

EVIDENCIA ÓPTICA DE SEMICONDUCCIÓN DIRECTA EN γ' -Bi₂MoO₆

OPTICAL EVIDENCE FOR DIRECT SEMICONDUCTION IN γ' -Bi₂MoO₆

C. M.C. Vera* y R. Aragón

Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Paseo Colón 850,
1063 Capital Federal, Argentina y
CINSO-CONICET- CITEFA, Lasalle 4397, Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina
email: cvera@fi.uba.ar

La fase γ' -Bi₂MoO₆ ha sido alternativamente descrita como un conductor iónico puro o mixto. Medidas de reflectancia difusa en el rango de 200 a 850 nm, a temperatura ambiente, sobre muestras sinterizadas de este compuesto confirman la segunda alternativa. La función de remisión de Kubelka-Munk es consistente con una banda prohibida de 2.9 eV y el coeficiente de absorción se caracteriza por una dependencia cuadrática con la energía referida a este origen, consistente con carácter directo.

Palabras claves: molibdato de bismuto, espectroscopia de reflectancia difusa, banda prohibida directa.

γ' -Bi₂MoO₆ has been alternatively described as a pure ionic or mixed conductor. Room temperature diffuse reflectance measurements, between 200 and 850 nm, on sintered samples, confirm the second alternative. The Kubelka-Munk remission function is consistent with 2.9 eV energy gap and the absorption coefficient depends quadratically on energy referred to this origin, consistently with direct character.

Keywords: bismuth molybdate; diffuse reflectance spectroscopy; direct band gap.

I. INTRODUCCIÓN

Una propiedad fundamental de los semiconductores, es el ancho de banda prohibida⁽¹⁾ E_g evaluable por medidas del espectro de absorción óptico⁽²⁾.

La espectroscopía de reflectancia difusa caracteriza la excitación óptica de los electrones desde la banda de valencia a la de conducción, que evidencia un incremento abrupto de la absorbancia, a la longitud de onda correspondiente a la energía de la banda prohibida, conocido como borde de absorción óptico. En compuestos con bandas prohibidas entre 0.5 a 3 eV, el borde de absorción puede hallarse fácilmente por espectroscopía óptica convencional. La espectroscopía de reflectancia difusa puede emplearse para obtener valores del ancho de banda prohibida, concordantes en general con los valores obtenidos por medidas de absorción.

Existe cierto desacuerdo con respecto a las propiedades eléctricas de la fase γ -Bi₂MoO₆, que ha sido considerada alternativamente como conductor iónico puro⁽³⁾ o conductor mixto iónico-electrónico⁽⁴⁾. El estudio de la dependencia de la conductividad eléctrica con la presión parcial de oxígeno permitió inferir que se trata de un conductor mixto iónico-electrónico, con un comportamiento similar al de un semiconductor tipo n. A los efectos de corroborar el carácter semiconductor, interesa evaluar el ancho de la banda prohibida de este material.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Se sintetizó la fase γ -Bi₂MoO₆ por reacción en fase sólida de los óxidos constituyentes (Bi₂O₃ y MoO₃ grado

analítico). La mezcla estequiométrica de los óxidos prensados en forma de pastillas cilíndricas de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor, se calcinó a 900 °C, en aire, durante 6 horas. La identidad de la fase resultante se confirmó por difracción de rayos X y su morfología caracterizada por SEM, involucra un tamaño de grano promedio de 10 μ m.

Las medidas de reflectancia difusa se realizaron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro UV-Visible, Shimadzu, equipado con una esfera integradora para seleccionar las componentes difusas de la luz reflejada. Se empleó BaSO₄ como referencia (100% reflectancia), y barridos en longitud de onda entre 200 y 850 nm.

III. RESULTADOS

Dado que la reflectancia especular corresponde a radiación reflejada por la superficie del sólido cristalino, sin transmisión, no aporta información relevante. La reflectancia difusa, en cambio, corresponde a radiación que es absorbida por el material y emerge tras dispersión múltiple. Predomina en materiales débilmente absorbentes, a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande, por comparación con la longitud de onda. Una esfera integradora recubierta en su interior por una capa de material con alta reflexión como MgO o BaSO₄ aumenta la fracción de reflexión difusa que alcanza el detector (30-50%), y el espectro se evalúa por relación a una muestra sin absorción significativa.

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

Debido a su complejidad se han propuesto tratamientos semi-empíricos de los datos, tales como la función de remisión de Kubelka-Munk ($F(R'_{\infty})$)⁽⁵⁻⁷⁾:

$$F(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{\alpha}{S} \quad (1)$$

donde:

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty}(\text{muestra})}{R_{\infty}(\text{es tan dar})} \quad (2)$$

$R_{\infty} = (I/I_0)$ es la reflectancia difusa a una longitud de onda dada, de una capa de espesor infinito (> 2 mm) de material no transparente, y $0 < R_{\infty} < 1$, α es la absorbancia en unidades cm^{-1} y S , el factor de dispersión, se supone independiente de la longitud de onda para partículas con tamaño de grano mayor a la longitud de onda de la luz, válido para partículas mayores a $5 \mu\text{m}$.

Los fundamentos de esta relación, así como las condiciones para su aplicación se discuten en las referencias [5] y [6].

El espectro de reflectancia difusa de la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ (Figura 1) revela una caída abrupta en la reflexión a 450 nm , asociada a la transición de electrones de la banda de valencia a la de conducción.

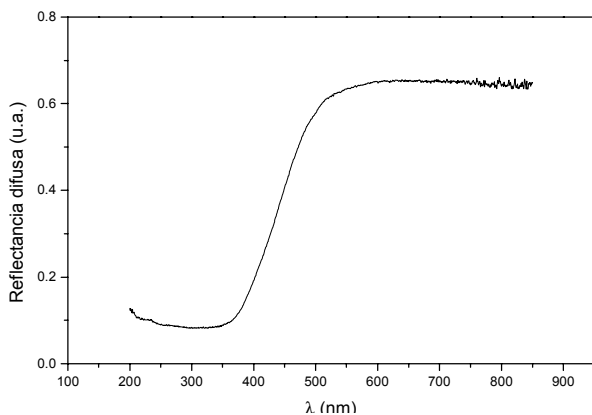


Figura 1.-Espectro de reflectancia difusa en un compacto sinterizado de la fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$.

Con datos de reflectancia difusa relevada con longitud de onda, se calculó la función de remisión de Kubelka-Munk (K-M), representada en función de la energía de la luz incidente en la Figura 2. El ancho de la banda prohibida E_g se obtiene extrapolando la parte lineal de la gráfica de la función K-M al eje de abscisas, con un resultado de $E_g = 2.9 \text{ eV}$, que confirma las propiedades semiconductoras de este material.

Del análisis del espectro de absorción de un material, es posible precisar el tipo de transición electrónica, es decir, si se trata de un semiconductor directo o indirecto⁽⁸⁾, porque cerca del borde de absorción óptica, el coeficiente de absorción se relaciona con la energía de la luz incidente por:

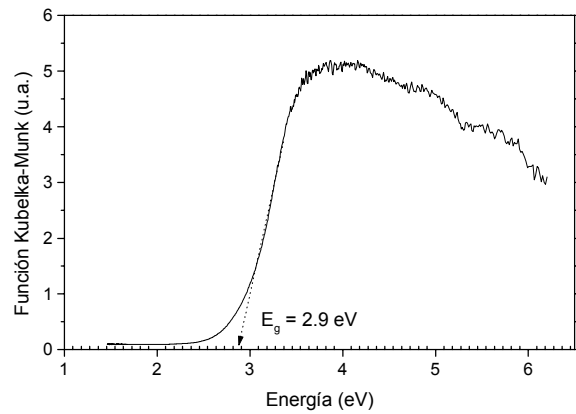


Fig. 2.-Función Kubelka-Munk en función de la energía. La extrapolación al eje de abscisas permite obtener la energía de la banda prohibida.

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^\gamma \quad (3)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón, E_g es el band gap y γ una constante que adopta distintos valores, según el tipo de transición electrónica, a saber:

$\gamma = 1/2$	transición directa permitida
$\gamma = 3/2$	transición directa prohibida
$\gamma = 2$	transición indirecta permitida
$\gamma = 3$	transición indirecta prohibida

Supuestas bandas parabólicas, para el caso de un semiconductor directo, el coeficiente de absorción es⁽²⁾:

$$\alpha = A(E - E_g)^{1/2} \quad (4)$$

donde A es una constante que depende sólo de las propiedades del material. En semiconductores directos es frecuente encontrar cerca del borde de absorción una relación de tipo exponencial:

$$\alpha = B e^{\frac{E}{E_0}} \quad (5)$$

donde B es una constante y E_0 la pendiente de Urbach, un parámetro que describe la contribución de la cola exponencial de la banda.

Si es necesaria la energía del fonón (E_p) para conservar el momento durante la producción óptica de un par electrón-hueco, como requiere un semiconductor indirecto, se cumple:

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e \quad (6)$$

donde α_a es el coeficiente de absorción vinculado con transiciones que involucran la absorción de un fonón γ

$$\alpha_a = C (E - E_g + E_p)^2, \quad E > E_g - E_p \quad (7)$$

Asimismo α_c es el coeficiente de absorción correspondiente a transiciones que involucran la emisión de un fonón, o sea el fonón crea otro fonón y un electrón excitado:

$$\alpha_e = D (E - E_g - E_p)^2, \quad E > E_g + E_p \quad (8)$$

donde C y D son constantes que dependen de las propiedades del material y la temperatura.

Con el objeto de establecer si la fase γ -Bi₂MoO₆, tiene transiciones electrónicas de tipo directo o indirecto, se representa α^2 vs E (Figura 3). La dependencia lineal en la zona cercana al borde de absorción, es consistente con la ecuación (4), por lo que la fase γ -Bi₂MoO₆ tiene comportamiento de semiconductor directo.

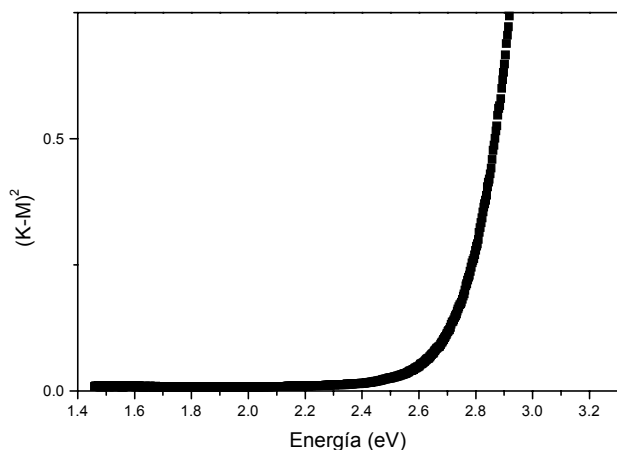


Figura 3.- Representación cuadrática del coeficiente de absorción con energía.

Esta conclusión puede corroborarse por la dependencia de $\log(\alpha^2)$ con $\log(E - E_g)$ (Figura 4), que resulta en una recta con pendiente próxima a uno, prevista por el logaritmo de la ecuación (4).

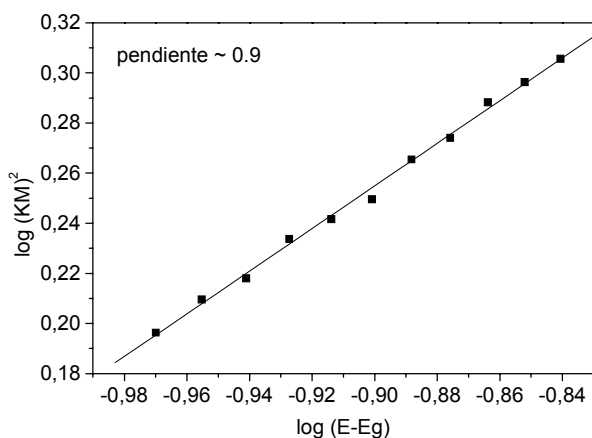


Figura 4.- Log(α^2) vs. log(E-Eg) para corroborar la relación (4).

Referencias

- 1.- Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1970).
- 2.- Essick, J.M., Mather, R.T., *Characterization of a bulk semiconductor's band gap via near-absorption edge optical transmission experiment*, Am. J. Phys. **61** (7) 646-649 (1993).
- 3.- Sim, L.T., Lee, C.K., West, A.R., *High oxide ion conductivity in Bi₂MoO₆ oxidation catalyst*, J. Mater. Chem. **12** 17-19 (2002).
- 4.- Shuk, P., Wiemhöfer, H.-D., Guth, U., Göpel, W., Greenblatt, M., *Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi₂O₃*, Solid State Ionics **89** 179-196 (1996).
- 5.- Wendlandt, W.W., Hecht, H.G., *Reflectance Spectroscopy*, Wiley Interscience, New York (1966).
- 6.- Kottim, G., *Reflectance Spectroscopy*, Springer Verlag, New York (1969).
- 7.- Tandon, S.P., Gupta, J.P., *Measurement of forbidden energy gap of semiconductors by diffuse reflectance technique*, Phys. Stat. Sol. **38** 363-367 (1970).
- 8.- Sze, S.M., *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1992).