

Urbach's tail in the optical absorption spectra of CuInSe₂ semiconductor

Elvis Hernández¹, Carlos Rincón², Syed M. Wasim², Giovanni Marín², Pablo Bocaranda², Gerardo Sánchez Pérez², Andrés E. Mora² e Ildefonso Molina M.²

¹Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, Apartado Postal 526, Maracaibo, Venezuela. ²Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela. Telf: 074-712419, Fax: 074-715198. E-mail: wasim@ciens.ula.ve

Abstract

In this work we report on the variation of the absorption coefficient as function of photon energy in the chalcopyrite compound CuInSe₂ at different temperatures between 100 and 300 K. Measurements were made on several samples of this material grown by a technique called the Horizontal Varying Gradient Zone Freeze Technique. It is established that the temperature dependence of Urbach's energy can be explained by a theoretical model that takes into account the contributions of both electron-phonon interaction and structural disorder. A correlation is observed between the phonon energy associated with Urbach's tail and the parameter that defines the structural disorder caused by the deviation from the ideal stoichiometry.

Key words: CuInSe₂, semiconductor, Urbach's tail, optical absorption, structural disorder.

Cola de Urbach en el espectro de absorción óptica del semiconductor CuInSe₂

Resumen

En el presente trabajo se reporta el estudio de la variación del coeficiente de absorción óptica en función de la energía del fotón a diferentes temperaturas entre 100 y 300 K, en el semiconductor CuInSe₂. El estudio fue realizado en varias muestras de este material crecidas por la técnica denominada "Horizontal Varying Gradient Zone Freeze Technique". Se estableció que la dependencia de la energía de Urbach con la temperatura puede ser explicada por un modelo teórico que toma en cuenta las contribuciones tanto de la interacción electrón-fonón como del desorden estructural de la red cristalina. Se observa una correlación entre la energía del fonón asociado con la cola de Urbach y el parámetro que define el desorden estructural originado por la desviación de la estequiometría

Palabras clave: CuInSe₂, semiconductor, cola de Urbach, absorción óptica, desorden estructural.

Introducción

Se ha reportado [1] que, para energías muy cercanas pero menores que la brecha ($h\nu \leq E_g$), el coeficiente de absorción óptica α en un semiconductor puede ser expresado por una función exponencial de la energía. A una temperatura

dada esta dependencia, denominada la regla de Urbach, tiene la siguiente forma:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp[\sigma(h\nu - E_0)/KT], \quad (1)$$

donde α_0 y E_0 son la absorción óptica y la energía de convergencia, σ el parámetro de "steepness" y K la constante de Boltzmann. Esto implica que

un gráfico de $\ln \alpha$ vs $h\nu$, cerca del borde de banda, puede ser representado por una línea recta. La extrapolación de las rectas correspondientes a diferentes temperaturas tienden a converger en un punto definido por α_0 y E_0 en la Ec. (1). El ancho de la cola exponencial KT/σ , se denomina la energía de Urbach.

El parámetro α se expresa generalmente por la relación [2]:

$$\sigma = \sigma_0 (2KT/h\nu_p) \tanh(h\nu_p/KT), \quad (2)$$

donde σ_0 es una constante y $h\nu_p$ la energía de los fonones asociados con la cola de Urbach. Así, del estudio de la dependencia con la temperatura de la cola de Urbach en los semiconductores, es posible obtener información acerca de la interacción entre electrones y/o excitones con los fonones.

Parte Experimental

Las muestras de CuInSe_2 fueron obtenidas de lingotes preparados por una técnica que involucra la selenización en proporciones estequiométricas del Cobre e Indio en la fase líquida. Más detalles sobre esta técnica, incluyendo los diferentes parámetros utilizados en el crecimiento de este compuesto, están dados en la referencia 3. Tres tipos de muestras, preparadas a diferentes temperaturas de evaporación del Se, $T_E = 650, 700$ y 750°C , fueron utilizadas en el presente estudio. A fin de verificar la homogeneidad de las muestras y estimar su estequiometría, éstas fueron analizadas mediante rayos-X y espectroscopía de dispersión energética (E.D.S.). Los resultados de estos análisis, incluyendo las constantes de red a y c , el

coeficiente de concentraciones Cu/In , Se/metal , y el parámetro $\Delta Z = |\text{Cu/In} - 1| + |\text{Se/metal} - 1|$, se muestran en la Tabla 1. ΔZ es una medida cuantitativa del desorden estructural originado por la desviación en la estequiometría. Este parámetro debería ser igual a 0 en muestras con la composición estequiométrica ideal (Cu:In:Se: 1:1:2).

Las propiedades ópticas de las muestras fueron estudiadas mediante la técnica de absorción. Estas medidas también fueron realizadas en muestras crecidas por la técnica standard de Bridgman vertical.

El coeficiente de absorción óptica fue medido entre 10 y 300 K con un espectrómetro *Cary 171* totalmente automatizado, utilizando una lámpara de tungsteno y un crióstato enfriado por gas de Helio marca *Air Products* [4].

Resultados Experimentales y Discusión

La variación del $\ln \alpha$ vs. $h\nu$ cerca del borde de absorción fundamental, para todas las muestras, se ajustó con la Ec. (1). Se encontró que existe una dependencia lineal a diferentes temperaturas entre 100 y 300 K, tal como ha sido reportado en [5] y [6]. Las líneas rectas ajustadas en este rango de absorción convergen a un solo punto. Este resultado muestra que el gráfico de $\ln \alpha$ versus $h\nu$ de todas las muestras, justo por debajo del borde de la banda, obedece la regla de Urbach y confirma la existencia de la cola de Urbach. En la Figura 1 se presenta una muestra representativa (CIS 40) donde la línea continua representa el ajuste a los datos. Los valores correspondientes a α_0 y E_0 para todas las muestras están dados en la Tabla 2.

Tabla 1

Valores de las constantes de la red a y c , los cocientes Cu/In , Se/Metal y el parámetro de desorden estructural ΔZ para las muestras de CuInSe_2 analizadas en el presente estudio

Muestras	a (Å)	c (Å)	Cu/In	Se/Metal	ΔZ
CIS 40	5.782	11.616	1.008	0.993	0.015
650	5.778	11.612	0.991	1.019	0.028
700	5.779	11.614	0.976	0.979	0.045
750	5.811	11.616	1.014	0.965	0.070

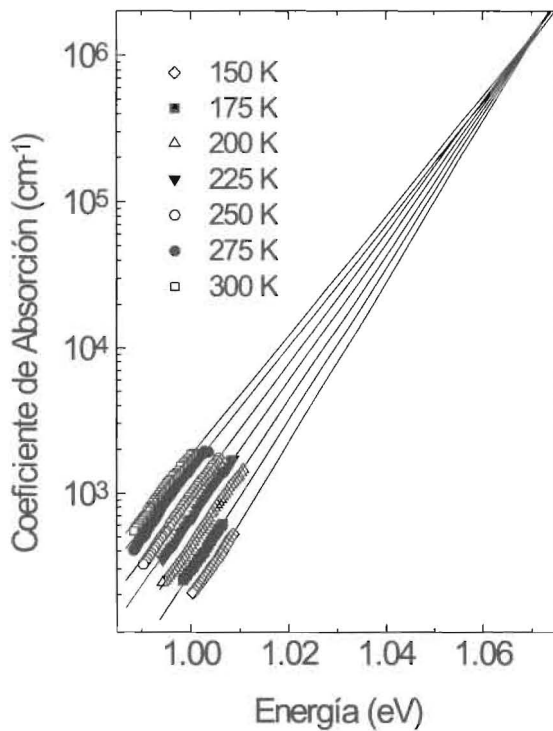


Figura 1. Coeficiente de absorción α en función de la energía del fotón a diferentes temperaturas para CuInSe₂ (CIS40).

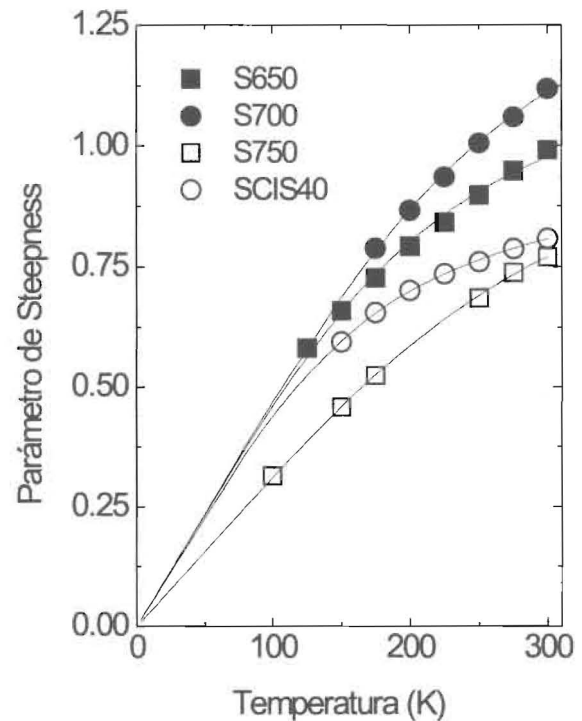


Figura 2. Parámetro de Steepness (σ) en función de la temperatura para las muestras de CuInSe₂. La curva continua representa el ajuste de los datos utilizando la Ec. (2) con los parámetros ajustables σ_0 y $h\nu_p$ dados en la Tabla 1.

Tabla 2

Parámetros E_0 , α_0 , σ_0 , la energía del fonón $h\nu_p$ asociada con la cola de Urbach, y el parámetro ajustable X de la Ec. [4] en la muestras de CuInSe₂ CIS40, 650, 700 y 750. También se muestra la energía $h\nu_p^*$ calculada a partir de la Ec. (5)

Muestras	E_0 (eV)	α_0 (10^6 cm^{-1})	σ_0	$h\nu_p$ (meV)	$h\nu_p^*$ (meV)	X
CIS40	1.08	2.0	0.93	35.3	33.8	0.616
650	1.08	4.7	1.20	44.7	42.7	1.082
700	1.08	8.9	1.49	54.5	49.5	1.439
750	1.06	1.4	1.09	60.5	59.9	1.982

El parámetro de "steepness" σ se calcula de la Ec. (1) y del ajuste a la cola de Urbach. Para obtener una estimación de la energía del fonón asociado con la cola de Urbach, mostramos en la Figura 2 las gráficas de σ vs T , con su respectivo ajuste a la Ec. (2). Los valores de los parámetros σ_0 y $h\nu_p$ obtenidos para las diferentes muestras, se presentan en la Tabla 2. Se observa que los

valores de $h\nu_p$ son mayores que la más alta de las energías de los fonones en este compuesto reportadas en la literatura [7]. Esto será discutido posteriormente.

Para comparar la energía de Urbach experimental $E_u(T)$, Cody *et al.* [8] propusieron una relación empírica que toma en consideración

la contribución de los fonones térmicos a $E_u(T)$ a través de la expresión:

$$E_u(T) = K(\Theta/\sigma_0) \{ \frac{1}{2} + 1/[\exp(\Theta/KT) - 1] \} \quad (3)$$

donde $\Theta \approx 3/4 \Theta_D$, es la temperatura característica de Einstein y Θ_D la temperatura de Debye. Sin embargo, se ha reportado que la dependencia con la temperatura de la energía de Urbach experimental difiere del valor estimado utilizando la Ec. (3). Se ha sugerido que tal diferencia, especialmente en binarios mixtos, compuestos ternarios y semiconductores amorfos, podría deberse al desorden estructural. Cody *et al.* [8] introdujeron en la Ec. (3) un término adicional independiente de la temperatura, $\langle U^2 \rangle_x = \Theta/\sigma_0[X/2]$, donde $\langle U^2 \rangle_x$ es la contribución del desorden estructural a la desviación cuadrática media de las posiciones atómicas de la configuración perfectamente ordenada. Con esta modificación la Ec. (3) puede escribirse como:

$$E_u(T, X) = K(\Theta/\sigma_0) \{ \frac{1}{2} (1 + X) + 1/[\exp(\Theta/KT) - 1] \}, \quad (4)$$

donde el parámetro X es una medida del desorden estructural.

Usando $\Theta_D = 221.9$ K [9], los datos experimentales de la energía de Urbach (KT/σ) de todas las muestras fueron ajustados con la Ec. (4) utilizando a X como parámetro variable. Un resultado aceptable, como se muestra en la Figura 3, se obtiene utilizando los valores de X dados en la Tabla 2. Estos valores son consistentes con los de ΔZ , correspondientes al desorden estructural obtenido del análisis estequiométrico. Se observa que ambos parámetros incrementan de una muestra a otra a medida que aumenta la temperatura de evaporación de Se usada en la preparación de esas muestras.

Por otra parte, en la Figura 4 se muestra la gráfica de X en función de $h\nu_p$. Se puede ver en dicha figura que X aumenta a medida que aumenta $h\nu_p$. De un ajuste lineal a los datos se obtiene $h\nu_p = 22$ meV para $X = 0$, lo que concuerda con la energía promedio de los fonones ópticos [7]. Dado que, como se dijo antes, los valores de $h\nu_p$ observados son mayores que la más alta de las energías de los fonones reportadas en este compuesto, pudiera decirse que la energía del fonón se ve

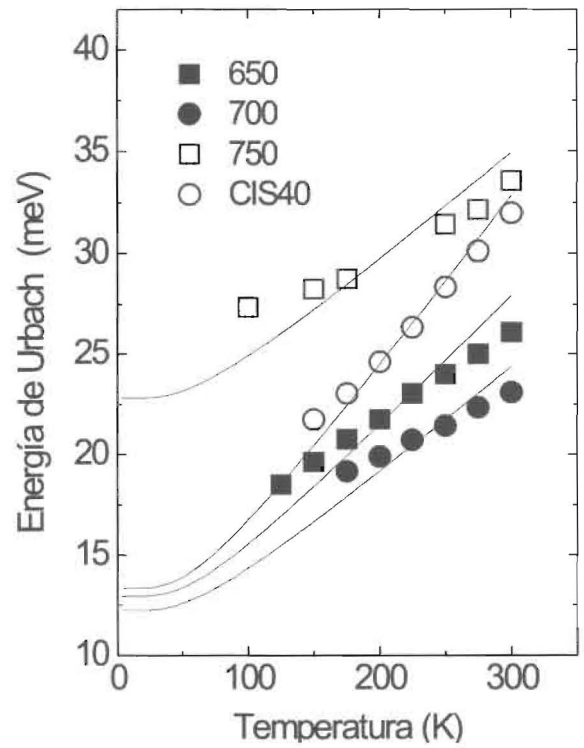


Figura 3. Energía de Urbach en función de la temperatura. La curva continua representa el ajuste de los datos utilizando la Ec. (4) para cada una de las muestras indicadas.

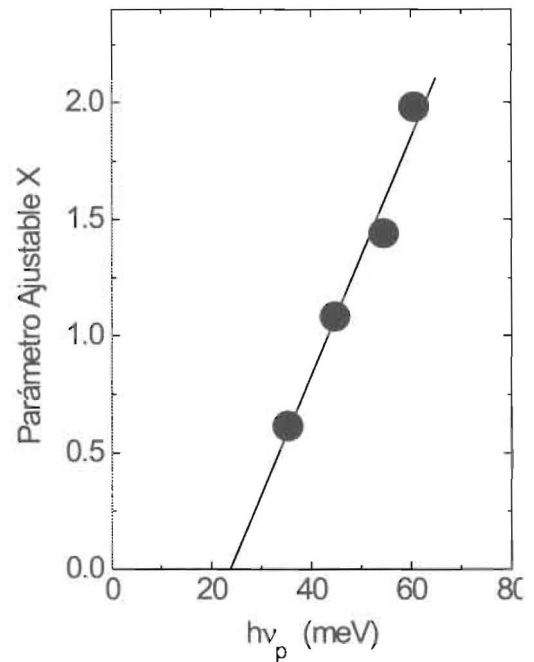


Figura 4. Variación del parámetro de desorden estructural X con la energía del fonón $h\nu_p$.

incrementada por la presencia de un término adicional debido a la contribución del desorden estructural. Este incremento que depende de X puede ser expresado por la siguiente ecuación:

$$h\nu_p(X) = h\nu_p(X=0) + \Theta_D X \quad (5)$$

donde $\Theta_D \approx 221.9 \text{ K} = 19.1 \text{ meV}$, como se ha mencionado anteriormente, es la temperatura de Debye de este material. Tomando $h\nu_p(X=0) = 22 \text{ meV}$, los valores de $h\nu_p(X)$ obtenidos a partir de la Ec. (5) para cada una de las muestras analizadas, se incluyen en la Tabla 2. Estos valores se comparan muy bien con los obtenidos a partir del ajuste de la Ec. (2).

Conclusiones

Se ha observado la cola de Urbach entre 100 y 300 K en muestras de CuInSe₂. La dependencia con la temperatura de la energía de Urbach concuerda relativamente bien con el modelo empírico propuesto por Cody *et al.* [8] que toma en cuenta tanto la contribución de la interacción electrón-fonón como la distorsión electrónica debida al desorden estructural. Se ha podido establecer que el desorden estructural conduce a valores de la energía del fonón asociado con la cola de Urbach mayores que la energía media de los fonones.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el programa BID-CONICIT (Contrato NM-09), el programa de Cooperación Franco-Venezolana (CEFI-CONICIT) y la Comunidad Económica Europea bajo Contrato CI1*-CT-92-0099VE.

Referencias

1. F. Urbach.: "The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids". *Phys. Rev.* 92 (1953), 1324.
2. M. V. Kurik.: "Urbach Rule". *Phys Status Solidi A* 8 (1971), 9 - 45
3. M. A. Arsene, A. Albacete, F. Voillot, J. P. Peyrade, A. Barra, J. Galibert, S. M. Wasim and E. Hernández. "Synthesis and growth of large stoichiometric single crystals of copper indium diselenide by horizontal varying gradient zone freeze technique". *J. Cryst. Growth*, 158 (1996), 97-102.
4. G. Marín, C. Rincón, S. M. Wasim, Ch. Power, and G. Sánchez Pérez.: "Temperature dependence of the fundamental absorption in CuInTe₂" *J. Appl. Phys.* 81 (1997), 7580-7583.
5. T. Shioda, S. Chichibu, T. Irie and H. Nakanishi.: "Influence of non stoichiometry on the Urbach's tails of absorption spectra for CuInSe₂". *J. Appl. Phys.* 80 (1996), 1106-1112.
6. J. Ishikawa, T. Shioda, Y. Kimura, K. Yamaya, S. Chichibu, T. Kariya, S. Endo, T. Irie, and H. Nakanishi.: "Urbach's tails in the absorption spectra of CuInSe₂ single crystals grown by normal freezing method". *Cryst. Res. Technol.* S31 (1996), 237-240.
7. C. Rincón and F. J. Ramírez. "Lattice vibrations of CuInSe₂ and CuGaSe₂ by Raman microspectroscopy". *J. Appl. Phys.* 72 (1992), 4321-4324.
8. G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, and Y. Goldstein.: "Disorder and the optical absorption edge of hydrogenated amorphous silicon". *Phys. Rev. Lett.* 47 (1981), 1480-1483.
9. C. Rincón.: "Debye temperature and melting point in A^IB^{III}C^{VI}₂ and A^{II}B^{IV}C^V₂ chalcopyrite compounds". *Phys. Status Solidi A*, 134 (1992) 383-389.

Recibido el 5 de Octubre de 1998

En forma revisada el 4 de Febrero de 1999