

Urbach's tail in indirect band-gap semiconductors

Larissa Durán-Flores y Gerardo Fonthal

*Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia,
Apartado Postal 526. Maracaibo, Venezuela.*

E-mail: lduran@luz.ve. Fax: 0261-7598096. Telf: 0261-7598160.

Abstract

In this work, the band tail parameters in GaP, Ge and Si, indirect band gap semiconductors, have been studied using the published data. It is established that the optical absorption edge in these materials obeys Urbach's Rule. It is also found that the structural disorder in monocrystalline materials is around zero, due to the natural disorder of the crystal lattice. The width of the exponential tail or Urbach's energy is found between 20 and 39meV at 77K and 60-70meV at 300K. Also, the steepness parameter σ is above 0.55, indicating a strong phonon interaction typical in indirect band gap semiconductors.

Key words: Indirect band gap, optical absorption, band tails, Urbach's rule.

Estudio de la cola de Urbach en semiconductores cristalinos de brecha indirecta

Resumen

En este trabajo se estudiaron los parámetros de las colas de bandas en GaP, Ge y Si, semiconductores de brecha indirecta, a partir de datos encontrados en la literatura. Se comprobó que el borde de absorción óptico de los materiales estudiados obedece la Regla de Urbach. Se estableció que el desorden estructural en materiales monocristalinos es aproximadamente cero, producto del desorden natural en la red del cristal. El ancho de la cola o energía de Urbach que se determinó en los tres materiales se mantuvo entre 20 y 39 meV para 77K y 60 y 70 meV para 300K. El parámetro de "steepness" obtenido para cada material fue menor de 0.55, describiendo una fuerte interacción fonónica típica en el comportamiento de los semiconductores de brecha indirecta.

Palabras clave: Brecha indirecta, absorción óptica, colas de banda, regla de Urbach.

Introducción

La brecha de energía en los semiconductores es afectada por la presencia de colas de bandas que tienen distintos orígenes: las hay por la interacción portador-portador, por la interacción portador-impureza, impureza-impureza, por defectos de la red cristalina y por la interacción electrón-fonón. Estas colas afectan la respuesta óptica y eléctrica del material. La absorción óptica en una gran variedad de semiconductores, presenta un crecimiento exponencial con la energía fotónica ($\hbar\omega$) en la región del borde de absor-

ción justo debajo de la brecha de energía [1, 2]. Este crecimiento exponencial fue observado por Urbach [3] en 1953 y es conocido como colas de bandas o de Urbach. A una temperatura dada este crecimiento, tiene la siguiente forma:

$$\alpha(\hbar\omega, T) = \alpha_0 \exp[-\sigma(\hbar\omega_0 - \hbar\omega) / kT] \quad (1)$$

donde α_0 es la absorción óptica cuando $\hbar\omega = \hbar\omega_0$, $\hbar\omega_0$ es una energía llamada de convergencia, σ el parámetro de "steepness" y k la constante de Boltzmann. Esto significa que el gráfico de $\ln \alpha$ vs $\hbar\omega$, cerca del borde de banda, puede ser represen-

tado por una línea recta. En los semiconductores de brecha indirecta, esta cola es difícil de observar en las curvas de absorción porque ella está solapada por la presencia de otras colas de la densidad de energía pero fundamentalmente porque el espectro de absorción se expande en energía por la participación fonónica al conservarse el momento lineal con el proceso de interacción fotón-electrón [4]. De la Ec. (1) se puede inferir que la extrapolación de las rectas en cualquier temperatura tiende a converger en α_0 y $\hbar\omega_0$. Para determinar $\hbar\omega_0$ se utiliza el método de Isoabsorción [5, 6]. Este consiste en trazar una línea paralela al eje de energía fotónica en los espectros de absorción, o sea, a un dado valor del coeficiente de absorción y determinar así las energías fotónicas de corte con cada espectro en las distintas temperaturas. Al graficar la energía fotónica de corte versus temperatura se obtiene una recta y el corte con el eje "y" representa el valor de $\hbar\omega_0$. Una vez determinado el valor de $\hbar\omega_0$ se procede a encontrar las líneas rectas que se forman inmediatamente debajo de la brecha de energía y se encuentran en un punto cuya abscisa sea el valor de $\hbar\omega_0$. Con ese punto se encuentra α_0 y con la pendiente de la recta se obtiene σ .

Hay un acuerdo general [3, 7-10] que para los semiconductores cristalinos, el ancho de la cola exponencial o energía de Urbach es una medida directa del desorden inducido por la temperatura y que incluye además el desorden estructural producto de defectos estructurales, dislocaciones, tensiones, etc. La energía de Urbach viene representado por la relación:

$$E_u = kT / \sigma \quad (2)$$

mientras que el parámetro σ se expresa con la ecuación empírica [11]:

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{2kT}{\hbar\omega_p} \right) \tanh \left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT} \right) \quad (3)$$

donde σ_0 es una constante y $\hbar\omega_p$ corresponde a la energía promedio de los fonones involucrados en la formación de la cola de absorción.

Cody *et al.* [7] toman el modelo de Einstein de un oscilador de energía $\hbar\omega_p$ y calculan la energía de la interacción de los excitones/electrones con fonones. Esa energía la asocian con la cola de

Urbach incluyendo la energía del punto cero y una contribución X al desorden estructural debido a la desviación media cuadrática de las posiciones atómicas con respecto a la posición de equilibrio. La ecuación resultante es:

$$Eu(T, X) = k(\theta / \sigma_0) \left\{ \frac{(1+X)}{2} + [\exp(\theta / T) - 1]^{-1} \right\} \quad (4)$$

donde θ es la temperatura característica de Einstein y X una medida del desorden estructural independiente de la temperatura.

Poco se ha publicado sobre la cola de Urbach en materiales semiconductores de brecha indirecta, debido a que la curva de variación del coeficiente de absorción con la energía del fotón incidente presenta de por sí una cola debido a la participación fonónica por efecto de la conservación de momentum al absorberse un electrón desde la banda de valencia. Este trabajo pretende mostrar que es posible obtener información física valiosa sobre la cola de Urbach aún en materiales de brecha indirecta.

Resultados y Discusión

Los datos de absorción fueron tomados de artículos que han servido de ejemplo en distintos textos [12, 13] porque se conoce que las muestras fueron crecidas con buena calidad cristalina.

A la variación del $\ln \alpha$ vs $\hbar\omega$ cerca del borde de absorción fundamental, para las curvas de absorción del GaP [14], Ge [15] y Si [16], les fue aplicado el método de Isoabsorción obteniéndose el valor de $\hbar\omega_0$, como se ve en la Figura 1. A partir de este valor ($\hbar\omega_0$) se pudieron trazar líneas tangentes a las líneas de absorción en la zona cercana a la brecha de energía y de esta manera se construyó la Figura 2. En ella se presenta el coeficiente de absorción α en función de la energía fotónica $\hbar\omega$ para el GaP con variación de la temperatura desde 77 a 868K. Las brechas de energía obtenidas de las curvas de absorción fueron reportadas por los autores [14] en un rango de 2.336 y 1.992 eV para 77 y 868K, respectivamente.

En la Figura 3 se muestra el coeficiente de absorción α para el Ge en función de $\hbar\omega$ para diferentes temperaturas entre 77 a 291K. Las brechas de energía obtenidas de las curvas de absor-

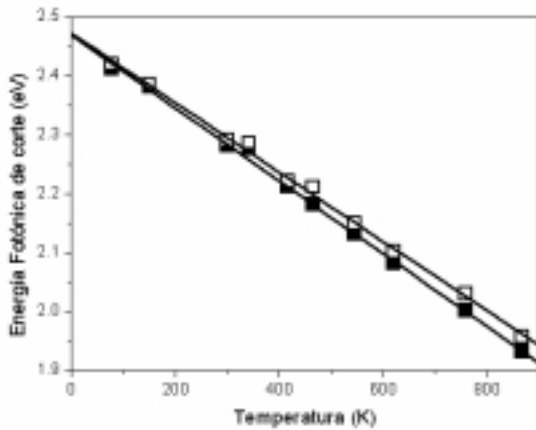


Figura 1. Energía Fotónica de cola versus Temperatura para el GaP. Los cuadros blancos corresponden a $\alpha = 29.7 \text{ cm}^{-1}$ y los negros corresponden a $\alpha = 13.3 \text{ cm}^{-1}$.

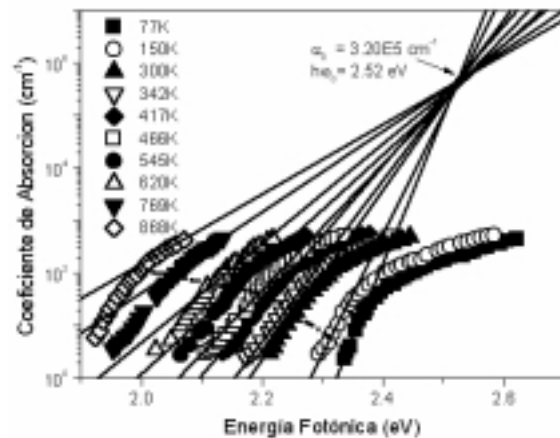


Figura 2. Coeficiente de absorción α en función de la energía fotónica para diferentes temperaturas entre 77 a 868K para el GaP. La línea de trazos corresponde a la variación de E_g con la temperatura.

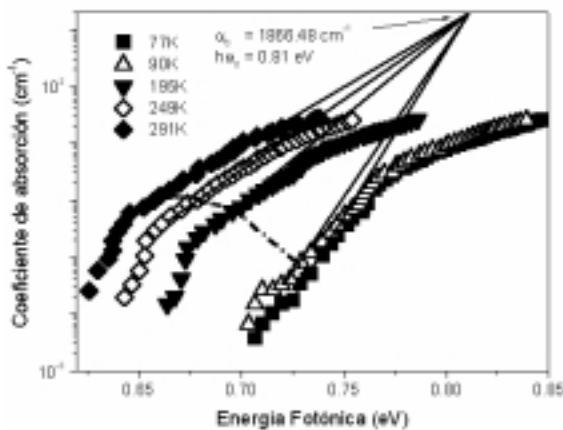


Figura 3. Coeficiente de absorción α en función de la energía fotónica para diferentes temperaturas entre 77 a 291K para el Ge. La línea de trazos corresponde a la variación de E_g con la temperatura.

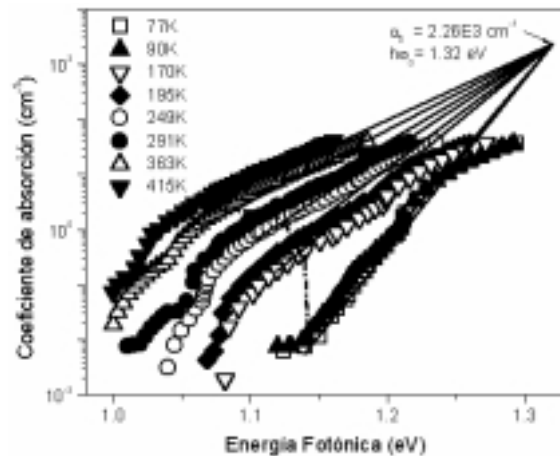


Figura 4. Coeficiente de absorción α en función de la energía fotónica para diferentes temperaturas entre 77 a 415K para el Si. La línea de trazos corresponde a la variación de E_g con la temperatura.

ción fueron reportadas por los autores [15] entre 0.730 eV para 77K y 0.662 eV para 291K. En la Figura 4 se presenta el coeficiente de absorción α para el Si en función de $\hbar\omega$ para diferentes temperaturas entre 77 a 415K. Las brechas de energía fueron reportadas por los autores [16] como 1.173 eV para 77K y 1.089 para 415K. En el caso de temperaturas altas, es de notar que el ajuste de $\ln(\alpha)$ vs $(\hbar\omega_0)$ en las Figuras 2-4 muestra desviaciones bastante importantes que probable-

mente es la consecuencia del desorden más fuerte en estas condiciones.

Con la pendiente de las rectas obtenemos el valor de σ para cada T y para cada muestra.

En las Figuras 5, 6 y 7 se representa el parámetro de "steepness" σ en función de la temperatura para el GaP, Ge y Si, respectivamente.

Si se ajustan estos datos experimentales con la Ec. (3) se obtienen los valores de los pará-

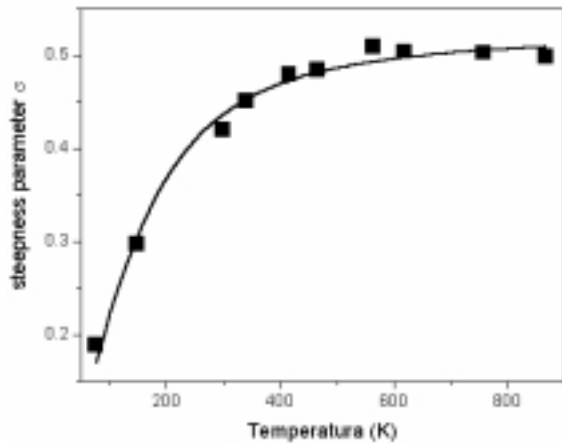


Figura 5. El parámetro de “steepness” σ en función de la Temperatura para el GaP. La línea continua representa el ajuste con la ecuación (3).

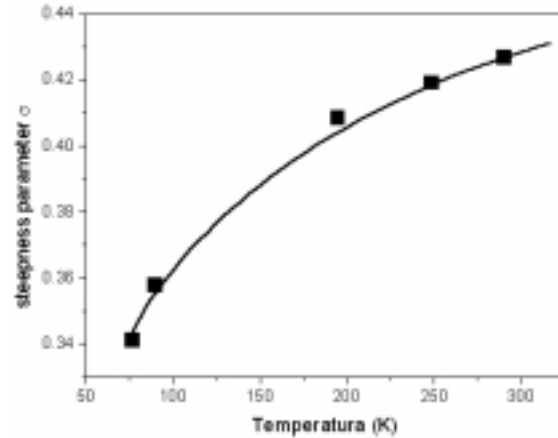


Figura 6. El parámetro de “steepness” σ en función de la Temperatura para el Ge. La línea continua representa el ajuste con la ecuación (3).

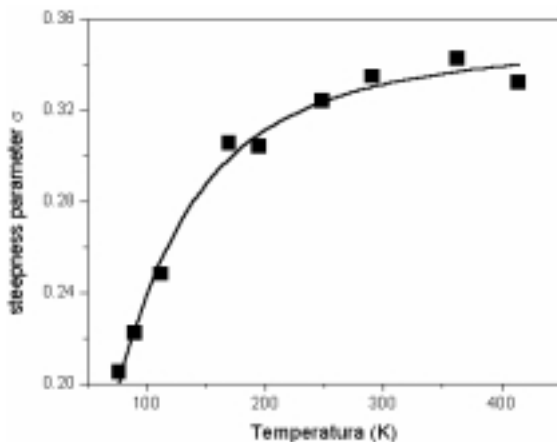


Figura 7. El parámetro de “steepness” σ en función de la Temperatura para el Si. La línea continua representa el ajuste con la ecuación (3).

metros σ_0 y $\hbar\omega_p$ para los diferentes materiales. Estos valores se resumen en la Tabla 1.

Para los tres materiales, σ_0 es un valor pequeño que nos confirma una fuerte contribución fonónica, característico de los materiales de brecha indirecta [17]. Con respecto a la energía fonónica promedio obtenida en el ajuste con la Ec. (3), se comparó con las frecuencias fonónicas conocidas para estos materiales [18], que se muestran en la Tabla 2.

En el GaP podemos ver que participan más los fonones ópticos ($\hbar\nu_{LO}$ y $\hbar\nu_{TO}$), tal como se espera de los semiconductores II-V donde el enlace es parcialmente iónico y el electrón interactúa generalmente con fonones ópticos longitudinales [9, 11, 19]. Respecto al $\hbar\omega_p$ en el Ge, podemos observar que la contribución fonónica está dominada por los fonones longitudinales acústicos ($\hbar\nu_{LA}$) y en menor medida, por los transversales acústicos ($\hbar\nu_{TA}$). En relación con el Si, podemos decir que la contribución fonónica está dominada por los fonones transversales acústicos ($\hbar\nu_{TA}$). La participación fonónica en el Ge y el Si del tipo acústico es debido a la ionicidad cero de los dos materiales. Así, en todos los casos estudiados, $\hbar\omega_p$ representa la energía promedio de los fonones más dominantes que interactúan con el excitón [5].

Por otra parte, en las Figuras 8, 9 y 10 se muestra la energía de Urbach en función de la temperatura para el GaP, Ge y Si, respectivamente, aplicando la Ec. (2).

La Ec. (4) se utilizó para ajustar los datos en cada figura. El desorden estructural dio aproximadamente cero (Tabla 1), es decir, este resultado es el esperado por tratarse de materiales bien crecidos y con alta calidad cristalina [14-16]. Sin embargo, algunos autores consideran que X debería ser cero en estos tipos de materiales y le atribuyen fallas al modelo [1, 19], pero otros [20, 21] apoyan la teoría de que no existe un material

Tabla 1

Parámetros σ_0 y la energía $\hbar\omega_p$ del fonón asociada con la cola de Urbach resultado del ajuste con la ecuación (3) y los parámetros ajustables X y θ de la Ec. (4) en GaP, Ge y Si. θ^* fue calculado con la relación $\hbar\omega_p/k$

Material	σ_0	$\hbar\omega_p$ (meV)	X	θ (K)	θ^* (K)
GaP	0.56438	51.79	0.001	562.65	468.52
Ge	0.43070	12.27	0.00	142.26	142.3
Si	0.35345	23.01	0.00	261.57	266.78

Tabla 2

Energía Fonónica Promedio (meV) [18]

Modos	GaP	Ge	Si
$h\nu_{LO}$	50.0	-	-
$h\nu_{TO}$	48.0	33.0	61.0
$h\nu_{LA}$	31.0	8.7	49.0
$h\nu_{TA}$	11.0	28.0	16.0
$h\nu_{LTO}$	-	37.0	58.0

completamente perfecto y por lo tanto, es de esperar valores próximos a cero. Respecto a la temperatura de Einstein, los valores obtenidos con el ajuste de la Ec. (4) fueron muy cercanos al obtenido con la relación $\theta = \hbar\omega_p/k$ citada en [1, 17], la diferencia entre ellos está enmarcada alrededor de un 6% (Tabla 2). La Energía de Urbach o el ancho de la cola osciló entre 35.29-150.31 meV para 77 y 868K, respectivamente en el GaP; entre 19.46-58.8 meV para 77 y 291K, respectivamente en el Ge; y entre 35.17-107.7 meV para 77 y 415K, respectivamente en el Si. Estos valores son superiores a los reportados para semiconductores binarios [3, 19, 20] y ternarios [9, 11] de brecha directa.

Conclusiones

Se determinó la cola de Urbach para el GaP entre 77 y 868K, para el Ge entre 77 y 291K; y para el Si entre 77 y 415K con datos tomados de referencias y conocidos como de muestras con alta calidad cristalina. El desorden estructural fue aproximadamente cero, lo cual se espera en materiales bien crecidos y con alta calidad cristalina. Los resultados obtenidos ajustan bien con el modelo de Cody *et al.* [7] que toma en cuenta tanto la influencia de la interacción portador-fonón

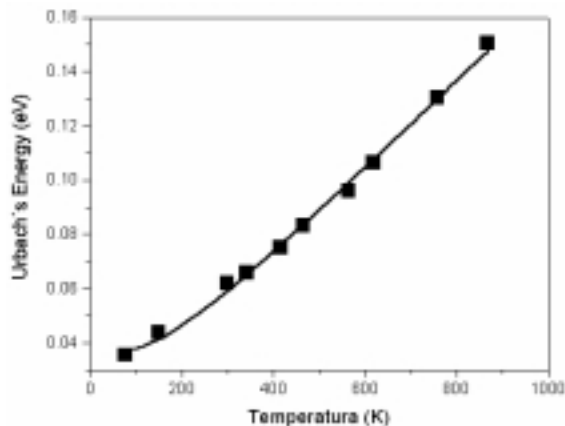


Figura 8. Energía de Urbach en función de la Temperatura para el GaP. La línea continua representa la curva de ajuste utilizando la ecuación (4).

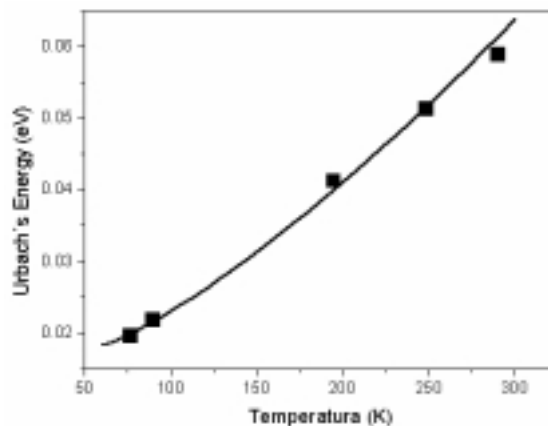


Figura 9. Energía de Urbach en función de la Temperatura para el Ge. La línea continua representa la curva de ajuste utilizando la ecuación (4).

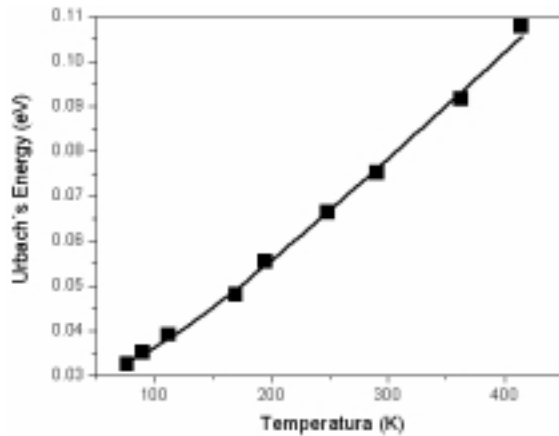


Figura 10. Energía de Urbach en función de la Temperatura para el Si. La línea continua representa la curva de ajuste utilizando la ecuación (4).

como el desorden estructural. El ancho de la cola se obtuvo alrededor de 20-35 meV para 77K y 60-70 meV para 300K, aproximadamente en los tres materiales, siendo estos valores superiores a los reportados para semiconductores de brecha directa. Los valores de σ_0 obtenidos fueron pequeños, podemos afirmar que la interacción fonónica es muy fuerte en estos materiales, por lo tanto, para los semiconductores de brecha indirecta estudiados, la proposición de que el inverso de σ_0 representa la interacción fonónica en el cristal, concuerda con los resultados obtenidos. Con este trabajo se mostró de que para materiales de brecha indirecta también es posible hallar el valor de la cola de Urbach y la información adicional que puede obtenerse de ella, con el método tradicional aplicado a los de brecha directa.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por los proyectos CONICIT No. F-97000965 y H-97000670.

Referencias

- Johnson, S.R. and Tiedje, T.: "Temperature dependence of the Urbach edge in GaAs". *J. Appl. Phys.*, Vol. 78, No. 9 (1995) 5609-5613.
- Dunn, D.: "Urbach's Rule in an electron-phonon model". *Phys. Rev.*, Vol. 174 No. 3 (1968), 855-858.
- Kurik, M.V.: "Review of Urbach's tail". *Phys. Status Solidi A*, Vol. 8, No. 9 (1971).
- Pankove, J.: "Optical Processes in Semiconductors". Dover Publications, Inc. New York, (1971).
- Wiley, J.D., Thomas, D., Schonherr, E. And Breitschwerdt, A.: "The absorption edges of GeS and Urbach's rule". *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 41 (1980) 801-807.
- Dunja I. D., Kranjiec, M. and Celutka, B. J.: "Optical absorption edge and Urbach's rule in mixed single crystals of $(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x})_2\text{Se}_3$ in the Indium rich region". *Phys. Chem. Solids*, Vol. 52, No. 8 (1991) 915-920.
- Cody, G. D., Tiedje, T., Abeles, B., Brooks, B. and Goldstein, Y.: "Disorder and the optical-absorption edge of Hydrogenated amorphous silicon". *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 47, No.20 (1981) 1480-1483.
- Wasim, S.M.; Marín, G.; Rincón, C. And Sánchez-Pérez, G.: "Urbach-Martiensent tail in the absorption spectra of the ordered vacancy compound CuIn_3Se_5 ", *J. Appl. Phys.* Vol. 84, (1998), 5823.
- Wasim, S.M.; Rincón, C.; Marín, G.; Bocaranda, P.; Hernández, E.; Bonalde, I. And Medina, E.: "Effect of structural disorder on the Urbach energy in Cu ternaries". *Phys. Rev. B*. Vol 64, (2001) 1951.
- Rincón, C.; Wasim, S.M.; Marín, G.; Márquez, R.; Nieves, L.; and Sánchez-Pérez, G.: "Temperature dependence of the optical energy gap and Urbach's energy of CuIn_5Se_8 ". *J. Appl. Phys.* Vol 90, (2001), 1.
- Shioda, T.; Chichibu, S.; Irie, T.; Nakarishi, H. and Kariya, T.: "Influence of nonstoichiometry on the Urbach's tails of absorption spectra for CuInSe_2 single crystals". *J. Appl. Phys.* Vol 80, (1996) 1106.
- Pankove, J.: "Optical Processes in semiconductors". Dover Publication, Inc. New York, (1971) 59.
- Yu, P. and Cardona, M.: "Fundamentals of semiconductors". Springer-Berlin, 264 (1996)

14. Lorenz, M.R., Pettit, G. D. and Taylor, R.C.: "Band gap of Gallium Phosphide from 0 to 900K and light emission from diodes at high temperature". *Phys. Rev.*, Vol. 171, No. 3 (1968) 876-881.
15. Macfarlane, G. G., McLean, T. P., Quarrington, J.E. and Roberts, V.: "Fine structure in the absorption edge spectrum of Ge". *Phys. Rev.*, Vol. 108, No. 6 (1957) 1377-1383.
16. Macfarlane, G.G., McLean, T. P., Quarrington, J.E. and Roberts, V.: "Fine structure in the absorption edge spectrum of Si". *Phys. Rev.*, Vol. 111, No. 5 (1958) 1245-1254.
17. McKelvey, J.: "Física del Estado Sólido y de Semiconductores", Editorial Limusa, México, 1976.
18. Madelung, O. "Semiconductors: Group IV elements and III-V compounds", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1991.
19. Beaudoin, M. A., DeVries, J.G., Johnson, S.R., Lamari, H. and Tiedje, T.: "Optical absorption edge of semi-insulating GaAs and InP at high temperatures". *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, No. 26 (1997) 3540-3542.
20. Greeff, C.W. and Glyde, H.R.: "Anomalous Urbach tail in GaAs". *Phys. Rev. B*, Vol. 51, No. 3 (1995) 1778-1783.
21. Iribaren, A., Castro-Rodriguez, R., Sosa, V. and Peña, J.L.: "Band tail parameter modeling in semiconductor materials". *Phys. Rev. B*, Vol. 58, No. 4 (1998) 1907-1911.

Recibido el 22 de Enero de 2001

En forma revisada el 16 de Octubre de 2002