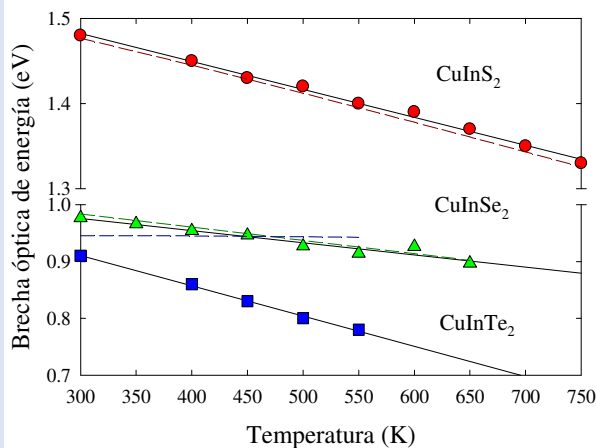


ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LA BRECHA DE ENERGÍA EN FUNCIÓN DE ALTAS TEMPERATURAS (300-750) K DE LOS SEMICONDUCTORES CUINVI₂ (S, SE, TE)*Chrystian Power**, Pedro Grima-Gallardo, Marcos A. Muñoz, Ildefonso Molina

Centro de Estudios en Semiconductores C.E.S. Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.

* e-mail: ch_power@hotmail.com

**RESUMEN**

Las medidas de absorción óptica en función de la temperatura (300 hasta 750)K sobre muestras semiconductoras de brecha de energía directa CuInVI₂ (S, Se y Te) fueron realizadas en el espectro de luz visible. Estos resultados son utilizados para determinar el valor de la brecha fundamental de energía directa E_g en función de la temperatura T , por medio de modelos teóricos clásicos. El parámetro dE_g/dT obtenido en el rango de altas temperaturas en los semiconductores ternarios CuInS₂, CuInSe₂ y CuInTe₂ son $-3.3 \times 10^{-4} \text{eVK}^{-1}$, $-2.1 \times 10^{-4} \text{eVK}^{-1}$ y $-5.3 \times 10^{-4} \text{eVK}^{-1}$ respectivamente, estos resultados serán comparados con los reportados hasta los momentos en rangos menores de temperaturas ($T < 300\text{K}$).

Palabras Claves: Semiconductores, absorción óptica, brecha de energía, alta temperatura

HIGH TEMPERATURE DEPENDENCE (300-750)k OF THE ENERGY GAP OF SEMICONDUCTORS COMPOUND CuInVi₂ (S, Se, Te).**ABSTRACT**

Optical absorption measurements as a function of high temperature (300 to 750)K on semiconductor direct energy gap CuInVI₂ (S, Se and Te) were performed in the visible light spectrum. These results are used to determine the value of the fundamental direct energy gap E_g as a function of temperature T , through classical theoretical models. The dE_g/dT parameter obtained in the range of high temperature in the ternary semiconductor compounds CuInS₂, CuInSe₂ and CuInTe₂ are $-3.3 \times 10^{-4} \text{eVK}^{-1}$, $-2.1 \times 10^{-4} \text{eVK}^{-1}$ and $-5.3 \times 10^{-4} \text{eVK}^{-1}$ respectively, these results will be compared with those reported to date in lower ranges of temperatures ($T < 300\text{K}$).

Keywords: Semiconductors, optical absorption, energy gap, high temperature

1. INTRODUCCIÓN

La caracterización de nuevos materiales bajo condiciones termodinámicas extremas no sólo es útil para comprender las variaciones de los fenómenos y procesos físicos involucrados, sino también para evaluar su comportamiento dentro de una futura aplicación tecnológica. En el caso particular de las brechas de energía fundamental de los materiales semiconductores, el efecto termodinámico no siempre es el mismo, ya que esto depende de si es una brecha directa o indirecta, aunque el fenómeno puede ser visto de manera simplificada por una aproximación o expansión de los átomos dentro de la estructura cristalina. Los compuestos ternarios semiconductores de la familia de los I-III-VI₂ (CuInS₂, CuInSe₂ y CuInTe₂) presentan una gran aplicación para la formación de dispositivos optoelectrónicos, especialmente detectores fotovoltaicos y celdas solares [1,2]. Estos compuestos muestran con la temperatura un comportamiento en su brecha de energía que podríamos llamarlo *típico* [3], dado que en el rango de baja temperatura $T < 100\text{K}$ un coeficiente de temperatura despreciable y para temperaturas entre los 100K y 300K un coeficiente lineal negativo [4,5] para el CuInS₂ $-2.0 \times 10^{-4} \text{eV/K}^{-1}$, el CuInSe₂ $-1.1 \times 10^{-4} \text{eV/K}^{-1}$ y para el CuInTe₂ $-2.4 \times 10^{-4} \text{eV/K}^{-1}$. Un simple análisis espectral nos indica que el la variación de E_g en función de la temperatura en este rango de temperatura está siendo afectado por el efecto del cambio de pendiente en este comportamiento. En el presente trabajo se estudia la variación de la brecha de energía de estos compuestos en función de un rango expandido de temperaturas (300-750)K, el cual nos asegura la estabilidad de la fase calcopirita según las temperaturas tanto de fusión como de orden desorden reportadas por Zunger [6].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Secciones finas plano-paralelas cortadas y pulidas a espesores menores de $20 \pm 3 \mu\text{m}$, son utilizadas para las medidas de transmisión óptica normal de los compuestos semiconductores tipo *p*, CuInVI₂ (S, Se y Te). Estos compuestos son crecidos por medio de la técnica de Bridgman, sus parámetros de red y estructuras cristalinas fueron verificadas por medio de difracción de rayos-X, obteniendo que nuestras muestras cristalizan en la estructura de la calcopirita con grupo espacial $I\bar{4}2d$, y sus estequiometrias por medio de la microscopía electrónica [7], antes de

realizar las medidas de transmisión óptica normal.

Estas últimas son realizadas por medio de un espectrómetro CARY17 con lámpara de tungsteno como fuente de luz, un fotodiodo de Ge como detector y un PAR modelo 5208 lock-in amplificador y como fuente de alta temperatura utilizamos un horno eléctrico regulado, con acceso óptico.

El coeficiente de absorción α es obtenido en función de la energía del fotón $h\nu$ por medio de la relación:

$$\alpha = (1/d)[2\ln(1-R) - \ln(T - T_{\min})] \quad (1)$$

donde $R = [(n - n_0)/(n + n_0)]^2$ es el coeficiente de reflexión, para cada uno de los compuestos [1]. Nosotros despreciamos la variación R vs. T , debido a que, para los compuestos de la familia I-III-VI₂, el coeficiente dn/dT es muy pequeño. T es la transmitancia experimental y d (μm) el espesor de cada muestra. En la ecuación 1, se observa que realizamos la corrección debida a la luz parásita (T_{\min}) presente en la región de baja transmisión o altas energías [8].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como los compuestos estudiados CuInVI₂ (S, Se y Te), son materiales a brecha de energía directa [1-5], tal y como es posible observarlo en la figura 1.

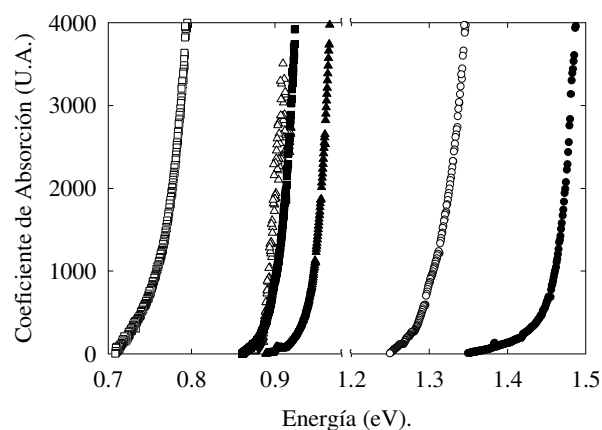


Figura 1. Espectro de absorción óptica normal de los compuestos: CuInS₂ (● 300K, ○ 750K), CuInSe₂ (▲ 300K, △ 650K) y CuInTe₂ (■ 300K, □ 550K).

Según el modelo de estructura de bandas parabólicas, es posible relacionar la brecha de energía E_g y el coeficiente de absorción óptico α , para un semiconductor de brecha directa por medio

de la relación:

$$ahv = C (hv - E_g)^{1/2} \tag{2}$$

donde α es el coeficiente lineal de la absorción del material, $h\nu$ es la energía del fotón y C una constante de proporcionalidad [9,10].

Los resultados son mostrados en la figura 2, estimando el error experimental en aproximadamente 5meV, para la determinación de E_g .

En la figura 2 es posible observar que la variación de la brecha de energía dentro de la fase estable de la calcopirita con la temperatura T (>300K), puede ser ajustada por medio de una relación de primer orden:

$$E_g(T) = E_g(0) + (dE_g/dT)T \tag{3}$$

En donde los valores de estos términos $E_g(0)$ y dE_g/dT , son mostrados para cada muestra en la tabla 1.

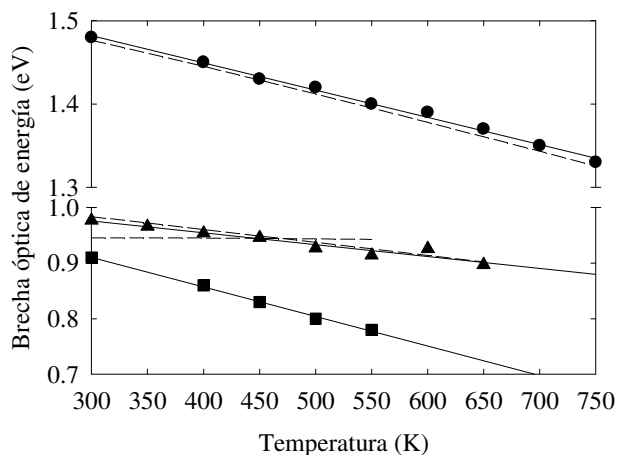


Figura 2. Variación de la brecha de energía (E_g) en función de la temperatura T, para el CuInS₂ (círculos cerrados), CuInSe₂ (triángulos cerrados) y CuInTe₂ (cuadrados cerrados). Líneas punteadas resultados por el modelo de Ravindra et al. [11].

Es conocido teóricamente [11] que la dependencia en temperatura de la brecha fundamental de energía, sigue la forma: dE_g/dT proporcional a T^2 , para $T \ll \theta_D$ y dE_g/dT proporcional a T, para $T \gg \theta_D$, donde θ_D es la temperatura de Debye a T=0K, para un semiconductor [12].

Tabla 1. Valores del ajuste lineal de las curvas de absorción óptica normal de los compuestos semiconductores CuInS₂, CuInSe₂ y CuInTe₂, sobre la variación de la brecha de energía en función de la temperatura ($dE_g/dT \times 10^{-4} \text{eVK}^{-1}$).

Compuesto:	$E_g(0)$ (eV)	dE_g/dT	$E_g(0)$ (eV)	dE_g/dT [7]	dE_g/dT [4]
CuInS ₂	1.58	-3.3	1.58	-3.4	-2.0
CuInSe ₂	1.04	-2.1	1.05	-2.3	-1.1
CuInTe ₂	1.07	-5.3	0.94	-1.2	-2.4

Rincón C et al. [4] y Ravindra NM [11]

Podemos suponer que un ajuste no lineal de estos comportamientos también presentaría un buen resultado, pero en el presente trabajo deseamos mostrar la diferencia entre los valores reportados para el coeficiente de temperatura entre estos dos rangos diferentes de temperatura. Además ese comportamiento no lineal de la variación de la brecha óptica en función de T puede ser atribuido a la descomposición térmica sufrida por la muestra. [13]. Es por eso que para cada diferente muestra los rangos de temperaturas estudiados no es el mismo, para el CuInS₂ se logro medir entre los 300K y los 750K, no siendo así para el CuInSe₂ y el CuInTe₂ que solo alcanzamos los 650K y 550K respectivamente.

Es posible observar que nuestros resultados experimentales del parámetro de dE_g/dT para los compuestos estudiados en el rango de temperatura propuesto ($T > 300\text{K}$), presentan diferencias significativas con los reportados hasta el momento para la región lineal desde 100K hasta 300K [4]. Para el CuInS₂ nuestro $dE_g/dT = -3.3 \times 10^{-4} \text{eVK}^{-1}$ y para el CuInSe₂ $-2.1 \times 10^{-4} \text{eVK}^{-1}$ y $-5.3 \times 10^{-4} \text{eVK}^{-1}$ en el CuInTe₂. Estos valores en modulo son mayores en un 63.5%, 94.5% y 125% que los máximos reportados en trabajos previos [4], esto se debe a que al no considerar el rango de altas temperaturas para la determinación de dicho coeficiente se está desestimando el verdadero comportamiento de la variación de la brecha en función de las altas temperaturas. Hemos adicionalmente reproducido este coeficiente por medio del modelo propuesto por Ravindra NM et al [11], el cual ajusta en buena manera con nuestros resultados experimentales salvo para el compuesto CuInTe₂, donde muestra un comportamiento en temperatura mucho menor, dada las limitaciones cuando la temperatura de Debye es baja.

4. CONCLUSIONES

El parámetro de dE_g/dT en el rango de alta temperatura (300-750)K para los compuestos $CuInVI_2$ (S, Se y Te) es reportado por primera vez de manera conjunta. Nuestros valores experimentales presentan 63.5%, 94.5% y 125% mayores para el $CuInS_2$, $CuInSe_2$ y $CuInTe_2$ respectivamente que los reportados hasta ahora para estos compuestos para rangos de temperatura $T < 300K$. Nosotros concluimos que en las medidas realizadas a temperaturas $T < 300K$ se está subestimando el coeficiente de temperatura de la brecha fundamental de energía dE_g/dT , haciéndose necesario desarrollar regiones de T, más lejanas a la temperatura de Debye. Debemos resaltar que la temperatura de Debye reportadas considerando exclusivamente el rango de bajas temperaturas, están en el orden de los 200K, siendo 273K, 243K y 195K [2] para cada uno de los compuestos siguiendo el orden señalado.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabajo es financiado por el CDCHT. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

6. REFERENCIAS

- [1]. Bridenbaugh PM, Migliorato P, *Appl. Phys. Lett.* 1975; **26**: 459-460.
- [2]. Tell B, Thiel FA, *J. Appl. Phys.* 1979; **50**: 5045-5046.
- [3]. Shay JL, Wernick JH, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications*, Oxford (Inglaterra): Pergamon Press, 1975, p. 116-117.
- [4]. Rincón C, González J, *Phys. Rev. B*, 1989; **40**: 8552-8554.
- [5]. Madelung O, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III*, Berlin (Alemania): Springer-Verlag, 1982, Vol. 17a and 22a.
- [6]. Zunger A. *Appl. Phys. Lett.* 1987; **50**, 164-166.
- [7]. Grima-Gallardo P, Durán-Piña S, Muñoz-Pinto M, Quintero M, Delgado G, Briceño JM, Romero H, Briceño V, Ruiz J, Fernández J. *Rev. Mex. Fís.*, 2007; **53**: 256-258.
- [8]. González J, *Power Ch. Cryst. Res. Technol.* 1996; **31**: 225-228.
- [9]. Escobedo-Morales A, Sánchez-Mora E, Pal U. *Rev. Mex. Fís.* 2007, **53**: 18-22.
- [10]. Smith R A, *Semiconductors*, 2nd ed. (Cambridge University Press: Cambridge, 1978).
- [11]. Ravindra NM, Srivastava VK, *J. Phys. Chem. Solids.* 1979; **40**: 791-793.
- [12]. Pässler R, *Phys. Stat. Sol. B*, 1999; **216**: 975-1007.
- [13]. Grima-Gallardo P, Orozco E, Muñoz M, Molina L, Molina I. *Adv. Mat. Sci. Tech.* 2000; **2** (3): 7-12.