

О.В. Кінзерська¹, І.М. Сенько¹, М.М. Сльотов¹, О.М. Сльотов¹, Т.М. Мазур²

Особливості прояву правила Урбаха в ZnSe:Yb

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, Україна, oksanakinzerska@gmail.com

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна,
tetiana.mazur@nung.edu.ua

Проведено порівняльний аналіз спектрів крайового поглинання вимірних в температурному діапазоні 290-470 К для двох типів підкладинок селеніду цинку. Встановлено, що край власного поглинання бездомішкових розплавних кристалів ZnSe:Yb описується “кристалічним” наближенням загального правила Урбаха, що є наслідком динамічного розупорядкування. В зразках, легованих ітербієм, при $T_K \approx 330^\circ\text{K}$, виявлено зворотній перехід від динамічного до статичного розупорядкування, який описується “склоподібним” наближенням загального правила Урбаха.

Ключові слова: селенід цинку, правило Урбаха, динамічне і статичне розупорядкування.

Подано до редакції 06.04.2023; прийнято до друку 28.08.2023.

Вступ

Дослідження показують, що для багатьох кристалічних і некристалічних матеріалів край фундаментального поглинання описується експоненційною залежністю, яку прийнято називати емпіричним правилом Урбаха (ПУ) [1]. Оскільки на сьогоднішній день вважається, що наявність урбахівського “хвоста” пов'язана з присутнім в системі структурним безладом, то ПУ часто використовують для пояснення його природи. На жаль, використання цього так званого узагальненого правила Урбаха ускладнюється низкою причин, головною з яких є априорі невідомі залежності, параметрів, що входять до нього, від великої кількості зовнішніх і внутрішніх факторів. В зв'язку з цим аналіз експериментальних урбахівських “хвостів”, зазвичай проводять з використанням двох граничних випадків ПУ – “кристалічного” та “склоподібного” наближень [2].

В даній роботі саме ці наближення використовуються для аналізу особливостей температурних залежностей коефіцієнтів поглинання в урбахівській області, які експериментально спостерігаються на підкладанках ZnSe, легованих домішкою Yb з парової фази.

I. Зразки та методи дослідження

Базові пластинки розміром $4 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ вирізались з об'ємного кристалу ZnSe, вирощеного методом Бріджмена-Стокберґера з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу. Легування рідкоземельним елементом Yb здійснювалось в вакуумованій до 10^{-4} Торр і запаяній кварцовій ампулі, в одному кінці якої знаходилась підкладинка, а в протилежному – шихта. Остання містила подрібнений ітербій і наважку селену, протитиск якого запобігає ерозії поверхні зразка сприяє входженню Yb в катіонну (цинкову) підґратку ZnSe. Після відпалу поверхня підкладинок залишається такою ж як і до завантаження в ампулу, що дозволяє використовувати їх разом з базовими для подальших досліджень без будь-яких додаткових обробок.

Сpektри оптичного пропускання T_ω вимірювались на установці, яка містить дифракційний монохроматор МДР-23, галогенну лампу з “гладким” спектром випромінювання та Si-фотодіод, в якості приймача. Сpektри поглинання α_ω розраховувались по спрощеній формулі $\alpha_\omega = 1 - T_\omega$ та будувались в координатах $\ln \alpha_\omega - \hbar\omega$, вибір яких визначався

загальним правилом Урбаха. Вимірювання спектральних характеристик проводились в температурному діапазоні 290-470 К.

І на завершення цього параграфу обговоримо основні причини вибору в якості об'єкту дослідження зразків ZnSe:Yb. Основна з них визначається перспективністю використання даного матеріалу для створення ефективних джерел блакитного випромінювання, які працюють при підвищених температурах [3,4]. По-друге, поведінка урбахівських "хвостів" як бездомішкових, так і легованих кристалів ZnSe, що містять певну інформацію про їх структурний безлад, надзвичайно мало вивчена. І нарешті, виявлений в зразках ZnSe:Yb перехід від динамічного роупорядкування до статичного в досліджуваному температурному діапазоні потребує окремого розгляду. Оскільки цей ефект, як і "ефект очищення" [5], який спостерігається в кристалах ZnSe:Yb, пов'язаний з перебудовою ансамблю точкових дефектів, то його аналіз доцільно проводити в порівнянні з поведінкою урбахівських "хвостів" базових підкладинок.

II. Обговорення результатів досліджень

Як видно з рис. 1 залежність α_ω базових підкладинок ZnSe описується "кристалічним" наближенням ПУ у всьому досліджуваному температурному діапазоні, аналітичний вираз для якого має вигляд [2]:

$$\alpha(\omega, T) = \alpha_{кр} [\sigma(\hbar\omega - E_f)/kT]. \quad (1)$$

Тут $\alpha_{кр}$ і E_f - координати фокальної точки f , в якій сходяться спектральні залежності коефіцієнта поглинання при різних температурах. Параметр σ характеризує температурно-залежний нахил спектральної характеристики і в випадку екситон-фонноної і (чи) електрон-фонноної взаємодії має описуватись відомою формулою Мара [6]

$$\sigma(T) = \sigma_0(2kT/\hbar\omega_p)th(\hbar\omega_p/2kT), \quad (2)$$

де $\hbar\omega_p$ - енергія ефективного фонона, а суть параметра σ_0 розглянемо більш детально пізніше. Звернемо також увагу на те, що вираз (1) можна одержати також в теорії випадкових електричних полів в кристалі, однак залежність $\sigma(T)$ вже не буде описуватись формулою (2). Першочергово відмітимо, що енергетичне положення фокальної точки f виявилось рівним 2,81 eV і узгоджується з шириною забороненої зони E_g селеніду цинку при 0 К [7,8]. Це, а також температурно-залежний нахил урбахівських "хвостів" свідчать про перевагу в підкладках ZnSe динамічного розупорядкування. Між тим експериментальна і теоретична залежності $\sigma(T)$ відрізняються не тільки кількісно, але й якісно, вставка на рис. 1. (Величина параметра $\sigma_0 = 0,28$ визначена за формулою (2) після підстановки в неї дослідного значення σ при $T=293$ К і енергії

поздовжнього оптичного фонона $\hbar\omega_p = 30$ meV селеніду цинку [7,9]). Спостережувані відмінності, на наш погляд, обумовлені присутністю випадкових електричних полів, викликаних хаотичним розподілом власних точкових дефектів (ВТД) - додатних однозарядних вакансій селену V_{Se}^+ (мілкі донори) і від'ємних двозарядних вакансій цинку V_{Zn}^{2-} (глибокі акцептори). Основою для цього служать результати роботи [10], згідно якої концентрація даних ВТД в розплавних бездомішкових кристалах ZnSe в області кімнатних температур складає $\sim 6 \cdot 10^{21}$ см⁻³. Внаслідок цього температурна залежність параметра σ не узгоджується з формулою Мара, а його зменшення з ростом T пов'язане зі збільшенням концентрації заряджених ВТД і відповідним збільшенням вкладу в динамічний безлад хаотичного електричного поля.

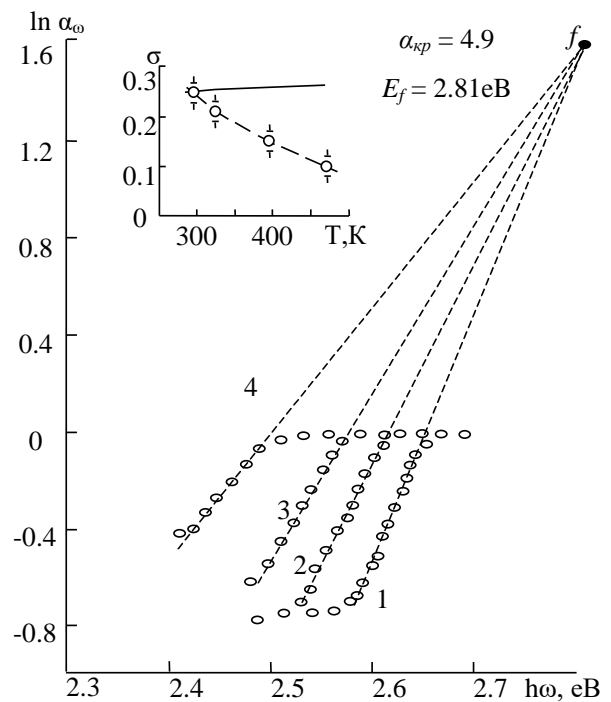


Рис. 1. Спектри поглинання підкладинок ZnSe при різних температурах: 1 – 293, 2 – 323, 3 – 393, 4 – 468 К. На вставці – температурна залежність параметра σ : точки – експеримент, суцільна лінія – розрахована за формулою (2) при $\sigma_0 = 0,38$ і $\hbar\omega_p = 30$ meV.

З врахуванням викладеного слід очікувати трансформацію залежностей α_ω , пов'язану з перебудовою дефектної підсистеми внаслідок легування підкладинок ZnSe ітербієм. Насамперед це проявляється у відсутності в спектрах люмінесценції зразків ZnSe:Yb R-смуги, обумовленої розглянутими вище комплексами (V_{Zn}^+, V_{Se}^-) [5,11]. В свою чергу це повинно викликати послаблення впливу випадкових електричних полів у формуванні урбахівських "хвостів", що побічно підтверджується меншою величиною параметра $\alpha_{кр} \approx 2,2$ зразків ZnSe:Yb в порівнянні з $\alpha_{кр} \approx 4,9$ базових підкладинок, рис. 1 і 2. Звернемо також увагу на те, що "кристалічне" наближення ПУ описує експериментальні залежності

α_ω легованих Yb підкладинок в більш вузькому (~40 K) діапазоні температур, рис. 2. Однак, оскільки в даному випадку величина E_f узгоджується з E_g селеніду цинку при 0 K, то викладені факти вказують на зміну механізму динамічного розупорядкування, обумовленого, ймовірно, за все, екситон-фононою взаємодією. Підтвердженням цього являється екситонна природа крайової В-смуги, яка є домінуючою в спектрах люмінесценції кристалів ZnSe:Yb аж до 470 K [3].

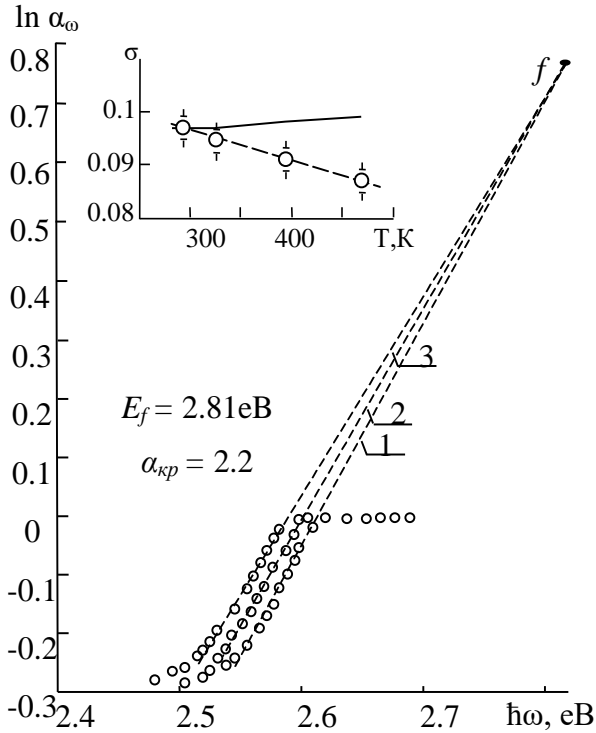


Рис. 2. Спектри поглинання підкладинок ZnSe:Yb при різних температурах: 1 – 293, 2 – 304, 3 – 328 K. На вставці – температурная залежність параметра σ : точки – експеримент, суцільна лінія – розрахована за формулою (2) при $\sigma_0 = 0,15$ і $\hbar\omega_p = 30$ меВ.

Не дивлячись на це, задовільне узгодження експериментальних і розрахованих за формулою (2) значень σ спостерігається тільки до температури $T_K \approx 330$ K, вище якої нахил урбахівських “хвостів” стає температурно-незалежним, рис. 3. Це свідчить про зменшення динамічного розупорядкування в порівнянні з статичним, що побічно підтверджується зменшенням інтенсивності екситонної смуги люмінесценції зразків ZnSe:Yb із зростанням T [3]. Внаслідок цього, після перевищення деякої T_K переважаючим стає статичне розупорядкування, при якому край поглинання вже буде описуватися “склоподібним” наближенням ПУ [2]

$$\alpha(\omega, T) = \alpha_{см} \exp[(\hbar\omega - E_g)/E_0] \quad (3)$$

Тут $\alpha_{см}$ – константа, а $E_0^{-1} = d \ln \alpha_\omega / d(\hbar\omega)$ – температурно-незалежний нахил спектральної характеристики, побудованої в напівлогарифмічному масштабі. Температурні зміни коефіцієнта поглинання викликані в даному випадку

температурною залежністю ширини забороненої зони, для якої при високих T справедлива лінійна залежність [7]

$$E_g(T) = E_g(0) - \beta T \quad (4)$$

В умовах паралельного зсуву краю поглинання його температурна залежність повинна повністю співпадати із зміною $E_g(T)$, тобто функція $\hbar\omega(T)$ з врахуванням (4) може бути записана у вигляді

$$\hbar\omega(0) - \hbar\omega(T) = E_g(0) - E_g(T) = \beta T \quad (5)$$

Як видно з рис. 3 (вставка) температурна залежність краю поглинання при $\ln \alpha_\omega = 0$ в діапазоні 340-470 K апроксимується прямою з енергетичним нахилом $7 \cdot 10^{-4}$ eV/K. Це значення непогано узгоджується з температурним коефіцієнтом зміни E_g селеніду цинку [7,12]. Відхилення експериментальних точок від прямої при $T \leq 340$ K (рис. 3) обумовлено зростанням ролі динамічного розупорядкування, при якому залежність α_ω описується розглянутим раніше “кристалічним” наближенням ПУ, рис. 2.

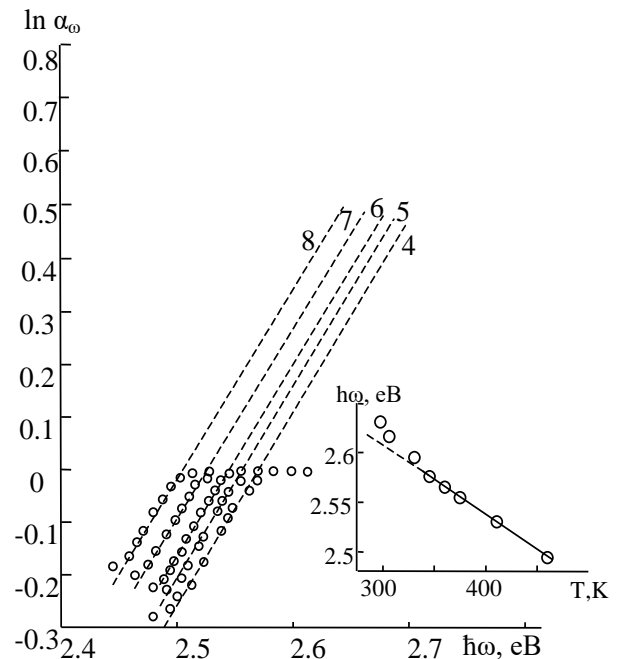


Рис. 3. Спектри поглинання підкладинок ZnSe:Yb при різних температурах: 4–343, 5–358, 6–373, 7–406, 8–468 K. На вставці – температурная залежність краю поглинання при $\ln \alpha = 0$.

На завершення відмітимо, що характер і абсолютні значення експериментальних кривих $\alpha(\omega, T)$ зразків ZnSe і ZnSe:Yb, а також величини температури T_K , не залежать від напряму зміни (збільшення чи зменшення) температури вимірів. Це є наслідком відсутності впливу останньої на склад дефектної підсистеми, яка формується при набагато більш високих температурах вирощування (~1800 K) і легування (~1400 K) об'єктів дослідження.

Висновки

Проведені дослідження дозволяють зробити наступні висновки.

1. Край поглинання бездомішкових розплавних кристалів ZnSe в температурному діапазоні 290-470 К описується “кристалічним” наближенням ПУ, а динамічне розупорядкування в даному випадку обумовлене наявністю випадкових електричних полів, викликаних хаотичним розподілом власних точкових дефектів V_{Zn}'' і V_{Se}^{\bullet} .
2. Легування підкладинок ZnSe домішкою Yb викликає перебудову ансамблю точкових дефектів і відповідну якісну і кількісну трансформацію урбахівських “хвостів”.
3. Виявлений зворотній перехід від динамічного

розупорядкування до статичного в зразках ZnSe:Yb при $T_K \approx 330$ К викликаний температурною залежністю відносного внеску цих механізмів у формування урбахівських “хвостів”.

Кінзерська О.В. – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри фізики напівпровідників та наноструктур;

Сенко І.М. – інженер кафедри оптики;

Сльотов М.М. – професор, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри оптики та видавничо-поліграфічної справи;

Сльотов О.М. – доктор технічних наук, асистент кафедри електроніки та енергетики;

Мазур Т.М. – доктор філософії, доцент кафедри загальної та прикладної фізики.

- [1] F. Urbach, *The long-wavelength edge of photographic sensitivity and electronic absorption of solids*, Phys. Rev. 92, 1324 (1953).
- [2] I.A. Weinstein, A.F. Zetsepın, V.C. Kortov, *Features of manifestation of the Urbach rules in glassy materials*, Physics and Chemistry of Glass, 25(1), 85 (1999).
- [3] V.P. Makhniy, O.V. Kinzerska, I.M. Senko, O.M. Sletov, *High-temperature luminescence of ZnSe: Yb crystals*, Technology and design in electronic equipment, 2-3, 37 (2016).
- [4] T. Mazur, M. Slyotov, M. Mazur, V. Prokopiv, O. Kinzerska, O. Slyotov, *Features of the cadmium chalcogenide substrates with surface nanostructure*, Materials Today: Proceedings, 35, 626 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.112>.
- [5] V.P. Makhniy, O.V. Kinzerska, I.M. Senko, “Purification effect” in zinc selenide doped with ytterbium from vapor phase, Telecommunication and Radio Engineering, 75(3), 279 (2016).
- [6] H. Sumi, A. Sumi, *The Urbach-Martinsen rule revisited*, Phys. Soc. Japan., 56(6), 2211 (1987).
- [7] V.I. Gavrilenko, A.M. Grekhov, D.V. Korbutyak, V.G. Litovchenko, Optical properties of semiconductors. Directory (Naukova Dumka, Kyiv, 1987).
- [8] M. Slyotov, T. Mazur, V. Prokopiv, O. Slyotov, M. Mazur, *Sources of optical radiation based on ZnTe/ZnSe/ZnS heterostructures*, Materials Today: Proceedings 62(9), 5763000 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.476>.
- [9] Y.V. Vorobyov, V.I. Dobrovolsky, V.I. Strikha, Semiconductor research methods (Vyshcha Shkola, Kiev, 1988).
- [10] I.V. Tkachenko, Mechanism of defect finding and luminescence in homeless and light body crystals of selenium and zinc: disf. PhD: 01.04.10. Chernivtsi, 2005. 136 p.
- [11] I.V. Horichok, L.I. Nykyruy, T.O. Parashchuk, S.D. Bardashevskaya, M.P. Pylyponuk, Thermodynamics of defect subsystem in zinc telluride crystals, Modern Physics Letters B, 30(16), 1650172 (2016); <https://doi.org/10.1142/S0217984916501724>.
- [12] T.M. Mazur, M.M. Slyotov, V.V. Prokopiv, O.M. Slyotov, M.P. Mazur, *Light emitters based on II-VI chalcogenides with nanostructured surface*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 752(1), 95(2023); <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2091276>.

O.V. Kinzerska¹, I.M. Senko¹, M.M. Slyotov¹, O.M. Slyotov¹, T.M. Mazur²

Features of the management of the rule of Urbach in ZnSe:Yb crystals

¹Fedkovich Chernivtsi National University, Chernivtsi, Ukraine, oksanakinzerska@gmail.com

²Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Ivano-Frankivsk, Ukraine, tetiana.mazur@nung.edu.ua

A comparative analysis of the edge absorption spectra measured in the temperature range of 290–470 K for two types of zinc selenide substrates has been carried out. It has been established that the self-absorption edge of pure ZnSe: Yb melt crystals is described by the “crystalline” approximation of the general Urbach rule, which is a consequence of dynamic disordering. In samples doped with ytterbium, at $T_K \approx 330$ K, a reversible transition from dynamic to static disordering was detected, which is described by the “glassy” approximation of the general Urbach rule.

Keywords: zinc selenide, Urbach rule, dynamic and static disordering.