

Двухфононная релаксация возбужденных состояний акцепторов бора в алмазе

© Н.А. Бекин

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: nbekin@ipmras.ru

Поступила в Редакцию 24 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2019 г.

Принята к публикации 29 апреля 2019 г.

Теоретически исследуется релаксация дырок, находящихся в возбужденных состояниях акцепторов бора в алмазе, при испускании двух оптических фононов. Для описания волновой функции акцепторных состояний использовался электроноподобный гамильтониан с изотропной эффективной массой. Волновая функция основного состояния находилась методом квантового дефекта. Вероятность перехода вычислялась в адиабатическом приближении. Закон дисперсии фононов считался изотропным, а частота фононов квадратично зависящей от модуля волнового вектора, с максимальным значением ω_{\max} , достигаемым в центре зоны Бриллюэна, и минимальным ω_{\min} , на границе зоны Бриллюэна. Выявлена большая чувствительность вероятности перехода к характеристике дисперсии фононов $\omega_{\max} - \omega_{\min}$, особенно для энергии перехода E_T в интервале $2\hbar\omega_{\min} \leq E_T < \hbar\omega_{\min} + \hbar\omega_{\max}$. В зависимости от энергии перехода и дисперсии фононов темп двухфононной релаксации в низкотемпературном пределе варьируется от сверхнизких значений ($< 10^8 \text{ с}^{-1}$) вблизи порога $E_T = 2\hbar\omega_{\min}$ до сверхвысоких значений ($> 10^{12} \text{ с}^{-1}$) в „резонансной“ области $\hbar\omega_{\min} + \hbar\omega_{\max} \leq E_T \leq 2\hbar\omega_{\max}$.

Ключевые слова: глубокие примеси, многофононная релаксация, алмаз, акцепторы бора в алмазе.

DOI: 10.21883/FTP.2019.10.48293.39

1. Введение

Полупроводниковый алмаз благодаря своим уникальным свойствам обладает большим потенциалом для создания на его основе электронных и оптоэлектронных приборов [1,2]. Бор — один из наиболее удобных и отработанных вариантов легирующей примеси при росте искусственного алмаза. Знание о характере и скорости релаксации носителей заряда по состояниям этой примеси интересно как с прикладной, так и фундаментальной точек зрения.

В литературе имеются экспериментальные данные о временной динамике неравновесных дырок в валентной зоне [3–5], скорости и сечении захвата дырок на акцепторы и темпе рекомбинации акцептор–донор [5], а также внутрицентральной релаксации по акцепторным состояниям бора [6,7]. Исследование фотоотклика в алмазе, легированном бором с концентрацией $> 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и высокой долей компенсации (> 0.1) выявило долгоживущие состояния этих акцепторов с энергиями связи 130 мэВ (время жизни 40 нс) и 170 мэВ (200 нс) [6]. Уровни этих состояний не видны в спектрах поглощения и обнаружены благодаря прыжковой проводимости по ним неравновесных дырок. Энергия связи акцепторов бора 370 мэВ, поэтому энергии указанных состояний выше энергии основного состояния на 240 и 200 мэВ. Эта разность энергий превышает максимальную энергию оптического фонона (165 мэВ), поэтому релаксация этих состояний напрямую в основное состояние возможна при многоквантовых процессах, заключающихся в испускании одного оптического фонона и одного или

нескольких акустических фононов, либо при каскадной релаксации по нижележащим уровням, которые не видны в спектрах поглощения. Некоторые из такого рода „темных“ состояний, уровни которых находятся выше основного состояния на 240, 266 и 289 мэВ, обнаружены по провалам в спектрах фотопроводимости в спектральном диапазоне, соответствующем релаксации дырок из континуума с испусканием оптических фононов и захватом на эти уровни [8]. Линию с энергией перехода 289 мэВ удалось наблюдать в спектре поглощения [9], так же как и линию 266 мэВ [10], но при повышенной концентрации акцепторов.

Измерения методом пробного импульса [7] (pump-probe technique) были нацелены на исследование уровней в линиях поглощения от 304 до 369 мэВ, оптические переходы на которые из основного состояния разрешены. Обнаружена временная динамика сигнала с тремя масштабами времени — коротким, от нескольких пс, средним, ~ 100 пс, и длинным, > 1 нс. Короткие времена могут отвечать быстрой релаксации накачиваемого уровня с переходом электронов на нижележащие уровни при каскадной релаксации либо прямой релаксации с переходом на основное состояние при многоквантовых процессах. Вопрос о конкретных маршрутах релаксации требует дополнительного, в том числе теоретического исследования. В частности, необходимо знание о релаксации при испускании двух оптических фононов. Такая оценка сделана [11] для уровня, соответствующего линии поглощения 304 мэВ с использованием адиабатического приближения в модели бездисперсных фоно-

нов [12–14]. Эта оценка дает темп релаксации $\sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$. В экспериментальной работе [7] приводится оценка темпа двухфононной релаксации так же в адиабатическом приближении, но с учетом дисперсии фононов, которая дает тот же порядок величины. Оценка в указанной статье приводится только со ссылкой на метод без его описания и без указания на использование некоторых конкретных дополнительных допущений и приближений. Данная работа восполняет этот недостаток. Кроме того, результативная часть дополнена исследованием зависимости темпов релаксации от энергии перехода и их чувствительности к закону дисперсии фононов.

2. Метод расчета

Для расчета вероятностей переходов электронов (дырок) при их взаимодействии с фононами использовался подход [12–17], который рассматривает переходы как происходящие между собственными состояниями уравнения Борна–Оппенгеймера. Эти уравнения описывают стационарные состояния электрон-фононной системы, в которой взаимодействие между кристаллической решеткой и электроном, локализованным на примеси, является адиабатическим. Неадиабатическая часть взаимодействия решетки и электрона рассматривается как возмущение, которое вызывает переходы между этими состояниями, сопровождающиеся испусканием или поглощением одного или нескольких фононов. При этом вероятности таких процессов, в том числе многофононных, рассчитываются в первом порядке теории возмущений, в которой роль возмущения играет оператор неадиабатичности.

Волновая функция электронно-колебательной системы (т. е. вибронного состояния) представляется в виде произведения $\Psi(\mathbf{r}, Q) = \psi(\mathbf{r}, Q)\chi(Q)$, где $\psi(\mathbf{r}, Q)$ — электронная часть волновой функции, которая зависит не только от радиус-вектора электрона \mathbf{r} , но и параметрически зависит от совокупности нормальных координат Q ; $\chi(Q)$ — волновая функция фононов. Функции $\psi(\mathbf{r}, Q)$ и $\chi(Q)$ подчиняются уравнениям Борна–Оппенгеймера:

$$[H_e(\mathbf{r}) + H_{eL}(\mathbf{r}, Q)]\psi(\mathbf{r}, Q) = W(Q)\psi(\mathbf{r}, Q), \quad (1)$$

$$[H_L(Q) + W(Q)]\chi(Q) = E\chi(Q), \quad (2)$$

где $H_e(\mathbf{r})$ — гамильтониан электрона, взаимодействующего с дефектом, $H_{eL}(\mathbf{r}, Q)$ — энергия электрон-фононного взаимодействия, $W(Q)$ — собственное значение энергии электрона (терм), $H_L(Q)$ — энергия решетки (фононов) идеального кристалла без дефекта, E — полная энергия электрон-фононной системы. В этих уравнениях пренебрегается неадиабатическим вкладом во взаимодействие электрона и решетки — оператором неадиабатичности H_{na} [12,16,17], а энергия электрона W при $H_{eL} = 0$ полагается невырожденной. Гамильтониан уравнения (1) для быстрой подсистемы

(электронов) зависит от координат Q медленной решеточной подсистемы (фононов) как от параметров через энергию $H_{eL}(\mathbf{r}, Q)$.

2.1. Волновые функции электронов (дырок)

Для дальнейших расчетов нам понадобится решение уравнения (1) в нулевом приближении ($H_{eL} = 0$):

$$H_e(\mathbf{r})\psi_\alpha^{(0)}(\mathbf{r}) = W_\alpha^{(0)}\psi_\alpha^{(0)}(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Будем использовать простой изотропный гамильтониан эффективной массы: $H_e = p^2/2m + V(\mathbf{r})$, где m — эффективная масса, $V(\mathbf{r})$ — потенциал примеси. Потенциал V представляет собой сумму кулоновского потенциала и короткодействующего потенциала ячейки, отвечающего за химический сдвиг. Потенциал V будем полагать сферически симметричным, а химический сдвиг учтем только для основного состояния ($\alpha = 1s$) методом квантового дефекта [18]:

$$\psi_{1s}^{(0)} = A(r/a)^{\nu-1} \exp(-r/va), \quad (4)$$

$$A = [4\pi a^3(\nu/2)^{2\nu+1}\Gamma(2\nu+1)]^{-1/2},$$

$a = \hbar^2\epsilon/e^2m$, $\nu = (E_b^{Hyd}/E_b)^{1/2}$, $E_b \approx 370 \text{ мэВ}$ — энергия связи бора [19], $E_b^{Hyd} = e^4m/(2\hbar^2\epsilon^2)$ — энергия связи в приближении эффективной массы, e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость.

Для возбужденных состояний химический сдвиг будет игнорироваться. Выберем энергию возбужденного состояния акцептора, с которого происходит двухфононный переход дырки в основное состояние, $W_\alpha^{(0)} = -66 \text{ мэВ}$. Этому значению соответствует линия 304 мэВ в спектре поглощения акцепторов бора в алмазе [9], которая отвечает переходу дырки на этот уровень из основного состояния с энергией $W_{1s}^{(0)} = -E_b = -370 \text{ мэВ}$. Экспериментальное значение фактора Хуанга–Риса [9], которое будет использовано в дальнейшем, соответствует, в частности, этой паре уровней. Выберем величину эффективной массы таким образом, чтобы водородоподобные состояния с главным квантовым числом $n = 2$ имели энергию возбужденного состояния $W_\alpha^{(0)} = -66 \text{ мэВ}$. Это дает $m = 0.63m_0$, m_0 — масса свободного электрона. Для сравнения, из транспортных измерений [20] для масс тяжелых и легких дырок получены соответственно следующие величины: $m_h = 1.1m_0$, $m_l = 0.3m_0$. При этом данные в литературе для эффективных масс и параметров Латтинжера имеют существенный разброс. Для моделирования возбужденного состояния выберем волновую функцию состояния $2p_0$.

2.2. Оператор электрон-фононного взаимодействия

Мы будем предполагать, что энергия взаимодействия дырок, локализованных на глубоких уровнях акцептора,

с решеткой имеет такой же вид, как для дырок в зоне. Однако, поскольку для описания дырок используется электроподобный гамильтониан, мы вынуждены использовать модельный вид оператора $H_{eL}(\mathbf{r}, Q)$. Вид использованного гамильтониана $H_e(\mathbf{r})$ соответствует электронам вблизи точки Γ зоны Бриллюэна в кубическом кристалле, которые, как известно [21], не взаимодействуют с оптическими фононами по деформационному механизму, в отличие от дырок. Мы будем использовать модельный оператор, который формально предполагает наличие выделенного направления, характеризуемого единичным вектором \mathbf{n} , такого что

$$H_{eL}(\mathbf{r}, Q) = D_0 \mathbf{n} \mathbf{R}(\mathbf{r}, Q), \quad (5)$$

где для кристалла с двумя атомами в элементарной ячейке $\mathbf{R}(\mathbf{r}, Q) = \mathbf{R}_1(\mathbf{r}, Q) - \mathbf{R}_2(\mathbf{r}, Q)$ — относительное смещение двух подрешеток, \mathbf{r} — радиус-вектор, характеризующий положение ячейки, D_0 — константа деформационного потенциала. При этом деформационный потенциал для валентной зоны, разумеется, нельзя отождествить с константой D_0 , однако он остается в качестве ориентира для величины D_0 . Использование модельного гамильтониана $H_e(\mathbf{r})$ и оператора (5) делает константу D_0 скорее эмпирическим параметром модели, подлежащим определению из эксперимента. Она будет определена путем подгонки к экспериментальным данным [9] по фактору Хуанга–Риса.

Чтобы воспользоваться адиабатическим приближением, перейдем, аналогично [12,15], к вещественным нормальным координатам. Для этого представим поле смещений $\mathbf{R}(\mathbf{r}, Q)$ в виде разложения по стоячим волнам [22]:

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}, Q) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}}^{N/2} \xi_{\mathbf{q}} [\cos(\mathbf{q}\mathbf{r}) Q_{1\mathbf{q}} - \sin(\mathbf{q}\mathbf{r}) Q_{2\mathbf{q}}], \quad (6)$$

$Q_{1\mathbf{q}}$ и $Q_{2\mathbf{q}}$ — вещественные нормальные координаты, $\xi_{\mathbf{q}}$ — векторы поляризации, N — количество ячеек в кристалле. В суммах по волновым векторам фононов здесь и далее будем считать фиксированной ветвь закона дисперсии фононов $\omega(\mathbf{q})$, предполагая, что соответствующий тип фононов дает доминирующий вклад в релаксацию. Мы будем рассматривать только делокализованные моды. Верхний предел $N/2$ в сумме (6) и далее означает, что суммирование проводится по половине зоны Бриллюэна — по векторам \mathbf{q} , расположенным по одну сторону от плоскости, проходящей через начало координат обратного пространства. В аргументах синуса и косинуса опущены фазы, зависящие от \mathbf{q} . Это приближение вместе с пренебрежением зависимостью от \mathbf{q} векторов $\xi_{\mathbf{q}}$ соответствует рассмотрению фононов вблизи выделенной точки зоны Бриллюэна $\mathbf{q} = 0$. В этом приближении деформационный потенциал D_0 также соответствует этой точке. В то же время электроны (дырки), локализованные на глубокой примеси, эффективно взаимодействуют с фононами с волновыми векторами

всей зоны Бриллюэна. Мы, однако, экстраполируем применимость выражения (6) далеко за пределы окрестности $\mathbf{q} = 0$, учитывая соответствующие зависимости от волновых векторов приближенно, используя константу D_0 в (5) как подгоночный параметр для согласования с экспериментальными данными. Такая процедура подгонки соответствует введению эффективной, усредненной по всей зоне Бриллюэна константы электрон-фононной связи и, таким образом, отчасти корректирует метод эффективной массы.

Подставим разложение (6) в выражение (5), полагая формально $\mathbf{n} \xi_{\mathbf{q}} = 1$ для всех \mathbf{q} . Кроме того, введем безразмерные нормальные координаты $\eta_{\lambda\mathbf{q}} = [M\omega(\mathbf{q})/\hbar]^{1/2} Q_{\lambda\mathbf{q}}$, M — приведенная масса атомов в ячейке, $\lambda = 1, 2$:

$$H_{eL}(\mathbf{r}, \eta) = \sum_{\lambda\mathbf{q}}^{N/2} u_{\lambda\mathbf{q}}(\mathbf{r}) \eta_{\lambda\mathbf{q}}, \quad (7)$$

где

$$u_{1\mathbf{q}} = D(\mathbf{q}) \cos(\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad u_{2\mathbf{q}} = -D(\mathbf{q}) \sin(\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad (8)$$

$$D(\mathbf{q}) = \frac{\sqrt{2}D_0}{\sqrt{NM\omega(\mathbf{q})/\hbar}}.$$

2.3. Волновые функции фононов

Чтобы найти волновые функции фононов, необходимо продвинуться в решении уравнения (1). Ограничимся теорией возмущений первого порядка. Для линейной электрон-фононной связи (7) влияние дефекта не приводит к смешиванию нормальных мод кристалла и изменению их частот $\omega(\mathbf{q})$. Взаимодействие с дыркой, локализованной на примеси, приводит только к смещению положений равновесия решеточных осцилляторов из положений с координатами $\eta_{\lambda\mathbf{q}} = 0$ в идеальном кристалле в положения $\eta_{\lambda\mathbf{q}}^{(\alpha)}$. Смещения $\eta_{\lambda\mathbf{q}}^{(\alpha)}$ можно найти из уравнений (1) и (2) [16]:

$$\eta_{\lambda\mathbf{q}}^{(\alpha)} = -\frac{\langle \psi_{\alpha}^{(0)} | u_{\lambda\mathbf{q}} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle}{\hbar\omega(\mathbf{q})}, \quad (9)$$

где $\psi_{\alpha}^{(0)}(\mathbf{r})$ — решение уравнения (3). Заметим, что для делокализованных мод смещения $\eta_{\lambda\mathbf{q}}^{(\alpha)} \propto N^{-1/2}$, т.е. являются бесконечно малыми при $N \rightarrow \infty$. При выводе (9) использовалось гармоническое приближение:

$$H_L(\eta) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mathbf{q}}^{N/2} \hbar\omega(\mathbf{q}) \left(\eta_{\lambda\mathbf{q}}^2 - \frac{\partial^2}{\partial \eta_{\lambda\mathbf{q}}^2} \right). \quad (10)$$

В уравнении (2) переменные разделяются, что позволяет представить волновую функцию фононов в виде произведения:

$$\chi_{\alpha\{n\}} = \prod_{\lambda\mathbf{q}}^{N/2} g_{\alpha n_{\lambda\mathbf{q}}}(\eta_{\lambda\mathbf{q}}). \quad (11)$$

Верхний предел произведения, $N/2$, означает, что множители берутся только для полупространства векторов \mathbf{q} , как в суммах по \mathbf{q} . Индексом $\{n\}$ обозначается совокупность чисел заполнения фононов $n_{\lambda\mathbf{q}}$ в сомножителях. Волновая функция фононов зависит от квантовых чисел электронов только через смещения положений равновесия решеточных осцилляторов:

$$g_{an_{\lambda\mathbf{q}}}(\eta_{\lambda\mathbf{q}}) = g_{n_{\lambda\mathbf{q}}}(\eta_{\lambda\mathbf{q}} - \eta_{\lambda\mathbf{q}}^{(\alpha)}), \quad (12)$$

где $g_{n_{\lambda\mathbf{q}}}(\eta)$ — волновая функция одномерного гармонического осциллятора, соответствующая энергии $\hbar\omega(\mathbf{q})(n_{\lambda\mathbf{q}} + 1/2)$.

В дальнейших вычислениях мы будем полагать закон дисперсии фононов изотропным и параболическим, а зону Бриллюэна сферически симметричной:

$$\omega(\mathbf{q}) = \omega_q = \omega_{\max} \left(1 - \frac{q^2}{q_0^2}\right), \quad (13)$$

$q_0^2 = q_D^2/(1 - \omega_{\min}/\omega_{\max})$, $q_D = (6\pi^2 N/V)^{1/3}$ — радиус зоны Бриллюэна, V — объем кристалла, $V/N = a_0^3/4$ [18], a_0 — постоянная решетки. Максимальная частота фононов соответствует частоте продольных оптических (ЛО) и поперечных оптических (ПО) фононов в центре зоны Бриллюэна, $\hbar\omega_{\max} = 165$ мэВ, а минимальная (в качестве приближения) — ее наименьшему значению в некоторых симметричных точках зоны Бриллюэна [23]: $\hbar\omega_{\min} = 146.8$ мэВ для ЛО-фононов или $\hbar\omega_{\min} = 132.3$ мэВ для ПО-фононов. В расчетах использовали оба значения $\hbar\omega_{\min}$, чтобы оценить чувствительность результата к дисперсии фононов. Оператор электрон-фононного взаимодействия (7) по своему построению не учитывает разницу во взаимодействии с дырками оптических фононов, соответствующих различным веткам закона дисперсии. При взаимодействии с дырками, локализованными на глубоких центрах, большую роль играет вся зона Бриллюэна, где для больших волновых векторов фононов теряется существенная разница между различными типами фононов. В рассматриваемой модели фононы различаются только параметрами закона дисперсии.

Суммы по векторам \mathbf{q} заменялись интегралами по стандартному правилу

$$\sum_{\mathbf{q}} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\Omega/2} d\mathbf{q} = \frac{3N}{4\pi q_D^3} \int_{\Omega/2} d\mathbf{q}, \quad (14)$$

$\Omega/2$ у знака интеграла подразумевает, что интегрирование по угловым переменным ведется в половине телесного угла.

2.4. Вероятность безызлучательных переходов

Для вероятности перехода между состояниями Борна–Оппенгеймера можно использовать стандартное

правило теории возмущений первого порядка:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\{n'\}} |\Psi_{\beta\{n'\}}| H_{na} |\Psi_{\alpha\{n\}}|^2 \delta(E_{\beta\{n'\}} - E_{\alpha\{n\}}), \quad (15)$$

где волновая функция $\Psi_{\alpha\{n\}}$ соответствует полной энергии $E_{\alpha\{n\}}$ — собственному значению уравнения (2) для энергии электрона $W_{\alpha}(\eta)$ и набора чисел заполнения фононов $\{n\}$. Поскольку мы ограничиваемся рассмотрением оптических фононов, которые имеют довольно большую энергию, в формуле (15) не проводим термическое усреднение по начальным состояниям решеточных осцилляторов, полагая, что в начальном состоянии все числа заполнения фононов равны нулю, $n_{\lambda\mathbf{q}} = 0$.

Разность полных энергий равна нулю по закону сохранения энергии:

$$E_{\beta\{n'\}} - E_{\alpha\{n=0\}} = -E_T + \sum_{\lambda\mathbf{q}}^{N/2} n'_{\lambda\mathbf{q}} \hbar\omega_q = 0, \quad (16)$$

где $E_T = W_{\alpha}^{(0)} - W_{\beta}^{(0)} + \Delta E_r$ — энергия перехода с учетом разности энергий релаксации решетки ΔE_r (см., например, [24]). По порядку величины $\Delta E_r \approx S\hbar\omega_{av}$, S — фактор Хуанга–Риса, $\hbar\omega_{av}$ — характерная энергия фонона. Из экспериментальных данных [9] имеем: $S \approx 0.18$, $\hbar\omega_{av} \approx 158$ мэВ — характерное расстояние между фононными повторениями в спектре поглощения бора в алмазе. Такая оценка дает величину $\Delta E_r \approx 28$ мэВ, много меньшую энергии перехода. Таким образом, для слабой электрон-фононной связи ($S \ll 1$) мы можем отождествить разность энергий $W_{\alpha}^{(0)} - W_{\beta}^{(0)}$, полученную из невозмущенного уравнения (3), с экспериментально наблюдаемой в спектрах поглощения энергией бесфононного перехода: $W_{\alpha}^{(0)} - W_{\beta}^{(0)} \approx E_T$.

Для матричных элементов оператора H_{na} воспользуемся выражением [25,26], полученным в рамках некондоновского приближения (non-Condon approach). При дополнительном условии (16) их можно выразить через матричные элементы оператора электрон-фононного взаимодействия:

$$\langle \Psi_{\beta\{n'\}} | H_{na} | \Psi_{\alpha\{n=0\}} \rangle = \sum_{\lambda\mathbf{q}}^{N/2} V_{\lambda\mathbf{q}} \langle g_{\beta n'_{\lambda\mathbf{q}}} | n_{\lambda\mathbf{q}} | g_{\alpha 0} \rangle \prod_{(\sigma\mathbf{k}) \neq (\lambda\mathbf{q})}^{N/2} \langle g_{\beta n'_{\sigma\mathbf{k}}} | g_{\alpha 0} \rangle, \quad (17)$$

$$V_{\lambda\mathbf{q}} = \langle \psi_{\beta}^{(0)} | u_{\lambda\mathbf{q}} | \psi_{\alpha}^{(0)} \rangle. \quad (18)$$

Начнем с одноквантовых процессов. Суммирование в правиле Ферми (15) проводится в этом случае по конечным состояниям, в которых $n'_{\lambda\mathbf{q}} = 1$, а все прочие числа заполнения фононов равны нулю. Обозначим такую совокупность чисел заполнения $\{n'_{\lambda\mathbf{q}} = 1\}$. Соответствующий матричный элемент

$$\langle \Psi_{\beta\{n'_{\lambda\mathbf{q}}=1\}} | H_{na} | \Psi_{\alpha\{n=0\}} \rangle = \frac{\exp(-S/2)}{\sqrt{2}} \left(V_{\lambda\mathbf{q}} - \frac{V\Lambda_{+}}{2} \Lambda_{\lambda\mathbf{q}} \right), \quad (19)$$

где введены обозначения:

$$\Lambda_{\lambda\mathbf{q}} = \eta_{\lambda\mathbf{q}}^{(\beta)} - \eta_{\lambda\mathbf{q}}^{(\alpha)}, \quad (20)$$

S — фактор Хуанга–Риса,

$$S = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mathbf{q}}^{N/2} \Lambda_{\lambda\mathbf{q}}^2, \quad (21)$$

$$\mathbf{V}\Lambda_+ = \sum_{\lambda\mathbf{q}}^{N/2} V_{\lambda\mathbf{q}} \left(\eta_{\lambda\mathbf{q}}^{(\alpha)} + \eta_{\lambda\mathbf{q}}^{(\beta)} \right). \quad (22)$$

Для вероятности одноквантовых переходов окончательно получаем

$$w = \frac{\pi}{\hbar} e^{-S} \sum_{\lambda\mathbf{q}}^{N/2} \left| V_{\lambda\mathbf{q}} - \frac{\mathbf{V}\Lambda_+}{2} \Lambda_{\lambda\mathbf{q}} \right|^2 \delta[E_T - \hbar\omega(\mathbf{q})]. \quad (23)$$

Для одноквантовых переходов влиянием электрона или дырки, локализованных на дефекте, на фононную подсистему обычно можно пренебречь ($S \rightarrow 0$). В этом случае, если формально полагать $\Lambda_{\lambda\mathbf{q}} = 0$, $S = 0$, $\mathbf{V}\Lambda_+ = 0$, выражение (23) совпадает с вероятностью переходов при спонтанном испускании оптических фононов, которая получается в обычно используемой модели фиксированных ионов.

Рассмотрение двухквантовых переходов начнем со случая, когда при переходе дырки на нижний уровень испускаются два фонона с одинаковым волновым вектором \mathbf{q} . При этом фононы могут соответствовать одинаковым λ ($n'_{\lambda\mathbf{q}} = 2$) или различным типам стоячих волн ($n'_{1\mathbf{q}} = 1$, $n'_{2\mathbf{q}} = 1$). В том и другом случае матричный элемент (17) $\propto N^{-1}$, а его квадрат $\propto N^{-2}$. При этом, количество слагаемых в сумме (15) $\propto N$, так же как для одноквантовых процессов. Поэтому при $N \rightarrow \infty$ вероятность указанных двухфононных переходов стремится к нулю. Это относится к объемным (делокализованным) фононным модам. Рассмотрение взаимодействия с фононными модами, локализованными около примесного центра, если такие моды существуют, выходит за рамки статьи.

Рассмотрим теперь процессы релаксации, в которых испускаются два оптических фонона с разными волновыми векторами \mathbf{q} и \mathbf{k} . Суммирование в правиле Ферми (15) проводится в этом случае по конечным состояниям, в которых $n'_{\lambda\mathbf{q}} = 1$ ($\lambda = 1$ или 2), $n'_{\mu\mathbf{k}} = 1$ ($\mu = 1$ или 2), а все прочие числа заполнения фононов равны нулю. Обозначим такой набор конечных состояний $\{n'_{\lambda\mathbf{q}} = 1, n'_{\mu\mathbf{k}} = 1\}$, тогда соответствующие матричные элементы

$$\langle \Psi_{\beta\{n'_{\lambda\mathbf{q}}=1, n'_{\mu\mathbf{k}}=1\}} | H_{na} | \Psi_{\alpha\{n=0\}} \rangle = \frac{\exp(-S/2)}{2} \times \left(-V_{\lambda\mathbf{q}}\Lambda_{\mu\mathbf{k}} - V_{\mu\mathbf{k}}\Lambda_{\lambda\mathbf{q}} + \frac{\mathbf{V}\Lambda_+}{2} \Lambda_{\lambda\mathbf{q}}\Lambda_{\mu\mathbf{k}} \right). \quad (24)$$

Квадрат матричного элемента (24) $\propto N^{-2}$, однако количество слагаемых в сумме (15) в данном случае уже $\propto N^2$, поэтому для данного типа двухквантовых процессов их вероятность является конечной величиной.

Заметим, что если гамильтониан дефекта $H_e(\mathbf{r})$ инвариантен относительно пространственной инверсии, то в суммы (15), (17), (21) и (22) дают вклад не все типы стоячих волн λ . В частности, в смещения (9), а, следовательно, и в фактор Хуанга–Риса (21), дают вклад только колебания типа косинус, $\lambda = 1$. Вероятность переходов между состояниями одинаковой четности с учетом правил отбора можно записать следующим образом:

$$w = \frac{\pi}{2\hbar} e^{-S} \sum_{\mathbf{k}}^{N/2} \sum_{\mathbf{q}}^{N/2} \left| V_{1\mathbf{q}}\Lambda_{1\mathbf{k}} + V_{1\mathbf{k}}\Lambda_{1\mathbf{q}} - \frac{\mathbf{V}\Lambda_+}{2} \Lambda_{1\mathbf{q}}\Lambda_{1\mathbf{k}} \right|^2 \times \delta[E_T - \hbar\omega(\mathbf{k}) - \hbar\omega(\mathbf{q})].$$

Для переходов между состояниями разной четности скалярное произведение (22) равно нулю. Вероятность переходов между состояниями такого типа, включая рассматриваемый нами переход $2p_0 \rightarrow 1s$, есть

$$w = \frac{\pi}{2\hbar} e^{-S} \sum_{\mathbf{k}}^{N/2} \sum_{\mathbf{q}}^{N/2} |V_{2\mathbf{q}}\Lambda_{1\mathbf{k}}|^2 \delta[E_T - \hbar\omega(\mathbf{k}) - \hbar\omega(\mathbf{q})].$$

3. Результаты и обсуждение

Пользуясь экспериментальными данными [9], определим константу электрон-фононной связи D_0 . Для этого подгоним теоретическое значение фактора Хуанга–Риса (22) к экспериментальному значению $S = (0.18 \pm 0.02)$, которое получено при измерении отношения интенсивностей линий фононных повторений к интенсивности бесфононной линии, $E_T \approx 304$ мЭВ, в спектре поглощения бора в алмазе. Уровни возбужденного состояния, $W_{2p_0}^{(0)} = -66$ мЭВ, и основного состояния, $W_{1s}^{(0)} = -370$ мЭВ, которые вовлечены в данный оптический переход, являются вырожденными [27]. В этом случае, строго говоря, термы $W_{1s}(Q)$, $W_{2p}(Q)$ и соответствующие им волновые функции вибронных состояний необходимо вычислять с использованием значительно более сложного метода решения уравнений Борна–Оппенгеймера, который учитывает вырождение (эффект Яна–Теллера [28]). Фактор S также зависит от вырождения вовлеченных в переход состояний. Последовательное решение этой задачи требует, кроме того, использования гамильтониана Латтинжера–Кона [29], который включает в рассмотрение зоны легких, тяжелых и спин-отщепленных дырок. Это также предполагает более последовательную запись оператора электрон-фононного взаимодействия и позволяет учесть четырехкратное вырождение уровня основного состояния, что важно, поскольку он отвечает конечным состояниям в процессе релаксации. Вместе с тем, как показывает оценка с использованием волновой функции (4), радиус локализации основного состояния составляет ~ 0.4 нм, что

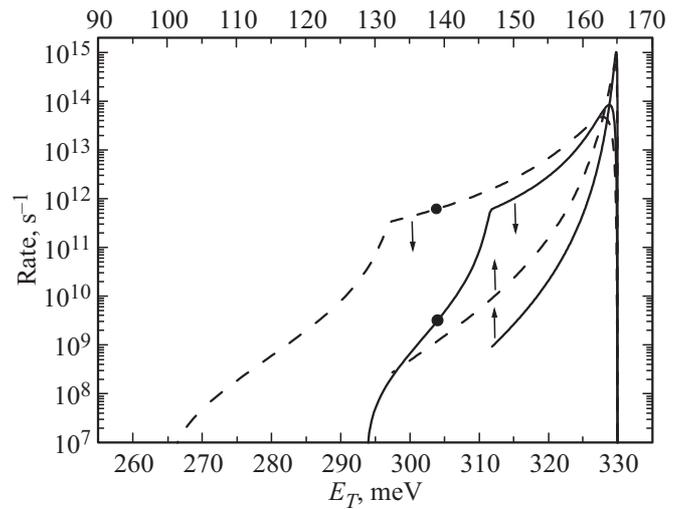
сопоставимо с постоянной решетки алмаза (~ 0.357 нм). Это означает, что применимость метода эффективной массы, в том числе в варианте с использованием гамильтониана Латтинжера–Кона, находится под вопросом. В этих условиях усложнение метода имеет спорную ценность, в то время как простая модель позволяет сделать предварительную оценку, которая качественно учитывает локализацию состояний и энергетический зазор между ними. При этом опора на эксперимент позволяет в какой-то мере скорректировать метод эффективной массы.

При подгонке к экспериментальным данным воспользуемся тем обстоятельством, что в использованной модели $S \propto D_0^2$. Это дает величину $D_0 \approx 1.4 \cdot 10^9$ эВ/см. Для сравнения, транспортные измерения в алмазе p -типа проводимости и их обработка методом Монте-Карло [20] дают величину деформационного потенциала для валентной зоны $2.1 \cdot 10^9$ эВ/см.

Подгонка проводилась в предположении, что в фактор S дают доминирующий вклад фононы одного типа (ЛО, $\hbar\omega_{\min} = 146.8$ мэВ). Если рассчитать S , используя полученное значение D_0 , положив $\hbar\omega_{\min} = 132.3$ мэВ (ТО-фононы), это дает $S \approx 0.19$, что находится в пределах экспериментальной погрешности [9]. Если в фактор S дают сопоставимый вклад все типы оптических фононов, то в силу слабой чувствительности S к их дисперсии полученная оценка D_0 удовлетворяет равенству $D_0^2 \approx 2D_{\text{ТО}}^2 + D_{\text{ЛО}}^2$, где $D_{\text{ТО}}$ и $D_{\text{ЛО}}$ — эффективные константы электрон-фононной связи, соответственно для каждой из ветвей ТО-фононов и для ЛО-фононов. Мы будем использовать в расчетах полученную константу $D_0 \approx 1.4 \cdot 10^9$ эВ/см, полагая для начала, что она относится к одному доминирующему типу фононов.

Исследуем чувствительность вероятностей одно- и двухфононных процессов релаксации к параметрам закона дисперсии, а также зависимость вероятностей от энергии перехода E_T . Зафиксируем энергию верхнего (начального) состояния $\alpha = 2p_0$, $W_{2p_0}^{(0)} = -66$ мэВ, и будем варьировать энергию конечного состояния $\beta = 1s$, $W_{1s}^{(0)} = W_{2p_0}^{(0)} - E_T$ (рисунок).

Одноквантовые переходы разрешены законом сохранения энергии в интервале $\hbar\omega_{\min} \leq E_T \leq \hbar\omega_{\max}$. Заметим, что этому интервалу не соответствует ни один из обнаруженных к настоящему времени уровней, поэтому для выбранного возбужденного уровня одноквантовая релаксация на оптических фононах носит пока чисто теоретический характер, но имеет ценность для сравнения с двухквантовыми процессами. Вероятность одноквантовых переходов стремится к нулю на правой границе интервала, $E_T \rightarrow \hbar\omega_{\max}$, поскольку для этой граничной энергии стремится к нулю как матричный элемент перехода, так и плотность фононных мод, вовлеченных в переход. На левой границе интервала, $E_T \rightarrow \hbar\omega_{\min}$, вероятность одноквантовых переходов остается конечной. Вероятность достигает максимального значения для некоторой энергии перехода E_T , близкой к $\hbar\omega_{\max}$, которая слабо зависит от параметра $\hbar\omega_{\min}$.



Зависимость темпа однофононной и двухфононной релаксации от энергии перехода E_T . Энергия перехода для однофононной релаксации — верхняя шкала, для двухфононной — нижняя шкала (указано стрелками). Верхняя и нижняя шкалы смещены друг относительно друга на максимальную энергию фонона $\hbar\omega_{\max} = 165$ мэВ. Зафиксировано начальное состояние $2p_0$ с энергией $W_{2p_0}^{(0)} = -66$ мэВ. Варьируется энергия состояния с симметрией $1s$: $W_{1s}^{(0)} = W_{2p_0}^{(0)} - E_T$. Точками отмечена энергия $E_T = 304$ мэВ, соответствующая переходу в основное состояние. Сплошные линии соответствуют минимальной энергии фонона $\hbar\omega_{\min} = 146.8$ мэВ (ЛО-фононы), штриховые — энергии $\hbar\omega_{\min} = 132.3$ мэВ (ТО-фононы).

Высокий темп релаксации в окрестности этой энергии обусловлен большой величиной матричного элемента. Полученный для некоторого интервала E_T высокий темп релаксации (свыше 10^{13} с $^{-1}$) обусловлен, очевидно, тем, что в расчетах не принимались во внимание факторы, которые играют заметную роль при сильном электрон-фононном рассеянии. В частности, начинают играть заметную роль эффекты неадиабатичности. Большая величина матричных элементов оператора H_{eL} в некотором интервале E_T , а следовательно, и оператора неадиабатичности (17) делает неадекватной описанную схему расчета, в которой H_{na} рассматривается как возмущение. При включении H_{na} в уравнения Борна–Оппенгеймера их уже нельзя записать в виде (1) и (2), т.е. как две независимые пары уравнений для каждого вовлеченного в переход электронного терма $W_\alpha(Q)$ ($\alpha = 2p_0$, $\alpha = 1s$). Это приводит к необходимости использовать другие методы вычисления темпов безызлучательных переходов.

Двухфононные переходы разрешены законом сохранения энергии в интервале $2\hbar\omega_{\min} \leq E_T \leq 2\hbar\omega_{\max}$. Вероятность переходов стремится к нулю на правой границе интервала, $E_T \rightarrow 2\hbar\omega_{\max}$, по аналогичной причине, что и для одноквантовых процессов. На левой границе интервала при $E_T \rightarrow 2\hbar\omega_{\min}$ вероятность двухквантовых процессов также стремится к нулю. Это обусловлено обращением в нуль числа фононных мод, которым разрешено участвовать в переходе законом сохранения энергии.

На зависимостях вероятностей двухквантовых процессов от энергии перехода видны характерные изломы при $E_T = \hbar\omega_{\min} + \hbar\omega_{\max}$, которые разделяют две области — $2\hbar\omega_{\min} \leq E_T \leq \hbar\omega_{\min} + \hbar\omega_{\max}$ и $\hbar\omega_{\min} + \hbar\omega_{\max} \leq E_T \leq 2\hbar\omega_{\max}$. При $E_T < \hbar\omega_{\min} + \hbar\omega_{\max}$ в вероятности перехода доминирует вклад волновых векторов фононов вблизи границы зоны Бриллюэна, где матричные элементы электрон-фононного взаимодействия малы, в то время как при $E_T > \hbar\omega_{\min} + \hbar\omega_{\max}$ доминирует вклад волновых векторов из центральной части зоны Бриллюэна, где матричные элементы велики. Поэтому интервал $E_T > \hbar\omega_{\min} + \hbar\omega_{\max}$ можно назвать областью резонанса. Темп релаксации в ней чрезвычайно высокий и определяется факторами, учет которых, как и в случае одноквантовых процессов, выходит за рамки данной работы.

В значительном интервале энергий перехода темп двухквантовых процессов превышает темп одноквантовых. Это не должно удивлять. Представление о том, что чем больше колебательных квантов рождается (или поглощается) при переходе, тем выше порядок малости вероятности перехода, является стереотипом, который порождается неоправданной универсализацией обычно используемой модели фиксированных ионов. Эта модель позволяет в нулевом приближении разделить переменные, полагая в уравнении (1) координаты, соответствующие решеточным степеням свободы, фиксированными в их положении равновесия. Это эквивалентно разделению системы в нулевом приближении на невзаимодействующие электроны и ионы, когда неявно предполагается малость их взаимодействия. Вытекающее отсюда представление о том, что многоквантовые процессы маловероятны в силу высокого порядка их малости, не может объяснить ряд явлений и экспериментальных фактов [30] (ср. [19,24,28]).

В „нерезонансной“ области, $2\hbar\omega_{\min} \leq E_T < \hbar\omega_{\min} + \hbar\omega_{\max}$, особенно сильна зависимость темпа релаксации от параметров закона дисперсии. На рисунке точками отмечена энергия перехода $E_T = 304$ мэВ, для которой по экспериментальным данным определялась константа D_0 . В литературе отсутствуют данные о количественном соотношении вкладов во взаимодействие с дырками различных типов фононов, тем более, если речь идет о сильно локализованных дырках. Использование в теоретических расчетах модельного оператора (7) учитывает различие между фононами только через константу D_0 и закон дисперсии фононов. Если в релаксации дырок доминирует вклад LO-фононов ($D_0 = D_{LO}$, сплошная кривая на рисунке), то для $E_T = 304$ мэВ темп составляет $3 \cdot 10^9$ с⁻¹, если доминируют TO-фононы ($D_0^2 = 2D_{TO}^2$), $\omega = 6 \cdot 10^{11}$ с⁻¹. Если вклад всех типов оптических фононов сопоставим, темп двухфононной релаксации имеет порядок 10^{11} с⁻¹.

4. Заключение

Проведенные оценки показывают, что темп релаксации возбужденных состояний акцепторов бора в алмазе

при испускании двух оптических фононов существенно зависит от энергии перехода E_T и от характеристики дисперсии фононов $\omega_{\max} - \omega_{\min}$, особенно для энергии перехода в интервале $2\hbar\omega_{\min} \leq E_T < \hbar\omega_{\min} + \hbar\omega_{\max}$. В зависимости от энергии перехода и дисперсии фононов темп двухфононной релаксации варьируется от сверхнизких значений ($< 10^8$ с⁻¹) вблизи порога $E_T = 2\hbar\omega_{\min}$ до сверхвысоких значений ($> 10^{12}$ с⁻¹) в „резонансной“ области $\hbar\omega_{\min} + \hbar\omega_{\max} \leq E_T \leq 2\hbar\omega_{\max}$.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-02-01325-а).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.J.H. Wort, R.S. Balmer. *Materials Today*, **11** (1–2), 22 (2008).
- [2] I. Aharonovich, E. Neu. *Adv. Optical Mater.*, **2**, 911 (2014).
- [3] I. Akimoto, N. Naka, N. Tokuda. *Diamond. Relat. Mater.*, **63**, 38 (2016).
- [4] T. Popeláľ, F. Trojánek, M. Kozák, P. Malý. *Diamond. Relat. Mater.*, **71**, 13 (2017).
- [5] D.J. Moss, J.F. Young, H.M. Van Driel, L.A. Vermeulen. *Physica B+C*, **116**, 177 (1983).
- [6] Я.Е. Покровский, О.И. Смирнова, Н.А. Хвальковский. *ЖЭТФ*, **112**, 221 (1997).
- [7] S.G. Pavlov, S.A. Tarelkin, V.S. Bormashov, N. Stavrias, K. Saedi, A.F.G. van der Meer, N.A. Bekin, R.Kh. Zhukavin, V.N. Shastin, M.S. Kuznetsov, S.A. Terentiev, S.A. Nosukhin, D.D. Prikhodko, V.D. Blank, M. Wienold, H.-W. Hübers. *Diamond. Relat. Mater.*, **92**, 259 (2019).
- [8] A.T. Collins, E.C. Lightowers. *Phys. Rev.*, **183**, 725 (1969).
- [9] G. Davies, R. Stedman. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **20**, 2119 (1987).
- [10] A.T. Collins, P.J. Dean, E.C. Lightowers, W.F. Sherman. *Phys. Rev.*, **140**, A1272 (1965).
- [11] Н.А. Бекин. *ФТП*, **52**, 1390 (2018).
- [12] K. Huang, A. Rhys. *Proc. Royal. Soc. A*, **204**, 406 (1950).
- [13] С.И. Пекар. *ЖЭТФ*, **20**, 510 (1950).
- [14] В.К. Ridley. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **11**, 2323 (1978).
- [15] R. Kubo, Y. Toyozawa. *Progr. Theor. Phys.*, **13** (2), 160 (1955).
- [16] Ю.Е. Перлин. *УФН*, **80**, 553 (1963).
- [17] В.А. Коварский, Н.Ф. Перельман, И.Ш. Авербух. *Многоквантовые процессы* (М., Энергоатомиздат, 1985).
- [18] В.К. Ridley. *Solid State Electron.*, **21**, 1319 (1978).
- [19] J. Walker. *Rep. Progr. Phys.*, **42**, 1605 (1979).
- [20] L. Reggiani, S. Bosi, C. Canali, F. Nava, S.F. Kozlov. *Phys. Rev. B*, **23**, 3050 (1981).
- [21] В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон. *Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках* (М., Наука, 1984).

- [22] Макс Борн, Хуан Кунь. *Динамическая теория кристаллических решеток* (М., Изд-во иностр. лит., 1958) [Пер. с англ.: Max Born, Kun Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford, Clarendon Press, 1954)].
- [23] *Semiconductors — Basic Data, 2nd edn.*, ed. by O. Madelung (Springer, Berlin, 1996).
- [24] A.M. Stoneham. Rep. Progr. Phys., **44**, 1251 (1981).
- [25] Huang Kun. Scientia Sinica, **24**, 27 (1981).
- [26] E. Gutsche. Phys. Status Solidi B, **109**, 583 (1982).
- [27] E. Anastassakis. Phys. Rev., **186**, 760 (1969).
- [28] А.М. Стоунхэм. *Теория дефектов в твердых телах* (М., Мир, 1978) т. 1 [Пер. с англ.: A.M. Stoneham, *Theory of Defects in Solids: Electronic Structure of Defects in Insulators and Semiconductors* (Clarendon Press, Oxford, 1975)].
- [29] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. *Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках* (М., Наука, 1972).
- [30] С.И. Пекар. УФН, **50**, 197 (1953).

Редактор Л.В. Шаронова

Two-phonon relaxation of excited states of boron acceptors in diamond

N.A. Bekin

Institute for Physics of Microstructures,
Russian Academy of Sciences,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The relaxation of holes in the excited states of boron acceptors in diamond is theoretically investigated when two optical phonons are emitted. An electron-like Hamiltonian with an isotropic effective mass was used to describe the wave functions of the acceptor states. The wave function of the ground state was found by the quantum defect method. The transition probability was calculated in adiabatic approximation. The dispersion law of phonons was considered isotropic, and the frequency of phonons is quadratically dependent on the wave vector module, with the maximum value ω_{\max} , achieved in the center of the Brillouin zone, and the minimum one ω_{\min} at the edge of the Brillouin zone. The high sensitivity of the rates to the characteristic of phonon dispersion $\omega_{\max} - \omega_{\min}$, especially for the transition energy E_T in the $2\hbar\omega_{\min} \leq E_T < \hbar\omega_{\min} + \hbar\omega_{\max}$ interval was revealed. Depending on the transition energy and dispersion of phonons, the rate of two-phonon relaxation in the low-temperature limit varies from ultra-low values ($< 10^8 \text{ s}^{-1}$) near the threshold, $E_T = 2\hbar\omega_{\min}$, to ultra-high values ($> 10^{12} \text{ s}^{-1}$) in the „resonance“ region $\hbar\omega_{\min} + \hbar\omega_{\max} \leq E_T \leq 2\hbar\omega_{\max}$.