

Estudio del corrimiento en energía de la fotoluminiscencia del GaP tipo n con la temperatura y la intensidad de excitación

Josefa Estévez y Gerardo Fonthal*

Departamento de Física. Facultad de Ciencias. La Universidad del Zulia

Recibido: 23-06-94 Aceptado: 18-01-95

Resumen

Se estudió el corrimiento en energía del máximo de la banda de fotoluminiscencia de semiconductores tipo n en función de la temperatura partiendo de la ecuación de intensidad hallada por Fonthal. Igualmente se investigó la dependencia del mismo corrimiento con la intensidad de excitación. La comparación con los valores experimentales, a bajas temperaturas, 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. Se midió la energía del máximo a altas temperaturas predicha por el modelo y se comparó con el valor esperado. Su desviación estuvo alrededor del 3%. 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 este último.

Palabras claves: Corrimiento en energía; fotoluminiscencia cristalina; temperatura.

Study of photoluminescence energy shift in n-type GaP with temperature and excitation intensity

Abstract

The photoluminescence energy shift in n-type semiconductors was studied as a function of temperature and excitation intensity, starting from the intensity equation described by Fonthal. 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. The band peak energy was measured at high temperatures and compared with the theory predict value. The deviation was approximately 3%. Results partially confirm the goodness of Fonthal's model over Halperin's traditional one. Moreover, the first does not need parameters ajustment.

Key words: Crystalline photoluminescence; energy shift; temperature.

* Autor para la correspondencia.

Introducción

El corrimiento en energía del máximo de la banda de fotoluminiscencia con la temperatura en semiconductores cristalinos dopados ha sido ampliamente observado (1-5). Se han dado algunos argumentos cualitativos para explicar este fenómeno pero, hasta la fecha, solamente Halperin *et al* (6) presenta un modelo sencillo pero muy aproximado que utiliza tres parámetros sin significado físico para ajustar los datos experimentales. Este trabajo investiga sobre el corrimiento en energía por temperatura del máximo de la banda de fotoluminiscencia para semiconductores dopados tipo n partiendo de la ecuación de la intensidad encontrada por Fonthal (7), y compara los resultados con sus valores experimentales para el GaP(S,Zn) y GaP(S,Cd) y los de Halperin y Zacks para el GaP(S,C).

Metodología

Fonthal (7) encontró, partiendo del modelo de Bindemann-Unger (8), una expresión de la fotoluminiscencia de la banda cero-fonón dependiente de la temperatura T, de la intensidad excitatriz y de la separación r de los pares donadores aceptores para materiales semiconductores tales como el GaP dopado, de la siguiente forma:

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

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

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

Se sustituyó h(γ) en función de r en [1]:

$$I(r, T) = \frac{64gA(0)\alpha^6 [1+B]r^6 \exp(-4\pi N_{may} r^3/3)}{[1+B \exp(T/T_0)] + A(0)[4gr^2\alpha^2 \exp(2\alpha r) / b(\alpha^2 r^2/3 + \alpha r + 1)^2 + h(\gamma_m) B \exp(T/T_0)] + A(0)B[4gr^2\alpha^2 \exp(2\alpha r) / b(\alpha^2 r^2/3 + \alpha r + 1)^2 - h(\gamma_m)]}$$

Se tomó a $D = 64gA(0)\alpha^6 [1+B]$, $E = -4\pi N_{may}/3$, $K = 4[1+B]A(0)\alpha^2 g/b$ y $J(T) = 1 + B \exp(T/T_0)[1 + A(0)h(\gamma_m)] - A(0)Bh(\gamma_m)$ quedando la ecuación [1] como:

$$I(r, T) = \frac{Dr^6 \exp(Er^3)}{J(T) + Kr^2 \exp(2\alpha r) / (\alpha^2 r^2/3 + \alpha r + 1)^2} \quad [2]$$

Se derivó con respecto a r e igualó a cero para hallar la posición del máximo de la banda, obteniéndose:

$$J(T)[E\alpha r^9/9 + E\alpha^5 r^8 + 4E\alpha^4 r^7 + \alpha^3 r^6(2\alpha^3/9 + 9E) + 2\alpha^2 r^5(\alpha^3 + 6E) + \alpha r^4(8\alpha^3 + 9E) + 3r^3(6\alpha^3 + E) + 24\alpha^2 r^2 + 18\alpha r + 6] = -Kr^2 \exp(2\alpha r)[E\alpha^2 r^5 + 3\alpha r^4 + r^3(3E - 2\alpha^3/3) + r^2(2\alpha/3) + 4\alpha r + 4] \quad [3]$$

Se tomó a $C = A(0)g/b$ para diferenciar el único término desconocido de [3], entonces C es un parámetro proporcional a la intensidad de excitación.

Un programa de computación en el cual se calculó un parámetro AL que se utilizó como prueba de comparación entre los lados de la ecuación [3], sirvió para resolverla por aproximaciones. Dicho parámetro fue expresado como:

$$AL = ABS[(Q - Y)/Q]$$

donde Q corresponde a la parte izquierda de la ecuación y Y a la parte derecha. Este

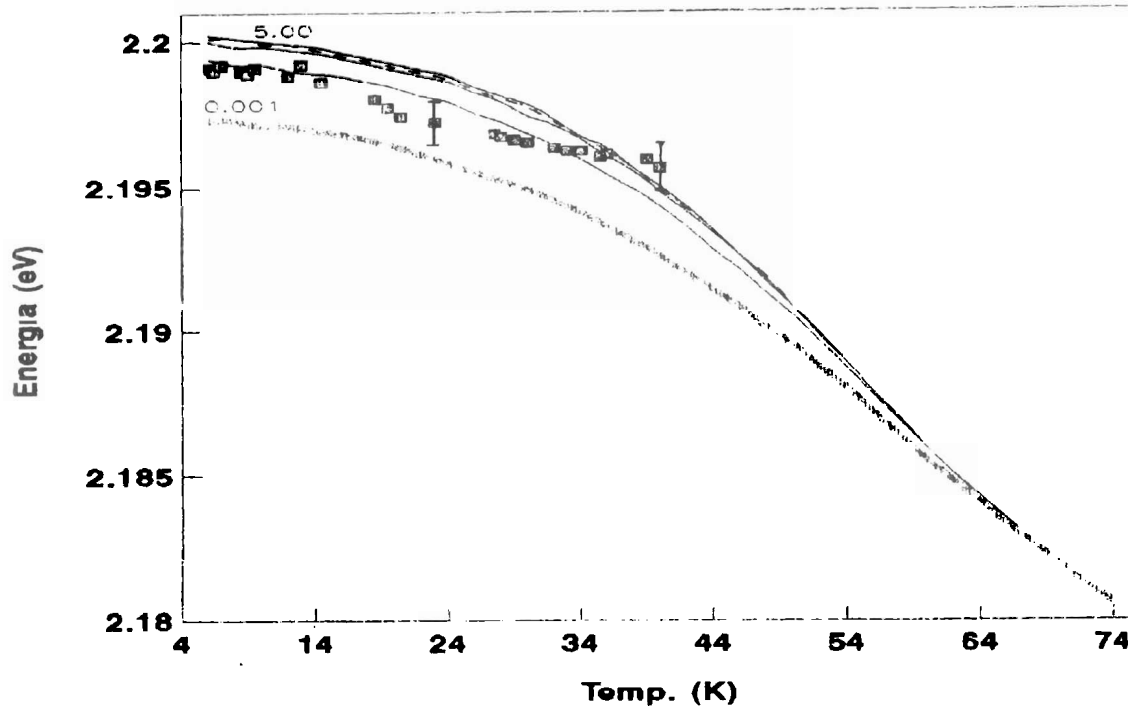


Figura 1. Energía del máximo de la banda cero-fonón vs temperatura para la muestra GaP(S,Zn), para distintos valores de C, desde C=0.001 hasta C≥5.00. Los cuadrados corresponden a los puntos experimentales.

parámetro se definió como la diferencia relativa e indica la discrepancia que existe entre ambos lados de la ecuación para una temperatura, una intensidad de excitación y una separación r entre donador y aceptor. Se le suministraron los parámetros B, T₀, N_{may} y α propios del GaP(S,Zn) y GaP(S,Cd) (7,8) al computador para conseguir los r para distintos T y C que solucionen la ecuación [3] en la aproximación generada por AL. Valores de 0.91 y 0.94 fueron tomados para las muestras dopadas con Zn y Cd respectivamente. Por debajo de esos valores no se encontró solución para algunas temperaturas.

Se calculó la energía de la brecha para el GaP dependiente de la temperatura para la cual se tomó la expresión de Varnshi, con los parámetros que aparecen en Ruda *et al* (5):

$$E_g(T) = E_g(0) - 6.2 \times 10^{-4} T^2 / (T+460) \text{ eV} \quad [4]$$

Con esta expresión se pudo calcular el valor de la energía del máximo de la banda de fotoluminiscencia a través de la ecuación de Williams (9), para los distintos r arrojados por [3]:

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

$$\text{o} \quad E(T) = E_\infty(T) + e^2 / \epsilon r \quad [5]$$

donde E_d y E_a son las energías de ionización de los niveles donadores y aceptores respectivamente, y ε es la permitividad del medio (10).

Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra los resultados de las energías calculadas con las r que arrojó

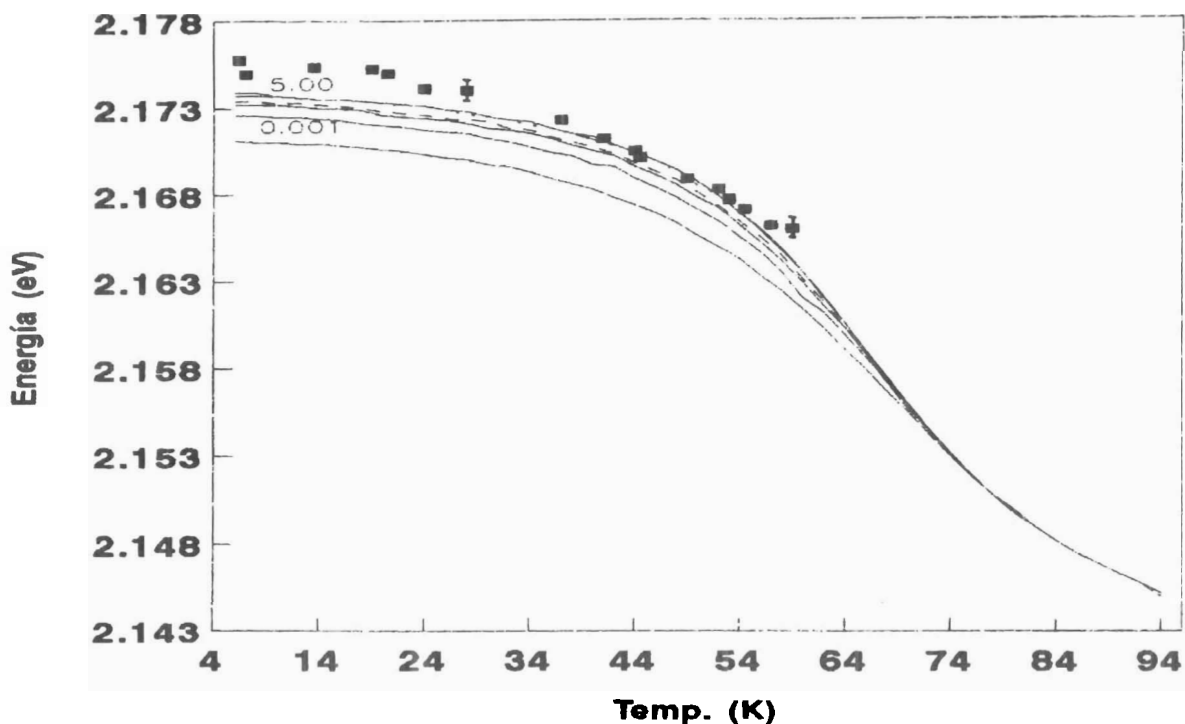


Figura 2. Energía del máximo de la banda cero-fonón vs temperatura para la muestra GaP(S,Cd), para distintos valores de C, desde C=0.001 hasta C≥5.00. Los cuadrados corresponden a los puntos experimentales.

la ecuación [3] en función de la temperatura y la intensidad de excitación para la muestra GaP(S,Zn). En ella también se muestran los valores experimentales encontrados por Fonthal *et al* (11). Las curvas se desplazan paralelas a medida que crece C, o sea la intensidad de excitación, constituyéndose el valor de C=5.00 en un límite por encima del cual no existe ninguna curva a pesar de que se siga aumentando la intensidad excitatriz. El corrimiento del máximo de la banda hacia regiones de más altas energías con el aumento de la intensidad se debe a la diferencia que se presenta en el proceso de llenado y de radiación entre pares donador-aceptor lejanos y cercanos. Ante una determinada excitación se llenan primero los pares lejanos por su más alta probabilidad

de formación, pero poco radian por su baja probabilidad de transición. Si la intensidad de excitación se incrementa entonces se van llenando los niveles más cercanos los cuales por ser más probable su recombinación generan un fotón de más energía como se desprende de la ecuación [5], desplazando el máximo del pico de luminiscencia. Existirá por consecuencia un límite correspondiente al par más cercano posible que admita la red cristalina.

Los puntos experimentales se ajustan, dentro del margen de error, a los valores del corrimiento del máximo de la banda a altas intensidades de excitación. La muestra GaP(S,Cd) repite la tendencia de la anterior como se ve en la Figura 2, sólo que las

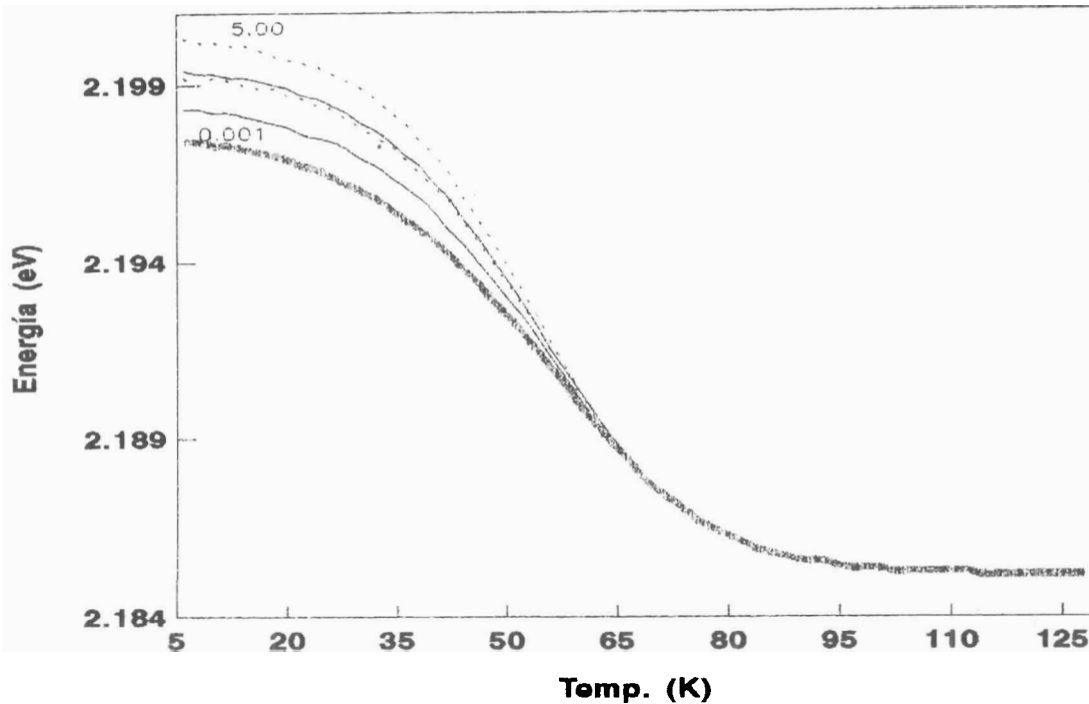


Figura 3. Energía del máximo de la banda cero-fonón vs temperatura para la muestra GaP(S,Zn), para distintos valores de C , desde $C=0.001$ hasta $C \geq 5.00$. No se ha hecho la corrección por temperatura de la brecha de energía.

curvas se acercan entre sí para temperaturas cercanas a los 60 K y hay mayor divergencia en los puntos experimentales de baja temperatura.

La no existencia en la ecuación [3] de parámetros ajustables elimina toda duda que podría presentarse en la comparación con los puntos experimentales.

Halperin *et al* (6) muestran en GaP(S,C) la misma tendencia, es decir, un ascenso del máximo de la banda con la intensidad de excitación y un descenso con la temperatura, manteniéndose las curvas paralelas aproximadamente para distintas intensidades de excitación, en especial para temperaturas bajas. 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 (6) no contiene la información sobre las constantes de la muestra.

Para temperaturas más altas que 60 K se espera que la energía del máximo se acerque al valor E_{∞} , el cual es un límite como se deduce de [5] para r grandes, debido al despoblamiento de los pares cercanos que se encuentran más cerca de las bandas de conducción y de valencia, y a la disminución del coeficiente de captura de electrones libres (7). Nótese como los gráficos se unen para cualquier intensidad de excitación a estas temperaturas. La sucesiva disminución en energía es debida exclusivamente a la disminución de la brecha con la temperatura, como se comprueba en las Figuras 3 y 4 en donde no se ha hecho la

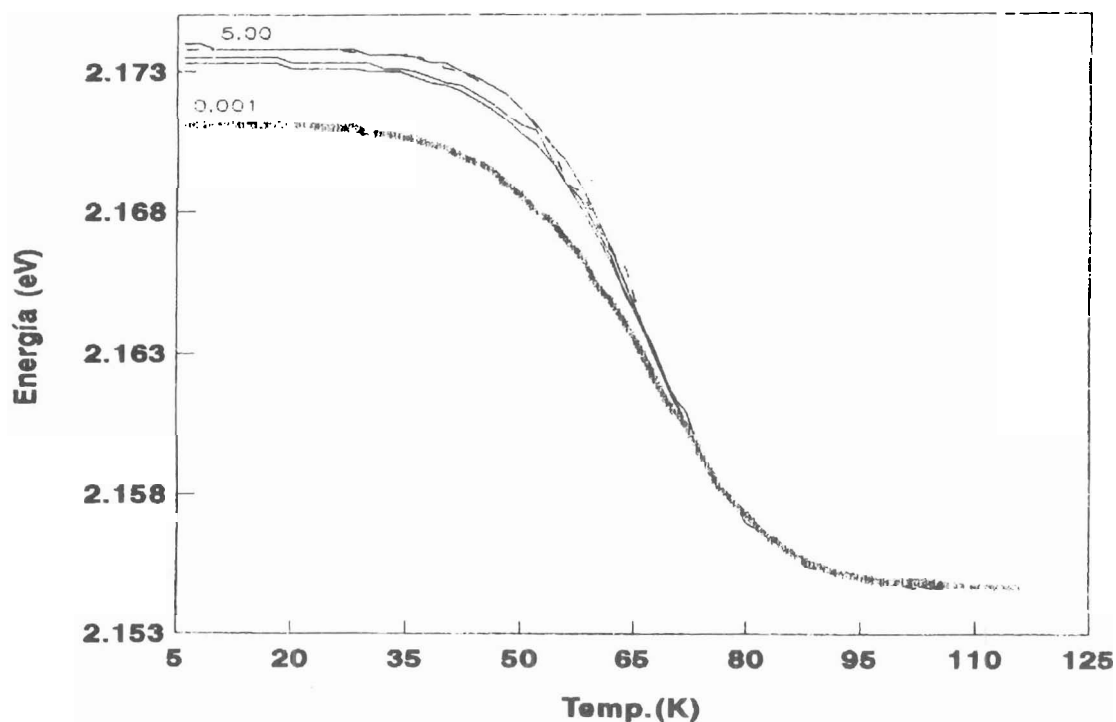


Figura 4. Energía del máximo de la banda cero-fonón vs temperatura para la muestra GaP(S,Cd), para distintos valores de C , desde $C=0.001$ hasta $C \geq 5.00$. No se ha hecho la corrección por temperatura de la brecha de energía.

corrección de $E_g(T)$. El valor límite al cual se llega es de $E_\infty + \Delta X_{1/2\min}/2$, con $\Delta X_{1/2\min}$ el ancho a la mitad de la banda mínimo. Para el caso de la muestra con Zn es de 2.1794 eV y para la del Cd 2.1480 eV, donde se ha tomado el mínimo del ancho de la banda de la referencia (12). Los valores medidos sobre las gráficas arrojan 2.1854 eV para la de Zn y 2.1547 eV para la de Cd, dentro de un 3% de error lo cual está inclusive por debajo del error experimental.

Conclusiones

Se tomó la ecuación de intensidad de la fotoluminiscencia de semiconductores cristalinos tipo n encontrada por Fonthal (7) para el cálculo de la energía del máximo

de la banda. Los valores de $E(T)$ fueron hallados computacionalmente dada la dificultad de hacerlo de manera analítica. Esos valores de $E(T)$ mostraron un corrimiento hacia energías menores al aumentar la temperatura. Se compararon los resultados con los datos experimentales para el GaP(S,Zn) y GaP(S,Cd) reportados por Fonthal *et al* (11) y se observó un buen ajuste dentro del margen de error. Las curvas fueron comparadas cualitativamente con las reportadas por Halperin *et al* (6) para distintas intensidades de excitación y se observó su similitud. Igualmente se corroboró la predicción en cuanto a un límite de energía para temperaturas altas que proviene de la ecuación de Williams (9). Como el modelo no necesita de parámetros para ajustar, manifiesta su bondad con respecto al modelo de Halperin y Zacks.

Referencias Bibliográficas

1. DEAN P.J., MERZ J. L.: Pair spectra and 'edge emission' in Zinc Selenide. *Phys Rev* 178 (3):1310-1318, 1969.
2. BOGARDUS E.H., BEBB H.B.: Bound-exciton, free-exciton, band-acceptor, donor-acceptor and Auger recombination in GaAs. *Phys Rev* 176 (3):993-1002, 1968.
3. GERSHONI D., COHEN E.: Perturbed excitons bound to Nitrogen in GaP. *J of Lumin* 34:83-88, 1985.
4. ZHAO X., HIRAKAWA K., IKOMA T.: Intracenter transitions in triply ionized erbium ions diffused into III-IV compound semiconductors. *Appl Phys Lett* 54 (8):712-714, 1989.
5. 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.
6. 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.
7. 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):83-92, 1993.
8. BINDEMANN R., UNGER K.: On the spectral intensity distribution of donor-acceptor pair recombination in GaP. *Phys Stat Sol* (b) 66:133-143, 1974.
9. WILLIAMS F.: Donor-acceptor pairs in semiconductors. *Phys Stat Sol* 25:493-512, 1968.
10. MORILLO R.: Temperature dependence of the donor-acceptor pair luminescence of shallow impurities in Gallium Phosphide (Tesis de Maestría). University of Delaware (USA), 1979.
11. FONTHAL G., MORILLO R.: Fotoluminiscencia en GaP(S,Zn) y GaP(S,Cd). Efectos de temperatura. *Revista Ciencias* 2:17-21, 1984.
12. FONTHAL G.: Estudio del ancho a la mitad de la banda de la fotoluminiscencia del GaP(S,Zn) y GaP(S,Cd) con la temperatura y la intensidad de excitación. *Ciencia* (en prensa).