

## Modificación de las propiedades ópticas del ZnSe por impurificación con yodo

AGUSTÍN CONDE-GALLARDO, ISAAC HERNÁNDEZ-CALDERÓN

*Departamento de Física*

*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN*

*Apartado Postal 14-740, 07000 México, D.F., México*

Y

FELIPE RÁBAGO

*Instituto de Física*

*Universidad Autónoma de San Luis Potosí, SLP*

*Av. Alvaro Obregón 64, 78000 San Luis Potosí, México*

Recibido el 21 de abril de 1992; aceptado el 11 de agosto de 1992

RESUMEN. La caracterización óptica de un cristal de ZnSe altamente impurificado con yodo muestra propiedades muy diferentes a las esperadas para el material puro. A partir del análisis de experimentos de transmisión y reflectividad se determinaron los valores del índice de refracción y del coeficiente de absorción en el intervalo de 1.1 a 3.1 eV. Empleando un modelo de transiciones dipolares directas entre bandas parabólicas para el coeficiente de absorción, se obtuvo un valor de  $E_g = 2.496$  eV para el ancho de la banda prohibida, menor que el correspondiente al semiconductor puro. Debido a la reducción de  $E_g$  no se observó la emisión fotoluminiscente en el azul, pero sí una muy fuerte emisión amarillo-naranja centrada alrededor de los 2.1 eV. A energías menores que la banda prohibida se observa una absorción con el comportamiento típico de colas de Urbach. Los cambios en las propiedades ópticas son atribuidos a la presencia del yodo. La correlación de las propiedades ópticas con las propiedades estructurales sugiere que los átomos de yodo ocupan sitios sustitucionales en la matriz del ZnSe.

ABSTRACT. The optical characterization of a ZnSe crystal highly impurified with iodine reveals very different properties in relation to those expected for the pure material. From the analyses of transmission and reflectivity experiments we determined the index of refraction and the absorption coefficient in the range from 1.1 to 3.1 eV. Employing a model of direct dipolar transitions between parabolic bands for the absorption coefficient, we obtained a value of  $E_g = 2.496$  eV for the fundamental band gap, much lower than that of the pure semiconductor. Due to the reduction in  $E_g$  no blue photoluminescence was observed, but a strong orange-yellow emission centered around 2.1 eV. At energies lower than the band gap we observed absorption with the typical behavior of Urbach tails. The changes in the optical properties are attributed to the presence of iodine in ZnSe. The correlation of the optical properties with the structural properties of the sample suggest that the iodine atoms enter as substitutional impurities in the ZnSe matrix.

PACS: 78.20.Ci; 78.20.Dj; 78.55.Et

## 1. INTRODUCCIÓN

Debido a que el ZnSe presenta típicamente un valor de la banda prohibida  $E_g = 2.7$  eV, actualmente se investigan con gran intensidad los procesos que permitan su impurificación controlada y selectiva para producir diodos y láseres con emisión de luz en la región azul [1–4]. Un gran esfuerzo se realiza para desarrollar el crecimiento de películas heteroepitaxiales de alta calidad por métodos sofisticados [1–3], sin embargo aún no se logra controlar de forma satisfactoria la impurificación de las películas, sobre todo en el caso de conductividad eléctrica tipo *p* [3]. Muy recientemente se reportó la fabricación de un láser de doble heteroestructura con la región activa a base de ZnSe fabricado por la técnica de epitaxia de haces moleculares [4]. Otros usos son la fabricación de ventanas transparentes en el infrarrojo y como sustrato de superredes de compuestos II-VI. 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 crecieron mediante la técnica de transporte de vapores químicos (CVT: *chemical vapor transport*) empleando yodo como agente transportador [5] y dando por resultado 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 forma de impureza sustitucional [6]. El análisis de los espectros fue 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,  $E_g$ , 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 de  $E_g$ .

## 2. DETALLES EXPERIMENTALES

La determinación de las constantes ópticas se realiza del análisis de los espectros de reflexión y transmisión. Con este propósito, las muestras fueron pulidas mecánicamente con polvo de alúmina, comenzando con polvo de  $1 \mu\text{m}$  y terminando con polvo de  $0.05 \mu\text{m}$ , de esta forma se obtuvieron superficies de calidad óptica razonable. Los espectros fueron obtenidos mediante configuraciones experimentales típicas para mediciones a incidencia normal para transmisión (Fig. 1) y casi-normal ( $\theta < 5^\circ$ ) para reflexión. 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. Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente en el intervalo de 1.1 a 3 eV. Experimentos de difracción de rayos X indicaron la estructura cúbica (zincblenda) [6] de los cristales y mediciones de la composición química por espectroscopía Auger indicaron que el contenido de yodo fue inferior al 1%.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como primer paso en la caracterización del selenuro de zinc, se procedió a la medición de

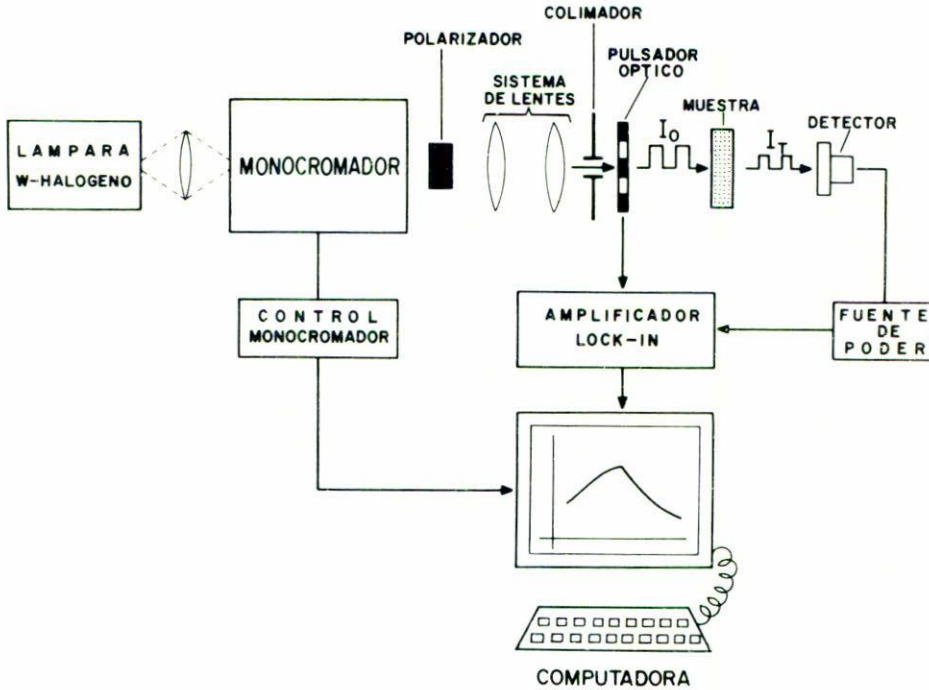


FIGURA 1. Arreglo experimental empleado para las mediciones de transmisión. Para los experimentos de reflectividad el detector se colocó enfrente de la muestra y se empleó una configuración casi-normal ( $\theta < 5^\circ$ ).

los espectros de transmisión y reflexión con el objeto de emplearlos para la determinación de sus constantes ópticas. En la Fig. 2 se muestra el espectro de transmisión medido para el ZnSe:I. Se puede observar de esta figura que la transmisión se reduce a cero a energías menores ( $\sim 2.5$  eV) que para un cristal puro ( $\sim 2.7$  eV), mostrando un corrimiento importante del borde de absorción. En la Fig. 3 se muestra el espectro de reflectividad; se observa un cambio abrupto entre 2.2 y 2.5 eV.

Empleando los espectros anteriores se obtuvieron el índice de refracción y el coeficiente de absorción de las muestras a través de las expresiones de los coeficientes de reflexión y transmisión que consideran reflexiones múltiples [7]

$$R_\tau = \frac{I_\tau}{I_0} = R + \frac{(1-R)^2 e^{-2\alpha x}}{1-R^2 e^{-2\alpha x}}, \quad (1)$$

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

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

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (3)$$

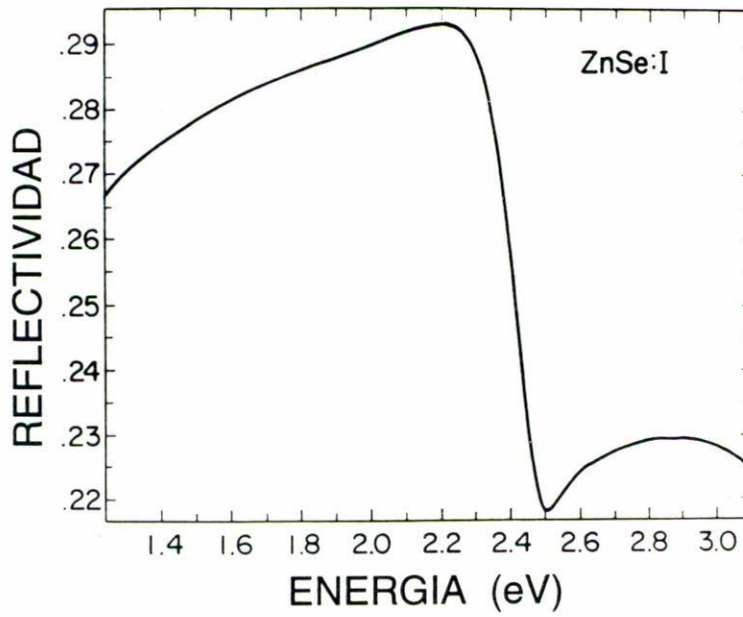


FIGURA 2. Espectro de transmisión del cristal de ZnSe:I a incidencia normal.

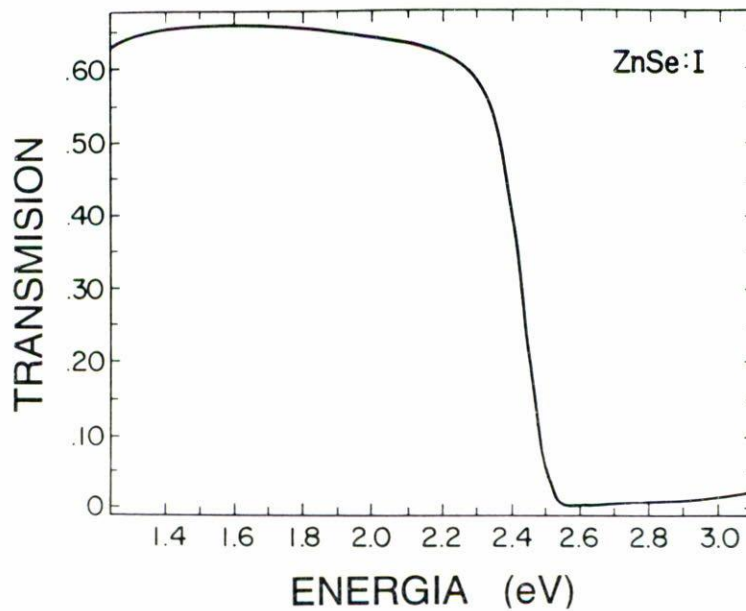


FIGURA 3. Espectro de reflectividad del cristal de ZnSe:I a incidencia casi normal.

donde  $n$  es el índice de refracción y  $k$  el coeficiente de extinción, el cual se relaciona con el coeficiente de absorción  $\alpha$  a través de  $\alpha = 4\pi k/\lambda$ . Las constantes ópticas del ZnSe:I en el intervalo de 1.3 a 3.1 eV fueron obtenidas resolviendo simultáneamente las ecuaciones anteriores en forma iterativa a través de un programa que consiste en dar valores iniciales para  $\alpha$  produciendo como resultado valores para  $n$ , los cuales nuevamente eran empleados para obtener  $\alpha$ , y así sucesivamente. En el programa desarrollado los valores de  $n$  y  $\alpha$  pueden ser dados de diversas formas: archivos de datos, empleando un modelo de transiciones entre bandas parabólicas para  $\alpha$ , como valores constantes, etc. El método proporciona valores que convergen rápidamente si se dan valores razonables en la primera aproximación: después de 3 o 4 iteraciones se obtenían valores prácticamente invariables. Los espectros calculados empleando los datos obtenidos fueron prácticamente idénticos a los experimentales (no se presentan). En la Fig. 4 se muestran los resultados obtenidos para el índice de refracción. También se incluyen valores reportados en la literatura [8,9]. 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, el cual además de modificar las propiedades ópticas del ZnSe también degrada su calidad cristalina. El coeficiente de absorción, mostrado también en la Fig. 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  $E_g$ . Puede observarse que inclusive en la región de la banda prohibida los valores del coeficiente de absorción son relativamente pequeños si se comparan con otros semiconductores, razón por la cual este material es ampliamente utilizado para ventanas ópticas, sobre todo en el infrarrojo. De esta figura puede observarse claramente que el inicio de la absorción del ZnSe:I, así como su valor máximo, se presentan a energías sensiblemente menores que en el material puro, indicando cambios importantes en la estructura electrónica de bandas de este material, como se discutirá más adelante.

El análisis del coeficiente de absorción en función de la energía permite la determinación del ancho de banda prohibida,  $E_g$ . Para esto fue realizado un ajuste del coeficiente de absorción a un modelo de transiciones dipolares directas entre bandas parabólicas dada por la expresión [7]

$$\alpha(h\nu) = \frac{M}{h\nu}(h\nu - E_0)^{1/2}, \quad (4)$$

donde  $h\nu$  es la energía del fotón y  $M$  es un elemento de matriz que puede considerarse constante en el rango investigado. De esta ecuación observamos que si graficamos  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  se debe obtener una línea recta cuya intersección con el eje horizontal nos proporciona el valor de  $E_g$ . El ajuste, llevado a cabo mediante mínimos cuadrados, se muestra en la Fig. 5a, el resultado obtenido fue  $E_g = 2.496 \pm 0.003$  eV. Los valores reportados en la literatura caen en el intervalo de 2.67 a 2.72 eV [8]. Podemos concluir que el yodo ha modificado de manera substancial el valor del ancho de banda prohibida de los cristales de ZnSe. Es importante mencionar que el ajuste de  $E_g$  para el ZnSe:I dado por la Ec. (4) fue muy bueno, indicando la validez del modelo de transiciones entre bandas parabólicas, lo que muestra que la incorporación del yodo modifica la estructura de bandas electrónicas

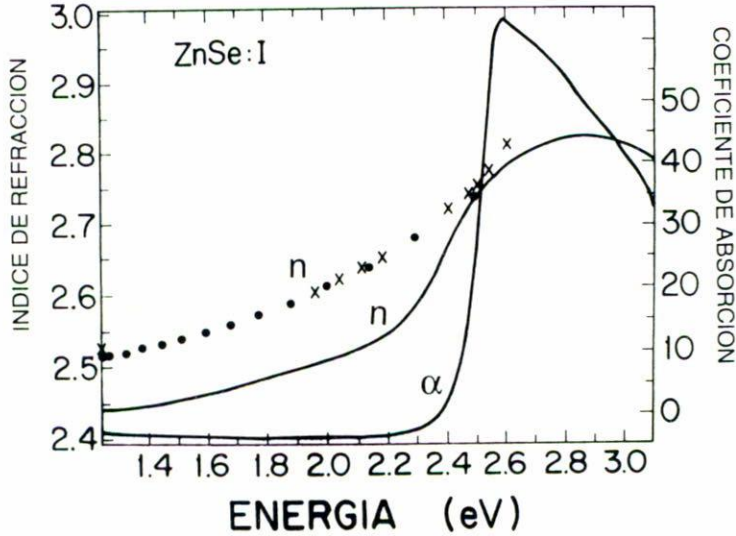


FIGURA 4. Las líneas continuas muestran los valores para el índice de refracción (escala vertical izquierda) y para el coeficiente de absorción (escala vertical derecha) determinados a partir de los espectros de transmisión y reflectividad. Las cruces y los círculos llenos son valores para el índice de refracción del ZnSe puro tomados de las Refs. [8] y [9], respectivamente.

del material, reduciendo la separación  $E_g = \Gamma_6 - \Gamma_8$ . Esto podría ser una indicación de que el yodo entra de modo sustitucional, dando como resultado un compuesto de tipo ternario; una aparente reducción de  $E_g$  provocada por defectos estructurales introducidos por el yodo causaría absorción de tipo exponencial, lo cual no es el caso en este rango de ajuste. Análisis de difractogramas de rayos X del ZnSe:I muestran que la reflexión (200) es mucho más intensa ( $\sim 2\%$ ) de lo que se espera en cristales puros ( $< 1\%$ ) [6], esto refuerza nuestra hipótesis sobre el carácter sustitucional del yodo en el ZnSe. Considerando que el yodo reacciona químicamente con el Zn para formar yoduro de zinc ( $ZnI_2$ ), es probable que se incorpore en la red del ZnSe en sitios de Se; sin embargo, hasta el momento no es posible identificar que átomo substituye.

Se puede apreciar fácilmente en la Fig. 4 que el coeficiente de absorción no decae abruptamente al disminuir la energía, como era de esperarse de acuerdo al modelo de bandas parabólicas [Ec. (4)]. Esta absorción a energías menores que  $E_g$  es característica de algunos semiconductores y particularmente importante en los II-VI, sobre todo en aquellos con mayor carácter iónico, y es conocida como absorción de Urbach [11]. La absorción de Urbach se debe a la interacción de los pares electrón-hoyo (excitones) con los microcampos eléctricos creados dentro del material. Esta interacción forma un arreglo de estados excitónicos por debajo de la banda prohibida, dando así lugar a procesos de absorción a energías menores que  $E_g$ . En los cristales iónicos los microcampos tienen su origen en la distorsión de la red cristalina causada por los fonones ópticos y acústicos [12]. El comportamiento del coeficiente de absorción en esta región se describe por una relación

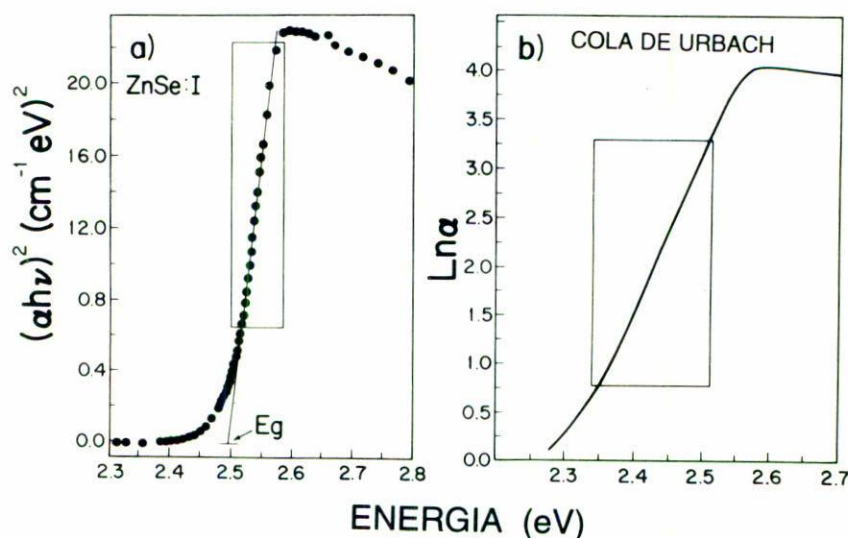


FIGURA 5. a) Ajuste del coeficiente de absorción del ZnSe:I a un modelo de bandas parabólicas para la determinación del valor de la banda prohibida,  $E_g$ . b) Ajuste de los valores del coeficiente de absorción a un modelo de colas de Urbach. En los dos casos anteriores se emplearon regiones energéticas excluyentes.

exponencial de la forma

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[ \frac{\sigma(h\nu - E_g)}{kT} \right], \quad (5)$$

con

$$\sigma = \sigma_0 \left( \frac{2kT}{h\nu_0} \right) \tanh \left( \frac{h\nu_0}{2kT} \right), \quad (6)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzman,  $\alpha_0$  y  $\sigma_0$  son parámetros que dependen del material y que caracterizan a este tipo de absorción y  $h\nu_0$  es la energía de los fonones ópticos o acústicos [12]. En la Fig. 5b se muestra el ajuste para la muestra de ZnSe:I empleando el modelo de Urbach. El ajuste en la región limitada por el cuadro fue muy bueno y no se incluye ningún punto considerado para la obtención de  $E_g$ , lo que confirma la presencia de absorción de tipo exponencial en semiconductores II-VI. Los valores obtenidos fueron  $\sigma = 0.419$  y  $\alpha_0 = 22.88 \text{ cm}^{-1}$ . Ya que las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente, empleamos  $h\nu_0 = 31.4 \text{ meV}$  para la energía del fonón longitudinal óptico en la relación 6, valor que determinamos por espectroscopía Raman en estas muestras y cuyo valor está en acuerdo con la literatura [13].

Una de las características más atrayentes del ZnSe es su posible utilización en dispositivos emisores de luz (diodos, láseres) en el azul [1-4]; sin embargo, como consecuencia de la reducción del ancho de banda prohibida en el ZnSe:I, no se observó la emisión fotoluminiscente característica del ZnSe alrededor de los 2.7 eV cuando se intentó excitar

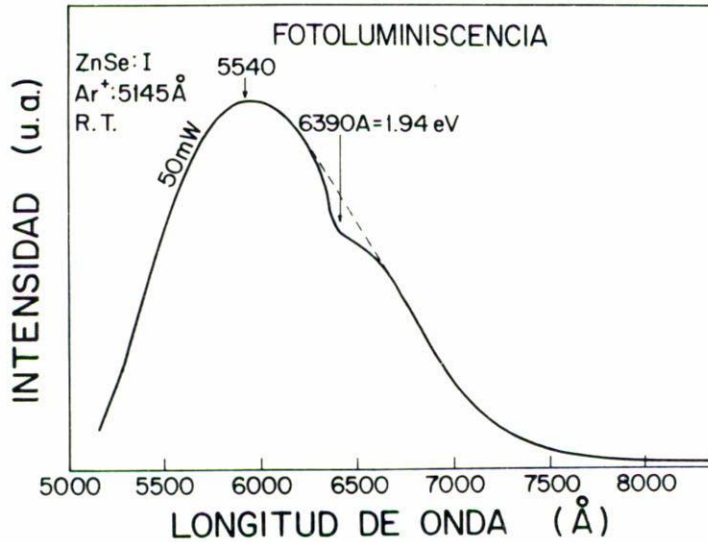


FIGURA 6. Espectro de fotoluminiscencia del ZnSe:I excitado con un láser de Ar empleando la línea 5145 Å. Como consecuencia de la reducción de  $E_g$  no se observó la fotoluminiscencia en el azul, pero sí una muy fuerte luminiscencia en el naranja-amarillo del espectro.

la muestra con un láser de HeCd con fotones de 3.81 eV (325 nm). La Fig. 6 muestra el espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente para el cristal de ZnSe:I empleando un láser de argón como fuente de excitación. La banda ancha que se observa es característica del ZnSe cristalino y es conocida como banda autoactivada [14] y en nuestro caso la forma, intensidad y posición del máximo fueron función de los parámetros de excitación y de la temperatura de medición. Una peculiaridad de esta emisión fue su gran intensidad, indicando una alta eficiencia de conversión fotoluminiscente [15]. 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; la posición de esta característica no depende de la potencia de excitación. Nosotros hemos asociado dicha depresión a un proceso de autoabsorción del cristal inducida por la presencia del yodo en la matriz de ZnSe. Un estudio detallado de esta característica y en general de las propiedades fotoluminiscentes del ZnSe:I será presentado en otro trabajo [15], por ahora sólo mostramos dos de las características relevantes del ZnSe altamente impurificado con yodo: la ausencia de la emisión azul y la intensa emisión en el amarillo-naranja del espectro. Estas características del ZnSe:I lo hacen sumamente atractivo por la posibilidad de seleccionar el color de la emisión a través de la impurificación.

#### 4. CONCLUSIONES

Durante el crecimiento del ZnSe por el método de transporte de vapores químicos se permitió su alta impurificación con yodo, empleado como agente transportador, con el



objetivo de estudiar su influencia en las propiedades ópticas del semiconductor; éstas fueron investigadas por medio de las espectroscopías de reflexión, transmisión y de fotoluminiscencia. La incorporación del yodo en el ZnSe provocó la reducción del ancho de la banda prohibida, determinándose un valor de  $E_g = 2.496$  eV, sensiblemente menor que el encontrado para el material puro. Debido a que el coeficiente de absorción en la región de  $E_g$  se ajustó adecuadamente a un modelo de transiciones directas entre bandas parabólicas, se sugiere que el yodo entra en forma sustitucional en la red del ZnSe, hipótesis que es reforzada por estudios de rayos X en este material [6]. También se identificó en forma clara la región correspondiente a absorción de Urbach y se determinaron los parámetros correspondientes a un modelo exponencial. Debido a la reducción de  $E_g$  no se observó la emisión en el azul en el espectro de fotoluminiscencia. La banda autoactivada fue observada con una gran intensidad; su máximo, forma e intensidad son dependientes de la potencia de excitación. Esta banda presentó una depresión alrededor de los 1.95 eV, la cual es atribuida a un fenómeno de autoabsorción en el cristal inducida por el yodo contenido en el ZnSe.

#### AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue apoyado parcialmente por CONACYT: PAP-AE-77/1988, P228CCOX891688, P123CCOT894482 y D111-904111. ACG agradece el financiamiento de CONACYT durante su participación en este trabajo.

#### REFERENCIAS

1. F. Minami, Y. Kato, K. Yoshida, K. Inoue and K. Era, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 712.
2. S. Nakashima, A. Fujii, K. Mizoguchi, A. Mitsuishi and K. Yoneda, *Japan. J. Appl. Phys.* **27** (1987) 1327.
3. J.K. Ohkawa and T. Mitsuyu, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 439.
4. G. Sun, K. Shahzad, J.M. Gaines and J.B. Khurgin, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 310.
5. R. Triboulet, F. Rábago, R. Legros and H. Lozykowsky, *J. Crystal Growth* **59** (1982) 127.
6. M.A. Vidal, I. Hernández-Calderón, F. Rabágo y M. Farías, *Superficies y Vacío (Mex.)* **1** (1990) 124.
7. J. Pankove, en *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice Hall, New Jersey (1977).
8. Landolt-Börnstein, New Series, **III/17-b**, Ed. O. Madelung, Springer, Berlin (1987).
9. II-VI Incorporated, (USA), publication 1599-I, (1989).
10. A. Catano and Z.K. Kun, *J. Cryst. Growth* **33** (1976) 324.
11. J.D. Dow and D. Redfield, *Phys. Rev.* **B5** (1972) 594.
12. Y. Brada, G. Yacobi and A. Peled, *Solid State Comm.* **17** (1975) 193.
13. W. Taylor, *Phys. Lett.* **24A** (1967) 556.
14. S. Fujita, H. Mimoto and T. Noguchi, *J. Appl. Phys.* **50** (1979) 1079; R. Poindenssault, *J. Electron. Mater.* **8** (1979) 616.
15. A. Conde-Gallardo, I. Hernández-Calderón y F. Rábago (por publicarse).