

Cálculo de constantes ópticas de películas delgadas de Cu_3BiS_3 a través del método de Wolfe

F. Mesa¹✉, V. Ballesteros², A. Dussan³

Calculation of the optical constants of Cu_3BiS_3 thin films using the Wolfe method

Abstract

Using the Wolfe method, we calculated the procurement of optical constants. These constants, absorption coefficient (α), refraction index of (n) and thin film thickness (d), are significant in the optical characterization of the material. We compared the Wolfe method with the method employed by R. Swanepoel. To estimate the optical constants of semiconductor thin films, we developed a constrained nonlinear programming model, based solely, on known transmission data. Ultimately, we presented a solution to this nonlinear programming model for quadratic programming. Through numerical experiments and transmittance spectral data of Cu_3BiS_3 thin films, we obtained values of $a=10378.34\text{ cm}^{-1}$, $n=2.4595$, $d=989.71\text{ nm}$ and $E_g=1.39\text{ eV}$, demonstrating the reliability of the proposed method.

Keywords: Cu_3BiS_3 thin films; optical constants; Wolfe method.

Edited by Beynor Paez✉ & Alberto Acosta

1 Unidad de Estudios Universitarios, Universidad del Rosario, Bogotá, Colombia.

2 Facultad de Ingeniería, Universidad Libre- Bogotá, Colombia.

3 Departamento de Física, Grupo de Materiales Nanoestructurados, Universidad Nacional de Colombia - Bogotá, Colombia.

Received: 22-11-2013 Accepted: 20-03-2014

Published on line: 28-04-2014

Citation: Mesa F, Ballesteros V, Dussan A (2014) Cálculo de constantes ópticas de películas delgadas de Cu_3BiS_3 a través del método de Wolfe. *Universitas Scientiarum* 19(2): 123-131 doi: 10.11144/Javeriana.SC19-2.ccop

Funding: Universidad Libre, Universidad Nacional de Colombia

Electronic supplementary material: Supt. 1

Introducción

El método propuesto por R. Swanepoel en 1983 permite la determinación de propiedades ópticas de películas delgadas (Swanepoel 1983). Este método puede ser usado para evaluar el índice de refracción, espesor, índice de absorción, coeficiente de extinción y brecha de energía prohibida óptica (*gap*) de películas delgadas sobre sustratos transparentes (Sánchez-González et al. 2006, Ragina et al. 2011, Dorrnian et al. 2012, Ehsani et al. 2013)

Por otra parte, se han llevado a cabo trabajos exhaustivos con el propósito de verificar las condiciones de favorabilidad del uso de películas delgadas de Cu_3BiS_3 como capa absorbente en dispositivos fotovoltaicos (Estrella et al. 2003, Gerein



et al. 2006 a,b, Mesa et al. 2009, Mesa et al. 2010, Mesa et al. 2012 a,b). Uno de los aspectos relevantes del trabajo de caracterización de películas delgadas es, sin lugar a dudas, la determinación de constantes ópticas que constituye una de las fases iniciales para la aplicación del compuesto Cu_3BiS_3 en celdas solares. Actualmente, muchas de las investigaciones se han enfocado en el uso de la programación no lineal, en particular el Método de Wolfe, cuyos primeros destinos fueron los propósitos económicos, hacia la obtención de un modelo matemático particular que permita aproximarse a los objetivos de diseño del Método de Swanepoel.

En cuanto a cualidades de convergencia de métodos de programación no lineal, también existe un amplio espectro de trabajos (Csallner et al. 1996, Mohd 2000, Hager 2006, Shi 2009, Lu et al. 2011) que se han enfocado en evaluar la velocidad de convergencia en función de algoritmos de iteración y que le dan un lugar sobresaliente al método de Wolfe en el escenario de los métodos de optimización. En este trabajo se utiliza el método dado por Wolfe para determinar constantes ópticas de diferentes tipos de semiconductores tipo película delgada, comparado con el método tradicional reportado por Swanepoel. Adicionalmente, se hace un especial énfasis en el compuesto de Cu_3BiS_3 el cual puede ser usado para aplicaciones fotovoltaicas.

Materiales y métodos

Método propuesto por Swanepoel: Este método (Swanepoel 1983), basado en el modelo teórico para el Silicio amorfo α -Si: H de Clark (1980), toma como referente inicial una película delgada sobre un sustrato transparente; dicha película tiene un espesor d y un índice de refracción complejo $n = n - ik$, en el que n corresponde al índice de refracción y k al coeficiente de extinción (Figura 1). Sin embargo, cuando $k=0$, implica que la solución obtenida para el índice de refracción está en el plano de los números reales. Este índice puede ser expresado en términos del coeficiente de absorción α a través de la ecuación 1:

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (1)$$

donde: λ es la longitud de onda.

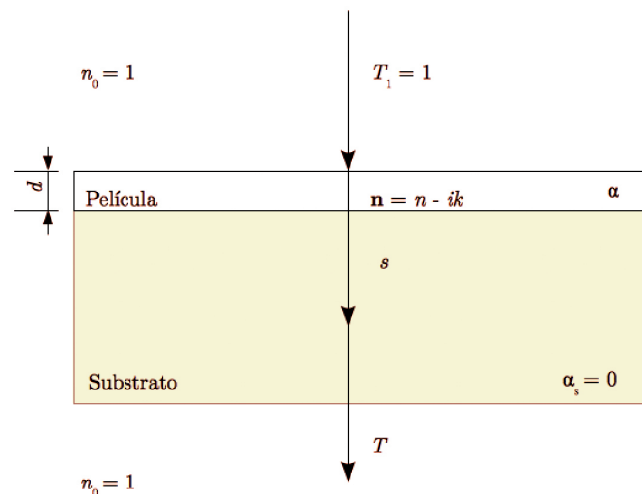


Fig. 1. Sistema compuesto por una película absorbente sobre un sustrato transparente finito.

Por otra parte, el sustrato transparente posee un espesor que resulta varias veces más grande que d , un índice de refracción s y un coeficiente de absorción $\alpha_s = 0$. El índice de refracción del aire circundante se aproximará a $n_0 = 1$ y se deben tener en cuenta, con el propósito de presentar un análisis riguroso en las múltiples reflexiones que se generan en las tres interfaces, al momento de determinar la magnitud de T .

El espectro puede ser dividido en cuatro regiones (Figura 2). En la región transparente $\alpha = 0$ y la transmisión se encuentra determinada por n y s a través de las reflexiones múltiples. En la región de

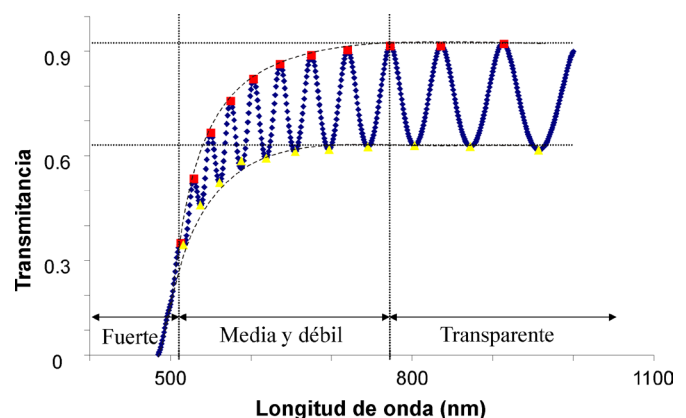


Fig. 2. Espectro de transmitancia definido en las regiones de alta, media-baja y cero absorción, delimitando en sus envolventes los puntos de transmitancia máximos (T_M) y mínimos (T_m).

absorción débil α es pequeño pero la transmisión empieza a reducirse; en la región de absorción media α es grande y la transmisión disminuye debido al efecto de α . En la región de fuerte absorción, la transmisión disminuye drásticamente debido, casi exclusivamente, a la influencia de α .

Modelo Matemático: En primera instancia, se considerará únicamente el sustrato de modo que la transmisión libre de interferencia estará dada por la ecuación 2 y 3 (Supt. 1).

$$T_s = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} \quad (2)$$

donde:

$$R = \left(\frac{s - 1^2}{s + 1} \right) \quad (3)$$

donde: R es la reflectancia de la muestra o película.

$$T_s = \frac{2s}{s^2 + 1} \quad (4)$$

donde: el valor del índice de refracción s es (ecuación 4 y 5).

$$s = \frac{1}{T_s} \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right) \quad (5)$$

Por otra parte, la ecuación fundamental asociada a las franjas de interferencia está dada por

$$2nd = m\lambda \quad (6)$$

donde: m es el patrón de interferencia y d el espesor (ecuación 6).

La expresión formal para la transmisión T asociada a un sistema como el mostrado en la figura 1, es (ecuación 7).

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2} \quad (7)$$

donde:

$$A' = 16S(n^2 + k^2)$$

$$B' = [(n + 1)^2 + k^2][(n + s)^2 + k^2]$$

$$C' = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1)] 2 \cos \varphi - k [2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2)] 2 \sin \varphi$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}$$

$$x = \exp(-\alpha d)$$

$$a = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

donde: x es una expresión para la absorbancia. Para el caso de un sustrato asumido infinito, la transmisión T está dada por ecuación 8:

$$T = \frac{A''x}{B'' - C''x + D''x^2} \quad (8)$$

donde:

$$A'' = 16s(n^2 + k^2)$$

$$B'' = [(n + 1)^2 + k^2][(n + s)^2 + k^2]$$

$$C'' = [(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) + 4k^2 s] 2 \cos \varphi - k [2(n^2 - s^2 + k^2) + 2s(n^2 - 1 + k^2)] 2 \sin \varphi$$

$$D'' = [(n - 1)^2 + k^2][(n - s)^2 + k^2]$$

En concordancia con lo anterior, Swanepoel propone una simplificación de las ecuaciones (7) y (8) si se asume que $k = 0$, que resulta ser una aproximación válida en la mayor parte de la región espectral presentada en la figura 1, de la siguiente forma: ecuación 9.

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \quad (9)$$

donde:

$$A = 16n^2s \quad (10a)$$

$$B = (n+1)^3(n+s^2) \quad (10b)$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2) \quad (10c)$$

$$D = (n - 1)^3(n - s^2) \quad (10d)$$

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad (10e)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad (10f)$$

La absorbancia x para un sistema como el presentado anteriormente (ecuaciones 10), está dada en términos de la transmisión libre de interferencia T_α por ecuación 11.

$$x = \frac{(P + \sqrt{P^2 + 2QT_\alpha(1 - R_2R_3)})}{Q} \quad (11)$$

donde:

$$Q = R_1 R_2 + R_1 R_3 - 2 R_1 R_2 R_3$$

$$P = (R_1 - 1)(R_2 - 1)(R_3 - 1)$$

$$R_1 = \left[\frac{(1 - n)}{(1 + n)} \right]^2$$

$$R_2 = \left[\frac{(n - s)}{(n + s)} \right]^2$$

$$R_3 = \left[\frac{(s - 1)}{(s + 1)} \right]^2$$

Posteriormente, Swanepoel plantea dos ecuaciones representativas de los extremos de las franjas de interferencia (ecuación 12 y 13), éstas son:

$$T_M = \frac{A x}{B - C x + D x^2} \quad (12)$$

y

$$T_m = \frac{A x}{B + C x + D x^2} \quad (13)$$

donde: T_M y T_m es la transmitancia en los picos máximos y mínimos respectivamente, que son funciones continuas de λ y por lo tanto de $n(\lambda)$ y $x(\lambda)$.

Región Transparente: Una revisión de lo que acontece en la región transparente, conlleva a definir que $\alpha = 0$ y por consiguiente $x = 1$ en las ecuaciones (12) y (13). Ahora, reemplazando la ecuación (10) en la ecuación (12), se obtiene que:

$$T_M = \frac{2s}{s^2 + 1} \quad (14)$$

La ecuación resultante (ecuación 14), es idéntica a la ecuación (4), por lo que los máximos de las franjas de interferencia son una función exclusivamente de s y coinciden con T_s . Cuando los máximos se alejan de T_s , se evidencia el inicio de la absorción. La ecuación (14) puede ser utilizada para determinar s en esta región, haciendo uso de la forma de la ecuación (5).

Reemplazando las equivalencias de los términos de la ecuación (7) en la ecuación (11), con $x = 1$ se tiene:

$$T_m = \frac{4 n^2 s}{n^4 + n^2 (s^2 + 1) + s^2}$$

que es equivalente a

$$n = \left[M + (M^2 - s^2)^{1/2} \right]^{1/2}$$

$$\text{donde: } M = \frac{2s}{T_m} - \frac{s^2 + 1}{2}$$

En consecuencia, T_M es una función de n y s , y n puede ser calculada a partir de T_m usando la ecuación (15).

Región de baja y media absorción: En esta región se encuentra que $\alpha \neq 0$ y $x < 1$. A continuación, restando el recíproco de la ecuación (12) de la ecuación (13) se obtiene una expresión independiente de x :

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_M} = \frac{2c}{A} \quad (16)$$

Reemplazando la ecuación (10) en la ecuación (16) y resolviendo para n se obtiene:

$$n = \left[N + (N^2 - S^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (17)$$

donde:

$$N = 2s \frac{T_M - T_m}{T_m T_M} + \frac{s^2 + 1}{2}$$

Ahora bien, la ecuación (17) se puede emplear para determinar $n(\lambda)$, a partir de T_M y T_m . Una vez que se conoce $n(\lambda)$, se conocerá la magnitud de las constantes presentes en la ecuación (10) y se podrá realizar el cálculo de x . Por otro lado, resulta sencillo verificar que las ecuaciones (12) y (13) son ecuaciones cuadráticas que pueden ser resueltas para x . Resolviendo la ecuación (12) se obtiene (ecuación 18) que:

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3 (n - s^2)} \quad (18)$$

donde:

$$E_M = \frac{8n^2 s}{T_M} + (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^2)$$

Por otra parte, resolviendo la ecuación (13) se tiene:

$$x = \frac{E_m - [E_m^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3 (n - s^2)} \quad (19)$$

donde:

$$E_m = \frac{8n^2 s}{T_m} + (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^2)$$

Sumando los recíprocos de las ecuaciones (12) y (13) se obtiene que:

$$\frac{2 T_m T_M}{T_m + T_M} = \frac{Ax}{B + Dx^2} \quad (20)$$

y resolviendo para x conduce (ecuaciones 21 y 22) a:

$$x = \frac{F - [F^2 - (n^2 - 1)^3 (n^2 - s^2)]^{1/2}}{(n^2 - 1)^3 (n - s^2)} \quad (21)$$

donde:

$$F = \frac{8 n^2 s}{T_i}$$

$$T_i = \frac{2 T_m T_M}{T_M + T_m} \quad (22)$$

A partir de la ecuación (20) y la ecuación (9) se puede inferir que T_i representa una curva que pasa a través de los puntos de inflexión de las franjas presentadas en la figura. La transmisión libre de interferencia. $T\alpha$ puede ser calculada a partir de las franjas de interferencia, integrando la ecuación (9) entre un máximo y un mínimo adyacente:

$$T\alpha = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \frac{Ax}{B - Cx \cos\varphi + Dx^2} d\varphi \quad (21)$$

Asumiendo una región de integración mínima, donde todos los parámetros son constantes, la integral conduce a:

$$T\alpha = \frac{Ax}{[(B - Cx \cos\varphi + Dx^2)(B + Cx \cos\varphi + Dx^2)]^{1/2}} \quad (23)$$

Sustituyendo las ecuaciones (12) y (13) en la ecuación (23), se encuentra que:

$$T\alpha = \sqrt{T_m T_M} \quad (24)$$

$T\alpha$ es por lo tanto la media geométrica de T_M y T_m , la ecuación (24) es una relación bastante utilizada. A continuación, resolviendo la ecuación (23) para x se tiene:

$$x = \frac{\{G - [G^2 - (n^2 - 1)^6 (n^2 - s^2)]^{1/2}\}^{1/2}}{(n^2 - 1)^3 (n - s^2)} \quad (25)$$

donde:

$$G = \frac{128 n^4 s^2}{T_\alpha^2} + n^2 (n^2 - 1)^2 (s^2 - 1)^2 + (n^2 - 1)^2 (n^2 - s^2)^2$$

La ecuación (25) es equivalente a la ecuación (11). Esto se puede usar para determinar n a partir de $T\alpha$ en la región transparente donde $\alpha = 0$. Tomando $x = 1$ en la ecuación (25) y resolviendo para n , se obtiene (ecuación 26) que:

$$n = [H + (H^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (26)$$

con:

$$H = \frac{4s^2}{(s^2 + 1)T_\alpha^2} + \frac{s^2 + 1}{2}$$

Región de fuerte absorción: En esta situación las franjas de interferencia desaparecen, por lo que no hay forma de calcular n y x independientemente en esta región a partir del espectro de transmisión únicamente. Swanepoel sugiere extrapolar los valores calculados en las demás regiones para obtener las cantidades de n , mientras que para obtener los valores de x se puede utilizar cualquiera de las fórmulas presentadas anteriormente con sus respectivas curvas. Para altos valores de α las cuatro curvas T_M , T_s , T_i y T_m convergen en una única curva T_0 . Si se desprecian los efectos de la interferencia, la ecuación (9) se puede escribir para $x < 1$ (ver ecuación 27) como:

$$T_0 \equiv Ax / B$$

o

$$x \approx \frac{(n-1)^3 (n+s^2)}{16 n^2 s} T_0 \quad (27)$$

Resultados

Para la implementación del método de Wolfe se realizó un procedimiento que consiste en extraer las matrices y vectores que salen de las restricciones del problema de programación no lineal y operarlas de acuerdo a los enunciados establecidos en los lemas (1,2) y teorema 1, que se presentan en la sección el método de Wolfe para programación cuadrática. El software utilizado para esta aplicación es Scilab con licencia GNU libre - Linux. Para poder establecer el

problema de la minimización se obtuvieron valores de transmitancia espectral experimental de películas delgadas de Cu_3BiS_3 usando un espectrofotómetro VIS-NIR Oriol (**Figura 3**).

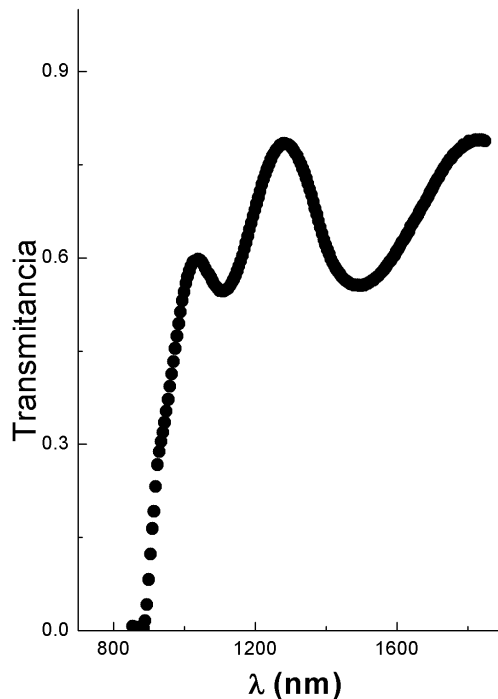


Fig. 3. Curva típica de transmitancia espectral experimental obtenida para películas delgadas de Cu_3BiS_3

El problema de minimización: La situación propuesta en este artículo consiste en realizar una estimación del coeficiente de absorción, el índice de refracción y el espesor de la película delgada, a partir de datos de transmisión conocidos. La transmisión teórica T es una función que contiene las siguientes variables:

$$T_i = T[\lambda_i, s(\lambda_i), d, n(\lambda_i), \alpha(\lambda_i)]$$

donde: T_i sigue representando una curva que pasa a través de los puntos de inflexión. En consecuencia, para cada longitud de onda λ_i se deben cumplir que:

$$\text{Transmisión experimental (T}_i\text{)} = \text{Transmisión teórica (T)}$$

Por lo tanto, el modelo de programación no lineal será:

$$\text{Minimizar } \Delta T = \sum_{i=1}^N \left\{ T_i - T[\lambda_i, s(\lambda_i), d, n(\lambda_i), \alpha(\lambda_i)] \right\}^2$$

sujeto a:

$$n_i - n_{i-1} - \left[\frac{\lambda_i - \lambda_{i+1}}{\lambda_{i+1} - \lambda_{i-1}} \right] (n_{i+1} - n_{i-1}) \leq 0$$

$$\alpha_i - \alpha_{i-1} - \left[\frac{\lambda_i - \lambda_{i+1}}{\lambda_{i+1} - \lambda_{i-1}} \right] (\alpha_{i+1} - \alpha_{i-1}) \leq 0$$

$$n_{i+1} - n_i \leq 0$$

$$\alpha_{i+1} - \alpha_i \leq 0$$

$$\forall \alpha_i, n_i \geq 0$$

El método de Wolfe para programación cuadrática:

Philip Wolfe propuso un método computacional para encontrar el mínimo de una función cuadrática sujeta a restricciones en forma de desigualdades lineales (Wolfe 1959, Zhang 2011). El procedimiento propuesto es equivalente al método simplex de programación lineal (Prescott 2004, Dodo 2007, Xu et al. 2007, Du et al. 2011, Wan et al. 2011) y tomó como referencia el procedimiento de Barankin-Dorfman para tal propósito. Las proposiciones formales del método de Wolfe se presentan a continuación:

Lema 1. $x^T Cx = 0$ implica que $Cx = 0$

Para el lema 1 se establece que si la transpuesta de la matriz de coeficientes no es reducida por renglones se obtiene una matriz nula.

Lema 2. Para cualquier $\lambda \geq 0$, el “conjunto solución” de todos los x factibles tales que $f(\lambda, x) = F(\lambda)$ es la intersección de una variedad lineal con el conjunto de restricciones y $p x$ es constante sobre este conjunto para $\lambda > 0$.

Para el lema 2 implica que la solución factible se encontrara en los vértices óptimos del polígono acotado establecido por el método de Wolfe

Teorema 1. Para $\lambda \geq 0$, $F(\lambda)$ es una función cóncava; $p x_\lambda$ es monótona no creciente; y x_λ es una solución y del problema:

$$\text{Mín } \{ y^T C y : y \geq 0, A y = b, p y \leq p x_\lambda \}$$

Teorema 2. Si $x \geq 0$, $Ax = b$, y existe $v \geq 0$ (ves n por 1) y u (u es m por 1) tal que (ver ecuaciones 28 y 29)

$$v^T = 0 \tag{28}$$

$$Cx - v + A^T u + \lambda p^T = 0 \tag{29}$$

entonces x resuelve el problema

$$\text{Min } \left\{ \lambda p x + \frac{1}{2} x C x : x \geq 0, Ax = b \right\}$$

Solución numérica: A continuación, se presentan los resultados, discriminados por iteraciones, de resolver el problema de programación no lineal a través del método de Wolfe (**Tabla 1**). Los resultados obtenidos al finalizar la octava iteración, pueden considerarse los valores óptimos del modelo propuesto.

Tabla 1. Valores de α , n y d obtenidos por el método de Wolfe para el número de iteraciones (i). En la octava iteración los valores presentan una desviación del 0.5% comparados con los de Swanepoel.

i	α_i (cm ⁻¹)	n_i	d_i (nm)
1	13768.87	3.5786	1236.83
2	13490.01	3.3544	1179.55
3	12954.61	3.2992	1084.32
4	12103.49	3.0063	1036.77
5	11951.76	2.8848	1019.44
6	11211.12	2.6733	1009.99
7	10925.63	2.5793	1001.55
8	10378.34	2.4595	989.71

Discusión

Muchos de los estudios realizados para el cálculo de las constantes ópticas de películas delgadas usando el método de Swanepoel, reportan que para el Cu₃BiS₃ se ha obtenido un valor de la brecha de energía prohibida alrededor de ~1.40 eV (Mesa et al. 2012, Kumar 2013), para espesores de aproximadamente 950 nm, con una obtención de un coeficiente de absorción mayor que 10⁴ cm⁻¹. Por otra parte, la implementación computacional del método de Wolfe (Frausto 2009, Khobragade 2012), con una tolerancia declarada de 10⁻⁶ (equivalente a la tolerancia usada por Swanepoel), hace que el sistema de ecuaciones cuadráticas reduzca la cantidad de iteraciones y de pasos comparados con los de Swanepoel, que tiene como fundamento la programación lineal. Esto conlleva a que la cantidad de iteraciones se reduzca de 13 a 8, mejorando la eficiencia computacional de cálculo

en un 39%. Al realizar el cálculo a partir de las 8 iteraciones, se obtiene tanto para los dos métodos (Wolfe y Swanepoel), tres ecuaciones funcionales en términos de la función de onda, determinando así los valores de espesor, como de coeficiente de absorción y de la brecha de energía prohibida (E_g). El E_g puede ser obtenido a partir de la curva de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, realizando una extrapolación e intersección con el eje horizontal, dado por la ecuación (Murphy 2007).

$$\alpha h\nu = \sqrt{E_g - h\nu} \quad (30)$$

donde: $h\nu$ es la energía del fotón. A partir de las curvas de $(\alpha h\nu)^2$ en función $h\nu$ (**Figura 4**; Heavens 1991, Monemara et al. 2005) se obtuvo como resultado un valor de E_g=1.40 eV, espesor de $d = 989.71$ nm y un coeficiente de absorción α de 10378.34 cm⁻¹, presentando una desviación del 0.5 % del valor reportado usando el método de Swanepoel (Dorranian et al. 2012, Shaaban et al. 2012)

Conclusión

A partir de un análisis geométrico de las curvas de transmitancia espectral experimental, se obtuvieron valores de constantes ópticas para el semiconductor de Cu₃BiS₃. Con el método de Wolfe se obtuvo una mayor eficiencia computacional reduciendo la cantidad de iteraciones comparadas con las desarrolladas por Swanepoel, implicando una reducción en el cálculo de la diferencia entre la transmitancia experimental y teórica. En comparación, los dos métodos llegan al mismo resultado presentado solo una desviación del 0.5 %, resultado que permite ser utilizado como herramienta de caracterización óptica para materiales de aplicación optoelectrónica.

Agradecimientos

Este trabajo fue soportado por proyectos de la Universidad Libre, Universidad Nacional de Colombia y un agradecimiento especial a la Universidad del Rosario.

Conflicto de intereses

Este trabajo no presenta conflicto de intereses.

Referencias

- Clark AH (1980) Poljwystalline and Amorphous Thin Film Devices (ed) LL Kazmerski, New York,USA, pp 135-152
- Csallner AE, Csendes T (1996) the convergence speed of interval methods for global optimization. *Computers Math. Applic.* 31(4):173-178 [http://dx.doi.org/10.1016/0898-1221\(95\)00229-4](http://dx.doi.org/10.1016/0898-1221(95)00229-4)
- Dodo A, Davidson RA, Xu N, Nozick L (2007) Application of regional earthquake mitigation optimization. *Computers & Operations Research* 34:2478-2494 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cor.2005.09.016>
- Dorranian D, Dejam L, Mosayebian G (2012) Optical characterization of Cu_3N thin film with Swanepoel method. *Journal of Theoretical and Applied Physics* 6:13 doi: 10.1186/2251-7235-6-13
- Du X, Liu J (2011) Global convergence of a spectral Hs conjugate gradient method. *Procedia Engineering* 15:1487-1492 <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2011.08.276>
- Ehsani MH, Rezagholipour H, Azizi S, GhavamiMirmahalle SF, HosseiniSiyanaki F (2013) Optical and structural properties of cadmium telluride films grown by glancing angle deposition. *Phys. Scr.* 88: 025602 doi: 10.1088/0031-8949/88/02/025602
- Estrella V, Nair MTS, Nair PK (2003) Semiconducting Cu_3BiS_3 thin films formed by the solid-state reaction of CuS and bismuth thin films. *Semicond. Sci. Technol.* 18:190-194 doi: 10.1088/0268-1242/18/2/322
- Frausto-Solis J, Gozales M, Lopez R (2009) MICAI 2009: Advances in Artificial Intelligence Lecture Notes in Computer Science (ed) Using Wolfe's Method in Support Vector Machines Learning Stage. Springer Berlin Heidelberg, Guanajuato, Mexico, pp 488-499 doi: 10.1007/978-3-642-05258-3_43
- Gerein N, Haber J (2006) One-Step Synthesis and Optical and Electrical Properties of Thin Film Cu_3BiS_3 for Use as a Solar Absorber in Photovoltaic Devices. *Chem. Mater.* 18:6297-6302 doi: 10.1021/cm061453r
- Gerein N, Haber J, (2006) Synthesis of Cu_3BiS_3 Thin Films by Heating Metal and Metal Sulphide Precursor Films under Hydrogen Sulphide. *Chem. Mater.* 18:6289-6396 doi: 10.1021/cm061452z
- Hager W, Zhang H (2006) A survey of nonlinear conjugate gradient methods. *Pac. J. Optim.* 2:35-58
- Heavens O (1991) Optical Properties of Thin Solid Films. Dover Publications
- Khobragade N, Lamba N (2012) Alternative approach to Wolfe's modified simplex method for quadratic programming problems. *Int. J. Latest Trend Math.* 2(1):19-24
- Kumar M, Persson C (2013) Cu_3BiS_3 as a potential photovoltaic absorber with high optical efficiency. *Applied Physics Letters* 102(6):062109 doi: 10.1063/1.4792751
- Lu A, Liu H, Zheng X, Cong W (2011) A variant spectral-type FR conjugate gradient method and its global convergence. *Applied Mathematics and Computation* 217:5547-5552 <http://dx.doi.org/10.1016/j.amc.2010.12.028>
- Mesa F, Dussan A, Gordillo G (2009) Evidence of trapping levels and photoelectric properties of Cu_3BiS_3 thin films. *Physica B: Condensed Matter* 404:5227-5230 <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2009.08.302>
- Mesa F, Gordillo G, Dittrich T, Ellmer K, Baier R et al. (2010) Transient surface photovoltage of p-type Cu_3BiS_3 . *Appl. Phys. Lett.* 96:082113 <http://dx.doi.org/10.1063/1.3334728>
- Mesa F, Dussan A, Sandino J, Lichte H (2012) Characterization of Al/ Cu_3BiS_3 /buffer/ZnO solar cells structure by TEM. *Journal of Nanoparticle Research* 14:1054 doi: 10.1007/s11051-012-1054-7
- Mesa F, Chamorro W, Vallejo W, Baier R, Dittrich T et al. (2012) Junction formation of Cu_3BiS_3 investigated by Kelvin probe force microscopy and surface photovoltage measurements. *Beilstein J. Nanotechnol.* (3):277-284 doi: 10.3762/bjnano.3.31
- Mohd IB (2000), Identification of region of attraction for global optimization problem using interval symmetric operator. *Applied Mathematics and Computation* 110:121-131 [http://dx.doi.org/10.1016/S0096-3003\(98\)10145-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0096-3003(98)10145-5)
- Monemara B, Paskova P, Kasic A (2005) Optical properties of InN-the bandgap question. *Superlattices and Microstructures* 38:38-56 <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2005.04.006>
- Murphy AB (2007) Optical properties of an optically rough coating from inversion of diffuse reflectance measurements. *Appl. Opt.* 46:3133-3143 doi: 10.1364/AO.46.003133
- Prescott ES (2004) Computing solutions to moral-hazard programs using the Dantzig-Wolfe decomposition algorithm. *Journal of Economic Dynamics & Control* 28:777-800 [http://dx.doi.org/10.1016/S0165-1889\(03\)00053-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-1889(03)00053-8)
- Ragina AJ, Murali K, Preetha KC, Deepa K, Remadevi TL (2011) A Study of Optical Parameters of Tin Sulphide Thin Films Using the Swanepoel Method. *AIP Conf. Proc.* 1391:752-754 doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3643669>
- Sánchez-González J, Díaz A, Guiberteau F (2006) Determination of optical properties in nanostructured thin films using the Swanepoel method. *Applied Surface Science* 252:6013-6017 <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.11.009>
- Shaaban E, Yahia I, El-Metwally E (2012) Validity of Swanepoel's Method for Calculating the Optical Constants of Thick Films. *Acta Physica Polonica A* 121(3):628-636

- Shi Z, Guo J (2009) A new family of conjugate gradient methods. *Journal of Computational and Applied Mathematics* 224:444-457 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cam.2008.05.012>
- Swanepoel R (1983) Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*16:1214 doi: 10.1088/0022-3735/16/12/023
- Xu N, Davidson RA, Nozick LK, Dodo A (2007) The risk-return trade off in optimizing regional earthquake mitigation investment. *Structure and Infrastructure Engineering* 3:133-146 doi: 10.1080/15732470600591083
- Wan Z, Yang Z, Wang Y (2011) New spectral PRP conjugate gradient method for unconstrained optimization. *Applied Mathematics Letters* 24:16-22 <http://dx.doi.org/10.1016/j.aml.2010.08.002>
- Wolfe P (1959) The simplex method for quadratic programming. *Econometrica* 27(3):382-398 <http://www.jstor.org/stable/1909468>
- Zhang Z, Zhang H (2011) An Efficient and Concise Algorithm for Convex Quadratic Programming and Its Application to Markowitz's Portfolio Selection Model. *Technology and Investment* 2(4):229-239 doi: 10.4236/ti.2011.24024

Cálculo de constantes ópticas de películas delgadas de Cu_3BiS_3 a través del método de Wolfe

Resumen. Se calculó la obtención de las constantes ópticas usando el método de Wolfe. Dichas constantes: coeficiente de absorción (α), índice de refracción (n) y espesor de una película delgada (d), son de importancia en el proceso de caracterización óptica del material. Se realizó una comparación del método de Wolfe con el método empleado por R. Swanepoel. Se desarrolló un modelo de programación no lineal con restricciones, de manera que fue posible estimar las constantes ópticas de películas delgadas semiconductoras, a partir únicamente, de datos de transmisión conocidos. Se presentó una solución al modelo de programación no lineal para programación cuadrática. Se demostró la confiabilidad del método propuesto, obteniendo valores de $\alpha = 10378.34 \text{ cm}^{-1}$, $n = 2.4595$, $d = 989.71 \text{ nm}$ y $E_g = 1.39 \text{ eV}$, a través de experimentos numéricos con datos de medidas de transmitancia espectral en películas delgadas de Cu_3BiS_3 .

Palabras clave: Películas delgadas de Cu_3BiS_3 ; constantes ópticas; método de Wolfe.

Calculou-se de constantes ópticas de películas finas de Cu_3BiS_3 através do método de Wolfe

Resumo. Calculou-se a obtenção de constantes ópticas utilizando o método de Wolfe. Estas constantes: coeficiente de absorção (α), índice de refração (n) e espessura de uma película fina (d), são importantes no processo de caracterização óptica do material. Realizou-se uma comparação do método de Wolfe com o método utilizado por R. Swanepoel. Desenvolveu-se um modelo de programação não linear com restrições, de modo que foi possível estimar as constantes ópticas de películas finas semicondutores, a partir unicamente, de dados de transmissão conhecidos. Apresentou-se uma solução ao modelo de programação não linear para programação quadrática. Mostrou-se a confiabilidade do método proposto, obtendo valores de $\alpha = 10378.34 \text{ cm}^{-1}$, $n = 2.4595$, $d = 989.71 \text{ nm}$ y $E_g = 1.39 \text{ eV}$, através de experiências numéricas com dados de medidas de transmissão espectral em películas finas de Cu_3BiS_3 .

Palavras-chave: Películas finas de Cu_3BiS_3 ; constantes ópticas; método de Wolfe.

Cálculo de constantes ópticas de películas delgadas de Cu_3BiS_3 a través del método de Wolfe

Suplemento 1.

Realizando reemplazos de la ecuación (3) en la ecuación (2), se obtiene que:

$$T_s = \frac{\left[1 - \left(\frac{s-1}{s+1}\right)^2\right]}{1 - \left(\frac{s-1}{s+1}\right)^4}$$

$$T_s = \frac{\left[1 - \left(\frac{s-1}{s+1}\right)^2\right] \left[1 - \left(\frac{s-1}{s+1}\right)^2\right]}{\left[1 - \left(\frac{s-1}{s+1}\right)^2\right] \left[1 + \left(\frac{s-1}{s+1}\right)^2\right]}$$

$$T_s = \frac{1 - \frac{(s-1)^2}{(s+1)^2}}{1 + \frac{(s-1)^2}{(s+1)^2}}$$

$$T_s = \frac{(s+1)^2 - (s-1)^2}{(s+1)^2 + (s-1)^2}$$

$$T_s = \frac{s^2 + 2s + 1 - s^2 + 2s - 1}{s^2 + 2s + 1 + s^2 - 2s + 1}$$

Para obtener el índice de refracción del sustrato se realiza:
Despejando s de la ecuación (4), resulta que:

$$T_s S^2 - 2s + T_s = 0$$

$$S = \frac{2 \pm \sqrt{4 - 4 T_s^2}}{2 T_s^2}$$

$$S = \frac{1 \pm \sqrt{1 - T_s^2}}{T_s}$$

$$S = \frac{1}{T_s} \pm \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1}$$