

MEDIDAS DE TRANSMITANCIA ESPECTRAL SIN LA PRESENCIA DE FRANJAS DE INTERFERENCIA: UN MODELO PARA LA OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES ÓPTICAS EN PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS

✉ HEIDDY PAOLA QUIROZ GAITÁN¹
SANDRA MARCELA LÓPEZ OSPINA²
JORGE ARTURO CALDERÓN CÓMBITA³
ANDERON DUSSÁN CUENCA⁴

RESUMEN

En este trabajo presentamos un modelo para la obtención de las constantes ópticas de películas delgadas semiconductoras cuando no es posible observar franjas de interferencia en los espectros. La obtención de las constantes ópticas como el coeficiente de absorción (α), el índice de refracción (n), coeficiente de extinción (k) y las propiedades físicas como el ancho de brecha prohibida «Gap» (E_g) y el espesor de la película (d), fueron obtenidos para películas delgadas del compuesto $Cu_2ZnSnSe_4$ mediante la deconvolución de los espectros experimentales. Para el análisis de las medidas de transmitancia se tomó como base modelo de Bhattacharyya y elementos básicos de la teoría de Sweneapoel. El modelo aquí presentado tiene en cuenta consideraciones de inhomogeneidad en la película y rugosidad en la superficie. Los valores para las constantes ópticas obtenidas por el modelo propuesto presentaron concordancia con los obtenidos para las muestras a partir de la teoría de Sweneapoel, cuando fue posible su aplicación. Una variación del $\pm 6\%$ fue observada para los valores del espesor, los cuales fueron corroborados mediante la realización de medidas de perfilometría.

PALABRAS CLAVES: películas delgadas; propiedades ópticas; semiconductores.

SPECTRAL TRANSMITTANCE MEASUREMENTS WITHOUT THE PRESENCE OF INTERFERENCE FRINGES: A MODEL FOR OBTAINING OPTICAL CONSTANTS OF THIN SEMICONDUCTOR FILMS

ABSTRACT

This paper presents a model for obtaining the optical constants of thin films semiconductors. It is possible when there are not interference fringes in the transmittance spectra. Optical constants as the absorption coefficient (α), refractive index (n), extinction coefficient (k) and other physical properties (Gap (E_g) and thickness (d)) were obtained for the $Cu_2ZnSnSe_4$ compound by deconvolution experimental spectra. Bhattacharyya model and basic elements of Swanepoel theory were used for analysis of transmittance measurements. The Model presented takes into account considerations

- ¹ Física Universidad Nacional de Colombia; estudiante de Maestría Universidad Nacional de Colombia; Grupo de Materiales Nanoestructurados, Departamento de Física Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Colombia.
- ² Estudiante de Física Universidad Nacional de Colombia; Grupo de Materiales Nanoestructurados, Departamento de Física Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Colombia.
- ³ Físico Universidad Nacional de Colombia; estudiante de Maestría en la Universidad Nacional de Colombia; Grupo de Materiales Nanoestructurados, Departamento de Física Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Colombia.
- ⁴ Licenciado en Matemáticas y Física Universidad de la Amazonía; Especialista en Ciencias Físicas Universidad Nacional de Colombia; Mg. en Ciencias Físicas Universidad Nacional de Colombia y PhD. en Física Universidad Nacional de Rosario, Argentina.



Autor de correspondencia Quiroz-Gaitán, H.P.: Calle 5 N°
1C-39 int. 6, Chía - Cundinamarca. Código Postal: 250001
Teléfono: (57 1) 862 00 62.
Correo electrónico: hpquiroz@unal.edu.co

Historia del artículo:

Artículo recibido: 26-IX-2013 / Aprobado: 05-I-2014

Disponibile online: 21 de marzo de 2014

Discusión abierta hasta marzo de 2015

of inhomogeneity in the film and surface roughness. Values for the optical constants obtained by the proposed model showed agreement with those obtained for samples from Swanepoel theory, when its implementation was possible. A variation of $\pm 6\%$ for thickness values, which were corroborated by performing profilometry measurements, was observed.

KEY WORDS: Thin Films; Optics Properties; Semiconductors.

MEDIÇÕES DE TRANSMITÂNCIA ESPECTRAL SEM A PRESENÇA DE FRANJAS DE INTERFERÊNCIA: UM MODELO PARA OBTENÇÃO DE CONSTANTES ÓPTICAS DE FILMES FINOS EM SEMICONDUTORES

RESUMO

Apresenta-se um modelo para a obtenção das constantes ópticas dos filmes finos de semicondutores quando não é possível observar franjas de interferência no espectro. Obtenção das constantes ópticas, tais como o coeficiente de absorção (α), o índice de refração (n) o coeficiente de extinção (k) e as propriedades físicas como a largura do fosso proibido «Gap» (por exemplo) e a espessura da Filme (d), foram obtidos para os filmes finos de composto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ pela desconvolução dos espectros experimental. Para a análise das medidas de transmitância foi tomado como o modelo básico de Bhattacharyya e os elementos básicos da teoria de Sweneapoel. O modelo aqui apresentado leva em conta as considerações de heterogeneidade no filme e da rugosidade da superfície. Os valores para as constantes ópticas obtidas pelo modelo proposto mostrou concordância com os obtidos para as amostras da teoria Sweneapoel sempre que possível implementação. Uma variação de $\pm 6\%$ foi observada para valores de espessura, os quais foram corroborados através da realização de medições de perfilometria.

PALAVRAS-CHAVE: filmes finos; propriedades ópticas; semicondutores.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de los materiales promisorios para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos se encuentra el $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (Schorr, S., *et al.*, 2009; Reginder, A. y Siebentritt, 2010; K. Timmo, *et al.*, 2010; Salomé, P.M.P. y Fernandes, P.A. 2009; Wangperawong, A., *et al.*, 2011). El compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ha mostrado ser de gran interés debido a que sus componentes son de baja o nula toxicidad, relativa facilidad en su adquisición y con propiedades físicas aptas para la aplicación industrial de celdas fotovoltaicas (Schorr, S. *et al.*, 2009; Reginder, A. y Siebentritt, S. 2010; Timmo, K. *et al.*, 2010; Salomé, P.M.P. y Fernandes, P.A. 2009; Wangperawong, A., *et al.*, 2011; Al-Bassam, A. A. I. King Saud Univ, J. 1998).

Las propiedades ópticas como el índice de refracción (n), el coeficiente de absorción (α) y las características físicas como espesor de la muestra (d) y el ancho de brecha prohibido «gap» (E_g), son parámetros que caracterizan las propiedades del material y que se

pueden obtener a partir de las medidas experimentales de transmitancia espectral en función de la longitud de onda. Cuando en las medidas de transmitancia espectral no se evidencian franjas de interferencia es necesario realizar otro tipo de medidas experimentales que den cuenta de ellos. La presencia de estas franjas está asociada directamente con el espesor del material, los procesos de reflexión y defectos nativos inherentes al material o introducidos durante la etapa de preparación. Es posible obtener información de las constantes ópticas mediante la aplicación del modelo de Bhattacharyya (Bhattacharyya, S.R., *et al.*, 2009) y utilizando como complemento el método de Swanepoel (Swanepoel, R. 1983), tomando como referencia un espesor arbitrario.

En este trabajo presentamos un estudio de las propiedades ópticas del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ usando tanto el modelo de Swanepoel como el presentado por Bhattacharyya para la deconvolución de los espectros cuando no se tienen franjas de interferencia en las medidas de transmitancia.

Los parámetros como el espesor, d , y el gap del material fueron corroborados a través de medidas de perfilometría y absorción, respectivamente. Por primera vez se presenta información del coeficiente de extinción en el compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ y se correlaciona con α .

2. DETALLES EXPERIMENTALES

Las películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ fueron fabricadas por el método de co evaporación. La síntesis de la fase $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ se realizó teniendo en cuenta los diagramas de fases del sistema ternario Cu-In-Se y el diagrama de fases pseudoternario del sistema Cu_2SnSe_3 y el binario ZnSe.

El sustrato que se utilizó para fabricar las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ fue de vidrio tipo Soda Lime. La temperatura del sustrato durante la primera etapa fue de 400 °C, en la cual se co-evaporan primeramente Cu en una atmósfera de Se a una presión base de $\sim 6 \times 10^{-4}$ mbar en la cámara de deposición, durante 28 min con una velocidad de evaporación de $\sim 0,2$ Å/s. Para la segunda etapa la temperatura de sustrato fue de 250 °C, en la cual se co-evapora el Sn en una atmósfera de Se a una presión de $\sim 5 \times 10^{-4}$ mbar alrededor de 20 min con una velocidad de evaporación de $\sim 0,4$ Å/s; y para la

tercera etapa la temperatura de fue de 400 °C, en la cual se evapora el ZnSe a una presión en la cámara de 5×10^{-4} mbar alrededor de 35 min con una velocidad de evaporación de $\sim 0,9$ Å/s.

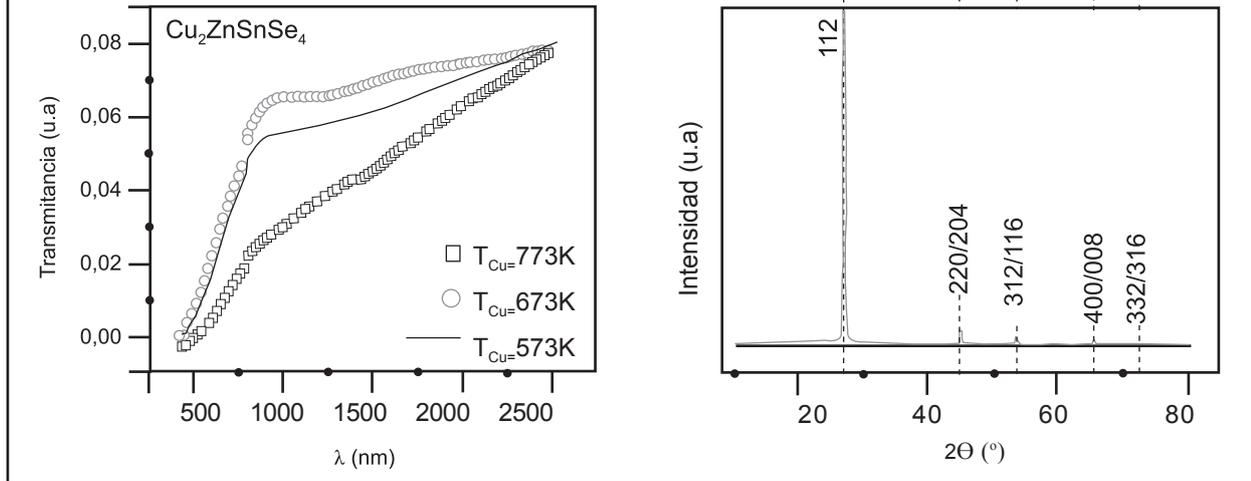
Las películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ fueron caracterizadas con un espectrofotómetro de referencia Cary 5000 del UV-VIS-NIR de alto rendimiento en la gama de 175 a 3300nm a presión atmosférica y temperatura ambiente. El sistema es controlado por el *software* de Cary WinUV basado en Windows. Las medidas de perfilometría fueron realizadas con el perfilómetro Dektak 150 Surface Profiler.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En la **Figura 1 a)** se presentan las medidas de transmitancia espectral en función de la longitud de onda para las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ variando la temperatura de deposición del cobre (T_{Cu}) de 573K, 673K y 773K. La formación de la fase propia del compuesto fue evidenciada a partir de mediadas de XRD como se muestra en la **Figura 1 b)** teniendo en cuenta la ficha PDF 01-070-8930.

A partir de la **Figura 1** se puede observar, para todas las muestras, la ausencia de franjas de

Figura 1. a) Transmitancia en función de la longitud de onda, para las 3 muestras ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ #00 ($T_{\text{Cu}}=673\text{K}$), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ #08 ($T_{\text{Cu}}=773\text{K}$), y $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ #16 ($T_{\text{Cu}}=573\text{K}$)); **b)** Espectro de XRD para la muestra del compuesto cuaternario CZTSe #00



interferencia en los espectros de transmitancia y su bajo valor para el rango de longitudes de onda considerado (ver **Figura 1 a**). Lo anterior puede estar relacionado, por un lado, al incremento en el espesor del material durante los procesos de síntesis; y por otro, a la rugosidad presente en la superficie del material; sin embargo, este comportamiento puede ser también asociado a la presencia de una alta densidad de defectos nativos (vacancias o antisitios) que generan centros de absorción dentro del gap del material y contribuyen a la absorción de fotones, principalmente en la región del visible e infrarrojo cercano.

En la **Figura 2** se presentan imágenes de SEM de una de las películas estudiadas donde se puede observar claramente la presencia de tamaños de granos irregulares que varían entre 0,5 y 1 μm , y gobiernan la superficie. Lo anterior está en concordancia con uno de los factores asociados a los resultados obtenidos a partir de las medidas de transmitancia espectral.

Para la obtención de las constantes ópticas de las muestras de CZTSe, y teniendo en cuenta que no es posible la aplicación de forma directa el modelo de Swanepoel debido a la ausencia de franjas de interferencia, se aplicó el modelo de Bhattacharyya.

En la **Figura 3** se presentan las curvas de absorción óptica en función de la energía del $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Tabla 1. Gap de las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ obtenidos a partir de la **Figura 3**

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	$T_{\text{Cu}}=573\text{K}$	$T_{\text{Cu}}=673\text{K}$	$T_{\text{Cu}}=773\text{K}$
Gap (eV \pm 5 %)	1,92	1,7	1,91

cuando la temperatura se varió entre 573K y 773K. En todos los casos se observa una fuerte absorción para valores $h\nu > 2,0$ eV. Los valores del coeficiente de absorción fueron obtenidos a partir de la expresión usada en los modelos de Swanepoel y Bhattacharyya (ver **Ecuación 1**). (Bhattacharyya, S.R., *et al.*, 2009; Swanepoel, R., 1983).

$$T = \exp(-\alpha(\lambda)d) \tag{1}$$

Donde d hace referencia al espesor de la muestra.

Teniendo en cuenta la condición de gap directo para este material (Salomé, P.M.P.; Fernandes, P.A.; da Cunha, A.F., 2009), se obtiene el valor del gap mediante la extrapolación de la región de alta absorción con $h\nu$ (ver **Figura 3**). Los valores obtenidos para el gap del compuesto variando la temperatura se reportan en la **Tabla 1**.

Figura 2. Imágenes de SEM de la película $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ #16 ($T_{\text{Cu}}=573\text{K}$)

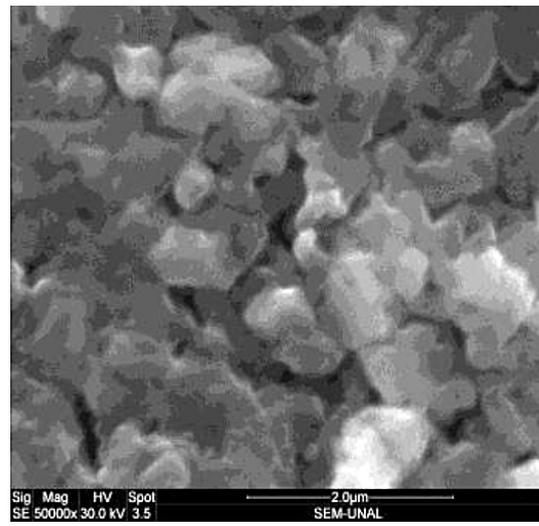
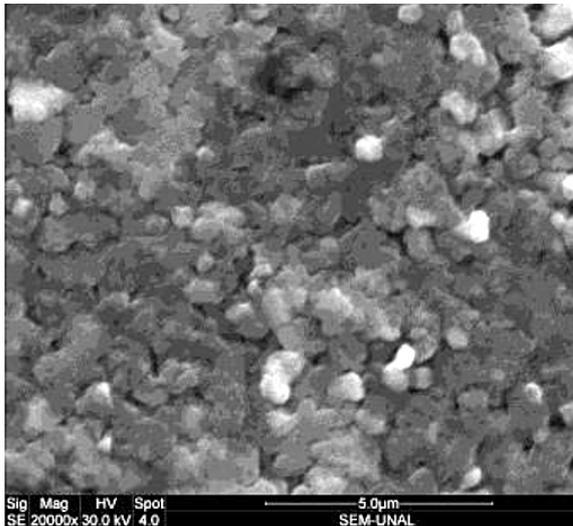


Figura 3. Imágenes de SEM de la película $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ #16 ($T_{\text{Cu}}=573\text{K}$)

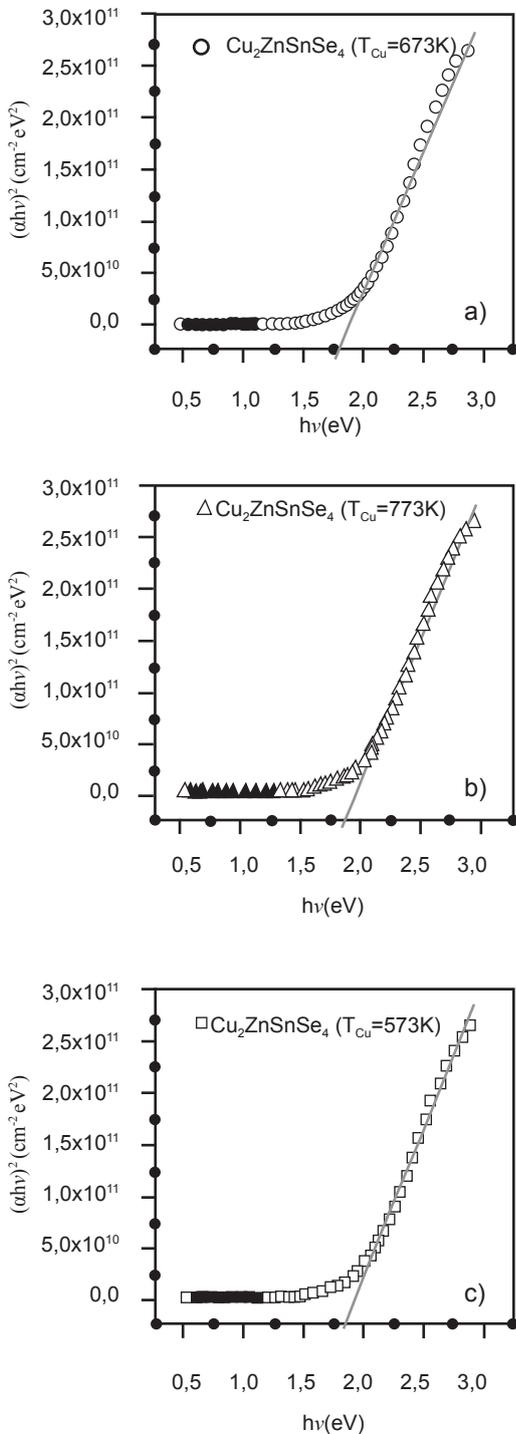


Figura 4. Las energías del excitón en función del radio del anillo con los parámetros geométricos $h_w = 0,2a_0^*$, $\Delta h = 0,2a_0^*$, $w_c = 0,5a_0^*$

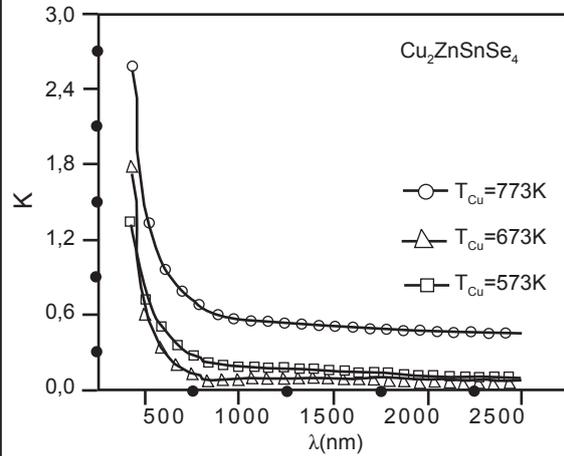


Figura 5. Las energías del excitón en función del radio del anillo con los parámetros geométricos $h_w = 0,2a_0^*$, $\Delta h = 0,2a_0^*$, $w_c = 0,5a_0^*$

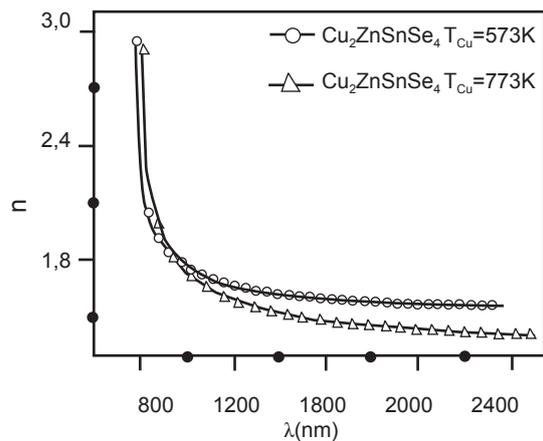
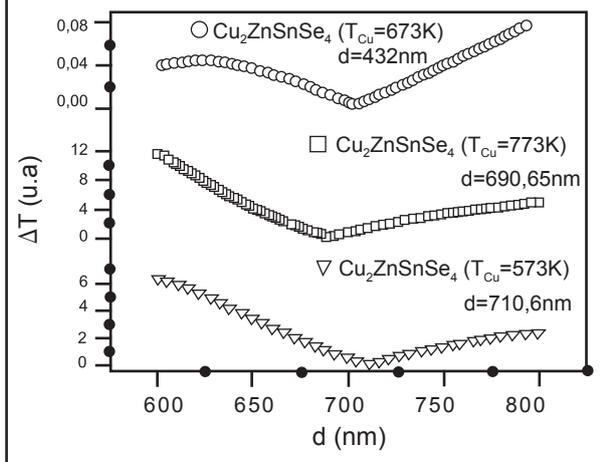


Tabla 2. Índice de refracción y coeficiente de extinción de las películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ obtenido para $\lambda = 700 \pm 0,02 \text{nm}$

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	$T_{\text{Cu}}=673\text{K}$	$T_{\text{Cu}}=773\text{K}$	$T_{\text{Cu}}=573\text{K}$
$n(\lambda) \pm 3\%$	1,83	1,83	1,83
$k(\lambda) \pm 3\%$	0,78	0,3	0,17

Tabla 3. Valores calculados de los espesores de las películas y su diferencia porcentual con la medida de perfilometría

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	Modelo	$T_{\text{Cu}}=673\text{K}$	$T_{\text{Cu}}=773\text{K}$	$T_{\text{Cu}}=573\text{K}$
$d \pm 3 \%$ nm	Bhattacharyya	431,97	690,65	710,6
$d \pm 0,02$ nm	Experimental Perfilometría	439	617	653
Diferencial porcentual		1 %	12 %	8,8 %

Figura 6. Las energías del excitón en función del radio del anillo con los parámetros geométricos $h_w = 0,2a_0^*$, $\Delta h = 0,2a_0^*$, $w_c = 0,5a_0^*$


El ancho de brecha prohibido depende no solo de la estequiometría de la película sino de otros factores como el método de fabricación de ésta; en la literatura se han reportado valores de E_g para esta película que varían de 0,5 a 1,7 eV (Rachmat Wibowo, 2007). A partir de los valores obtenidos para E_g , desarrollamos las integrales del modelo de Bhattacharyya y obtuvimos valores del índice de refracción y el coeficiente de extinción en función de la longitud de onda (ver **Tabla 2** y **Figuras 4 - 5**).

En la **Tabla 2** se reportan los valores obtenidos para índice de refracción y el coeficiente de extinción para las muestras de CZTSe para una longitud de onda $\lambda = 700 \pm 0,02 \text{ nm}$. Para la investigación realizada por los autores de este artículo, este valor fue considerado teniendo en cuenta la aplicación del material como un

candidato promisorio de capa absorbente en celdas solares.

A partir de la **Figura 4** se puede observar que para la muestra con $T_{\text{Cu}}=773\text{K}$, la región del visible comprendida entre 450 y 750 nm está caracterizada por un coeficiente de extinción con valores altos entre 2,36 a 0,72; esto se encuentra en concordancia con los altos valores obtenidos para la absorción, los cuales se encuentran del orden de $10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^2$ para el mismo rango de λ . Lo anterior, permite la consideración de compuesto CZTSe como potencial candidato para su aplicación como capa absorbente en celdas solares.

En la figura 5 se muestra la variación del índice de refracción en función de la longitud de onda. Se observa que para $\lambda = 700 \pm 0,02 \text{ nm}$, el valor para el índice de refracción n es de $1,83 \pm 3 \%$ (Ver **Tabla 2**). Los valores encontrados a partir de sus propiedades ópticas lo convierten en un buen candidato para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos, Kyoo-Ho Kim and Ikhlasul Amal (2011).

A partir de los valores encontrados del índice de refracción y del coeficiente de extinción, se utilizó el método de Swanepoel para generar los valores teóricos de transmitancia, y se determinó el valor absoluto de la diferencia entre la transmitancia experimental y la modelada. En la **Figura 6** se muestra la gráfica de $T_{\text{exp}} - T_{\text{modelado}}$ en función del espesor d tomado para realizar la simulación de la película. Este valor es tomado arbitrariamente para realizar un número de iteraciones conducente al cálculo del espesor final de la muestra a partir del modelo de Bhattacharyya. El modelo permite, en el rango seleccionado de d obtener un gráfico de ΔT en función de los espesores arbitrarios introducidos; el punto de inflexión mínimo en cada uno de los espectros (correspondiente a la mínima diferencia entre la transmitancia experimental y la modelada)

se atribuye al espesor estimado para cada una de las muestras. Ver modelo de Bhattacharyya (Bhattacharyya, S.R.; Gayen, R.N.; Paul, R.; Pal, A.K., 2009).

En la **Figura 6** se presentan tan solo la porción de los espectros donde es posible identificar el d correspondiente al DT mínimo.

4. CONCLUSIONES

Se logró determinar las constantes ópticas de las películas $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ utilizando el método de Bhattacharyya, obteniendo resultados comparables y en concordancia con los registrados en la literatura y obtenidos con otras técnicas como la de perfilometría.

Se encontró que el modelo de Bhattacharyya, en comparación con el método de Swanepoel para la obtención de las constantes ópticas, tiene una ventaja al poder estimar los parámetros que caracterizan al material cuando no es posible observar franjas de interferencia en las medidas experimentales de transmitancia espectral.

Los valores del ancho de brecha prohibido (gap) obtenidos para las películas corresponden a los encontrados en la literatura para películas fabricadas por co-evaporación y se evidencia la diferencia del valor del gap con otras películas de $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ fabricadas por otros métodos de deposición.

Se reporta por primera vez valores correspondientes al coeficiente de extinción y se observa una correspondencia con la absorción en relación con el aumento de κ .

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue soportado con fondos de la Universidad Nacional de Colombia - DIB. Un agradecimiento especial al grupo de Materiales Semiconductores y Energía Solar por el soporte en la preparación de las muestras.

REFERENCIAS

Al- Bassam, A. A. I. (1998). Properties of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Thin Films. *Journal King Saud University*, 10 pp. 141-152.

Bhattacharyya, S.R.; Gayen, R.N.; Paul, R.; Pal, A.K. (2009). Determination of Optical Constants of Thin Films from Transmittance Trace. *Thin Solid Films* 517(18), pp. 5530–5536.

Kyoo-Ho Kim and Ikhlasul Amal (2011). Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Thin Films by Selenization of Sputtered Single-Layered Cu-Zn-Sn Metallic Precursors from a Cu-Zn-Sn Alloy Target, *Electronic Material Letters* 7(3), pp. 225-230.

Rachmat Adhi Wibowo; Woo Seok Kim; Eun Soo Lee; Badrul Munir and Kyoo Ho Kim. (2007). Single Step Preparation of Quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin Films by RF Magnetron Sputtering from Binary Chalcogenide Targets. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68(10), pp.1908–1913.

Reginder, A. and Siebentritt, S. (2009). Coevaporation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin Films. *Applied Physical Letter* 97, 092111.

Salomé, P.M.P.; Fernandes, P.A.; da Cunha, A.F.; Leitão, J.P.; Malaquias, J.; Weber, A.; González, J.C.; da Silvae, M.I.N. (2009). Growth Pressure Dependence of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Properties. *Thin Solid Films*, 94 (12) , pp. 2531–2534. Swanepoel, R. (1983). *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16, pp.1214-1222.

Schorr, S.; Weber, A.; Honkimäki, V.; Schock, H.W. (2009). In-situ Investigation of the Kesterite Formation from Binary and Ternary Sulphides. *Thin Solid Films*, 517(7), pp. 2461 – 2464.

Timmo, K.; Altosaar, M.; Raudoja, J.; Muska, K.; Pilvet, M.; Kauk, M.; Varema, T.; Danilson, M.; Volobujeva, O. and Mellikov, E. (2010). Sulfur-containing $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Monograin Powders for Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(11), pp.1889–1892.

Wangperawong, A.; King, J.S.; Herron, S.M.; Tran, B.P.; Pangan-Okimoto, K. and S.F. Ben, S.F. (2011). Aqueous Bath Process for Deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Photovoltaic Absorbers. *Thin Solid Films* 519(8), pp. 2488–2492.

**PARA CITAR ESTE ARTÍCULO /
TO REFERENCE THIS ARTICLE /
PARA CITAR ESTE ARTIGO /**

Quiroz-Gaitán, H.P.; López, S.M.; Calderón, J.A.; Dussán-Cuenca, A. (2014). Medidas de Transmitancia Espectral sin la Presencia de Franjas de Interferencia: Un Modelo para la Obtención de las Constantes Ópticas en Películas Delgadas Semiconductoras. *Revista EIA*, 11 (Edición especial N.1) marzo, pp. 61-67. [Online]. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.14508/reia.2014.11.e1.61-67>