el de la muestra, en regiones donde el ruido sea mínimo.

Otro procedimiento para obtener el espectro de la muestra de interés ya normalizado, es colocar un divisor del haz luminoso antes de que incida en la muestra, de manera que una parte incide sobre ésta y la otra es enviada a otro detector que posea respuesta plana como una termopila y así, automáticamente se puede ir tomando el cociente de la señal de la celda fotoacústica con la señal proveniente de este último detector, saliendo así la señal de interés ya normalizada.

En las mediciones, se utilizó el primer procedimiento de normalización.

DETERMINACION DEL COEFICIENTE DE ABSORCION OPTICA POR UNA TECNICA FOTOACUSTICA.

Se considera un celda cilindrica como se muestra en la Fig. 15. La celda tiene un diámetro D y una longitud L , se considera que la longitud L es pequeña comparada con la longitud de onda de la señal acústica (Ref. 10) y que el micrófono detectará las presiones promedios producidas en la celda. Se considera la muestra en forma de disco de diámetro D y espesor l . Se coloca la muestra de manera que su parte frontal esté expuesta al gas dentro de la celda, y su cara anterior está en contacto con el material de fondo de espesor l_b de baja conductividad térmica. La longitud de la columna de gas es entonces dada por $l_g = L - l_b - l$. Se considera también que tanto el gas como el material de fondo no absorben luz.

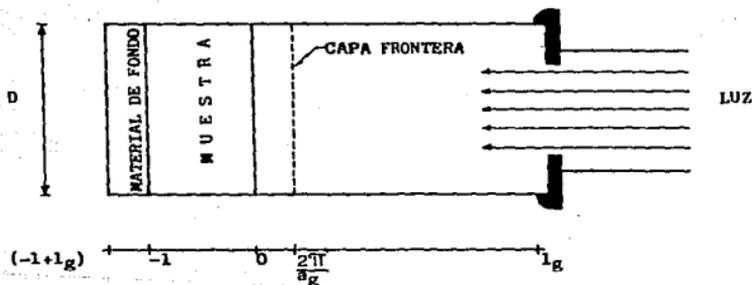


Fig. 15. Vista de la sección transversal de una celda fotoacústica cilíndrica simple, mostrando las posiciones de la muestra sólida, material de fondo y columna de gas.

Se definen los siguientes parámetros:

κ_i = la conductividad térmica del material i ($\text{cal/cm seg}^\circ\text{C}$)

ρ_i = la densidad del material i (g/cm^3)

C_i = calor específico del material i ($\text{cal/g}^\circ\text{C}$)

$\alpha_i = \kappa_i / \rho_i C_i$ = difusividad térmica del material i (cm^2/seg)

$a_i = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2}$ = coeficiente de difusión térmica del material i (cm^{-1})

$\mu_i = \frac{1}{a_i}$ = longitud de difusión térmica del material i (cm)

ω = frecuencia de modulación (rad/seg)

Donde los subíndices i pueden ser s (sólido), g (gas) ó b (material de fondo). Asumiendo una fuente de luz monocromática modulada senoidal con longitud de onda λ incidiendo en el sólido con intensidad

$$I(t) = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos \omega t) \quad I_0 = \text{flujo de luz monocromática } \left(\frac{\text{w}}{\text{cm}^2} \right)$$

β = coeficiente de absorción óptica

para

la muestra (cm^{-1}) para la longitud de onda λ .

La densidad de calor producido en cualquier punto x debido a la luz absorbida en ese punto en el sólido es dada por

$$\frac{1}{2} \beta I_0 \exp(-\beta x) (1 + \cos \omega t)$$

donde x toma valores negativos ya que la muestra se extiende de $x=0$ a $x=-l$ con la luz que incide en $x=0$. La temperatura de la muestra pueden ser obtenidas de la siguiente ecuación de difusión térmica.

$$\frac{\partial^2 \phi_x}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi_s}{\partial t} - A e^{\beta x} (1 + e^{i\omega t}) \quad \text{para } -l \leq x \leq 0 \quad (1)$$

con $A = \beta I_0 \cdot n / 2kx$ donde ϕ es la temperatura, I_0 es el flujo de luz y n es la eficiencia en la cual la energía de luz es absorbida y transformada a calor por los procesos de excitación no radiativos.

Note que la muestra es colocada entre $x=-l$ y $x=0$ y que la luz que incide I es atenuada al absorberla la muestra.

En este tratamiento se considera que $n=1$ lo cual es razonable para la mayoría de los sólidos a temperatura ambiente. Para el material de fondo y el gas las ecuaciones son dadas por:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha b} \frac{\nu \phi}{\nu l} \quad \text{para } -(l-l_0) \leq x \leq -l \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad \text{para } 0 \leq x \leq l_g \quad (3)$$

La parte real de la solución compleja $\phi(x,t)$ de las anteriores ecuaciones, es la solución de interés físico y representa la temperatura relativa en la celda a temperatura ambiente como función de la posición y el tiempo. Así el campo de temperatura está dado por

$$T(x,t) = \text{Re} [\phi(x,t)] + \Phi$$

donde

Re denota la parte real,

Φ es la temperatura ambiente.

En este punto se hace notar que las dimensiones de la celda se han considerado, lo bastante pequeñas como para ignorar flujos de calor colectivos en el gas en las condiciones de estado estacionario⁽¹⁰⁾.

Las condiciones frontera que debe satisfacer $\phi(x,t)$ con las siguientes ecuaciones de continuidad y flujo:

$$\phi_y(0, t) = \phi_x(0, t),$$

$$\phi_b(-l, t) = \phi_x(-l, t),$$

$$K_g \partial \phi_g(0, t) / \partial x = K_s \partial \phi_s(0, t) / \partial x,$$

$$K_b \partial \phi_b(-l, t) / \partial x = K_s \partial \phi_s(0, t) / \partial x,$$

donde s , g y b se refieren respectivamente a la muestra sólida, al gas y al material de fondo.

La solución $\phi(x, t)$ para la región del gas tiene la forma general:

$$\phi(x, t) = (1 - x/lg) \theta_0 + \theta \exp(-\sigma_g x + j \omega t), \quad 0 \leq x \leq lg \quad (4)$$

donde θ_0 es el incremento a la temperatura debida a la componente de estado estacionario de calor absorbido. θ representa la amplitud compleja de las temperaturas periódicas en la frontera muestra gas ($x=0$) y $\sigma_g = (1+j)\alpha_g$ con $\alpha_g = (\omega/2a_g)^{1/2}$. La solución explícita para θ está dada por:

$$\theta = \frac{\beta I_0}{2K_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s l) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s l) + 2(b-r)\exp(-\beta l)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_g l) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_g l)} \right) \quad (5)$$

donde:

$$b = \frac{K_b u_b}{K_s u_s}$$

$$g = \frac{K_g u_g}{K_s u_s}$$

$$r = (1-j) \frac{\beta}{2\alpha_s}$$

El proceso de difusión periódico produce una variación periódica de la temperatura en el gas, esta es dada por la componente armónica de la Ecuación 4 denotada por $\phi_{ac}(x, t)$. Haciendo la notación $\theta = \theta_1 + j\theta_2$, la variación de la temperatura del gas es:

$$\phi_{ac}(x, t) = e^{-\alpha\theta x} [\theta_1 \cos(\omega t - \theta_2 x) - \theta_2 \sin(\omega t - \theta_2 x)] \quad (6)$$

A una distancia de solamente $2\pi/\mu_g = 2\pi/\mu$, donde μ es la longitud de la difusión térmica, la variación de la temperatura periódica es prácticamente amortiguada. Así, puede definirse una capa frontera de espesor

$$2\pi/\mu_g \quad (\approx 0.1 \text{ cm a } \omega/2\pi = 100 \text{ Hz})$$

y asumir como una buena aproximación que esta capa de gas es capaz de responder térmicamente a la temperatura periódica en la superficie de la muestra. Debido al calentamiento periódico de la capa frontera, esta capa de gas se expande y contrae periódicamente, actuando como un pistón acústico sobre el resto de la columna de gas. Si se considera que el resto del gas responde adiabáticamente a la acción del pistón, entonces la presión acústica en la celda debido al desplazamiento de este gas pistón es derivada de la ley de los gases adiabáticos ($PV^\gamma = Cte$).

Aunque la expresión completa para la señal fotoacústica es complicada y hasta cierto punto difícil de interpretar, se puede obtener información importante examinando un poco los casos especiales.

Estos casos fueron agrupados de acuerdo a la opacidad óptica,

determinado por la relación de la longitud de absorción óptica $\frac{1}{\beta}$ a la longitud l de la muestra sólida, donde β es el coeficiente de absorción óptica del sólido es ópticamente transparente; y cuando $l < \frac{1}{\beta}$ el sólido es ópticamente transparente; y cuando $l > 1/\beta$ es opaco. Así mismo, se considera la relación entre la longitud de difusión térmica μ_s y la longitud l de la muestra. A continuación se presenta la TABLA I donde se da la dependencia de la amplitud α de la señal fotoacústica sobre las propiedades ópticas y térmicas de acuerdo como lo predice el modelo R.G. en algunos casos límite⁽¹⁶⁾.

TABLE I
Dependencia de la señal fotoacústica sobre las propiedades ópticas y térmicas como lo predice el modelo R.G.

Caso	Aproximación de la Señal F.A.
$l < 1/\beta, l < \mu_s$	$\beta l (\alpha_s \alpha_b)^{1/2} / K_b \omega$
$l < 1/\beta, l < \mu_s$	$\beta \alpha_s \alpha_b^{1/2} / (K_s \omega)^{3/2}$
$l > 1/\beta, l < \mu_s, \mu_s > \frac{1}{\beta}$	$(\alpha_b \alpha_s)^{1/2} / K_b \omega$
$l > 1/\beta, l > \mu_s, \mu_s > 1/\beta$	$(\alpha_s \alpha_b)^{1/2} / K_s \omega$
$l > 1/\beta, l > \mu_s, \mu_s < 1/\beta$	$\beta (\alpha_s \alpha_b)^{1/2} / (K_s \omega)^{3/2}$

El resto del gas de la celda responde adiabáticamente a la acción de este pistón acústico, la presión dependiente del tiempo en la celda es:

$$P_{(t)} = \frac{\gamma P_0}{\gamma_0} z(t)$$

donde

γ = el radio del calor específico del gas

P_0 = la presión ambiental

l_g = la longitud de la columna de gas.

La expresión final para la variación de la temperatura involucra no solo los parámetros ópticos de la muestra sino también los parámetros térmicos y geométricos de la muestra, del material y del material de fondo.

En el Departamento de Física se estudian diferentes tipos de materiales como por ejemplo el *CdS* de la familia II-VI. Las películas delgadas utilizadas en estos experimentos, fueron del material semiconductor *CdS*. El interés en el Departamento por este material radica en que puede ser usado como ventana óptica para dispositivos fotovoltaicos. Películas de *CdS* dopado tipo *n* crecidas sobre películas de *CdTe* o *Cd_{1-x}Zn_xTe* dopadas tipo *p*, forma una heterounión la cual está siendo aprovechada en la fabricación de celdas solares. El *CdS* además de contribuir a formar la barrera de potencial, tiene la propiedad de ser bastante transparente a la luz visible, por lo que es utilizado como ventana para el paso de la luz solar en dichas celdas fotovoltaicas.

Actualmente se preparan en el Departamento películas de *CdS* por un técnica de depósito por baño químico. El espesor de estas muestras oscila alrededor de los 2500 Å. La importancia inmediata que ha adquirido este material en las investigaciones realizadas en el Departamento, tienen que ver con que normalmente el *CdS* crece con una estructura hexagonal como fase estable y en investigaciones se ha encontrado la fase metaestable

cúbica, con lo cual cambian muchas de las propiedades físicas del CdS. Lo anterior representa un hecho inusitado dentro del área de ciencia de materiales⁽¹³⁾.

Una de las propiedades importantes a medir es el coeficiente de absorción óptica (α), el cual nos permite determinar el ancho de la banda prohibida del semiconductor, y de esta forma la cantidad de luz que llegará a la interfase de los dos materiales que es el elemento más importante del dispositivo; así como también estados de defectos dentro de la banda prohibida.

Para determinar el coeficiente de absorción óptica es necesario recordar que cuando una muestra es iluminada con luz monocromática, ésta absorbe energía siguiendo la distribución que se muestra en la pag. 13.

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

$$e^{\alpha x} = \frac{I_0}{I}$$

$$\alpha x = \ln \frac{I_0}{I}$$

$$\alpha = \frac{1}{x} \text{ D.D.} \quad \text{donde la INTENSIDAD } I \sim \alpha$$

siendo la Densidad Óptica (D.D.) = $\ln \frac{I_0}{I}$ y x el espesor de la película.

En la muestra transparente la fluctuación de la presión es siempre proporcional al coeficiente de absorción óptica. Para ahondar en las condiciones anteriores consulte la Referencia (16).

La muestra es ópticamente
transparente cuando:

$$i < \frac{1}{\beta}$$

La muestra es ópticamente
opaca cuando:

$$i > \frac{1}{\beta}$$

VER TABLA 1

La conversión de esta escala a unidades de α se hace por comparación con datos determinados por transmisión óptica en una región del espectro electromagnético, normalmente en la región de mayores energías.

Esto es una calibración del sistema fotoacústico. Una vez determinado el factor de escala, ya no es necesario emplear la transmisión óptica siempre que se trate del mismo material. De acuerdo con el modelo teórico, la técnica fotoacústica es útil para el espectro del campo electromagnético abajo del borde de absorción y hasta la parte inicial de este; en este rango la técnica de transmisión oculta mucha información.

Para regiones de mayor energía que el borde de absorción se requiere emplear la técnica de transmisión óptica. En este sentido las dos técnicas se pueden considerar complementarias.

Para la mayoría de las propiedades ópticas, de aplicación a dispositivos en semiconductores, la región de interés se encuentra en el rango de energías cercanas al borde de absorción y hacia menores energías. Lo anterior explica la importancia de la técnica fotoacústica para el estudio de las propiedades ópticas de semiconductores.

Aplicaciones que se han encontrado por esta Técnica Fotoacústica.

El espectro de absorción fotoacústico provee información acerca de la

absorción óptica característica de los diferentes materiales, cuantitativamente con datos experimentales, también puede ser aplicada al realizar estudios de superficie estudios de volumen o bien estudios de excitación.

Cuando la superficie de un material sólido no es altamente reflectivo, la espectroscopia fotoacústica proveerá datos ópticos acerca del volumen del material. La técnica fotoacústica puede ser empleada para estudiar aisladores, semiconductores y también sistemas metálicos que no pueden ser estudiados por técnicas de absorción óptica convencional. Esto incluye sustancias que están en forma de polvos, son amorfos o bien que por alguna razón son difícil de preparar para estudios de reflexión.

En el caso de aisladores, el espectro fotoacústico da información directa acerca de la banda de absorción óptica del material.

En compuestos de coordinación, es posible mediante esta técnica distinguir el tipo de coordinación que se presenta en las diferentes fases (alfa o beta) de estos compuestos⁽¹⁴⁾.

En el caso de semiconductores, se pueden llevar a cabo estudios para observar las transiciones directas o indirectas ocurridas por fonones, ya que puede ser empleado en el rango del U.V o del visible y con ello obtener información acerca de sus estructuras de banda electrónica.

La medición fotoacústica en cristales líquidos puede ser empleada para obtener información acerca de la interacción molecular y tratar de entender las propiedades no usuales de estos compuestos.

Aplicaciones en Biología y Medicina.

La técnica fotoacústica ha sido empleada para estudiar algunas proteínas o bien sistemas biológicos complejos en materia de plantas y animales o algún tipo de microorganismo.

Se emplea esta técnica para realizar monitoreos en el crecimiento de bacterias en colonias o superficies o bien para identificar algún tipo de bacterias en algunos estudios de diferentes tejidos de músculos tanto animales como humanos y podría en un momento dado contribuir a proporcionar un diagnóstico en el caso de tejidos cancerosos.

Se emplea también en los estudios de Excitación-Fluorescencia debido a la alta sensibilidad o en estudios de procesos fotoquímicos en sólidos y observar así el proceso de activación y sus velocidades de reacción. Esto permite distinguir entre eventos fotoquímicos verdaderos y eventos termoquímicos fotoinducidos.

De tal manera que la técnica es útil para entender el comportamiento de compuestos importantes tecnológicamente tal como las resinas fotoresistentes empleadas para la elaboración de circuitos integrados o bien estudiar cambios físicos y químicos que ocurren en polímeros, plásticos, pigmentos, etc.

IV. Discusión de Resultados.

Para empezar a discutir los resultados obtenidos por esta técnica se hace necesario mencionar el fenómeno de interferencia que se presenta al tratar de determinar el coeficiente de absorción por técnicas tradicionales del espectrofotómetro ya que las películas de materiales semiconductores de interés, se obtienen mediante crecimientos en placas de vidrio y el grosor de estas películas varía desde unos 1000 \AA y 4000 \AA (valores siempre menores a una micra).

Cuando el espesor de la película es una fracción de la longitud de onda de la luz que incide se presenta un patrón de interferencia con máximos y mínimos y que ocasiona un ocultamiento de la señal obtenida por el método de transmisión óptica.

Aplicando la técnica fotoacústica, se elimina este problema ya que aquí no nos importa cuanta luz se transmite o bien emite, sino únicamente la luz que le llega a la muestra que provoca los decaimientos no radiativos que originan que el espectro de absorción pueda ser:

- a) de transición directa, cuando la energía que absorbe el semiconductor (fotón) pasan directamente de la banda de valencia a la banda de conducción en el mismo punto de la zona de Brillouin,
- b) de transición indirecta cuando el fotón no puede proveer un cambio en el momento del electrón y por ello la energía que se requiere es suministrada por un fonón que viene a ser un cuanto de vibración perfectamente cuantizado.

La Figura 16 nos muestra el espectro de absorción óptica de una película delgada de CdS medida mediante transmisión óptica en un espectrofotómetro PERKIN-ELMER A 9. En esta misma gráfica se presenta el

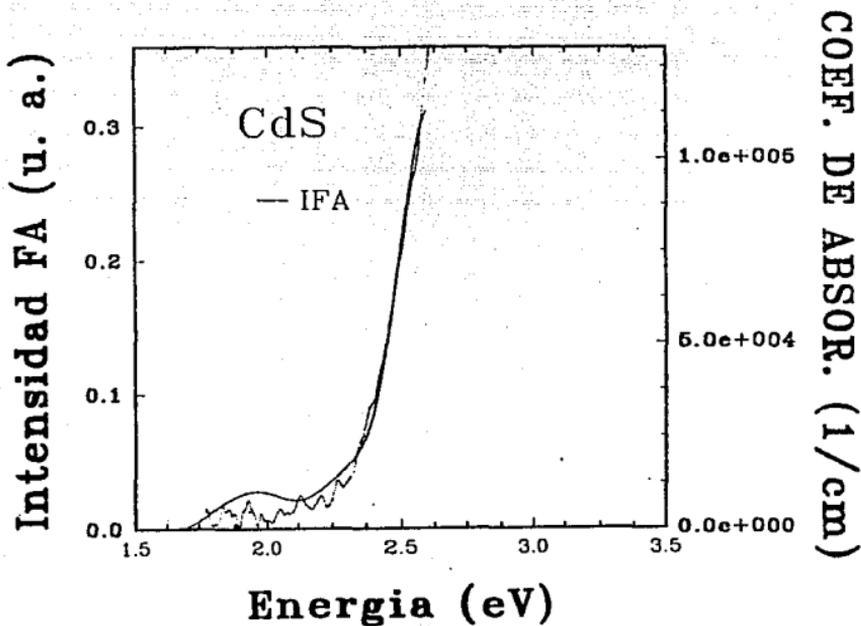


Fig. 16. Gráfica que muestra la equivalencia entre la densidad óptica obtenida por la técnica de transmisión óptica y la intensidad de la señal fotoacústica. Esta equivalencia permite calibrar la escala de la respuesta fotoacústica.

espectro de absorción óptica determinado mediante la técnica fotoacústica con la celda desarrollada en el Departamento. La escala vertical en el eje derecho de la figura, indica el coeficiente de absorción óptica medido en cm^{-1} .

Con este modelo se observa claramente que los valores de α graficados se obtuvieron dividiendo la densidad óptica indicada por el espectrofotómetro entre el espesor de la película que es aproximadamente de 2200 \AA .

$$2200 \text{ \AA} = 2.2 \times 10^{-5} \text{ cm.}$$

Así

$$\text{Coeficiente de absorción} = \frac{\text{Densidad óptica}}{\text{factor de } 2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}}$$

El eje izquierdo de la gráfica muestra la escala en unidades arbitrarias obtenidas por la técnica fotoacústica.

De esta manera se puede observar como coinciden por las dos técnicas el borde de absorción alrededor de un valor de energía de 2.4 eV que es el que reporta la literatura para estas películas.

Por la técnica de transmisión óptica sin embargo se detecta para bajas energías pequeñas ondulaciones que pueden ser interpretadas como interferencias y que por la técnica fotoacústica se detectan unas señales que están variando alrededor de un valor medio pero que de ninguna manera representan alguna absorción neta a esos valores de energía (se consideran variaciones por ruidos mecánicos).

Esto se ve mas claramente en la Figura 17 en donde se representa en forma comparativa la señal obtenida por la técnica de transmisión óptica y

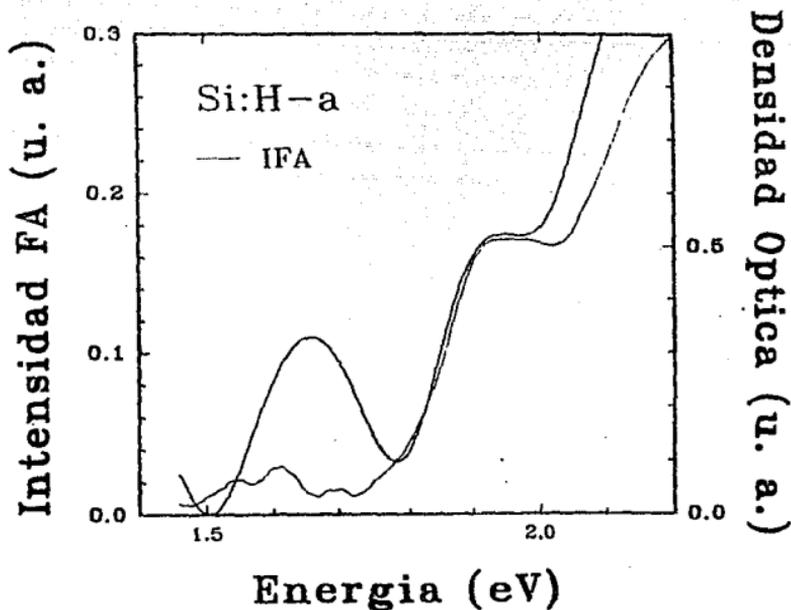


Fig. 17. Gráfica que señala en forma evidente los efectos de interferencia que se presentan por la técnica de transmisión óptica y la eliminación de los mismos empleando la técnica fotoacústica.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

la técnica fotoacústica para una muestra de Silicio-Hidrogenado-Amorfo α -Si:H. En el primer caso se ve que por transmisión óptica existe una oscilación entre valores máximos y mínimos que pueden provocar confusión al determinar cual es el valor real de este borde de absorción; ya que en valores cercanos al 1.8 eV puede pensarse que es otra oscilación de interferencia. Cuando esto se compara con la señal obtenida por la técnica fotoacústica se observa que el material empieza a absorber hasta valores de energía de 1.8 eV y que para mayores energías el material ya no presenta ninguna absorción representativa; en esta gráfica por consiguiente se señala en forma experimental la gran ventaja que tiene esta técnica fotoacústica sobre las técnicas tradicionales, cuando se caracterizan películas muy delgadas. En esta gráfica la señal obtenida por transmisión óptica ya no se grafica como coeficiente de absorción ya que como se mencionó anteriormente la señal fotoacústica medida en unidades arbitrarias es equivalente al coeficiente de absorción

$$FA = \alpha = \frac{1}{2} DO.$$

Ver pag. 32

Otra de las ventajas que reporta esta técnica es la detección de impurezas adicionales en películas semiconductoras; una de las que se trabajó fué el ZnS con impurezas de Mn, introducidas como dopante dentro del cristal de ZnS.

En la Figura 18 se observa que la técnica fotoacústica detecta resolviendo con mucha claridad antes del borde de absorción una pequeña banda que corresponde al Mn, que empieza en valores de energía cercanos a 3.2 eV señalando la presencia del Mn y posteriormente al aumentar los valores de energía ya aparecen señales que corresponde a transiciones del GAP (banda prohibida), esto ocurre hasta valores de 3.4 eV. la banda correspondiente al Mn puede permitir el nivel de energía donde se ubican las impurezas

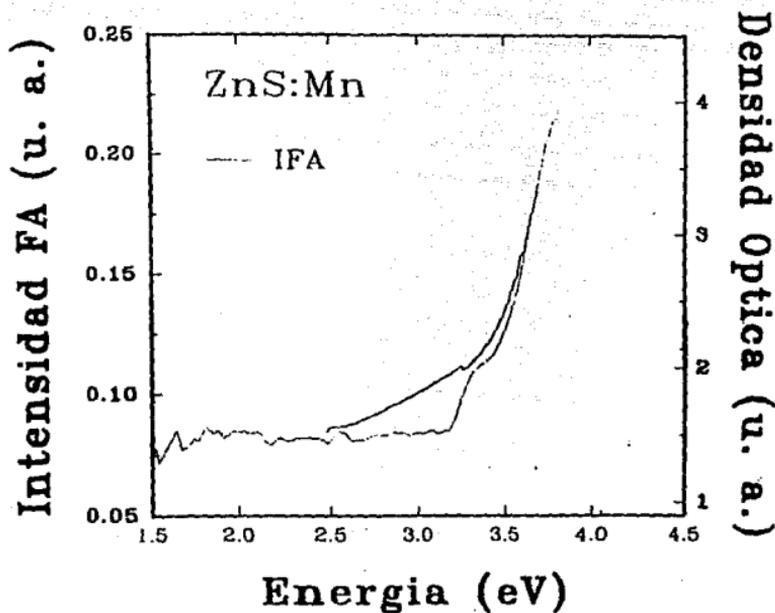


Fig. 10. Gráfica que indica como la técnica fotoacústica es capaz de resolver la presencia de impurezas en el ZnS:Mn a diferencia de la técnica de transmisión óptica.

dentro del GAP. Cuando la determinación se realiza por la técnica de transmisión óptica, la señal del Mn es promediada y con ello ocultada por efectos de interferencia, es decir, no resuelve el detalle del dopante.

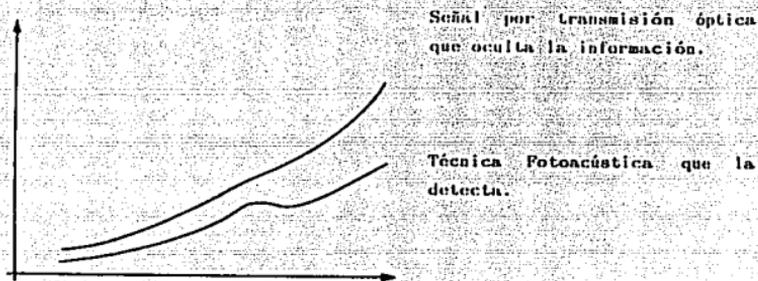


Fig. 19. Comparación de las dos técnicas de espectroscopía que señalan la ventaja de una sobre la otra.

En la caracterización de películas semiconductoras es de mucha importancia, identificar el tipo de impurezas que dopan la muestra y que con ello aumentan la conductividad del material o cambian sus propiedades ópticas según sea requerida la cantidad de estas impurezas o dopantes.

V. Conclusiones.

De los resultados de este trabajo se pueden obtener las siguientes conclusiones:

1.- Empleando materiales de fácil acceso se construyó una versátil celda P.A. "casera" de muy bajo costo (aproximadamente $< a \$ 100,000.00$) y de alta sensibilidad y confiabilidad) siendo capaz de competir con celdas comerciales de alto costo ($\sim \$ 40'000,000.00$, EG & G PARC Model 6003). Este dispositivo es de fácil reproducción de acuerdo al diseño planteado.

2.- Se midieron espectros de absorción de diferentes muestras en diferentes rangos del espectro de energía en películas delgadas semiconductoras. Estas mediciones coincidieron con los valores reportados en la literatura científica por otras técnicas espectroscópicas.

En especial se trabajó con GdS , $a-SiH$ y $ZnS:Mn$. Estas mediciones permitieron determinar el ancho de banda en estos materiales: 2.4, 1.8 y 3.6 eV respectivamente.

3.- Empleando la técnica de transmisión óptica se lograron calibrar los espectros obtenidos por la técnica fotoacústica en la parte del borde de absorción correspondiente a altas energías, a través de la coincidencia de las curvas espectrales en los materiales estudiados.

4.- La ventaja más notable de esta técnica fotoacústica demostrada en nuestro trabajo experimental, fué la de eliminar los efectos nocivos de interferencia originados por el poco espesor de las películas, permitiendo entonces la observación de estados o defectos dentro del ancho de banda prohibida, que se manifiestan como bandas de absorción que dan información valiosa sobre las propiedades ópticas y de transporte de carga eléctrica del material.

Como por ejemplo el caso del $ZnS:Mn$ en donde se logra observar la impureza (Mn) como una banda abajo del borde de absorción.

Este trabajo se redujo al análisis de materiales semiconductores de interés para el Departamento, aunque la técnica se puede aplicar a toda la gama de materiales sólidos: polvos, cristales, geles, materiales cerámicos, etc. que no pueden ser medidos por otro tipo de técnicas.

Recomendaciones y Propuestas a Futuros Trabajos

Para mejorar esta técnica se recomienda:

- a) Reducir los ruidos mecánicos al mínimo, empleando un mejor sistema de suspensión de la parte más sensible del sistema: la celda, el chopper, la lámpara (ventilador de esta), colocando el sistema en una mesa óptica que elimine al máximo las vibraciones provenientes del movimiento en el piso (pasos de personas, golpes de puerta, etc.) y frecuencias de resonancias naturales de estructura (el edificio, mobiliario, etc.).
- b) Se observó que la técnica reporta una mejor resolución utilizando una lámpara de mayor intensidad, por lo que se recomienda emplear una lámpara de Xenón de 1000 w, ya que la que se empleó fué de Tungsteno de 500 w. La lámpara de Xenón tiene además un rango de emisión mas amplio en la región del infrarrojo. Todo ello lleva implícito una optimización del sistema óptico de colimación del haz luminoso, para aprovechar al máximo la intensidad de la lámpara.
- c) Hacer las modificaciones convenientes para emplear esta técnica al realizar mediciones en otros rangos de temperatura, por ejemplo desde la temperatura del Nitrógeno líquido, hasta la temperatura ambiente. Una de estas modificaciones sería el empleo de otro tipo de gas que no se licúe a la temperatura del Nitrógeno líquido, como es el caso del Ar, He, etc.
- d) Rediseñar la celda para que esta técnica se pueda emplear para medir el borde de absorción, no solo de materiales sólidos, sino que podría aplicarse en líquidos o gases que sean de interés en otras ramas de la Ciencia: Química, Medicina, Biología, etc.

IV. Referencias:

- (1) P.Sánchez Sinencio, Revista Mexicana de Física 26, 145 (1979).
- (2) J.P.McKelroy, Física de Estado Sólido y de Semiconductores. Ed. Limusa (1976).
- (3) A.G. Bell Phil Mag. 11, 510 (1881)
J.Tydall. Proc. Roy. Soc. 31, 307 (1881)
V.G. Rontgen, Phil:Mag. 11, 308 (1881).
- (4) L.B. Kreuzer, C.K.N. Patel, Science 45, 173 (1971).
- (5) K.Kaya, V.R. Harshbarger, M.B. Robin, J. Chem Phys. 60, 4231 (1974).
- (6) A. Rosewaig and A. Gersho. J. Appl Phys. 47, 64 (1976)
- (7) K.V. Shafinova, Física de los Semiconductores. Cap. III Ed. "MIR" Moscú. (1975).
- (8) J.L.Pan Kove. Optical Process in Semiconductors. Dover Publication, Inc. New York (1971).
- (9) L.B.Kreuzer. Journal of Applied Physics 42, 2934 (1971).
- (10) L.C.Anmodt, J.C.Murphy, and G.J.Parker. Journal of Applied Physics 48, 927 (1977).
- (11) W.G.Ferrel Jr. and Y. Haven. Journal of Applied Physics 48, 3984 (1977).
- (12) Ch.A. Wert and R.W. Thomson, Física de los Sólidos, McGraw Hill (1967) Capítulo 12.

- (13) T. Dioszeghy and A. Mandelis, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 1115 (1986).
- (14) A. Mandelis, Y.C. Tong and B.S.H. Royce, *J. Appl. Phys.* **50**, 7138 (1979).
- (15) N.C. Farnelius, *J. Appl. Phys.* **51**, 650 (1980).
- (16) H. Vargas, L.C. Miranda, *Physics Reports* **161** No. 2, 43 (1988).