

## PROPIEDADES OPTICAS DEL SEMICONDUCTOR ZnSe:I

Agustín Conde-Gallardo, Isaac Hernández-Calderón  
 Departamento de Física  
 Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN  
 Apdo. Postal 14-740, 07000, México D.F.

Felipe Rábago  
 Instituto de Física  
 Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Se presentan los resultados de la caracterización óptica del ZnSe altamente impurificado con yodo. El índice de refracción y el coeficiente de absorción fueron obtenidos mediante el análisis de los espectros de reflexión y transmisión. El ancho de banda prohibida,  $E_0$  se determinó a través del ajuste del coeficiente de absorción, obteniéndose un valor de 2.496 eV, menor que el correspondiente al material puro. Debido a la reducción de  $E_0$  no se observó la fotoluminiscencia en el azul, pero sí una fuerte emisión centrada alrededor de los 2.1 eV. También se presenta el análisis de la absorción de Urbach.

## INTRODUCCION

El ZnSe es ampliamente utilizado con diversos objetivos: sustrato para crecimiento de superredes, ventana transparente en el infrarrojo, diodo emisor de luz en el azul, etc. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos del estudio de las propiedades ópticas del semiconductor altamente impurificado con yodo ZnSe:I, el cual presenta propiedades ópticas substancialmente diferentes en relación al material puro. Los cristales fueron crecidos mediante la técnica de transporte de vapores químicos (CVT: chemical vapor transport) empleando yodo como agente transportador [1], permitiéndose la incorporación de ese elemento al ZnSe. Los resultados obtenidos son comparados con los reportados en la literatura. Las diferencias son atribuidas a la incorporación de yodo en el semiconductor en dos formas posibles: como impureza sustitucional y en la forma de agregados. El análisis de los espectros fué realizado a través de un método iterativo computacional empleando las expresiones de reflexión y transmisión exactas que consideran reflexiones múltiples. Se obtuvieron valores para el ancho de la banda prohibida,  $E_0$ , empleando un modelo de transiciones dipolares directas entre bandas parabólicas y también se obtuvieron los parámetros que describen la absorción de Urbach para energías menores a  $E_0$ .

## DETALLES EXPERIMENTALES

Las muestras fueron pulidas mecánicamente con polvo de alúmina, comenzando con

partículas de 1  $\mu\text{m}$  y terminando con 0.05  $\mu\text{m}$ , de esta forma se obtuvieron superficies de calidad óptica. Los espectros de reflexión y transmisión fueron obtenidos mediante configuraciones experimentales típicas para mediciones a incidencia normal para transmisión y casi-normal ( $\theta < 5^\circ$ ) para reflexión. Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente en el rango de 1.1 a 3 eV. Experimentos de difracción de rayos X indicaron una estructura cúbica (zincblenda) [2] y mediciones de la composición química indicaron que el contenido de yodo fué inferior al 1%. Con el objeto de optimizar la relación señal/ruido en la medición de los espectros se empleó luz pulsada y un amplificador sensible a la fase.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se muestran el espectro de transmisión medido para el ZnSe:I. Se puede observar de esta figura que la transmisión del ZnSe:I va a cero antes que para un cristal puro (~2.7 eV), indicando que el borde de absorción se ha corrido a menores energías. En la figura 2 se muestra el espectro de reflectividad. Empleando los espectros anteriores de transmisión y reflectividad fueron obtenidos el índice de refracción y el coeficiente de absorción de las muestras empleando las expresiones de los coeficientes de reflexión y transmisión que consideran reflexiones múltiples [3]:

$$R_t = \frac{I_R}{I_0} = R + \frac{(1-R)^2 R e^{-2\alpha x}}{1-R^2 e^{-2\alpha x}} \quad (1.a)$$

$$T_{\tau} = \frac{I_{\tau}}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha x}}{1 - R^2 e^{-2\alpha x}} \quad (1.b)$$

$\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $x$  el espesor del cristal y  $R$  es el coeficiente de reflexión a incidencia normal dado por:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (2)$$

donde  $n$  es el índice de refracción y  $k$  el coeficiente de extinción, relacionado con el coeficiente de absorción a través de

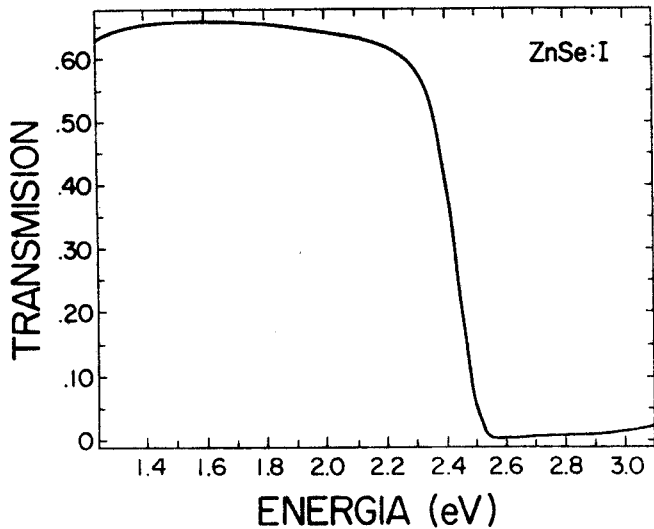


Fig.1. Espectro de transmisión a incidencia normal de una muestra de ZnSe:I. El borde de absorción presenta un corrimiento hacia menores energías en relación al material puro.

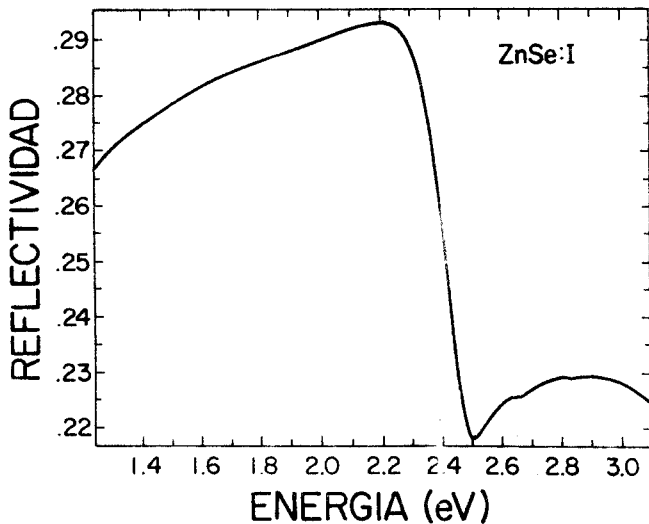


Fig.2. Espectro de reflectividad de ZnSe:I.

$\alpha = 4\pi k/\lambda$ . Las constantes ópticas fueron obtenidas resolviendo simultáneamente las ecuaciones anteriores en forma iterativa a través de un programa que consistía en dar valores iniciales para  $\alpha$  produciendo como resultado valores para  $n$ , los cuales nuevamente eran empleados para obtener  $\alpha$ , etc. Los valores de  $n$  y  $\alpha$  pueden ser dados de diversas formas: archivos de datos, empleando un modelo de bandas parabólicas para  $\alpha$ , etc. El método obtiene valores que convergen rápidamente, después de 3 ó 4 iteraciones se obtenían valores prácticamente invariables. Obviamente, la rapidez de la convergencia dependía de dar valores iniciales razonables. Los espectros calculados empleando los datos obtenidos eran prácticamente idénticos a los experimentales. En la figura 3 se muestran los resultados obtenidos para el índice de refracción. También se incluyen valores reportados en la literatura [4,5]. Puede observarse que los valores para el índice de refracción del ZnSe:I son inferiores hasta en un 4% en la región de bajas energías en relación a los valores publicados para ZnSe de alta pureza. Esta diferencia debe ser atribuida a la presencia del yodo en el ZnSe:I, ya que además de modificar las propiedades ópticas del ZnSe también degrada su calidad cristalina, lo que se refleja en un gran número de semiconductores en reducción del índice de refracción. El coeficiente de absorción, figura 4, tiene un comportamiento típico de materiales con banda prohibida directa: una subida abrupta cuando la energía de los fotones se aproxima al valor de  $E_0$ . Como se mencionó antes, el inicio de la absorción del ZnSe:I se presenta a menores energías en relación al material puro.

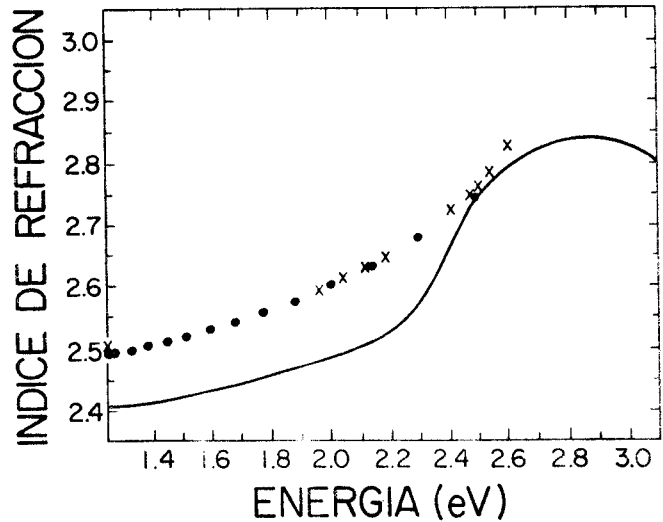


Fig.3. Índice de refracción. —: valores obtenidos en el presente trabajo; X: ref. [4]; ●: ref. [5]. La diferencia entre los valores se atribuye a la presencia del yodo en la matriz de ZnSe.

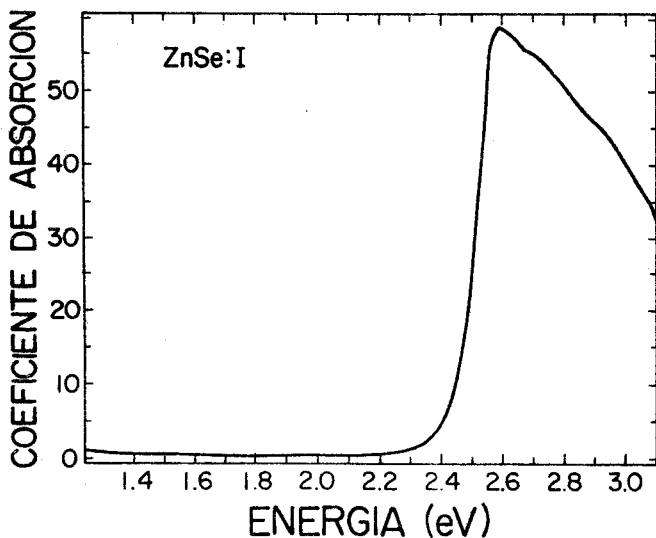


Fig.4. Coeficiente de absorción obtenido de los experimentos de reflexión y transmisión. A energías menores que  $E_0$  puede observarse la absorción de Urbach.

La determinación del ancho de banda prohibida  $E_0$  fué realizada a través del ajuste del coeficiente de absorción  $\alpha$  a un modelo de transiciones dipolares directas entre bandas parabólicas [3]:

$$\alpha = \frac{M}{h\nu} (h\nu - E_0)^{1/2} \quad (3)$$

Si se grafica  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  se debe obtener una línea recta cuya intersección con el eje horizontal nos proporciona el valor de  $E_0$ . El ajuste llevado a cabo mediante mínimos cuadrados se muestra en la figura 5 para la muestra de ZnSe:I, el resultado obtenido fué  $E_0=2.496 \pm 0.003$  eV. Los valores reportados en la literatura caen en el rango de 2.67 a 2.72 eV [4]. Vemos así que el yodo ha modificado de manera substancial el valor del ancho de banda prohibida en las muestras de ZnSe. Es importante mencionar que el ajuste de  $E_0$  para el ZnSe:I dado por la ec. 3 fué muy bueno, lo que indica que la incorporación del yodo modifica la estructura de bandas electrónica del material, manteniéndose el modelo de bandas parabólicas con una menor separación  $E_0=\Gamma_6-\Gamma_8$ . Esto sugiere que el yodo entra de modo sustitucional, dando como resultado un compuesto de tipo ternario. Una aparente reducción de  $E_0$  provocada por defectos introducidos por el yodo causaría absorción de tipo exponencial, lo cual no es el caso. Análisis de difractogramas de rayos X del ZnSe:I muestran que la reflexión (200) es mucho más intensa de lo que se espera en cristales puros (<1%), esto se ha tomado como una indicación de la característica sustitucional del yodo en el ZnSe [2], sin embargo, hasta el momento no es posible identificar que tipo de sitio ocupa.

Como se observa de la figura 4 el coeficiente de absorción no decae abruptamente al disminuir la energía, como era de esperarse de acuerdo al modelo de bandas parabólicas, ec.3. Esta absorción a energías menores que  $E_0$  es características de algunos semiconductores; es particularmente importante en los II-VI, y es conocida como absorción de Urbach [6]. El coeficiente de absorción en esta región se describe por una exponencial de la forma:

$$\alpha = \alpha_0 \exp [\sigma (h\nu - E_0)/KT] \quad (4)$$

Donde  $\alpha_0$  y  $\sigma$  son parámetros que caracterizan a este tipo de absorción y que pueden relacionarse con los fonones ópticos y acústicos [7], ya que dicha absorción es debida a deformación de la estructura cristalina. En la figura 6 se muestra el ajuste para la muestra de ZnSe:I. El ajuste es bastante bueno (no incluye puntos considerados anteriormente para la determinación de  $E_0$ ), lo que confirma que efectivamente los semiconductores II-VI presentan absorción de Urbach. Los valores obtenidos fueron  $\sigma=0.419$  y  $\alpha_0=22.88 \text{ cm}^{-1}$ .

#### FOTOLUMINISCENCIA

Como consecuencia de la reducción del ancho de banda prohibida no se observó la emisión característica del ZnSe en el azul del espectro de fotoluminiscencia cuando la muestra fué excitada con un laser He-Cd con fotones de 3.81 eV (325 nm). La figura

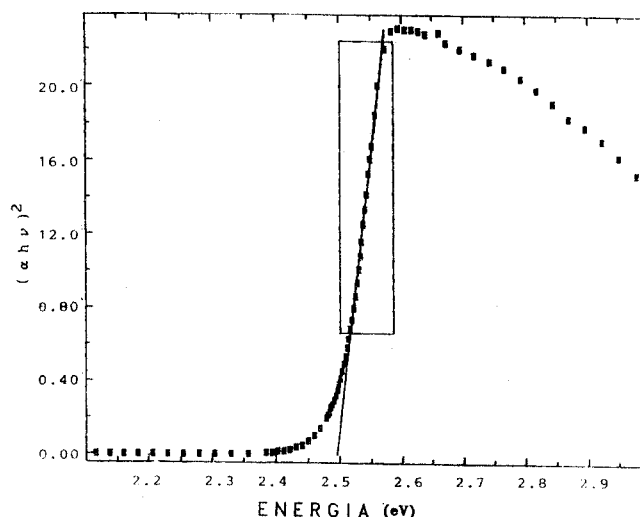


Fig.5. La extrapolación de la recta al valor  $\alpha=0$  determina el ancho de banda prohibida  $E_0$ . El valor obtenido para esta muestra de ZnSe:I fué de 2.496 eV. La impurificación con yodo ha reducido substancialmente el valor del ancho de banda, el valor típico es  $E_0=2.7$  eV para un material puro.

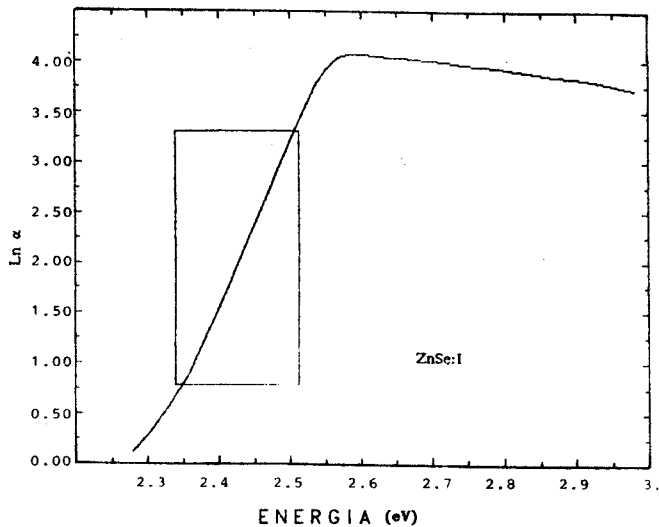


Fig. 6. La región de energías menores a la de  $E_0$  se ajusta al modelo exponencial de Urbach. Podemos observar que el ajuste es muy bueno. Note que en el eje vertical se grafica el  $\ln \alpha$

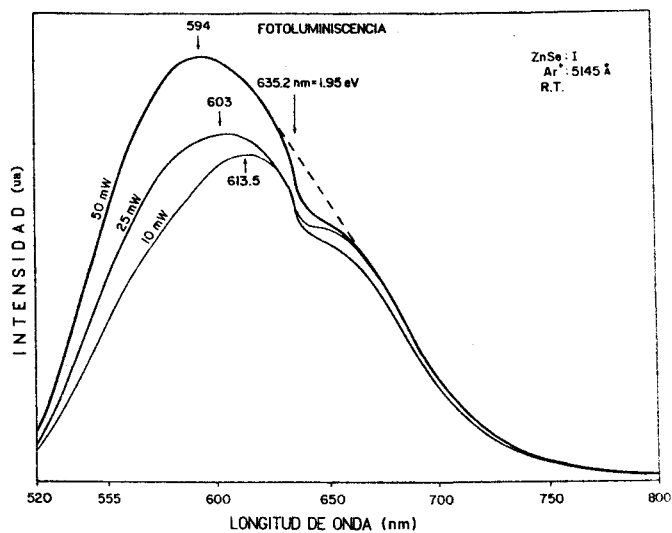


Fig. 7. Espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente. Se empleó la línea 5145 Å de un láser de  $\text{Ar}^+$ . La figura muestra un máximo alrededor de los 5900 Å y una depresión alrededor de los 6350 Å (1.95 eV) asociada a un proceso de autoabsorción inducida por la presencia del yodo. La altura de cada espectro fue seleccionada en forma arbitraria.

7 muestra el espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente para  $\text{ZnSe:I}$  empleando un láser de argón. La banda ancha que se observa es característica del  $\text{ZnSe}$  cristalino y es conocida como banda autoactivada [8] y en nuestro caso la forma, intensidad y posición del máximo fueron función de los parámetros de excitación y la temperatura de medición [9]. Podemos observar que en la región alrededor de los 6350 Å (1.95 eV) se presenta una depresión muy peculiar (caída abrupta al ir de mayores a menores energías) que no puede interpretarse como un valle que surge naturalmente de la superposición de dos picos separados en longitud de onda y cuya posición no depende de la potencia de excitación. Debido a esto hemos asociado dicha depresión a un proceso de autoabsorción inducida por la presencia del yodo en la matriz de  $\text{ZnSe}$ . Con el objeto de verificar esta hipótesis se midió el espectro de absorción de vapor de yodo empleando una celda de vidrio calentada alrededor de unos 50 °C, figura 8. El espectro mostró una ancha banda de absorción con mayor intensidad alrededor de 2.4 eV; alrededor de 1.97 eV se observa una absorción importante pero no en forma de un nivel discreto o de una banda aislada. Sin embargo, estos resultados no descartan nuestra hipótesis, pues un estudio más apropiado requiere considerar la modificación de los niveles atómicos del I al estar inmerso en el  $\text{ZnSe}$ . Por otro lado, además de la posibilidad de tener átomos de yodo en forma sustitucional, como se sugirió antes, también pueden existir cúmulos de yodo distribuidos en el  $\text{ZnSe}$ ; en ambos casos se requiere un estudio mucho más detallado que escapa las intenciones del presente trabajo.

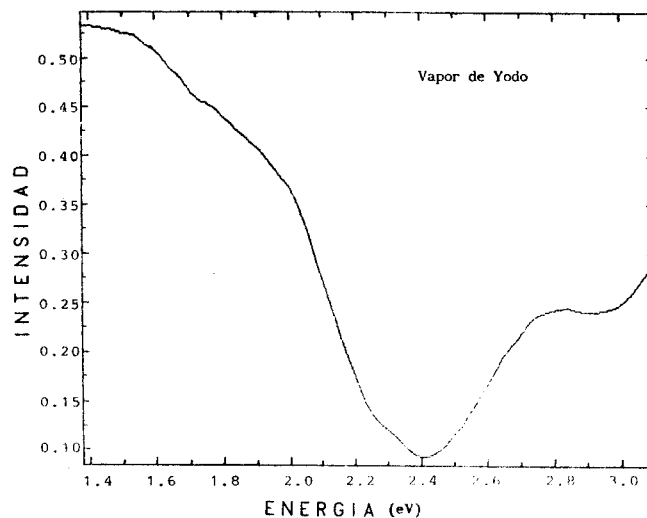


Fig. 8. Espectro de absorción de vapor de yodo medido empleando una celda de vidrio a una temperatura de alrededor de 50 °C.

## CONCLUSIONES

Empleando espectroscopías de reflexión, transmisión y fotoluminiscencia se investigaron las propiedades ópticas de cristales de  $\text{ZnSe:I}$  crecidos por transporte de vapores químicos. La incorporación del yodo en el  $\text{ZnSe}$  provocó la reducción del ancho de la banda prohibida, determinándose un valor de  $E_0 = 2.496$  eV, sensiblemente menor que el encontrado para el material puro. Debido a que el coeficiente de absorción se ajustó adecuadamente a un modelo de transiciones directas entre ban-

das parabólicas se sugiere que el yodo entra en forma sustitucional en la red del ZnSe. También se identificó en forma clara la región correspondiente a absorción de Urbach y se determinaron los parámetros correspondientes. Debido a la reducción de  $E_0$  no se observó la emisión en el azul en el espectro fotoluminiscencia, sólo la conocida banda autoactivada, con máximo, forma e intensidad dependientes de la potencia de excitación. Una característica peculiar de esa banda es una depresión alrededor de los 1.95 eV que es atribuida a un fenómeno de autoabsorción inducida por el yodo inmerso en el ZnSe.

#### AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fué apoyado parcialmente por CONACyT: PAP-AE-77/1988. ACG agradece el financiamiento de CONACyT durante su participación en este trabajo.

#### REFERENCIAS

1. R. Triboulet, F. Rábago, R. Legros, H. Lozykowsky J. Crystal Growth 59, (1982) 127
7. M.A. Vidal, I. Hernández-Calderón, F. Rábago, M. Farias, p. , este volumen.
3. J. Pankove, Optical Processes in Semiconductors. Prentice Hall, New Jersey 1977
4. Landolt-Börnstein. New Series, III/17-b; Ed. O. Madelung (Springer, Berlin 1987).
5. II-VI Incorporated, (USA), publication 1599-I, 1989.
6. J.D. Dow and D. Redfield, Phys. Rev. B5 594(1972).
7. Y. Brada, G. Yacobi and A. Peled, Solid State Comm. 17, 193(1975).
8. R. Poindenssault, J. Electron. Mater. 8 616(1979).
9. A. Conde-Gallardo, I. Hernandez-Calderón, F. Rábago. A ser publicado.