

Determinación del espesor e índice de refracción de capas delgadas epitaxiales de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Se}$ a partir de espectros de reflectancia.

Liliana O. Martínez-Martínez, Erick M. Larramendi y Osvaldo de Melo

Facultad de Física, Universidad de La Habana, Colina Universitaria, 10400, La Habana, Cuba; omelo@fisica.uh.cu, erickla@fisica.uh.cu

Recibido el 6/06/2006. Aprobado en versión final el 1/12/2006.

Sumario. En este trabajo se reporta el cálculo de espesores e índices de refracción para capas delgadas y epitaxiales de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Se}$ usando sus espectros de reflectancia. El uso de una función de ajuste con un argumento oscilatorio similar al del coeficiente de reflectividad de la heteroestructura permitió simplificar el análisis de los espectros de reflectancia. El espesor de las capas se obtuvo considerando los datos del índice de refracción con la energía del fotón y la composición de la aleación reportados por Suzuki et al.¹. Para este cálculo sólo se consideró la región espectral que ha sido confirmada experimentalmente (región de transparencia de la aleación por encima de 1.4 eV). Además, se comprueba que la ley de dispersión del índice de refracción de las capas delgadas epitaxiales de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Se}$ se puede expresar con buena aproximación en términos de una relación empírica similar al modelo del oscilador simple efectivo de Wemple - DiDomenico para toda la región de transparencia; y se presenta la extrapolación de esta ley para todo el rango de composición de la aleación. Estos resultados facilitarán el análisis y diseño de dispositivos optoelectrónicos en base a capas delgadas de esta aleación.

Abstract. Calculations of thickness and refraction index of epitaxial thin films of $\text{Cd}_x\text{Zn}_x\text{Se}$ by means of the reflectance spectra are reported in this work. The experimental reflectance spectra were analyzed and fitted using a simple function with the same oscillatory argument of the reflectivity coefficient of the heterostructure. The thickness of the layers was calculated considering the data of the refraction index in function of the photon energy and alloy composition reported by Suzuki et al.¹ and the interference extremes within transparency region above 1.4 eV. It was confirmed that the dispersion law of the refractive index of epitaxial thin films of $\text{Cd}_x\text{Zn}_x\text{Se}$ can be expressed in terms of an empiric relationship similar to the Wemple - DiDomenico single oscillator model with good approximation in the whole transparency region. These results could facilitate the analysis and design of optoelectronic devices based on thin layers of this alloy.

Palabras claves. Refractive Index 78.20.Ci, II-VI Semiconductor 78.55.Et

1 Introducción

En la actualidad la inmensa mayoría de los dispositivos optoelectrónicos de alta tecnología son obtenidos por medio del depósito de multicapas de diferentes materiales (semiconductores, metales, dieléctricos, óxidos, compuestos orgánicos, aleaciones, etc.)². Debido a que el espesor y las propiedades ópticas de cada capa constituyente influye decisivamente en las propiedades y utilidades de todo el dispositivo, resulta necesario el desarrollo

de técnicas y métodos de caracterización sencillos, no destructivos y rápidos. Las técnicas de medición más empleadas en este sentido han sido las de espectroscopia óptica (elipsometría, reflectancia y transmitancia)². Las mediciones de reflectancia y transmitancia son particularmente las más sencillas de hacer y de interpretar. Sin embargo, a diferencia de la transmitancia, la reflectancia no requiere que el sustrato sea transparente en el rango de medición lo que la hace más versátil y aplicable en mayor variedad de heteroestructuras.

En los espectros de reflexión y transmisión de capas delgadas, generalmente, se observan los efectos de la interferencia en la región de transparencia. Las posiciones espectrales de los extremos de interferencia (máximos o mínimos) proporcionan una información relevante, pero incompleta. La determinación de las propiedades ópticas y el espesor usando estos espectros es un problema inverso de la óptica en el sentido de que la respuesta óptica del sistema es conocida y los parámetros que la originan deben ser estimados. Este es un problema altamente indeterminado ya que su solución no es única. Sin embargo, esta dificultad puede superarse si se introduce información adicional a priori respecto a la dependencia de algún parámetro³.

En la literatura científica existe escasa información sobre los índices de refracción de la aleación de CdZnSe. La mayoría de los reportes disponibles corresponden a los materiales binarios extremos de la aleación para la región del infrarrojo⁴. Sin embargo, en un reporte relativamente reciente se calcula indirectamente el índice de refracción para la aleación de Cd_xZn_(1-x)Se de la función dieléctrica¹. No obstante, a pesar del buen ajuste del modelo de la función dieléctrica a los datos experimentales existentes de espectroscopia elipso-métrica para varias composiciones, fue necesario realizar aproximaciones adicionales para su ajuste a los datos experimentales del índice de refracción (disponibles sólo para las composiciones de 0 y 0.47).

Si bien todos estos reportes pueden ser muy útiles para la comprensión de las propiedades ópticas fundamentales de esta aleación, presentan una gran desventaja en cuanto a su utilidad: El índice de refracción no está expresado a través de funciones analíticas continuas y sencillas con la energía del fotón y/o la composición de la aleación.

El propósito de la presente contribución es la determinación del espesor y el índice de refracción de capas delgadas epitaxiales de Cd_xZn_(1-x)Se usando los espectros de reflectancia. Y además, obtener una ley de dispersión empírica del índice de refracción de la aleación expresada en función de la energía del fotón y la composición para un rango espectral amplio.

2 Detalles experimentales

Las muestras de Cd_xZn_(1-x)Se fueron crecidas por Epitaxia de Haces Moleculares ("Molecular Beam Epitaxy", MBE) en los laboratorios del Departamento de Física del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional de México. La epitaxia por haces moleculares es una técnica habitual en el crecimiento de heteroestructuras de semiconductores que permite obtener una gran perfección cristalina. Los haces moleculares inciden sobre un sustrato ocasionando la deposición del material deseado con una gran homogeneidad tanto en espesor como en composición⁵. Mediante el adecuado control de los flujos de especies químicas se puede variar la composición de las capas. Los requere-

mientos técnicos son elevados pues se exige un perfecto control de la temperatura y vacío en la cámara de crecimiento. Se crecieron tres capas delgadas de Cd_xZn_(1-x)Se sobre sustratos de GaAs. Los detalles experimentales fundamentales para el crecimiento de las capas pueden encontrarse en la ref. [6].

Los espectros de reflectancia de las muestras crecidas, fueron obtenidos por medio de un fotospectrómetro UV-Vis Unicam en el rango comprendido entre 200 y 900 nm, y con un Nicolet FTIR en el rango de 900 y 25000 nm. Las imágenes de la sección transversal de muestras clivadas fueron tomadas utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).

3 Resultados y discusión

En la Fig. 1 se muestran los espectros de reflectancia correspondientes a tres capas de la aleación Cd_xZn_(1-x)Se crecidas por MBE. En la región de altas energías se observa un umbral a partir del cual aparecen franjas u oscilaciones de interferencia. Es conocido, de las propiedades ópticas de los semiconductores, que este umbral o borde corresponde aproximadamente con el valor de la energía de la banda prohibida, donde la absorción de luz cambia bruscamente. El valor de la longitud de onda correspondiente al borde de absorción para cada muestra es representado en la Fig. 1 por una flecha. Los valores obtenidos para las muestras A, B y C fueron 2.39, 2.33 y 1.67 eV, respectivamente. Las composiciones de las capas se determinaron haciendo uso de la dependencia del ancho de la banda prohibida de la aleación con la fracción molar de Cd ($E_g = 2.69 - 1.33x + 0.30x^2$)⁷. Esta relación fue determinada de la caracterización óptica de capas epitaxiales de Cd_xZn_(1-x)Se obtenidas bajo condiciones similares de crecimiento. Los valores de la fracción molar de Cd calculados para las muestras A, B y C fueron 0.24, 0.29 y 0.99, respectivamente.

Una característica importante de estos espectros es que debido al amplio rango de longitudes de onda utilizado, se puede observar el comienzo de las franjas de interferencia en la región infrarroja, y con ello determinar el valor absoluto del orden de cada extremo de interferencia. No obstante, si se conoce la ley de dispersión del índice de refracción para un rango espectral, el espesor de la capa delgada se puede calcular de la posición relativa de dos extremos de interferencia³,

$$d = M\lambda_1\lambda_2 / 2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1], \quad (1)$$

donde M es el número de oscilaciones entre los dos extremos en λ_1 y λ_2 , y $n(\lambda)$ el índice de refracción para estas dos longitudes de onda. En nuestro caso, para reducir el error en la determinación del espesor, se puede repetir este procedimiento para todas las combinaciones de pares de extremos de interferencia en todo el intervalo espectral donde la ley de dispersión del índice de refracción se evalúa.

Sin embargo, este procedimiento puede ser simplificado si se define una función del tipo

$$f\{\lambda, d, n(\lambda, x)\} = \frac{h(\lambda, x) - l(\lambda, x)}{2} \left\{ \cos\left(\frac{4\pi n(\lambda, x) d}{\lambda}\right) + 1 \right\} + l(\lambda, x) \quad (2)$$

donde $h(\lambda, x)$ y $l(\lambda, x)$ son las funciones correspondientes al ajuste de los máximos y mínimos de interferencia de la data experimental, respectivamente. Note que el argumento oscilatorio de la función f involucra las condiciones de los extremos de interferencia de la capa y las funciones h y l acotan la amplitud de la intensidad de las oscilaciones. De este modo, se puede aproximar la reflectividad de la heteroestructura mediante una función simple, lo cual constituye una herramienta útil para la determinación del índice de refracción o el espesor de la capa (en caso de conocer uno de estos parámetros) por medio de algoritmos de ajuste de curvas. Es importante aclarar, que se debe tener en cuenta la adición de $\pi/2$ al argumento oscilatorio de la función por cada cambio de fase en las intercaras de la capa. De esta manera se garantiza la correspondencia de las condiciones de los extremos de interferencia para la heteroestructura en particular.

Mediante el ajuste de la Ec. 2 a los datos experimentales de la reflectividad de las capas de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Se}$ se determinó el espesor considerando la ley de dispersión del índice de refracción reportada por Suzuki y Adachi para la aleación de la ref. [1]. Para este cálculo sólo se utilizó el rango espectral comprendido entre 1.4 eV y el borde de absorción para cada composición, ya que fue el intervalo donde esta ley de dispersión fue corroborada experimentalmente para dos composiciones (0 y 0.47). Además, las funciones $h(\lambda, x) = h$ y $l(\lambda, x) = l$ se asumieron constantes debido a que los extremos de interferencia de los espectros de reflectancia no varían mucho en intensidad. El ajuste de la función, Ec. 2, a los datos experimentales se realizó a través del programa Origin.

En la figura 2 se muestran los mejores ajustes de la Ec. 2 a los datos experimentales. El error del espesor proveniente del método de ajuste se puede considerar relativo al error que se comete en la determinación de los extremos de interferencia. Para el estimado del error total del espesor además se tuvo en cuenta el error que tienen los valores del índice de refracción de la aleación reportados en la ref. 1. En la tabla I, se reporta el espesor y su error para las muestras estudiadas. Observe que los resultados de los espesores de las capas tienen una buena correspondencia con los estimados por microscopia de barrido, también mostrados en la tabla I.

Generalmente los resultados de los espesores determinados por microscopia de barrido tienen mayor valor y error que los determinados de los espectros de reflectancia. Esto se debe a que la coincidencia entre el plano de la fotografía y el plano que contiene la dirección de crecimiento es prácticamente improbable. Además, existen deficiencias en el contraste de la imagen en las zonas de las intercaras a causa de las tensiones e/o interdifusión entre los materiales de la heteroestructura.

Si se hubiese calculado el índice de refracción utili-

zando los espesores obtenidos por microscopia de barrido y los espectros de reflectancia, los resultados de la dependencia de n con la composición de la aleación hubiesen sido contradictorios (los valores de n calculados para la muestra C hubiesen sido menores a los reportados para el ZnSe).

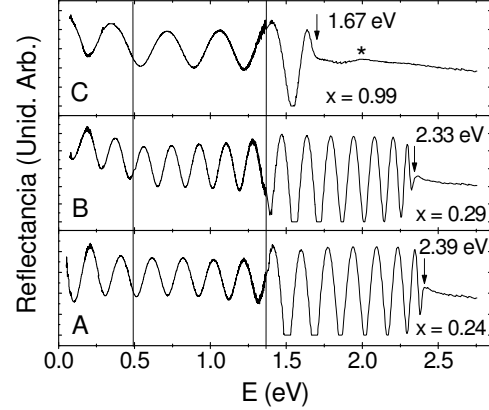


Figura 1. Espectros de reflectancia de capas delgadas epitaxiales de $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Se}$ crecidas por MBE. Las líneas verticales delimitan las regiones del espectro donde se emplean diferentes sistemas de medición.

Tabla I

Fración molar de Cd y espesor de las capas $\text{Cd}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Se}$ determinada de los espectros de reflectancia. Además, se muestra el espesor determinado por Microscopia electrónica de barrido.

Muestra	x	d (nm)	
	Reflectancia	Microscopia	Reflectancia
A	0.24 ± 0.01	1231 ± 77	1185 ± 18
B	0.29 ± 0.01	1333 ± 83	1291 ± 20
C	0.99 ± 0.01	833 ± 83	631 ± 12

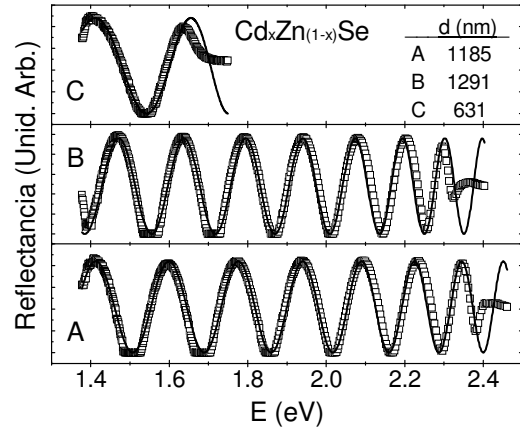


Figura 2. Espectros de reflectancia de las muestras en estudio (puntos experimentales) y ajustes (líneas sólidas) según la Ec. 2 y considerando la ley de dispersión del índice de refracción reportada por Suzuki et al.¹ para este rango espectral.

Por lo que, para el cálculo de la ley de dispersión del índice de refracción a partir del espectro de reflectancia y el espesor de una capa delgada es necesario que este último tenga el menor error posible.

La Fig.3 muestra los resultados del índice de refracción para las tres muestras de $Cd_{1-x}Zn_xSe$, calculados a partir de las condiciones de los extremos de interferencia, y los espesores determinados de los espectros de reflectancia. Este gráfico se representa con $1/[n^2-1]$ vs. E^2 para facilitar el análisis de la ley de dispersión del índice de refracción.

Una gran cantidad y diversidad de materiales se ajusta con buena aproximación a la ley de dispersión del índice de refracción que enuncia el modelo del oscilador simple efectivo de Wemple – DiDomenico⁸. Esta viene dada por,

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_s}{E_s^2 - E^2}, \quad (3)$$

donde E , es la energía del fotón, E_s la energía del oscilador simple y E_d , la energía de dispersión. Generalmente, se han observado desviaciones de esta ley en las proximidades de la energía de la transición principal banda-banda. De la Fig. 3 resulta evidente que esta ley no es aplicable a las aleaciones de $Cd_{1-x}Zn_xSe$, al menos para un amplio rango de energías. Sin embargo, la gráfica sugiere una dependencia potencial de la magnitud que se representa en el eje y con la energía del fotón ($1/(n^2 - 1) \propto E^\gamma$, con $\gamma > 2$). Luego, proponiendo una ley del tipo,

$$\frac{1}{n^2 - 1} = P - Q \cdot E^\gamma, \quad (4)$$

y realizando los ajustes correspondientes de esta ley a cada colección de datos representada en la Fig. 3, se comprueba que $\gamma \approx 4$ para todos los casos. En la Fig. 4, se puede comprobar que la Ec. 3 con $\gamma = 4$ ajusta con buena aproximación en todo la región de transparencia para las tres muestras. Observe que existe mayor dispersión de los puntos experimentales en la región de bajas energías. Esto puede ser producto a que en esta región las oscilaciones de interferencia son más extendidas respecto a la longitud de onda y por tanto la incertidumbre para la determinación de la longitud de onda del extremo de interferencia aumenta.

De los ajustes lineales en la Fig. 4 se obtuvieron los valores de P y Q . Estos valores se representan en función de la composición de la aleación en la Fig. 5. Además, en esta figura se representa el resultado obtenido para P y Q del ajuste simultaneo de la Ec. 4 con $\gamma = 4$ a las colecciones de datos reportadas para el $ZnSe$ ($x = 0$) por Suzuki et al.¹ y la ref. [4]. Las dependencias de los parámetros P y Q con la composición de la aleación sugieren ser suaves y continuas en todo el intervalo. Las interpolaciones de estos parámetros para todas las composiciones pueden ser expresadas por las siguientes expresiones cuadráticas: $P=0.1975 - 0.0761x + 0.0325x^2$, y $Q=(13 + 2x + 21x^2) \cdot 10^{-4} eV^{-4}$.

En la Fig. 6 se muestran el índice de refracción calculado según la Ec. 3 con $\gamma = 4$ considerando las dependencias de los parámetros $P(x)$ y $Q(x)$ para diferentes composiciones. Además de los valores de n calculados del espectro de reflectancia para las muestras A y C, en

la Fig. 6 se grafican las dependencias reportadas por Suzuki et al.¹ y la ref. [4] para los materiales binarios extremos de la aleación.

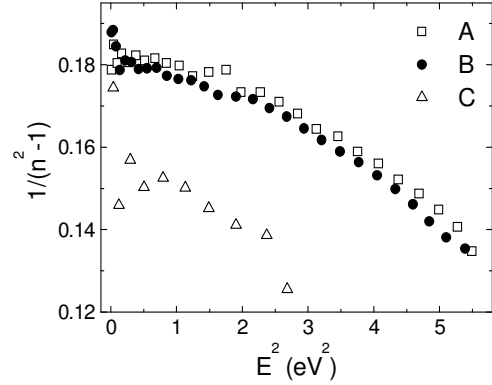


Figura 3. Dependencia espectral del índice de refracción determinado de los espectros de reflectancia aplicando las condiciones de los extremos de interferencia en la representación del modelo de Wemple - DiDomenico.

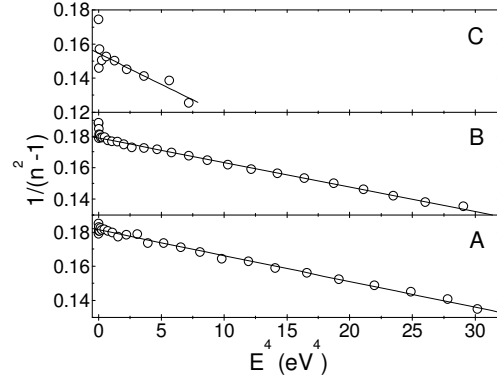


Figura 4. Dependencia espectral del índice de refracción determinado de los espectros de reflectancia aplicando las condiciones de los extremos de interferencia (en la representación del modelo de Wemple-DiDomenico modificado).

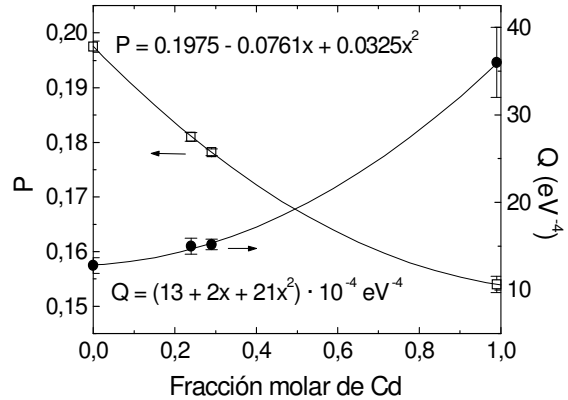


Figura 5. Dependencia de los parámetros, P y Q , de la ley de dispersión del índice de refracción (ec. 4, con $\gamma = 4$) con la fracción molar de Cd para la aleación de $Cd_xZn_{(1-x)}Se$. Además, se representa el resultado obtenido para P y Q del ajuste simultaneo de la ec. 4 con $\gamma = 4$ a las colecciones de datos reportadas para el $ZnSe$ ($x = 0$) por Suzuki et al.¹ y Landolt-Bornstein⁴.

Observe que como debe esperarse la ley de dispersión obtenida en este trabajo es muy similar a la reportada por Suzuki en la región de altas energías. Sin embargo, una diferencia entre ellas se hace más evidente en la región de bajas energías y a medidas que nos acercamos en composición al CdSe. Además, existe gran discrepancia entre los valores aquí obtenidos y los reportados para el CdSe⁴, que al contrario de la ley de dispersión extrapolada por Suzuki *et al*⁴ es más acentuada tanto en el valor absoluto como en la dependencia espectral con la energía del fotón. De aquí, podría pensarse que el corrimiento en valor absoluto de n para el CdSe podría deberse a una mala evaluación del espesor de la capa. En contra de esto puede decirse que la discrepancia entre el índice de refracción calculado indirectamente por el modelo de la función dieléctrica (el cual fue comprobado experimentalmente para el CdSe con mediciones de espectroscopia elipsométrica) y los resultados experimentales del índice de refracción para el ZnSe y el Cd_{0,47}Zn_{0,63}Se fue menor del 2%.

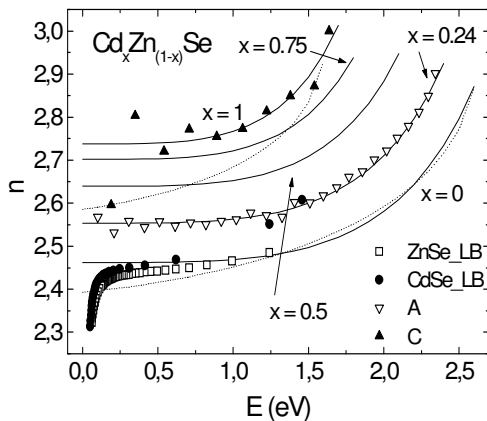


Figura 6. Ley de dispersión del índice de refracción calculada según la ec. 4 con $\gamma = 4$ considerando las dependencias con la composición de los parámetros $P(x)$ y $Q(x)$ (líneas sólidas) para diferentes composiciones. Los valores de n de las muestras A y B calculados de los espectros de reflectancia se incluyen a modo de comparación. Los reportes de Suzuki *et al.*¹ (líneas punteadas) y ref. [4] para el índice de refracción correspondiente a los materiales binarios extremos de la aleación, CdSe y ZnSe, también se muestran.

Además, asumir los valores de n para el CdSe reportados en ref. 4 conllevaría a una anomalía en la dependencia del índice de refracción con la composición de la aleación. Otra característica interesante es que se observó una aparente disminución del índice de refracción de las capas B y C para energías muy bajas (esto se traduce en un incremento en la Fig. 4) a semejanza de otros

reportes⁴ para los compuestos binarios. No obstante, este resultado debe ser estudiado con mayor detalle utilizando muestras más gruesas para tener mayor información proveniente de la interferencia en la región de bajas energías.

4 Conclusiones

Se determinó el índice de refracción y el espesor de capas delgadas y epitaxiales de Cd_xZn_(1-x)Se a partir de sus espectros de reflectancia.

La utilización de una función de ajuste con un argumento similar al del coeficiente de reflectividad de la heteroestructura simplificó el ajuste de los extremos de interferencia.

Los resultados de los espesores de las capas delgadas obtenidos considerando los datos del índice de refracción con la energía del fotón y la composición de la aleación reportados por Suzuki *et al.*¹ tienen buena correspondencia con los estimados por Microscopía Electrónica de Barrido.

La dependencia espectral empírica de la dispersión del índice de refracción obtenida resultó ser muy similar a la del modelo del oscilador simple efectivo de Wemple - DiDomenico. Esta concuerda con buena aproximación en toda la región de transparencia de las capas de Cd_xZn_(1-x)Se. Además, esta aproximación se extendió para todo el rango de composiciones de la aleación.

El hecho de que el índice de refracción se pueda expresar a través de funciones analíticas continuas y sencillas con la energía del fotón y/o la composición de la aleación constituye un indiscutible avance para la ingeniería de dispositivos optoelectrónicos basados en esta aleación.

Referencias

1. Suzuki, K. and S. Adachi J. Appl. Phys. 83, 1018 (1998).
2. Eckertová, L. Physics of Thin Films (Plenum Press, 1977).
3. Manifacier, J. C., J. Gasiot, and J. P. Fillard J. Phys. E 9, 1002, (1976).
4. Landolt-Börnstein Group III Condensed Matter (Springer, Berlin / Heidelberg 1999).
5. Herman, M.A. and H. Sitter, Molecular Beam Epitaxy, (Springer-Verlag, 1989).
6. Vargas-Hernández, C., O. de Melo, I. Hernández Calderón, Phys. Stat. Sol. (B) 230, 331 (2002)
7. Samarth, N. *et al* Appl. Phys. Lett. 56, 1163 (1990)
8. Wemple, S.H. and M. DiDomenico Phys. Rev. B 3, 1338 (1971)