

LA FUNCION DE ACOPLAMIENTO ELECTRON-FONON PARA LA TRANSICION ENTRE PARES DONADOR ACCEPTOR EN SEMICONDUCTORES POLARES Y SU EXTENSION A LA TRANSICION LIBRE-LIGADO

A. Juárez y A. Zehe*

Instituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla
Apdo. Postal J-48, 72000 Puebla, Pue., México

(recibido junio 29, 1983; aceptado octubre 17, 1983)

RESUMEN

Como paso previo para el estudio de deformaciones en la red cristalina de un semiconductor se discute la función de acoplamiento electrón-fonón $S(R)$ en la transición entre pares donador-aceptor. Dentro de esta discusión se toma en cuenta, además de la interacción Froehlich, la interacción entre la carga electrónica y el exceso de carga de sitios de la red debido a impurezas. Los resultados obtenidos muestran que $S(R)$ decrece con el incremento de la distancia de separación R entre el aceptor y el donador contradiciendo de esta manera cálculos teóricos hechos anteriormente por Malm y Haering. El acuerdo entre estos resultados y mediciones experimentales hechas recientemente en semiconductores polares III-V y II-VI son buenos. Se desarrolla, además, la extensión del modelo a la transición libre-ligado, considerando el límite en el cual el aceptor se encuentra alejado del donador, de tal forma que la transición entre pares donador-aceptor ya no sea posible. Los resultados encontrados concuerdan con los de Toyozawa.

* También en Technische Universitaet Dresden, Sektion Physik, DDR-8027 Dresden, Mommsenstrasse 13, R.D.A.

ABSTRACT

As a previous step for the study of crystal lattice deformations in a semiconductor we discuss the electron-phonon coupling function $S(R)$ in the donor-acceptor pair transition. Besides the Froehlich interaction, the interaction between the electronic charge and the excess charge at the lattice sites due to impurities is taken into account. The results show that $S(R)$ decreases when the separation distance R between the donor and the acceptor increases, contradicting in this way a theoretical analysis made previously by Malm and Haering. The agreement between these results and experimental measurements, made recently, in polar compound semiconductors of the III-V and II-VI type are good. An extension of this model to the free-to-bound transition is developed considering the limit of infinite separation between the acceptor and the donor. The results found agree with those reported previously by Toyozawa.

1. INTRODUCCION

La presencia de un átomo de impurezas dentro de un semiconductor origina deformaciones en la red cristalina. Estas deformaciones son causadas por la carga y masa diferente del átomo de impureza respecto a los átomos que forman dicha red e influyen en los estados energéticos de los electrones y también en los modos locales de oscilación⁽¹⁾.

Trabajos experimentales para el estudio de estas deformaciones no han sido desarrollados con amplitud debido principalmente a la dificultad para medir tales efectos.

En el caso del Par Donador-Aceptor (PDA) localizado en la red cristalina tienen lugar las transiciones radiativas, las cuales involucran cargas localizadas en sitios de las impurezas^(2,3). La energía fotónica de esas transiciones radiativas lleva información de la situación energética en la vecindad de las impurezas. Más aún, la interacción electrón-fonón en el campo dipolar, causado por los diferentes estados de carga de las impurezas que forman el par y modificado por las excitaciones locales, pueden ser de gran ayuda para el estudio de las deformaciones de la red cristalina.

En semiconductores polares la interacción electrón-fonón, LO, es un mecanismo que tiene importancia central dentro de los diferentes mecanismos de relajación⁽⁴⁾.

Es posible, mediante el modelo de Franck-Condon, calcular la cons

tante de acoplamiento electrón-fonón, $S(R)$, en la transición entre pares donador-aceptor (R - distancias de separación entre el donador y el aceptor). Dentro del mismo modelo $S(R)$ determina las intensidades de las réplicas fonónicas de dicha transición.

Toyozawa⁽⁵⁾ realizó el cálculo de la función de acoplamiento para la transición libre ligado ($L-L$). Posteriormente, Malm y Haering⁽⁶⁾ extendieron el cálculo para transiciones excitónicas y entre PDA. La extensión al cálculo fue hecha utilizando un hamiltoniano de interacción electrón-fonón de Froehlich. Los resultados predicen para la transición excitónica una dependencia inversa de la función de acoplamiento respecto al tamaño del excitón, y para la transición entre PDA una $S(R)$ creciente con la distancia de separación R entre el aceptor y el donador que forman el par. Los resultados experimentales obtenidos por dichos autores no permitieron dar una comprobación definitiva para la transición entre PDA.

En este trabajo discutimos el cálculo de la función de acoplamiento electrón-fonón en la transición entre PDA como paso previo para el estudio de deformaciones en la red. Se toma en cuenta dicho cálculo, además de la interacción de Froehlich, la interacción de las cargas electrónicas con la carga en exceso debido a las impurezas en sitios de la red. La función $S(R)$ obtenida de esta forma decrece con el aumento de R y muestra un acuerdo cualitativo con resultados experimentales encontrados por Jannuzzi y colaboradores en semiconductores polares⁽⁷⁾.

En la sección 2 discutimos el cálculo de $S(R)$ y en la sección 3 hacemos la extensión a las transiciones LL. En la sección 4 mostramos la comparación de los cálculos discutidos aquí con los resultados experimentales de la Ref. 8.

2. DISCUSION DE LA FUNCION DE ACOPLAMIENTO ELECTRON-FONON

La polarización producida por el movimiento de los iones en el cristal origina la interacción entre la carga electrónica y los fonones. Dicha interacción se describe mediante el hamiltoniano

$$H_{e-p} = \iint \rho(\vec{r}) \frac{P(\vec{r}') \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' , \quad (1)$$

donde $\rho(\vec{r})$ denota la distribución de carga electrónica.

Para evaluar la polarización $P(\vec{r})$ debida al desplazamiento \vec{u} de los iones, se toman en cuenta las dos siguientes contribuciones:

- i) La contribución $P^0(\vec{r})$ que describe la polarización debida a los fonones LO en un cristal ideal.
- ii) Las impurezas dentro del cristal contribuyen con una carga adicional Δe_{imp} , la cual, debido a su desplazamiento, contribuye a la polarización total y por lo tanto al hamiltoniano de interacción dado en la Ec. (1).

La segunda contribución había sido despreciada en trabajos anteriores^(6,8).

En la aproximación de baja concentración de impurezas se puede despreciar la influencia de éstas sobre el espectro fonónico de la red ideal (aproximación hecha por Malm y Haering). La polarización producida en este caso resulta en⁽⁹⁾

$$P^0(\vec{r}) = \left\langle \frac{M\omega_L^2}{4\pi\Omega_0} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right\rangle^{\frac{1}{2}} \left(\vec{u}_{n+} - \vec{u}_{n-} \right), \quad (2)$$

donde M es la masa reducida de las impurezas, u_{n+} y u_{n-} los desplazamientos de los iones dentro de la celda de Wigner-Seitz, Ω_0 el volumen de dicha celda, ω_L la frecuencia del fonón LO, y ϵ_∞ y ϵ_0 las constantes dieléctricas óptica y estática, respectivamente.

El hamiltoniano resultante de interacción electrón-fonón es el siguiente⁽¹⁰⁾:

$$H_{e-p}^{(0)} = \int d^3r \sum_{\vec{q}} \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \left\langle \frac{4\pi\omega_L^2}{N\Omega_0} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \right\rangle^{\frac{1}{2}} \frac{1}{|\vec{q}|} Q_{\vec{q}}, \quad (3)$$

con $Q_{\vec{q}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_L}} (a_{-\vec{q}}^+ + a_{\vec{q}})$, siendo $a_{\vec{q}}^+$ el operador de creación para un fonón LO. La expresión (3) concuerda con el hamiltoniano utilizado por Malm y Haering.

Por otra parte, suponiendo que los desplazamientos de los átomos de impurezas son los mismos que los de los átomos de la red, y considerando la carga adicional de las impurezas en las posiciones $\vec{r}=0$ para el donador y $(\vec{r} - \vec{R})$ para el aceptor, se obtiene el hamiltoniano⁽¹⁰⁾

$$H_{e-p}^{imp} = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{e}{\sqrt{NM}} \sum_{\vec{q}} \frac{\vec{q}}{|\vec{q}|} Q_{\vec{q}} \left\{ \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|^3} - \frac{\vec{R}-\vec{r}}{|\vec{R}-\vec{r}|^3} e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}} \right\}, \quad (4)$$

que da la contribución de las cargas de las impurezas a la interacción electrón-fonón.

En el modelo de Franck-Condon la distancia de separación Δq define la función de acoplamiento electrón-fonón de la siguiente forma:

$$S(R) = \sum_{\vec{q}} \frac{\omega}{2\hbar} |\Delta q|^2, \quad (5)$$

donde Δq se puede calcular a partir del hamiltoniano mediante la expresión

$$H_{e-p} = \sum_{\vec{q}} Q_{\vec{q}} \Delta q \omega_L^2 \quad (6)$$

Se consideran funciones de onda hidrogénica para las impurezas aceptoras y donadoras. De esta forma la densidad electrónica está dada por la siguiente expresión:

$$\rho(\vec{r}) = -\frac{e}{\pi a_e^3} e^{-2r/a_e} + \frac{e}{\pi a_h^3} e^{-2(r-R)/a_h}, \quad (7)$$

donde a_e y a_h representan los radios de Bohr del electron y el hoyo, respectivamente.

A partir de las Ecs. (3), (4), (5), (6) y (7), con $a_B = a_e = a_h$, se obtiene para $S(R)$:

$$S(R) = S'(R) + S^{imp}(R) + S^{int}(R) + S^{mix}(R), \quad (8)$$

donde

$$S^0(R) = \frac{e^2}{\hbar\omega_L} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{5}{16a_B} \left\{ 2 + \frac{16}{5} \left[\frac{2}{\gamma} (e^{-\gamma} - 1) + e^{-\gamma} \left(\frac{11}{8} + \frac{3}{8} \gamma + \frac{1}{24} \gamma^2 \right) \right] \right\}, \quad (9)$$

$$S^{imp}(R) = \frac{4e^4}{\hbar\omega_L^3 M a_B^4} \frac{1}{3\gamma^4} \left[1 - e^{-\gamma} \left(1 + \gamma + \frac{1}{2} \gamma^2 \right) \right]^2, \quad (10)$$

$$S^{mix}(R) = -\frac{4e^4}{\hbar\omega_L^2 \pi \epsilon_0 a_B^4 \gamma^4} \sqrt{\frac{4\pi^2 \Omega_0}{M} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)} \left[1 - e^{-\gamma} \left(1 + \gamma + \frac{1}{2} \gamma^2 \right) \right]^2 \quad (11)$$

y

$$S^{int}(R) = -S^{imp}(R) \frac{3}{2\pi} \frac{\Omega_0}{R^3}; \quad (12)$$

siendo $\gamma = 2R/a_B$.

El término $S^0(R)$ en la Ec. (9) corresponde al calculado por Malm y Haering con $a_e = a_h = a_B$. Los términos dados por las Ecs. (11) y (12) son despreciables en comparación con los términos de (9) y (10) por su menor orden de magnitud.

Se obtiene finalmente para $S(R)^{(10)}$:

$$S(R) = S' \left\{ 2 + \frac{32}{5\gamma} \left[\left(1 + \frac{11}{16}\gamma + \frac{3}{16}\gamma^2 + \frac{1}{48}\gamma^3 \right) e^{-\gamma} - 1 \right] \right\} + S'' \frac{1}{\gamma^4} \left[1 - e^{-\gamma} \left(1 + \gamma + \frac{1}{2}\gamma^2 \right) \right] \quad (13)$$

Las constantes S' y S'' dependen de los parámetros del material como se expresa en las Ecs. (9) y (10). Para tener una buena estimación de estas constantes es necesario hacer otras consideraciones en el cálculo de $S(R)$: a saber, el efecto que las masas diferentes de las impurezas tiene sobre los desplazamientos, la diferencia de los radios de Bohr, y efectos de apantallamiento y deformación de la red en los sitios cercanos a las impurezas. Por lo pronto, S' y S'' han sido ajustados a datos experimentales⁽¹⁰⁾.

3. EXTENSION A LA TRANSICION LIBRE-LIGADO

El cálculo discutido anteriormente para la transición entre PDA, se puede extender para considerar la función de acoplamiento electrón-fonón en la transición Libre-Ligado (LL). Esta tiene lugar cuando el electrón transita de la banda de conducción a la impureza aceptora o bien de la impureza donadora a la banda de valencia.

La posibilidad de que tenga lugar la transición LL depende de que exista una mayor concentración de uno de los dos tipos de impureza de tal forma que ésta pueda ser ocupada por un electrón en el caso de la impureza donadora, o bien por un hoyo para la impureza aceptora. Sin embargo, aun en un semiconductor compensado, si la distribución de PDA es tal que el aceptor está bastante alejado del donador, la transición LL se realizará antes que la transición entre PDA.

La probabilidad de recombinación entre PDA una vez que éste ha

sido ocupado por el electrón y el hoyo, depende de su distancia de separación de la siguiente forma:

$$P(R) \propto \exp \left[-\frac{2R}{a_B} \right] \quad (14)$$

Al crecer la distancia de separación R entre el aceptor y el donador que forman el par, la probabilidad de recombinación disminuye exponencialmente. Para GaAs, por ejemplo, con radio de Bohr típico de 100 \AA , una distancia de separación $R \approx 200 \text{ \AA}$ daría ya una probabilidad de recombinación muy baja. De esta forma, el electrón en el nivel donador tendría mayor posibilidad de recombinarse con un hoyo en la banda de valencia que con el hoyo en el nivel aceptor. Este es el origen de la transición LL.

Para obtener la función de acoplamiento electrón-fonón en la transición LL, consideramos el límite $R \rightarrow \infty$, esto es el límite cuando la distancia de separación entre el aceptor y el donador se hace muy grande ($>200 \text{ \AA}$). En tal caso, por substitución directa en la Ec. (13), obtenemos la función de acoplamiento electrón-fonón S_{LL} para esta transición,

$$S_{LL} = \frac{e^2}{\hbar\omega_{LO}} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{5}{16a_B} \quad (15)$$

Esta expresión depende del radio de Bohr de la impureza donadora.

La expresión obtenida para S_{LL} en la Ec. (15) coincide con la encontrada por Toyozawa⁽⁵⁾.

4. RESULTADOS, DISCUSION Y CONCLUSIONES

La conexión entre la línea cero fonónica de la transición entre PDA y la n -ésima réplica fonónica está dada por la expresión⁽⁶⁾:

$$I_n(\gamma) \sim \frac{\gamma^4 e^{-\gamma}}{1 + (\beta/g) \gamma^{-2} e^{-\gamma}} \frac{S^n(\gamma)}{n!} e^{-S(\gamma)} \quad (\text{con } n = 0, 1, 2, \dots), \quad (16)$$

donde $I_0(\gamma)$ da la forma de línea cero fonónica de la transición entre PDA, y (g/β) es una medida de la densidad de excitación.

Resultados encontrados experimentalmente⁽⁷⁾ indican que la segunda réplica fonónica de la transición tiene un corrimiento hacia altas energías con intensidad de excitación creciente más pronunciada que los corri

mientos de la primera réplica fonónica y la línea cero-fonónica. Por ejemplo, en el GaP el corrimiento es de 10.1 meV para la segunda réplica, mientras que es sólo de 7.5 meV para la línea cero-fonónica. La intensidad relativa de las réplicas respecto a la línea cero-fonónica crece a medida que la densidad de excitación aumenta.

La aplicación de la Ec. (13) fue hecha⁽¹⁰⁾ tomando $S' = 0.75$ y $S'' = 300$. La Fig. 1 muestra la gráfica de $S(\gamma)$ comparada con la parte $S^0(\gamma)$ derivada por Malm y Haering. La diferencia de comportamientos en el rango utilizado es obvia.

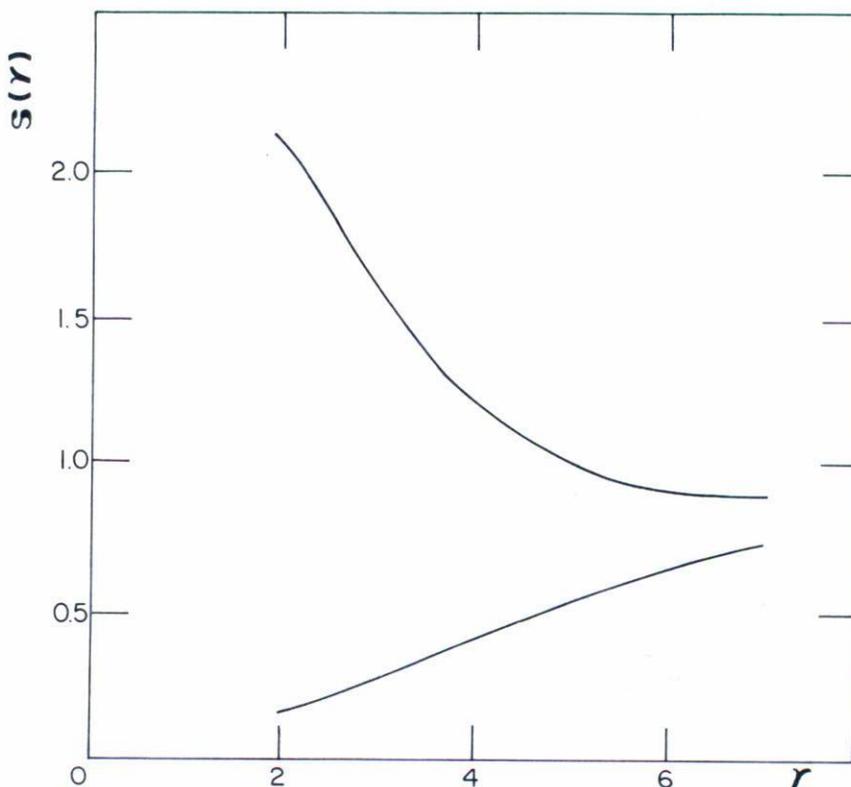


Fig. 1. Función de acoplamiento electrón-fonón, $S(R)$, para la transición entre Pares Donador-Aceptor. La curva superior corresponde a la función discutida en este trabajo, y la curva inferior corresponde a la derivación hecha en la Ref. 6.

En las Figs 2 y 3 se hace la comparación de los resultados experimentales con el cálculo discutido en este trabajo y los cálculos realizados en la Ref. 7.

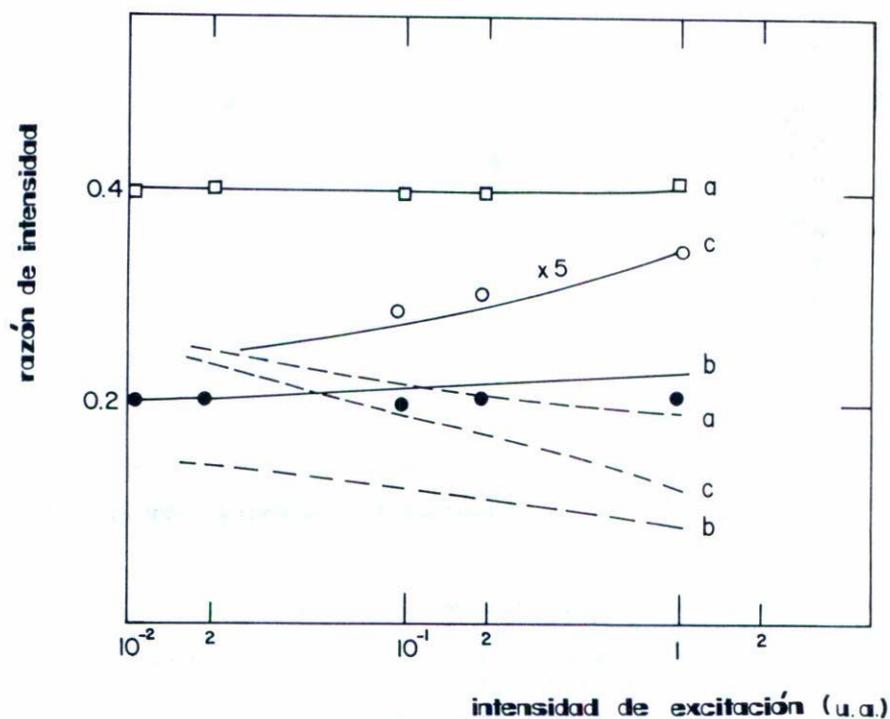


Fig. 2. Razón de intensidades integradas para las tres primeras bandas fonónicas I_1 , I_2 e I_3 respecto a la banda no fonónica, I_0 . Dichas intensidades son graficadas en dependencia de la intensidad de excitación. Los parámetros corresponden a CdTe; a- I_1/I_0 , b- I_2/I_0 , c- I_3/I_0 .

- 0 0 0 Resultados experimentales
- Resultados teóricos discutidos en este trabajo
- Resultados teóricos según la Ref. 6.

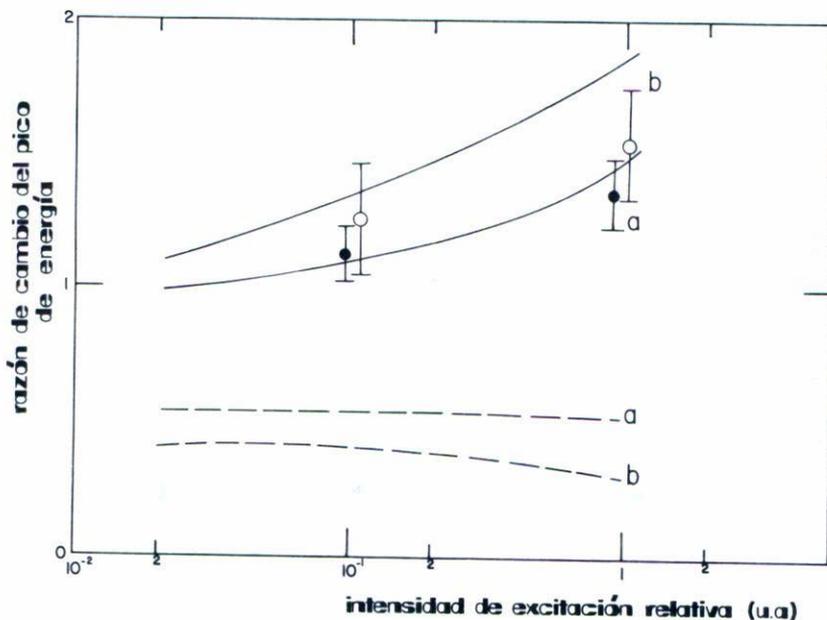


Fig. 3. Razón de cambio del pico de energía, $\Delta P_1 / \Delta P_0$, para las dos primeras bandas fonónicas (i-1,2), medida respecto a la banda no fonónica, P_0 . La razón de cambio es graficada en dependencia de la intensidad de excitación; a- $\Delta P_1 / \Delta P_0$, b- ΔP_0 .

- ○ ○ Resultados experimentales
 ——— Resultados teóricos discutidos en este trabajo
 - - - Resultados teóricos obtenidos en la Ref. 6.

En el límite $R \rightarrow \infty$ y $S^{imp} \rightarrow 0$, la función $S(R)$ llega a la expresión (14) correspondiente a una transición libre-ligado. La gráfica de tal función aparece en la Fig 4.

El tratamiento para la interacción electrón-fonón discutido en este trabajo, permite avanzar en el propósito de realizar estudios más detallados de las deformaciones causadas por átomos de impurezas dentro de la red cristalina.

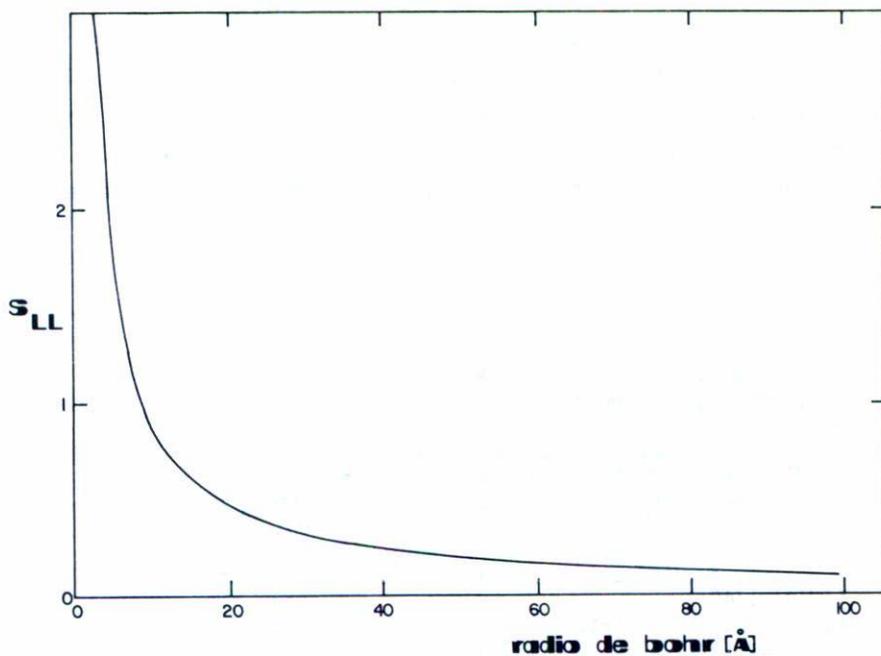


Fig. 4. Función de acoplamiento electrón-fonón en el límite $R \rightarrow \infty$, calculado a partir del modelo discutido en este trabajo. El resultado obtenido concuerda con el obtenido para la transición libre-ligado de la Ref. 5. Los parámetros utilizados corresponden a CdS.

Recientemente se han realizado una serie de cambios teóricos que involucran métodos complicados para el cálculo de estructura de bandas de sólidos considerando el efecto de las impurezas^(11,12). A partir de dichos trabajos se han desarrollado modelos para tratar de explicar la estructura electrónica del material en presencia de impurezas. Un resultado encontrado muestra que los átomos cercanos a la impureza se desplazan⁽¹³⁾.

Sin embargo, debido a la ausencia de mediciones experimentales confiables, así como a la complejidad de los cálculos teóricos involucrados, frecuentemente las distorsiones ocasionadas por las impurezas son despreciadas. En los casos en que ha sido posible considerar esas distorsio-

nes, los cálculos resultan en mayor concordancia con los experimentos⁽¹⁴⁾.

Dentro de este contexto la transición entre pares Donador-Aceptor emerge como alternativa para llevar a cabo el estudio experimental de las distorsiones causadas por impurezas. Sobre este punto se realizarán trabajos posteriores. Por lo pronto se ha avanzado en el sentido de tomar en cuenta dentro de un hamiltoniano de interacción electrón-fonón la contribución de los excesos de carga de las impurezas dentro de la red cristalina uniforme.

REFERENCIAS

1. T.N. Morgan, H. Maier, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 1200.
2. D.G. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustinyak, Phys. Rev. 140 (1967) A202.
3. A. Juárez, H. Navarro, A. Zehe, Rev. Mex. de Física 28 (1982) 515.
4. R. Ulbrich, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 1512.
5. Y. Toyozawa, Dynamical Processes in Solid State Optics, p. 90, Tokyo (1967).
6. H.L. Malm, R.R. Haering, Can. J. Phys. 49 (1971) 2970.
7. S. Filho, N. Jannuzzi, E. Farah, R. Leite, Solid State Commun. 15 (1974) 1749.
8. K. Kreher, Phys. Stat. Sol. (b) 56 (1973) K75.
9. W.E. Hagston, J. Lum. 3 (1971) 253.
10. G. Roepke, A. Zehe, N. Jannuzzi, A. Juárez, Solid State Commun. 43 (1982) 495.
11. M. Jaros, Adv. Phys. 29 (1980) 409.
12. D.R. Haman, M. Schlüter, and C. Chieng, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494.
13. M. Sheffler, J.P. Vigneron and G.B. Bachelet, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1765.
15. A.T. Vink, R.L.A. Van der Heyden, J.A.W. Van der Does de Bye, J. Lumin. 8 (1973) 105.