

Dependencia con la temperatura del ancho a la mitad de la banda de fotoluminiscencia en el GaP dopado con (S,Cd) y (S,Zn)

Gerardo Fonthal

Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias,
La Universidad del Zulia, Maracaibo 4011, Venezuela

Recibido 04-05-92 Aceptado: 04-03-93

Resumen

Se investigó la dependencia con la temperatura (T) del ancho a la mitad de la banda de fotoluminiscencia y sus réplicas fonónicas para el GaP dopado con (S,Cd) y (S,Zn), en el rango entre 6 K y 60 K. Los datos se obtuvieron al hacer numerosas deconvoluciones computacionales de los espectros fotoluminiscentes utilizando gaussianas asimétricas, tanto para la banda cero-fonón como para las fonónicas. Se ajustaron los datos del ancho con un polinomio de tercer grado en T y se obtuvieron coeficientes de correlación por encima de 0.92 y, en la mayoría de los casos, mayor a 0.99. Se propone un mecanismo de dos vías para explicar esta dependencia.

Palabras claves: Fotoluminiscencia cristalina; procesos no-radiativos; ancho a la mitad de la banda; temperatura.

The temperature dependence of photoluminescence at the band half-width in GaP doped with (S,Cd) and (S,Zn)

Abstract

The temperature dependence of the photoluminescence at the band half-width and their phonon replicas of GaP doped with (S,Cd) and (S,Zn) between 6 K and 60 K was studied. Data were obtained employing numerous computational deconvolutions of photoluminescence spectra by using asymmetric gaussians for zero-phonon bands and their phonon replicas. The half-width values were fitted by a third-degree temperature-dependent polynomial equation and correlation coefficients were better than 0.92, and than 0.99 in most of the cases. A two-way mechanism is proposed to explain this temperature dependence.

Keywords: Crystalline photoluminescence; non-radiative processes; band half-width; and temperature

Introducción

El espectro fotoluminiscente (a altas intensidades de excitación) del GaP(S,Cd) y GaP(S,Zn) presenta una estructura fina debido a los procesos de recombinación

ve — ueco y una banda an-

cha producto de la sumatoria de las intensidades de emisión de los pares lejanos(1-3). A principios de la década de los años sesenta Williams (1) encontró la dependencia entre la energía del fotón emitido y la posición de las impurezas en el cristal o separación r de las pares donadores aceptores. Dicha dependencia es de la forma:

$$h\nu = E_g - (E_A + E_D) + e^2 / \epsilon r = E_\infty + e^2 / \epsilon r \quad [1]$$

donde E_g es la energía de la brecha, E_A y E_D son las energías de ionización del aceptor y donador, respectivamente, y $e^2/\epsilon r$ es la energía coulombica en el medio de constante dielectrica ϵ .

Existen réplicas fonónicas para cada pico de la estructura fina dado que la estructura de banda del GaP es indirecta. Por consiguiente cada banda de pares lejanos (e.g. llamada ZPDP = zero-phonon distant pair) posee su respectiva réplica fonónica.

En el presente trabajo se utilizaron datos obtenidos en los Laboratorios de Física de la Universidad de Delaware. Se emplearon cristales de GaP dopado con impurezas y crecidos en los Laboratorios Phillips de Holanda por el método "vapour phase epitaxy" (VPE).

Estudiaremos la dependencia con la temperatura, en el rango 6 - 60 K, del ancho a la mitad de la banda de pares distantes y sus réplicas fonónicas. Varios autores han tratado este problema (4-8). Para algunos, el ancho a la mitad de la banda disminuye con la temperatura, mientras que para otros aumenta. Nosotros explicamos esta disyuntiva.

Método

Los datos presentados se obtuvieron haciendo la deconvolución computacional de las curvas espectrales de luminiscencia del GaP(S,Cd) y GaP(S,Zn), utilizando gaussianas asimétricas (9). Se incluyeron los valores encontrados por Vink (10) y presentados analíticamente por Dai *et al.* (11) para las energías de los fonones. Se computaron 24 parámetros iniciales (e.g. las posiciones, las amplitudes, los anchos de la banda ZPDP y sus réplicas fonónicas, una línea base que al final resultó coincidente con el eje de las abscisas y el factor de asimetría de la gaussiana), con la finalidad de minimizar la diferencia entre la sumatoria de todas las bandas y la experimental, obteniéndose los correspondientes valores optimizados. Este proceso se repitió por lo menos 20 veces; así, cada punto de las figuras corresponde a un valor promedio en la

optimización del parámetro "ancho a la mitad", y la barra de error representa la desviación standard. Se utilizó la siguiente ecuación para hallar el valor del ancho a la mitad real ($\Delta X_{1/2}$):

$$\Delta X_{1/2} = \Delta X_{\text{medido}} \sinh(b) / b \quad [2]$$

donde b es el factor de asimetría de la gaussiana.

Se ajustaron los puntos de las figuras con una regresión polinómica, utilizando la rutina Sigmaplot (12), y optimizando el ajuste con el siguiente algoritmo: (a) entre 1 K y 6 K se propuso un valor constante el cual correspondió al promedio de los valores del ancho entre 6.4 K y 10 K y (b) entre cada par de puntos experimentales consecutivos se propuso su valor medio en abscisa y ordenada, excepto cuando la desviación del punto sobrepasara un valor prefijado. El procedimiento anterior se fundamenta en el hecho de que a temperaturas muy bajas ($T < 10K$), los efectos térmicos no son todavía significativos y los cambios a temperaturas más altas son suaves y continuos. El algoritmo desarrollado permitió mejorar el coeficiente de correlación.

Resultados

Las Figuras 1 - 6 muestran los anchos a la mitad de la banda como una función de la temperatura, para las bandas ZPDP, el fonón TA de 12 MeV, el LA de 28 MeV, un tercero O de 50 MeV y las combinaciones TA+O y LA+O especificadas en la página 73 de la referencia (2), para las dos muestras estudiadas. La combinación O+O sugerida por Dean (2), y corroborada por Dai *et al.* (11) no se tomó en cuenta en este trabajo debido a que los datos experimentales provenientes de la deconvolución presentaban una incertidumbre muy grande, quizás como una consecuencia de la existencia de alguna banda en más baja energía, que estaba fuera del espectro fotoluminiscente. Las figuras presentan las curvas de ajustes extendidas hasta los extremos, con el fin de conocer la tendencia hacia mayores temperaturas.

En las Tablas 1 y 2 aparecen los coeficientes del polinomio de tercer orden que se ajustó y el coeficiente de correlación. Ordenes superiores al tercero no modificaron la tendencia promedio, lográndose sólo un mejor ajuste en los puntos

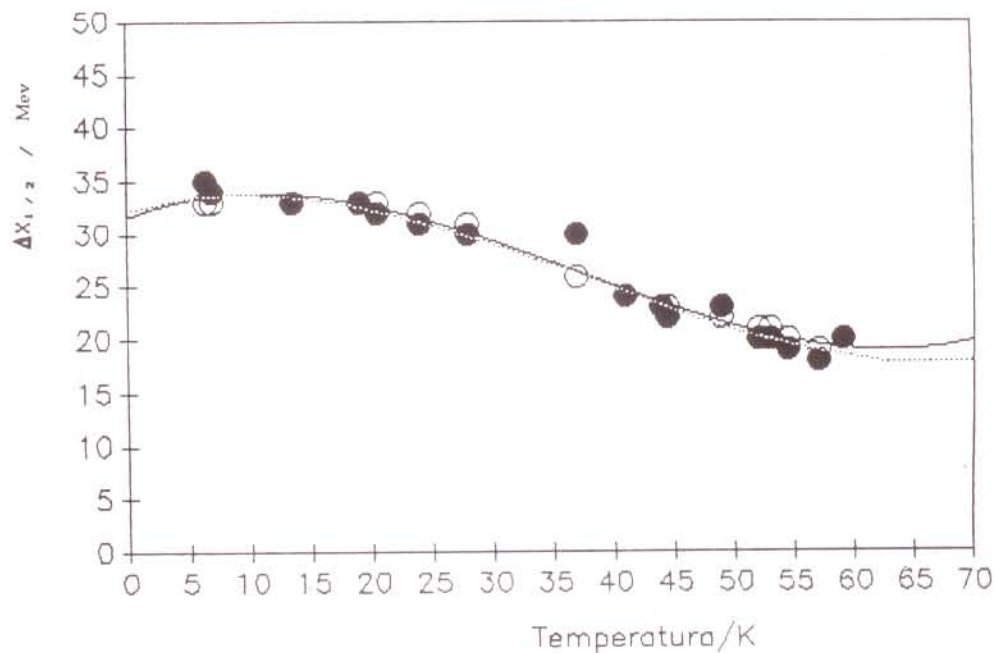


Fig. 1 Dependencia con la Temperatura del ancho a la mitad de la banda para ZPDP (O) y para el fonón de 50 MeV (●) de la muestra GaP(S,Cd).

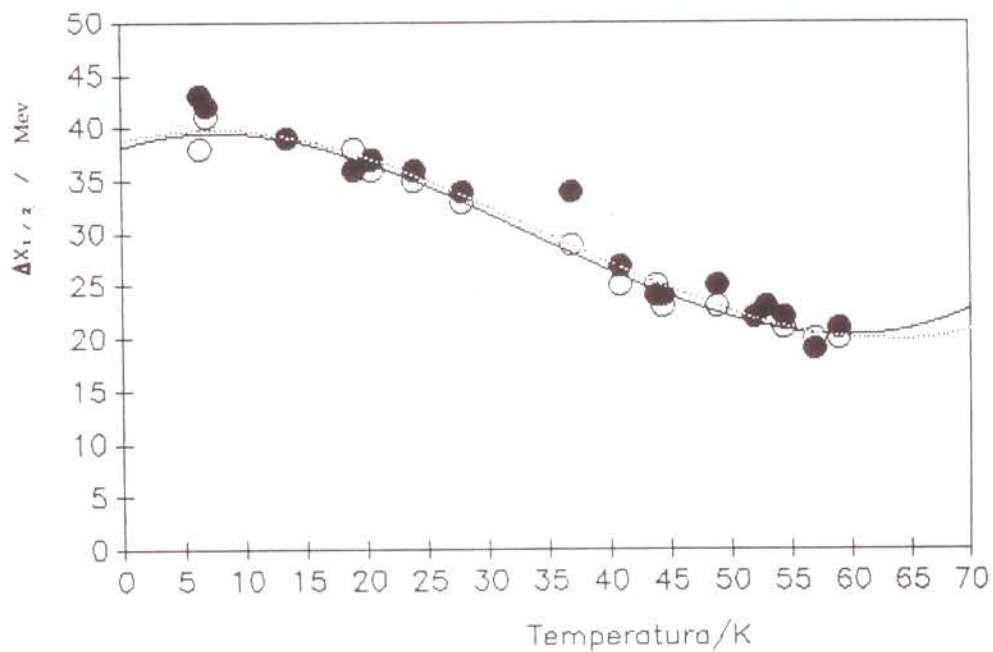


Fig. 2 Dependencia con la temperatura del ancho a la mitad de la banda para los fonones de 12 MeV (O) y 62 MeV (●) de la muestra GaP (S,Cd).

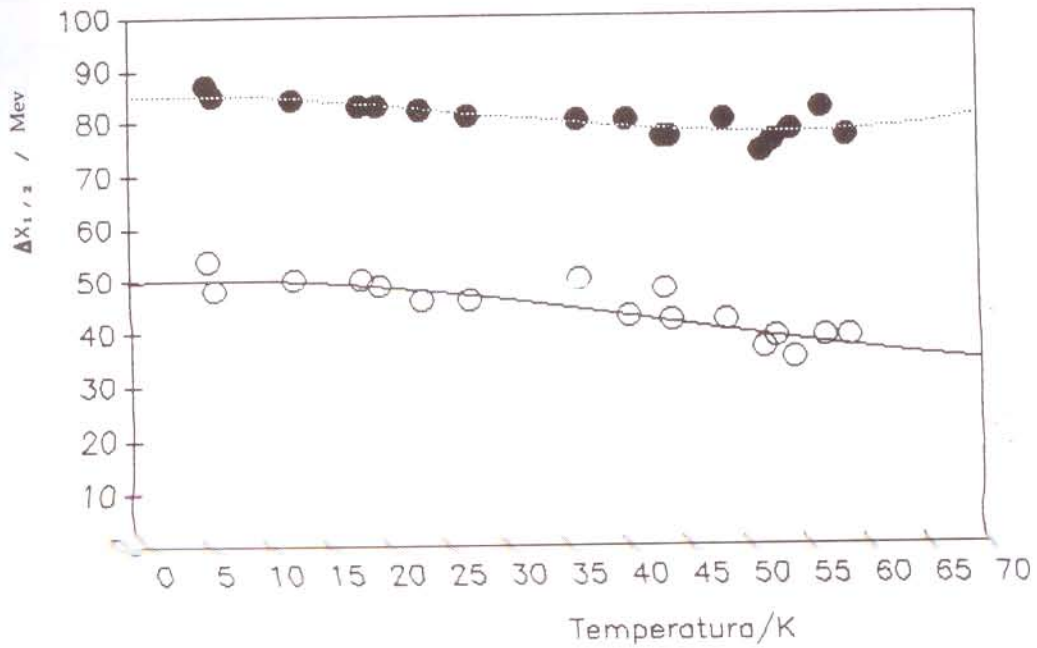


Fig. 3 Dependencia con la temperatura del ancho a la mitad de la banda para los fonones de 28 MeV (O) y 78 MeV (●) de la muestra GaP (S,Cd).

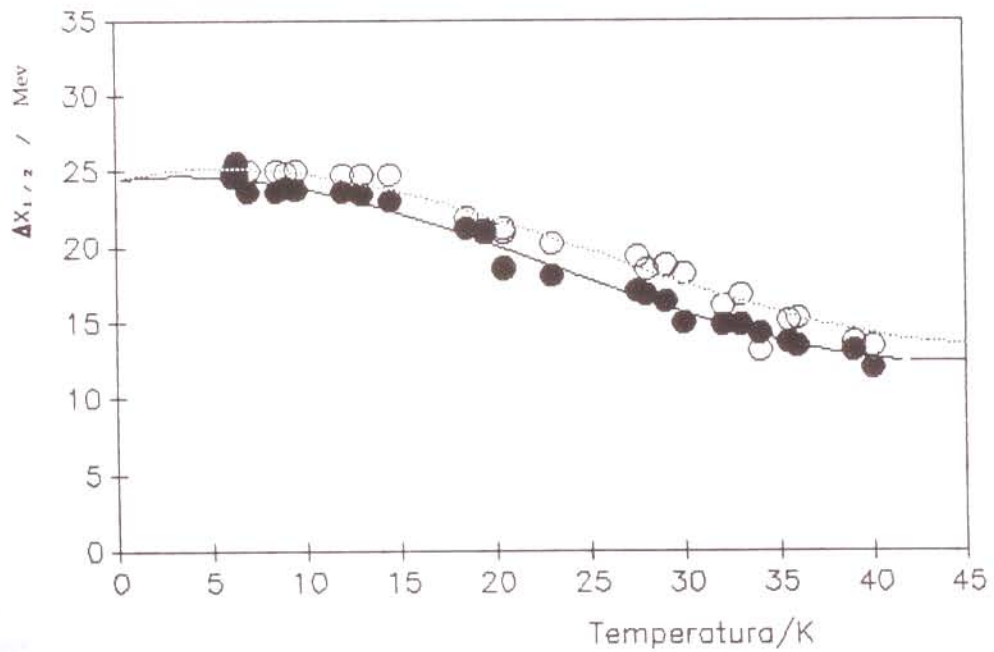


Fig. 4 Dependencia con la temperatura del ancho a la mitad de la banda para ZPDP (●) y para el fonón de 50 MeV (O) de la muestra GaP (S, Zn).

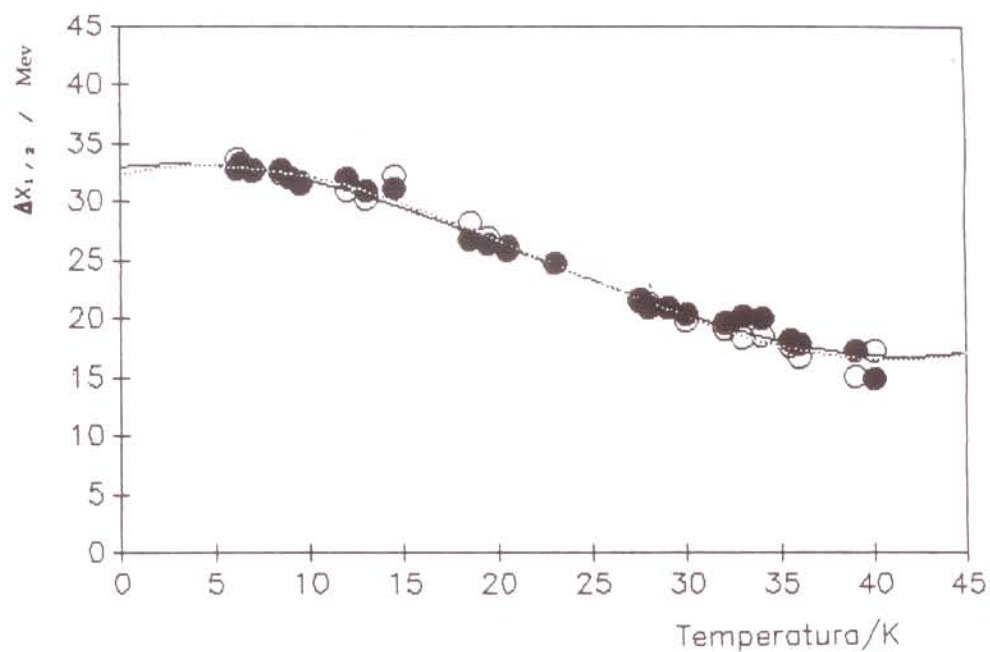


Fig. 5 Dependencia con la temperatura del ancho a la mitad de la banda para los fonones de 62 MeV (O) y 12 MeV(●) de la muestra GaP (S,Zn).

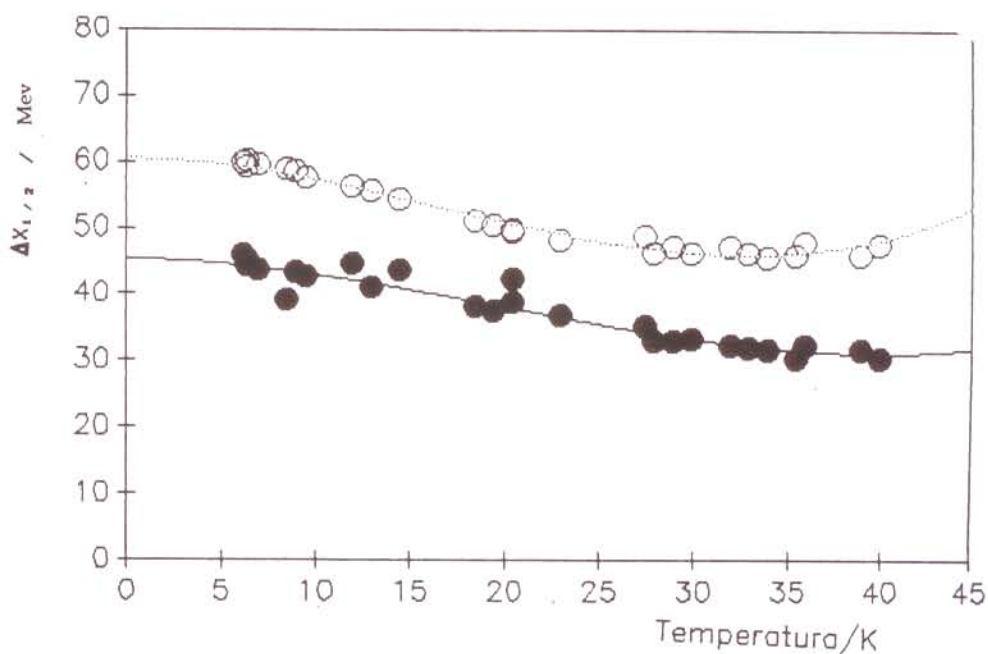


Fig. 6 Dependencia con la temperatura del ancho a la mitad de la banda para los fonones de 78 MeV (O) y 28 MeV(●) de la muestra GaP (S,Zn).

Tabla 1
Coeficientes de la serie polinómica y coeficientes de la correlación para la banda no-fonónica y sus respectivas réplicas fonónicas en el GaP (S,Cd).

	ZPDP	12MeV	28MeV	50MeV	62MeV	78MeV
$A_0 \times 10^1$	3.2	3.8	5.0	3.2	3.9	8.5
$A_1 \times 10^{-1}$	4.4	3.7	1.4	3.4	3.2	8.5
$A_2 \times 10^{-2}$	-2.3	-2.7	-1.1	-2.0	-2.4	-1.1
$A_3 \times 10^{-4}$	2.1	2.7	0.8	1.8	2.3	1.3
R_{co}	0.9948	0.9958	0.9231	0.9874	0.9846	0.9283

Tabla 2
Coeficientes de la serie polinómica y coeficientes de correlación para la banda no-fonónica y sus respectivas réplicas fonónicas en el GaP (S,Zn).

	ZPDP	12MeV	28MeV	50MeV	62MeV	78MeV
$A_0 \times 10^1$	2.4	3.3	4.5	2.5	3.2	6.0
$A_1 \times 10^{-1}$	1.7	2.0	-0.2	2.7	3.8	0.1
$A_2 \times 10^{-2}$	-2.7	-3.7	-2.6	-2.7	-4.7	-4.0
$A_3 \times 10^{-4}$	3.8	5.6	4.3	3.5	6.9	8.1
R_{co}	0.9934	0.9929	0.9767	0.9934	0.9949	0.9901

que se salen de la tendencia media en los datos experimentales. Por ello, decidimos considerar sólo hasta el tercer orden, a pesar que mejoraba el coeficiente de correlación.

Discusión

Al observar las gráficas encontramos que la variación de los anchos a la mitad de la banda con la temperatura es similar para la ZPDP y la de 50 MeV, la de los fonones 12 y 62 MeV, y la de 28 y 78 MeV. Además, al comparar las tablas se puede notar que el cambio en la impureza aceptora, (e.g., Cd o Zn), no produce cambios drásticos en los coeficientes de regresión, a pesar de las diferentes energías de ionización (ca., $E_{Cd}=94.3\text{MeV}$, $E_{Zn}=61.7\text{MeV}$). La diferencia notable se presenta en la magnitud del $\Delta X_{1/2}$ pues es mayor para el aceptor más profundo como consecuencia del mayor solapamiento entre la función de onda del electrón capturado y la función de onda del fonón, provocando valores más altos (6) y anchos mayores de las réplicas fonónicas.

La coincidencia en el ancho entre la banda cero-fonón y la del fonón óptico de 50 MeV se corresponde con las encontradas por Gundersen y citadas por Dai *et al.* (11). Por otra parte, la razón por la cual las bandas asociadas con los fonones ópticos son más estrechas que aquellas asociadas con los acústicos se puede explicar por la pequeña dispersión del fonón óptico en comparación con los brazos acústicos en el diagrama de configuración, lo que conduce a un pico más estrecho en la densidad de los estados energéticos. Esto es aplicable a las dos muestras, ya que los fonones considerados corresponden a los del cristal anfitrión y no a los localizados por las impurezas. La presencia de la impureza permite ciertas transiciones radiativas que son prohibidas por las reglas de selección impuestas por la simetría en la estructura de bandas del GaP, como lo describe Dai *et al.* (11) al comparar las bandas ópticas en los espectros de GaP puro, GaP:S y GaP:N.

Por otra parte, el fonón longitudinal acústico (LA) es más ancho que el transversal acústico (TA) debido a que la energía del primero en el punto X de la zona de Brillouin es de aproximadamente 31 MeV, mientras que el máximo de la

densidad de estados ocurre a aproximadamente 26 MeV (11). Recordemos que nosotros estamos tomando el fonón LA a 28 MeV.

Las Figuras 1 - 6 dan un valor constante para el ancho a la mitad de la banda a bajas temperaturas, una disminución a temperaturas intermedias, y una constancia nuevamente, o un ligero incremento, a temperaturas más altas, para el rango considerado de temperaturas. Este efecto pudiera deberse a dos fenómenos físicos que ocurren simultáneamente en el cristal al aumentar la temperatura. El primero es un estrechamiento de la banda, como consecuencia del desdoblamiento térmico de los niveles de impurezas. La interacción coulombica entre el electrón y el hueco desplaza los niveles donadores y aceptores hacia las bandas de conducción y de valencia, respectivamente, siendo mayor el acercamiento para los pares de r menor, como se desprende de la ecuación [1]. Al incrementar la temperatura, estos pares son los primeros que se despueblan, dejando que la luminiscencia se vaya corriendo hacia los pares más lejanos y, por consiguiente, desplazando el máximo del pico de intensidad hacia E_{∞} ; éste se constituye en un límite por encima del cual no puede haber ningún valor de intensidad. Esto es cierto inclusive para las réplicas fonónicas, ya que éstas siguen al pico ZPDP (10). El segundo es un ensanchamiento, de cada línea de recombinación de cada par, que podría ser debido a fluctuaciones estadísticas de tensiones, campos eléctricos locales u otras perturbaciones de los defectos de la red que se incrementan con la temperatura (13-16). Una expresión del tipo:

$$\Delta_{1/2}(T) = \Delta_{1/20} + \Delta_{1/2} \downarrow (T) + \Delta_{1/2} \uparrow (T)$$

pudiera describir el comportamiento total, donde 0 representa la parte que se mantiene constante, \downarrow la que disminuye, mientras que \uparrow es la que aumenta.

Al mezclar los dos efectos pudiéramos tener ensanchamiento (6-8), estrechamiento (4) o los dos efectos combinados (5), dependiendo de la región de temperatura donde se manifieste uno u otro. Ninguno de los efectos en la región de muy baja temperatura es significativo; luego, el ancho a la mitad de la banda se mantiene constante. Esto lo observamos, al igual que Hal-

perin y Zacks (4), Maeda (5), Kaifu *et al.* (7) y Zhao *et al.* (8). En la región de temperaturas intermedias compiten los dos efectos, encontrándose una disminución o un aumento, dependiendo de las características del cristal y/o las condiciones experimentales a las cuales está sometida la muestra. Finalmente, en la región de temperaturas altas domina el efecto de ensanchamiento porque éste debe crecer exponencialmente con la temperatura, tal como lo reporta Stoneham (14), mientras que el otro pareciera ir más lento, quizás como una función de potencias.

La expresión [3] y el análisis cualitativo que se ha hecho de ella resolvería las discrepancias con respecto a los resultados experimentales de Halperin y Zacks (4), Maeda (5), Kaifu *et al.* (7), Zhao *et al.* (8).

Referencias

- 1 WILLIAMS F., "Donor-acceptor pairs in semiconductors", *Phys. Stat. Sol.* **25**, 493, (1968).
- 2 DEAN P. J., "Inter-impurity recombinations in semiconductors", *Progress in Sol. St. Chem.* **8**, 1, (1973).
- 3 HOPFIELD J. J., THOMAS D. G. and GERSHENZON M., "Pair spectra in GaP", *Phys. Rev. Letters* **10** (5), 162, (1963).
- 4 HALPERIN A. and ZACKS E., "Temperature dependence of the 2.2-eV pair-recombination band in GaP(S,C) crystals", *Phys. Rev. B* **11** (6), 2237, (1975).
- 5 MAEDA K., "Temperature dependence of pair band luminescence in GaP", *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 595, (1965).
- 6 KOTTKE T., MORILLO R. and WILLIAMS F., "Some effects of electron-phonon interaction on donor-acceptor pair spectra", *J. of Lumin.* **18/19**, 816, (1979).
- 7 KAIFU Y., KOMATSU T. and TAKEMURA Y., "Temperature dependence of the optical absorption of bound excitons in GaP:N and GaP:S crystals", *J. Phys. Soc. Jpn.* **38** (3), 791, (1975).
- 8 ZHAO X., HIRAKAWA K. and IKOMA T., "Intracenter transitions in triply ionized erbium ions diffused into III-V compound semiconductors", *Appl. Phys. Lett.* **54** (8), 712, (1989).
- 9 FONTHAL G., "Análisis del espectro fotoluminiscente del GaP(S,Cd) y GaP(S,Zn) usando gaussianas asimétricas", Sometido a la consideración de Ciencias.
- 10 VINK A. T., "On donor-acceptor pair luminescence", Tesis Doctoral, Holanda (1973).
- 11 DAI H., GUNDERSEN M., MYLES CH. W. and SNYDER P.G., "Phonon-assisted indirect recombination of bound excitons in n-doped GaP, including near-resonant processes", *Phys. Rev.* **37** (3), 1205, (1988).
- 12 SIGMAPLOT, Jandel Corporation Versión 3,10 (1989).
- 13 KEIL T.H., "Shapes of impurity absorption bands in solids", *Phys.Rev.* **140** (2A), A601, (1965).
- 14 STONEHAM A. M., "Shapes of inhomogeneously broadened resonance lines in solids", *Rev. of Mod. Phys.* **41** (1), 82, (1969).
- 15 SAPOZHNIKOV M. N., "Model calculations of luminescence spectra of impurity centers in a solid on monochromatic excitation", *Opt. Spectrosc.(URSS)* **61** (2), 211, (1986).
- 16 HAUFE A., SCHWABE R., FIESELER H. and ILEGEMS M., "The luminescence lineshape of highly doped direct-gap III-V compounds", *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 2951, (1988).