

Estudio del ancho a la mitad de la banda de fotoluminiscencia por recombinación de pares del GaP tipo n con la temperatura y la intensidad de excitación

Josefa Estévez y Gerardo Fonthal*

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

Recibido: 22-06-94 Aceptado: 08-02-95

Resumen

Se estudió el ancho a la mitad de la banda de fotoluminiscencia del espectro de pares de semiconductores tipo n en función de la temperatura y la intensidad de excitación, partiendo de la ecuación de intensidad hallada por Fonthal. La comparación con los valores experimentales, a temperaturas bajas, para el GaP(S,Zn) y GaP(S,Cd) estuvo dentro del margen de error. Igualmente se comparó cualitativamente con los resultados de Halperin *et al* para el GaP(S,C) tanto para su dependencia con la temperatura como con la intensidad excitatriz, y la tendencia es similar. Los resultados confirman parcialmente la bondad del modelo de Fonthal con respecto al tradicional de Halperin-Zacks, además de que no necesita de parámetros para ajustar como es el caso de éste último.

Palabras claves: Ancho a la mitad de la banda; fotoluminiscencia cristalina: GaP y temperatura.

Study of photoluminescence band half-width by fair recombination in n-type GaP with temperature and excitation intensity

Abstract

Starting from the intensity equation described by Fonthal, the pair spectra photoluminescence half-band width in n-type semiconductors as a function of temperature and excitation intensity was studied. Results were compared with the GaP(S,Zn) and GaP(S,Cd) experimental values in low temperatures and were found inside of error margin. Halperin *et al*'s experimental data of GaP(S,C) show similar behavior. Results partially confirm the goodness of Fonthal's model over Halperin's traditional one. Moreover, the first one does not need parameters adjustment.

Key words: Band half-width; crystalline photoluminescence; GaP and temperature.

• Autor para la correspondencia.

Introducción

El ancho a la mitad de la banda de fotoluminiscencia de semiconductores cristalinos dopados cambia con la temperatura (1-3). Este ancho se ha utilizado para medir el tiempo promedio de los procesos de recombinación radiativa luminiscente, lo que quiere decir que ese tiempo va a depender de la temperatura.

Fonthal (4) propuso que en el ancho existen dos procesos competitivos los cuales podrían explicar la gran diversidad de variaciones observadas en la fotoluminiscencia de semiconductores dopados. Un proceso de estrechamiento con el aumento de la temperatura, producto del desdoblamiento térmico y la disminución del coeficiente de captura de electrones libres, y un ensanchamiento como consecuencia de imperfecciones, campos eléctricos locales, etc., que se incrementan con la temperatura. Sobre este último aspecto se han enfocado la mayoría de las publicaciones (5-10). Este artículo, por el contrario, tomará en cuenta sólo el efecto del estrechamiento, el cual es de más alta importancia que el ensanchamiento a temperaturas por debajo de 60 K.

En este trabajo se tomará el modelo analítico de Fonthal (11) de intensidad de la fotoluminiscencia por recombinación de pares donadores-aceptores en semiconductores tipo n para estudiar el ancho a la mitad de la banda. Se compararán los resultados con sus propios valores experimentales (4) para las muestras GaP(S,Zn) y GaP(S,Cd) en el rango entre 6 K y 60 K, y con los de Halperin *et al* (12) para el GaP(S,C).

Metodología

Fonthal (11), partiendo del modelo de Bindemann-Unger (13), encontró una expresión de la fotoluminiscencia dependiente de la temperatura T, la intensidad de excitación y de la posición r de los pares dona-

dores aceptores para materiales semiconductores tales como el GaP dopado, de la siguiente forma:

$$I(\gamma, T) = \frac{gA(0)[1 + B]\gamma^6 \exp(-\pi N_{\text{may}} \gamma^3 / 6\alpha^3)}{[1 + B \exp(T/T_0)] + A(0)[h(\gamma) + h(\gamma_m) B \exp(T/T_0)] + A(0)B|h(\gamma) - h(\gamma_m)|} \quad [1]$$

donde g es proporcional a la intensidad de excitación, A(0) una constante de proporcionalidad del coeficiente de captura de electrones libres y por lo tanto propia del material, $B = \exp(-T_{1/2}/T_0)$ con $T_{1/2}$ la temperatura para la cual la intensidad decae a la mitad y T_0 una temperatura característica del material. Por su parte $\gamma = 2\alpha r$ con α el inverso del radio de Bohr, N_{may} la concentración de portadores mayoritarios y

$$h(\gamma) = \frac{g\gamma^2 \exp\gamma}{b[\gamma^2/12 + \gamma/2 + 1]^2} \text{ también evaluado en } \gamma_m \text{ que corresponde al } r \text{ del máximo de la banda.}$$

Para obtener los dos valores de γ , y por ende de r, que permitan calcular el ancho a la mitad de la banda, se le dió solución a la ecuación:

$$I(\gamma, T) = \frac{1(\gamma_m, T)}{2} \quad [2]$$

Con estos valores de r se pudieron calcular los valores de la energía a través de la ecuación de Williams (14):

$$E(T) = E_g(T) - (E_d + E_a) + e^2/\epsilon r$$

o $E(T) = E_\infty(T) + e^2/\epsilon r \quad [3]$

donde E_d y E_a son las energías de ionización de los niveles donadores y aceptores respectivamente, ϵ es la permitividad del medio y $E_g(T) = E_g(0) - 6.2 \times 10^{-4} T^2 / (T + 460)$ eV, la expresión de Varnshi de la energía de la brecha para el GaP dependiente de la temperatura, con los parámetros que aparecen en Ruda *et al* (15). En el rango de temperaturas bajas en que se trabajó, tanto el valor de r como el de ϵ no cambian apreciablemente con la temperatura (16, 17).

El ancho a la mitad se consiguió como $\Delta X_{1/2} = \text{ABS}[E_{n_1} - E_{n_2}]$, el valor absoluto de la diferencia de las energías E_{n_1} y E_{n_2} evaluadas en los valores de r que arrojó la ecuación [2].

Sustituyendo la ecuación [1] en [2] se obtuvo:

$$\frac{gA(0)[1+B]\gamma^6 \exp(-\pi N_{may} \gamma^3 / 6\alpha^3)}{[1+B \exp(T/T_0)] + A(0)[h(\gamma) + h(\gamma_m) B \exp(T/T_0)] + A(0)B[h(\gamma) - h(\gamma_m)]} = \frac{gA(0)[1+B]\gamma_m^6 \exp(-\pi N_{may} \gamma_m^3 / 6\alpha^3)}{2 [1+B \exp(T/T_0)] [1+A(0)h(\gamma_m)]} \quad [4]$$

Se hicieron los siguientes cambios: $F(T) = B \exp(T/T_0)$, $E = -4\pi N_{may} / 3$, y $CH(r) = A(0)h(\gamma)$ donde $C = A(0)g/b$ es un factor proporcional a la intensidad de excitación y es el único término desconocido de la ecuación [3]. Así se obtuvo:

$$\frac{[r_m/r]^6 \exp[E(r_m^3 - r^3)]}{[1+F(T) + C(1+B)H(r) + CH(r_m)[F(T) - B]]} = \frac{2 [1+CH(r_m)] [1+F(T)]}{[1+F(T) + C(1+B)H(r) + CH(r_m)[F(T) - B]]} \quad [5]$$

El r_m se calculó derivando la ecuación [1] e igualándola a cero, como se hizo en el artículo (18) de las referencias.

Se calculó un parámetro

$$DA(X) = \text{ABS}[(M(X) - N(X)) / M(X)]$$

que sirve de prueba de comparación entre los lados de la ecuación [5], donde $M(X)$ corresponde a la parte izquierda de la ecuación y $N(X)$ a la parte derecha. Este parámetro se define como la diferencia relativa e indica la discrepancia que existe entre ambos lados de la ecuación para una temperatura, un valor de C y una separación r entre donador y aceptor. Dada entonces una T , y una C el computador busca la r para la cual el parámetro $DA(X)$ está por debajo de cierto valor prefijado, si previamente se le ha suministrado los valores de $E_g(0)$, ϵ , B , T_0 , N_{may} y α (11,19,20) para el GaP(S,Cd) y

GaP(S,Zn). El parámetro fue tomado como 0,1 para ambas muestras. Por debajo de ese valor no se encontró solución para algunas temperaturas.

Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestran las diferentes curvas de $\Delta X_{1/2}$ versus temperatura para el GaP(S,Zn) y distintas intensidades de excitación. Se muestran también los resultados experimentales obtenidos por Fonthal (4). Estos últimos tomados a altas intensidades de excitación, y con las características experimentales de (19,21), presentan la tendencia de la curva teórica para las mismas intensidades excitatrices, alejándose a mas altas temperaturas donde se espera que los efectos del ensanchamiento, que no son tomadas en cuenta en el modelo, vayan tomando lugar. El incremento del ancho de la banda con la intensidad de excitación se debe a la diferencia que se presenta en los procesos de llenado y de radiación entre los pares donador-aceptor lejanos y cercanos. Como la fuerza excitatriz lleva electrones de la banda de valencia a la de conducción, el par se llena al caer un electrón en el nivel donador y un hueco en el aceptor. Ante una determinada excitación se llenan primero los pares lejanos por ser alta la probabilidad de formación y baja la probabilidad de transición radiativa. Si la excitación se incrementa entonces se van llenando los niveles de pares más cercanos provocando un ensanchamiento por la participación de más pares al recombinarse. Por supuesto esto tiene un límite correspondiente al par más cercano posible que admita la red, por eso las curvas del ancho se superponen a partir de $C=5.00$. A baja intensidad se espera que sólo los pares lejanos se llenen, pero al ser éstos los más insensibles ante los cambios de temperatura, se concluye que el ancho de la banda poco varíe con la misma. En la medida que se aumente la excitación, pares más cercanos participarán en el proceso

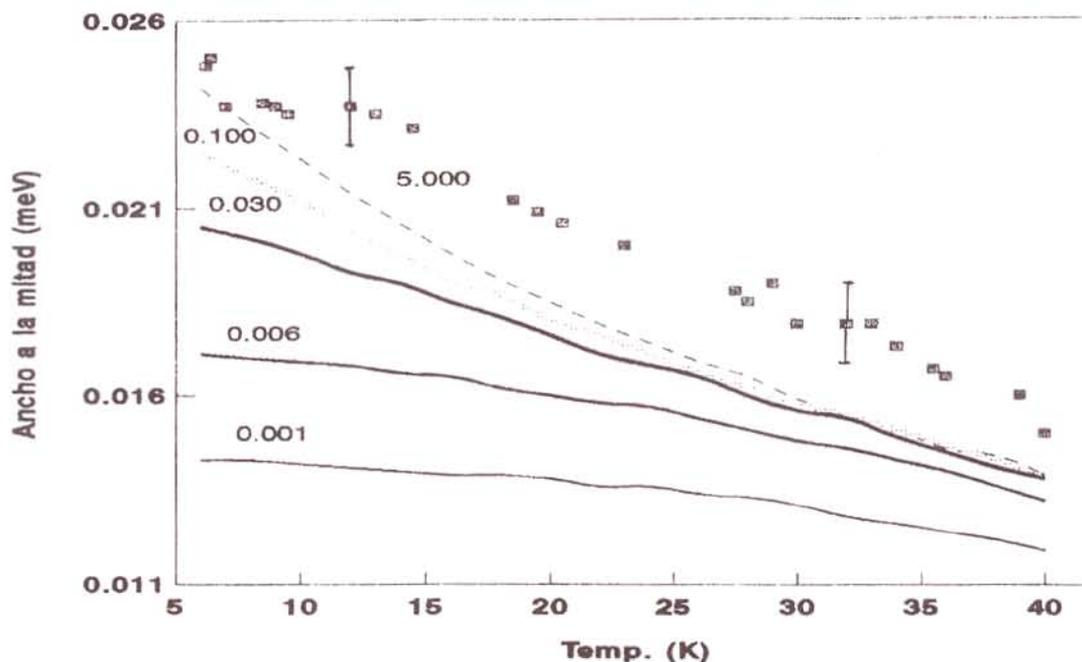


Figura 1. Energía del máximo de la banda cero-fonón vs temperatura para la muestra GaP(S,Zn), para distintos valores de C, desde $C=0,001$ hasta $C \geq 5,00$. Los cuadrados corresponden a los puntos experimentales.

fotoluminiscente y al ser éstos más sensibles a los cambios de temperatura, el ancho de la banda caerá más rápidamente con el aumento de ésta.

En la Figura 2 se muestran los valores teórico y experimental para el GaP(S,Cd), pudiéndose observar que esta última también concuerda con las curvas de más alta intensidad de excitación alejándose en los valores altos de temperatura donde los efectos ya explicados comienzan a tomar lugar.

La inexistencia en la ecuación [4] de parámetros ajustables elimina toda duda que podría presentarse en la comparación con los puntos experimentales.

Al comparar las Figuras 1 y 2 se observa que la muestra dopada con Cd tiene un mayor ancho. Esto es debido a que la ecuación [3] admite un r menor para un E_a mayor como es el caso del Cd (20).

Los valores experimentales para el GaP(S,C) presentados en el trabajo de Halperin *et al* (12) muestran la misma tendencia, es decir mantenimiento casi constante del ancho en todo el rango de temperaturas para excitaciones bajas y caída del ancho a excitaciones altas, aunque para estos datos la caída es más abrupta y a más baja temperatura. En las Figuras 3 y 4 se observa en temperaturas algo más altas la caída abrupta para la muestra con Zn y un poco mayor para aquella con Cd. Dado que $E_{Cd}=94,3$ meV, $E_{Zn}=61,7$ meV y $E_C=46,4$ meV se espera que los efectos térmicos obren más rápidamente sobre la impureza menos profunda. La buena correspondencia entre los puntos experimentales de Halperin-Zacks y sus valores teóricos se debe a la libertad que dejan tres parámetros para ajustar, creando duda sobre la bondad del modelo. Los puntos experimentales del GaP(S,C) no se pudieron comparar con el modelo propuesto en este trabajo porque la referencia (12) no

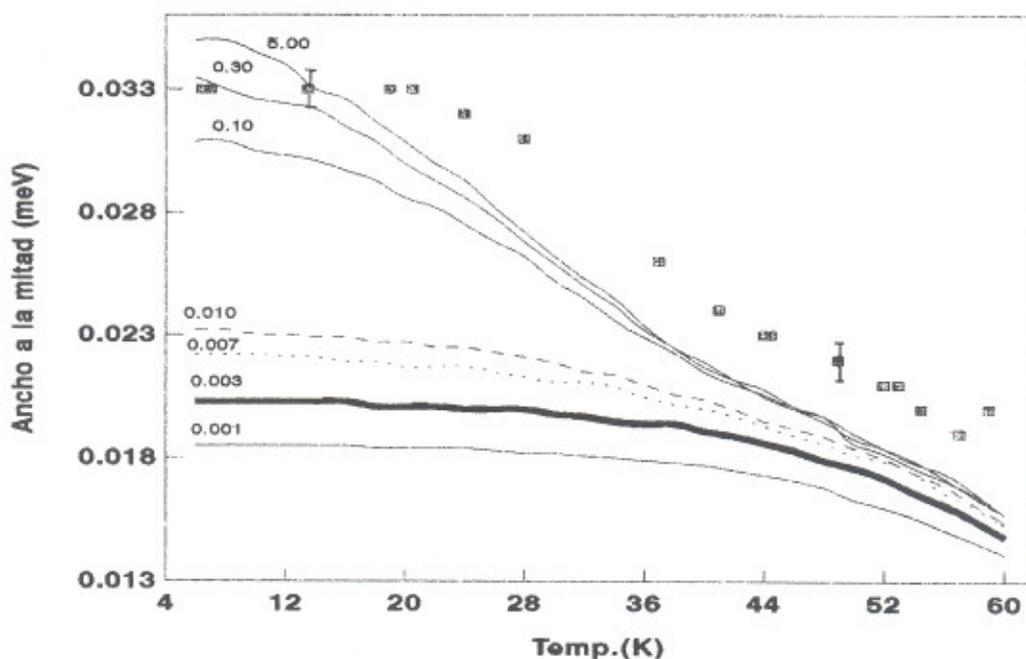


Figura 2. Energía del máximo de la banda cero-fonón vs temperatura para la muestra GaP(S,Cd), para distintos valores de C, desde C=0,001 hasta C≥5.00. Los cuadrados corresponden a los puntos experimentales.

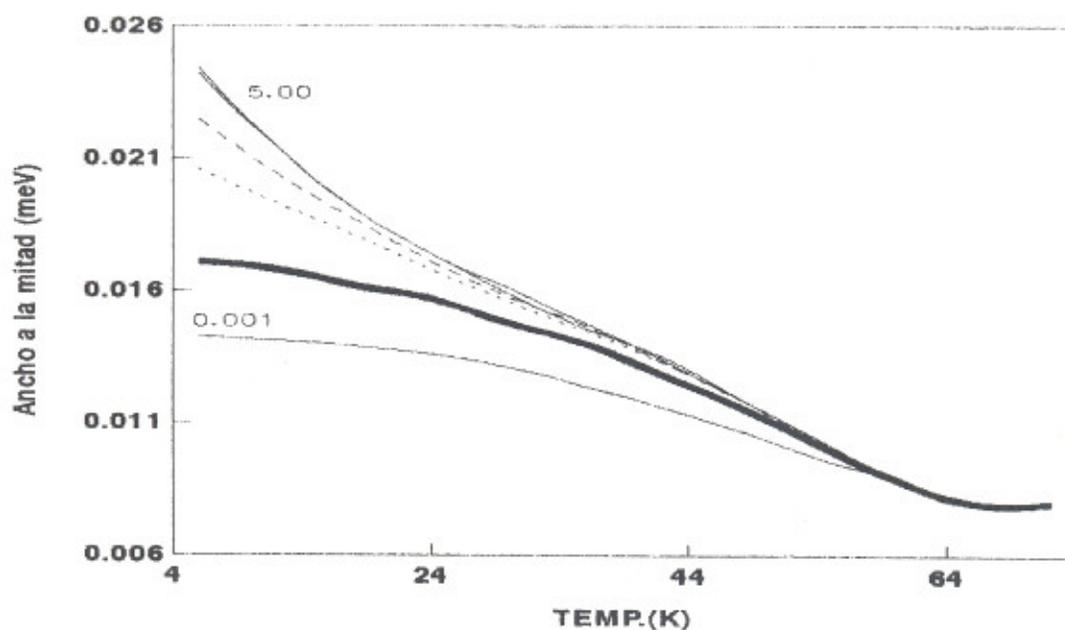


Figura 3. Energía del máximo de la banda cero-fonón vs temperatura para la muestra GaP(S,Zn), para distintos valores de C, desde C=0,001 hasta C≥5.00. No se ha hecho la corrección por temperatura de la brecha de energía.

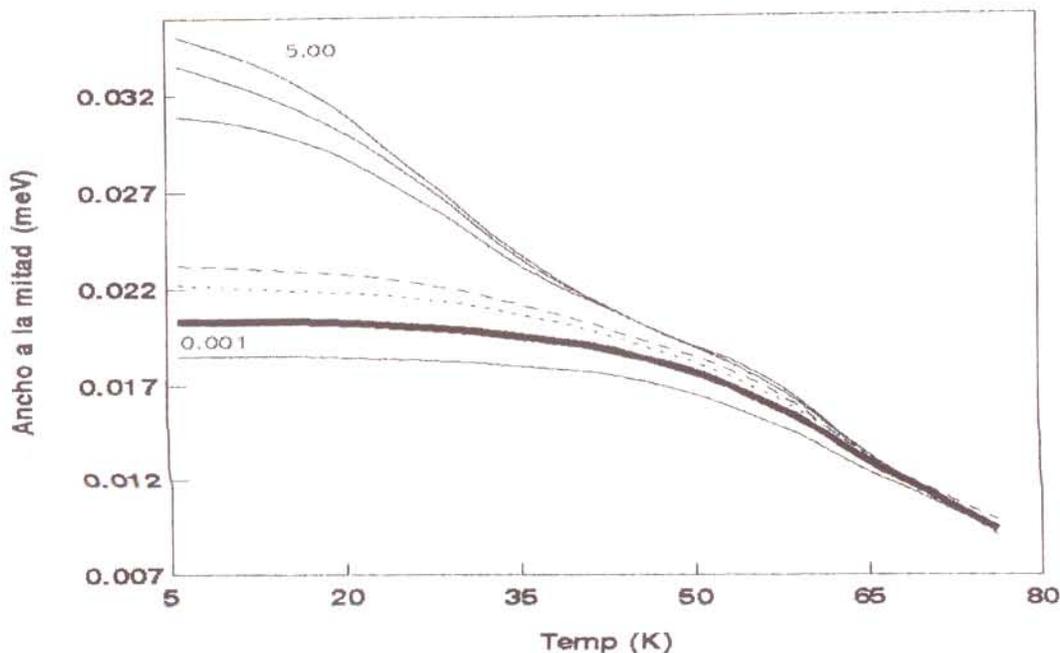


Figura 4. Energía del máximo de la banda cero-fonón vs temperatura para la muestra GaP(S,Cd), para distintos valores de C , desde $C=0,001$ hasta $C \geq 5,00$. No se ha hecho la corrección por temperatura de la brecha de energía.

contiene la información sobre las constantes de la muestra.

El modelo muestra que la banda se estrecha hasta llegar a un valor mínimo, no importa cual sea la intensidad de excitación ni la temperatura. Este valor mínimo es de 0,0075 eV para la muestra con Zn y 0,0088 para la del Cd. A temperaturas altas se espera que el modelo no explique los datos experimentales porque le faltaría incluir el ensanchamiento debido a los efectos ya explicados.

Conclusiones

Se tomó la ecuación de intensidad de la fotoluminiscencia de semiconductores cristalinos tipo n encontrada por Fonthal (11) y se resolvió para hallar el ancho a la mitad de la banda. Los valores de $E(T)$ fueron hallados computacionalmente dada la

dificultad de hacerlo de manera analítica. Se encontraron los distintos anchos para diferentes temperaturas e intensidades de excitación para el GaP(S,Zn) y GaP(S,Cd) y se compararon los resultados con los valores experimentales reportados por Fonthal (4). Esos datos ajustaron bastante bien dentro del margen de error, excepto en el rango de temperaturas altas en donde se esperaba discrepancia debido a que el modelo no incluye ni el desdoblamiento térmico de los niveles de impurezas ni el ensanchamiento por imperfecciones, campos eléctricos locales, etc.

Las curvas fueron comparadas cualitativamente con los datos experimentales reportados por Halperin *et al* (12) para distintas intensidades de excitación y se observó su similitud.

El modelo no necesita de parámetros para ajustar, así que manifiesta su bondad

con respecto al tradicional de Halperin y Zacks.

Referencias Bibliográficas

1. MAEDA K.: Temperature dependence of pair band luminescence in GaP. *J Phys Chem Sol* 26:595-605, 1965.
2. KAIFU Y., KOMATSU T., TAKEMURA Y.: Temperature dependence of the optical absorption of bound excitons in GaP:N and GaP:S crystals. *J of Phys Soc of Jap* 38 (3):791-796, 1975.
3. BROCKLESBY W. S., HARLEY R. T., PLAUT A. S.: Optical desphasing and migration of bound excitons in GaP:N. *Phys Rev B* 36 (15):7941-7947, 1987.
4. FONTHAL G.: Dependencia con la temperatura del ancho a la mitad de la banda de fotoluminiscencia en el GaP dopado con (S,Cd) y (S,Zn). *Ciencia* 1 (1):27-34, 1993.
5. ZHAO X., HIRAKAWA K., IKOMA T.: Intracenter transitions in triply ionized erbium ions diffused into III-V compound semiconductors. *Appl Phys Lett* 54 (8):712-714, 1989.
6. GELMONT B.: Temperature dependence of width of inhomogeneously broadened spectral lines in lightly doped weakly compensated semiconductor. *J Appl Phys* 69 (1):505-507, 1991.
7. BARANOVSKII S. D., THOMAS P., VAUPEL H.: Temperature dependence of the linewidth of shallow impurity spectral lines in lightly doped weakly compensated semiconductors. *J Appl Phys* 71 (5):2452-2454, 1992.
8. SNOKE D. W., SHIELDS A., J. CARDONA M.: Phonon-absorption recombination luminescence of room-temperature excitons in Cu₂O. *Phys Rev B* 45 (20): 11693-11697, 1992.
9. HUA Z., SALAMANCA-RIBA L., WUTTIG M., SOLTANI P.K.: Temperature dependence of photoluminescence in SrS:Eu³⁺, Sm³⁺ thin films. *J Opt Soc Am B* 10 (8): 1464-1469, 1993.
10. KOMURA H., TAKAHASHI T., NASUNO F., ISHIKAWA K.: The temperature dependence of R lines in Cr³⁺ doped forsterite. *J Phys Condens Matter* 5(32):5991-5996, 1993.
11. FONTHAL G.: Influencia del coeficiente de captura de electrones libres en el apagamiento por temperatura de la fotoluminiscencia en GaP(S,Zn) y GaP(S,Cd). *Ciencia* 1 (2):83-96, 1993.
12. HALPERIN A., ZACKS E.: Temperature dependence of the 2.2 eV pair-recombination band in GaP(S,C) crystals. *Phys Rev B* 11 (6):2237-2242, 1975.
13. BINDEMANN R., UNGER K.: On the spectral intensity distribution of donor-acceptor pair recombination in GaP. *Phys Stat Sol (b)* 66:133-143, 1974.
14. WILLIAMS F.: Donor-acceptor pairs in semiconductors. *Phys Stat Sol* 25:493-512, 1968.
15. RUDA H. G., JEDRAL L., MANNIK L.: Green photoluminescence in GaP:Zn,O grown by liquid-phase epitaxy. *Phys Rev B* 44 (16):8702-8706, 1991.
16. SIROTA N. N., ANTYUKHOV A. M., SIDOROV A. A.: Temperature dependence of thermal expansion coefficients of gallium and indium phosphides and arsenides in the range 7-310 K determined by x-ray diffraction data. *Sov Phys Dokl* 28 (8):662-665, 1984.
17. ZOLLNER S., GARRIGA M., KIRCHER J., HUMLICEK J., CARDONA M.: Temperature dependence of the dielectric function and the interband critical-point parameter of GaP. *Thin Sol Films* 233 (1-2):185-188, 1993.
18. ESTEVEZ J., FONTHAL G.: Estudio del corrimiento en energía de la fotoluminiscencia del GaP tipo n con la temperatura y la intensidad de excitación. *Ciencia* 3(1):17-23, 1995.

19. MORILLO R.: Temperature dependence of the donor-acceptor pair luminescence of shallow impurities in Gallium Phosphide (Tesis de Maestría). University of Delaware, Delaware (USA), 1979.
20. FONTHAL G., MORILLO R.: Fotoluminiscencia en GaP(S,Zn) y GaP(S,Cd). Efectos de temperatura. *Revista Ciencias* 2:17-21, 1984.
21. KOTTKE T., MORILLO R., WILLIAMS F.: Some effects of electron-phonon interaction on donor-acceptor pair spectra. *J of Lumin* 18/19:816-822, 1979.