

©1995 г.

МЕХАНИЗМ УВЕЛИЧЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ $f-f$ -ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Г.Г.Зегря, В.Ф.Мастеров*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия

*Государственный технический университет,

194251, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 5 декабря 1994 г. Принята к печати 14 апреля 1995 г.)

Рассмотрены возможные механизмы повышения эффективности $f-f$ -излучения в полупроводниках, легированных редкоземельными элементами, в том случае, когда возбуждение f -оболочки примесного центра происходит благодаря Оже-рекомбинации электронно-дырочной пары, локализованной на примесном атоме. Проанализированы два новых механизма возбуждения $f-f$ -излучения. Первый механизм связан с внесением примесей в гетероструктуру с квантовыми ямами. Второй механизм связан с помещением примесного полупроводника в квантующее магнитное поле. Показано, что в обоих случаях процесс кулоновского возбуждения f -электрона примесного атома электронно-дырочной пары полупроводника имеет резонансный характер. При этом эффективность возбуждения $f-f$ -излучения возрастает на несколько порядков.

1. Введение

Вопрос о механизме возбуждения внутрицентральной люминесценции редкоземельных ионов в полупроводниках до сих пор остается открытым. В работе [1] был предложен качественный механизм возбуждения $f-f$ -люминесценции. Он состоит в следующем. При возбуждении полупроводника светом с энергией кванта $\hbar\omega$, большей ширины запрещенной зоны полупроводника E_g , образуются связанные на примесном центре экситоны, которые, рекомбинируя, могут за счет кулоновского взаимодействия возбудить f -электрон примесного центра (оже-процесс). Возбужденный таким образом f -ион переходит в основное состояние, испуская квант света $\hbar\tilde{\omega}$ ($\hbar\tilde{\omega} = E_{ex}^f$, где E_{ex}^f — энергия возбуждения примесного центра, причем $\omega \neq \tilde{\omega}$). В таком процессе оже-возбуждения должны выполняться законы сохранения энергии и импульса. Однако, как правило, ширина запрещенной зоны полупроводника E_g не равна в точности энергии возбуждения примесного центра E_{ex} . Например, примесь иттербия в полупроводнике InP имеет энергию возбуждения $E_{ex}^f \approx 1.24$ эВ, а ширина запрещенной зоны полупроводника InP $E_g = 1.42$ эВ. Следовательно, прямое возбуждение

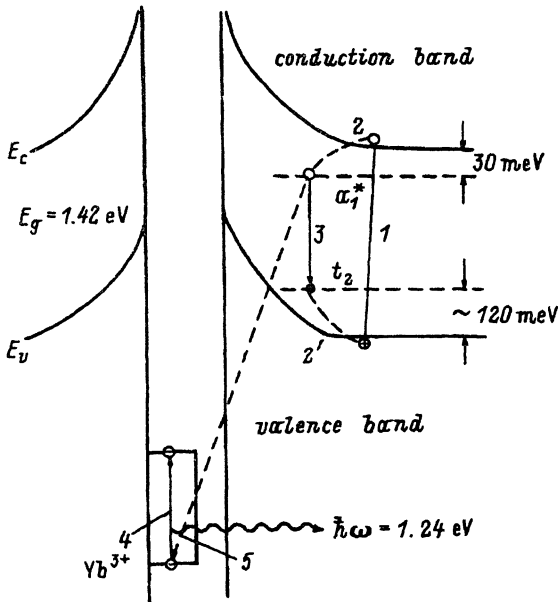


Рис. 1. Возбуждение Yb^{3+} -центра в фосфиде индия. 1 — возбуждение решетки, приводящее к образованию свободного экситона или электронно-дырочной пары; 2 — захват электрона на уровень a_1^* , $E(a_1^*) = 30 \text{ мэВ}$; 2' — захват дырки на уровень t_2 , $E(t_2) = 196 \text{ мэВ}$; 3 — аннигиляция электронно-дырочной пары; 4 — возбуждение иона Yb^{3+} ; 5 — испускание фотона $\lambda \approx 1 \text{ мкм}$.

примесного центра путем передачи энергии, выделяющейся при рекомбинации экситона со слабой энергией связи ($\sim 10 \text{ мэВ}$ [1]), запрещено законом сохранения энергии.

Здесь мы не будем рассматривать другой возможный механизм, который, в частности, может реализоваться при возбуждении $f-f$ -электролюминесценции при обратном смещении на $p-n$ -переходе, — ударную ионизацию редкоземельного центра горячим электроном [2].

В [3] показано, что примесный атом иттербия, замещающий индий в полупроводнике InP , создает в запрещенной зоне уровни электронной и дырочной ловушек. По данным эксперимента [4,5], они отстоят от краев зон на 30 и 50 мэВ соответственно. Возбужденные светом электроны и дырки захватываются на ловушках и, взаимодействуя кулоновски, образуют связанный экситон с энергией связи $\Delta \approx 180 \text{ мэВ}$, т.е. равной разности $E_g - E [{}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}]$, где последнее слагаемое — разность энергии E_{ex}^f между возбужденным и основным состояниями иона Yb^{3+} , который затем, рекомбинируя, возбуждает электрон на примесном центре (рис. 1). Как видно из рис. 1, энергия, переданная электрону на примесном центре за счет рекомбинации электрона и дырки, равна его энергии возбуждения E_{ex}^f .

В настоящей работе построена количественная теория механизма возбуждения $f-f$ -люминесценции редкоземельных ионов в полупроводниках на примере примеси Yb^{3+} . Проанализированы физические механизмы, которые ответственны за процесс возбуждения люминесценции.

В работе предсказаны два новых механизма усиления интенсивности $f-f$ -люминесценции в полупроводниках для случая, когда $E_g < E_{\text{ex}}^f$. Первый механизм состоит в следующем. Обычный процесс рекомбинации является пороговым процессом, что есть след-

ствие закона сохранения энергии и импульса. Наличие гетерограницы, как показано в [6], приводит к снятию порога для оже-процессов рекомбинации. Если примесный центр поместить вблизи гетерограницы или в квантовой яме, то скорость возбуждения примесного центра за счет оже-механизма возрастает по ряду причин. Во-первых, снимаются ограничения, накладываемые на процессы электрон-электронного взаимодействия законами сохранения энергии и импульса [6]. Во-вторых, увеличивается интеграл перекрытия между электроном и дыркой, причем характерное расстояние, на котором влияние гетерограницы становится существенным, определяется характерным масштабом убывания волновой функции κ^{-1} примесного центра [7]:

$$\tau \sim \kappa^{-1} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_c E_{ex}^f}}. \quad (1)$$

Здесь m_c — эффективная масса электрона.

Второй механизм усиления f - f -люминесценции связан с присутствием в полупроводнике квантующего магнитного поля и, по-видимому, важен для относительно узкозонных полупроводников, у которых ширина запрещенной зоны E_g близка к разности энергий основного и возбужденного состояний примесного центра E_{ex}^f . Магнитное поле, как известно, приводит к квантованию энергии электронов полупроводника. Квантование Ландау принципиально влияет на скорость оже-рекомбинации [8]. Оже-процесс в квантующем магнитном поле также является беспороговым процессом. Далее будет показано, что скорость возбуждения примесного центра электроном, находящимся на уровне Ландау, имеет резонансный характер, причем скорость возбуждения в резонансе на несколько порядков больше, чем вне резонанса. Резонансный характер возбуждения примесного центра как функции магнитного поля есть следствие квантования Ландау для электронов и дырок. Когда расстояние по энергии между уровнями Ландау электрона и дырки в точности равно расстоянию по энергии между основным и возбужденным состояниями примесного центра, скорость возбуждения f -электрона экспоненциально велика.

2. Методика

Расчет электронной структуры примесного центра замещения Yb и InP показывает, что волновая функция электрона, локализованного на примесном центре, $\psi(r)$, сосредоточена в основном вне ямы (рис. 1), где его движение можно описывать в рамках метода эффективной массы:

$$\psi(r) = \left(\frac{\kappa}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{r} e^{-\kappa r}. \quad (2)$$

(При возбуждении через связанный экситон это его волновая функция). Как уже было отмечено выше, κ^{-1} есть размер локализованного состояния. Далее будет показано, что при вычислении скорости оже-возбуждения примесного центра нет необходимости в использовании явного выражения для волновой функции электронов на центре.

Достаточно знать дипольный матричный элемент оптического перехода на примесном центре. Волновая функция носителей на донорных и акцепторных ловушках определяется главным образом волновыми функциями зонных состояний. Зонные состояния полупроводника мы будем рассматривать в рамках модели Кейна. Волновые функции ищем в виде суперпозиции зонных состояний s - и p -типа:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})|s\rangle + \mathbf{V}|\mathbf{p}\rangle, \quad (3)$$

где $U(\mathbf{r})$ и $\mathbf{V}(\mathbf{r})$ — плавные огибающие блоховских функций. Система уравнений для U и \mathbf{V} имеет вид

$$\left(E - \frac{E_g}{2}\right) U - \frac{P}{\hbar} \hat{\mathbf{k}}\mathbf{V} = 0,$$

$$\left(E + \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_h}\right) \mathbf{V} - \frac{P}{\hbar} \hat{\mathbf{k}}U = 0. \quad (4)$$

Здесь P — кейновский матричный элемент, E_g — ширина запрещенной зоны полупроводника, $\hat{\mathbf{k}} = -i\hat{\nabla}$, m_h — эффективная масса тяжелой дырки. Система уравнений (4) определяет спектр и волновые функции электронов и дырок. Например, волновая функция электрона равна

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = A_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{\gamma k_x}{E + E_g/2} \\ \frac{\gamma k_y}{E + E_g/2} \\ \frac{\gamma k_z}{E + E_g/2} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

где $\gamma = P/\hbar$, $A_{\mathbf{k}}$ — нормировочный множитель.

Скорость кулоновского возбуждения f -электрона электронно-дырочной пары полупроводника вычисляется в рамках 1-го порядка теории возмущений по электрон-электронному взаимодействию:

$$G = \frac{2\pi}{\hbar} N_1 \sum_{1,2,3,4} |M|^2 \delta(E_1 + E_2 - E_3 - E_4) f_1^c f_4^h. \quad (6)$$

Здесь f_1^c и f_4^h — функции распределения электронов и дырок; N_1 — концентрация электронов, локализованных на примесном центре; E_1 и E_2 — начальные, а E_3 и E_4 — конечные энергетические состояния электронов (дырочное состояние «4» рассматривается как конечное состояние для электрона «2»), M — матричный элемент электрон-электронного взаимодействия:

$$M = \int \psi_1(\mathbf{r}) \psi_3^*(\mathbf{r}) \frac{e^2}{\kappa_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_4(\mathbf{r}') \psi_2^*(\mathbf{r}') d^3 r d^3 r'. \quad (7)$$

Для вычисления матричного элемента представим потенциал кулоновского взаимодействия в виде интеграла Фурье. Тогда матричный элемент электрон-электронного взаимодействия принимает следующий вид:

$$M = \frac{4\pi e^2}{\kappa_0} \int \frac{d^3 Q}{(2\pi)^3} \frac{1}{Q^2} I_{13}(Q) I_{24}(Q), \quad (8)$$

где

$$I_{13}(Q) = \int \psi_{1c}(\mathbf{r}) \psi_{3c}^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d^3 r, \quad (9)$$

$$I_{24}(Q) = \int \psi_{2c}^*(\mathbf{r}) \psi_{4c}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d^3 r, \quad (10)$$

Q — импульс, переданный при кулоновском взаимодействии электронов. Отметим, что величина $I_{13}(Q)$ пропорциональна интегралу перекрытия электронных состояний на примесном центре; аналогично I_{24} пропорционален интегралу перекрытия рекомбинирующих электронов и дырок в полупроводнике:

$$I_{24}(Q) = (2\pi)^3 I_{ch}(\mathbf{k}_{2c}, \mathbf{k}_{4h}) \delta(\mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_{2c} - \mathbf{Q}). \quad (11)$$

Здесь $I_{ch}(\mathbf{k}_{2c}, \mathbf{k}_{4h})$ — интеграл перекрытия электронов и дырок. Подставим $I_{24}(Q)$ из (11) в (10), получаем

$$\begin{aligned} M &= \frac{4\pi e^2}{\kappa_0} I_{ch}(\mathbf{k}_{2c}, \mathbf{k}_{4h}) \int \frac{d^3 Q}{Q^2} I_{13}(Q) \delta(\mathbf{k}_{4h} - \mathbf{k}_{2c} - \mathbf{Q}) = \\ &= \frac{4\pi e^2}{\kappa_0} I_{ch}(\mathbf{k}_{2c}, \mathbf{k}_{4h}) \frac{I_{13}(\mathbf{k}_{4h} - \mathbf{k}_{2c})}{(\mathbf{k}_{4h} - \mathbf{k}_{2c})^2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Далее подставим матричный элемент из (12) в (6). Выполняя суммирование по начальным и конечным состояниям, находим

$$G \cong (4\pi)^2 \frac{E_B}{\hbar} \lambda_{E_g}^2 \lambda_{T_c} \lambda_{T_h}^3 N P N_1 \langle |I_{13}(\mathbf{k}_h - \mathbf{k}_2)|^2 \rangle. \quad (13)$$

Здесь $E_B = m_c e^4 / 2\hbar^2 \kappa_0^2$ — боровская энергия электронного взаимодействия, N — концентрация электронов, P — концентрация дырок, I_{13} — интеграл перекрытия между основным уровнем электрона и возбужденным уровнем на примесном центре, угловые скобки (...) означают усреднение I_{13} по импульсам электронов и дырок. Важно отметить, что I_{13} пропорционален дипольному матричному элементу оптического перехода между основным и возбужденным уровнем;

$$\lambda_{E_g} = \left(\frac{\hbar^2}{2m_c E_g} \right)^{1/2}; \quad \lambda_{T_c} = \left(\frac{\hbar^2}{2m_c T} \right)^{1/2}; \quad \lambda_{T_h} = \left(\frac{\hbar^2}{2m_h T} \right)^{1/2}.$$

Далее, обратное время электрон-электронного оже-возбуждения примесного центра равно

$$\frac{1}{\tau_{0c}} = \frac{C}{N_1} \cong (4\pi)^2 \frac{E_B}{\hbar} \lambda_{E_g}^2 \lambda_{T_c} \lambda_{T_h}^3 N P \langle |I_{13}(\mathbf{k}_h - \mathbf{k}_2)|^2 \rangle. \quad (14)$$

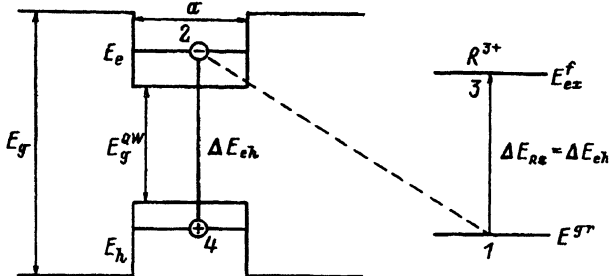


Рис. 2. Возможный процесс возбуждения редкоземельного центра в структуре с квантовыми ямами.

Итак, мы рассмотрели обычный канал оже-возбуждения $f-f$ -люминесценции.

Очевидно, что для повышения эффективности $f-f$ -люминесценции необходимо увеличить скорость оже-возбуждения.

Рассмотрим два возможных механизма усиления скорости оже-возбуждения f -электрона.

Первый механизм связан с помещением примесей редкоземельных элементов не в объемный полупроводник, а в квантовую яму, образованную узкозонным и широкозонным полупроводниками (рис. 2).

Второй механизм усиления процесса возбуждения примесной $f-f$ -люминесценции связан с помещением примесного полупроводника в квантующее магнитное поле.

Рассмотрим первый механизм. Так как волновая функция электрона в направлении, перпендикулярном гетерогранице, локализована, энергия поперечного движения электрона квантуется. Размерное квантование энергии электронов и дырок приводит к двум важным процессам: во-первых, локализация носителей в направлении, перпендикулярном гетерогранице, приводит к увеличению интегралов перекрытия электрона и дырки I_{ch} ; во-вторых, процесс оже-возбуждения примесного центра носит резонансный характер без участия донорных и акцепторных уровней ловушек. Резонансный характер возбуждения означает, что расстояние по энергии между уровнями размерного квантования электрона и дырки $\tilde{E}_g = E_g + E_{0c} + E_{0h}$ можно сделать, в точности равным расстоянию между уровнями энергии основного и возбужденного состояний примесного центра E_{ex}^f , где E_{0c} и E_{0h} — энергии основных уровней размерного квантования электронов и дырок. Данный механизм возбуждения $f-f$ -люминесценции обладает замечательным свойством — возможностью управлять условием резонанса за счет изменения ширины квантовой ямы a , так как \tilde{E}_g зависит от a через E_{0c} и E_{0h} .

Итак, в случае квантовой ямы энергия поперечного движения электронов (вдоль оси Z) квантуется. Матричный элемент кулоновского взаимодействия электрона в яме и электрона на примесном центре определяется тем же выражением (8). Однако интеграл $I_{24}(Q)$ имеет совершенно другой вид:

$$I_{24}(Q) = (2\pi)^2 \delta(\mathbf{P}_4 - \mathbf{P}_2 - \mathbf{Q}) \int_{-\infty}^{+\infty} (U_2^* U_4 + \mathbf{V}_2^* \mathbf{V}_4) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{z}} dz. \quad (15)$$

Здесь \mathbf{P}_2 и \mathbf{P}_4 — квазиимпульсы электрона и дырки в плоскости гетерограницы. Тогда для матричного элемента получаем

$$M = \frac{4\pi e^2}{\kappa_0} \int \frac{dQ_z}{2\pi} \frac{1}{Q_z^2 + (\mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_4)^2} \tilde{I}_{34}(Q_z) I_{12}(Q_z, \mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_4), \quad (16)$$

где

$$\tilde{I}_{24}(Q_z) = \int (U_2^* U_4 + \mathbf{V}_2^* \mathbf{V}_4) e^{iQ_z z} dz. \quad (17)$$

Для вычисления \tilde{I}_{24} удобно воспользоваться уравнениями Кейна (4). Из системы уравнений (4) следует, что

$$U_2^* U_4 + \mathbf{V}_2^* \mathbf{V}_4 = \frac{1}{E_4 - E_2} \operatorname{div} \mathbf{S}_{24}. \quad (18)$$

Здесь E_2 и E_4 — энергии носителей в состояниях «2» и «4», \mathbf{S}_{24} — плотность потока частиц. В нашем случае \mathbf{S}_{24} равно

$$\mathbf{S}_{24} \cong i\gamma (U_2^* \mathbf{V}_4 + U_4 \mathbf{V}_2^*). \quad (19)$$

Используя выражение (9), представим I_{13} в виде

$$I_{13}(\mathbf{Q}) \simeq i\mathbf{Q} \mathbf{d}_{13}, \quad (20)$$

где

$$\mathbf{d}_{13} = \int d^3 r \psi_1^+(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_3(\mathbf{r}).$$

Выражение (20) получено при условии, что $|\mathbf{Q}||\mathbf{r}| \ll 1$. Это условие всегда выполняется, так как характерные значения $Q \sim q_T$, где $q_T = (2m_c T / \hbar^2)^{1/2}$ тепловой импульс электрона, а $|\mathbf{r}|$ — порядка размера локализованного состояния f -электрона на примесном центре, κ^{-1} .

Так что $|\mathbf{Q}||\mathbf{r}| \sim q_T / \kappa = (T / E_{ex}^f)^{1/2} \ll 1$.

Подставим (20) и (17) в (16). Получаем

$$M = -i \frac{4\pi e^2}{\kappa_0} \int \frac{dQ_z}{2\pi} \frac{1}{Q_z^2 + (\mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_4)^2} \left\{ (\mathbf{P}_2 - \mathbf{P}_4) \mathbf{d}_{13}^{\parallel} + Q_z d_{13}^z \right\} \times \\ \times \int dz [U_2^* U_4 + \mathbf{V}_2^* \mathbf{V}_4] e^{iQ_z z}, \quad (21)$$

где $\mathbf{d}_{13} = (\mathbf{d}_{13}^{\parallel}, d_{13}^z)$.

Далее, выполняем в (21) интегрирование по Q_z . Для этого выразим $U_2^* U_4 + \mathbf{V}_2^* \mathbf{V}_4$ через плотность потока вероятности \mathbf{S}_{24} , согласно (19), имеем

$$M = \frac{2\pi e^2}{\kappa_0} \frac{\gamma}{E_g} \left\{ \frac{\mathbf{P}_{24}}{|\mathbf{P}_{24}|} \mathbf{d}_{13}^{\parallel} \int e^{-|z||\mathbf{P}_{24}|} \left[\frac{d}{dz} (U_2^* V_2^z) + i\mathbf{P}_{24} U_2^* \mathbf{V}_4^{\parallel} \right] dz + \right. \\ \left. + i d_{13}^z \int \operatorname{sign} z e^{-|z||\mathbf{P}_{24}|} \left[\frac{d}{dz} (U_2^* V_4^z) + i\mathbf{P}_{24} U_2^* \mathbf{V}_4^{\parallel} \right] dz \right\}. \quad (22)$$

Здесь $P_{24} = P_2 - P_4$,

$$\text{sign} z = \begin{cases} 1, & \text{если } z > 0, \\ -1, & \text{если } z < 0. \end{cases}$$

Выполняя в (22) интегрирование по z , для квадрата модуля матричного элемента получаем

$$|M|^2 = \left(\frac{4\pi e^2}{\kappa_0} \right)^2 |\mathbf{d}_{13}|^2 \frac{\gamma^2}{E_g^2} \left| \mathcal{L} \left(\frac{a}{2} \right) \right|^2, \quad (23)$$

где

$$\mathcal{L} \left(\frac{a}{2} \right) \approx - \frac{i}{(8a)^{1/2}} \left(\frac{dU_2^*}{dz} \right)_{z=a/2} \frac{k_{4z}}{k_{4z}^2 + P_{24}^2};$$

$$\left(\frac{dU_2^*}{dz} \right)_{z=a/2} \approx - \frac{\pi}{a} \left(\frac{2}{a} \right)^{1/2}.$$

Выражение, полученное для $|M|^2$, подставим в (6). Выполняя суммирование по начальным и конечным состояниям частиц, для скорости оже-возбуждения примесного f -электрона получаем

$$G^{QW} = 8\pi \frac{E_B}{\hbar} \left(\frac{E_{0c}}{T} \right)^2 \frac{m_c}{m_h} \lambda_{E_g}^2 |\mathbf{d}_{13}|^2 N_1 n p \exp(-\delta\varepsilon/T). \quad (24)$$

Здесь n , p — двумерные концентрации электронов и дырок, $\delta\varepsilon = E_{ex}^f - \tilde{E}_g > 0$. Так как мы можем управлять величиной \tilde{E}_g , изменяя ширину квантовой ямы a , мы будем считать, что $\delta\varepsilon \ll T$, так что $\exp(-\delta\varepsilon/T) \simeq 1$. Как уже было отмечено выше, скорость оже-возбуждения f -электрона пропорциональна величине d_{13} , т.е. дипольному матричному элементу f -электрона для перехода из основного состояния «1» в возбужденное состояние «3». Кроме того, скорость G^{QW} существенно зависит от ширины квантовой ямы a ($G^{QW} \propto a^{-4}$). Но главный результат, полученный нами, состоит в том, что мы можем управлять условием резонанса кулоновского возбуждения f -электрона за счет рекомбинации электронно-дырочной пары в квантовой яме.

Обратное время кулоновского возбуждения f -электрона при условии, что $\delta\varepsilon \ll T$, равно

$$\frac{1}{\tau_{QW}} = 8\pi \frac{E_B}{\hbar} \left(\frac{E_{0c}}{T} \right)^2 \frac{m_c}{m_h} \lambda_{E_g}^2 |\mathbf{d}_{13}|^2 n p. \quad (25)$$

Отношение скорости оже-возбуждения примесного центра в квантовой яме к скорости оже-возбуждения центра в однородном полупроводнике равно

$$\frac{G^{QW}}{G} \approx \frac{np}{NP a^2} \frac{E_{0c}}{T} \left(\frac{m_h}{m_c} \right)^{1/2}. \quad (26)$$

Это отношение для узких квантовых ям, для которых $E_{0c} \gg T$, велико. Данный вывод означает, что процесс возбуждения f - f -люминесценции в квантовой яме является более эффективным, чем в объемном материале.

Переходим к рассмотрению процесса оже-возбуждения примесного центра в присутствии квантующего магнитного поля. В присутствии сильного магнитного поля, такого, что $\hbar\omega > T$, где $\omega = eH/m_c c$ — циклотронная частота электрона, спектр электронов и дырок квантуется. Наличие уровней Ландау для электронов и дырок принципиально влияет на процесс электрон-электронного оже-взаимодействия. В плоскости, перпендикулярной магнитному полю, волновая функция электрона (или дырки) локализована на масштабе магнитной длины $\lambda_H = (c\hbar/eH)^{1/2}$. Это приводит, в частности, к существенному увеличению интеграла перекрытия электрона и дырки. Однако основное влияние магнитного поля на процесс оже-возбуждения примесного центра состоит в том, что, меняя магнитное поле, можно добиться такого случая, когда энергия, выделяющаяся в результате рекомбинации электронно-дырочной пары, в точности равна энергии возбуждения примесного центра. При таком резонансном возбуждении скорость оже-рекомбинации возрастает на несколько порядков по сравнению со скоростью возбуждения вне резонанса.

Уравнение Кейна для огибающих функций s - и p -типа получаются из (4), если произвести замену оператора \mathbf{k} на $\mathbf{k} - \frac{e}{c\hbar}\mathbf{A}$, где \mathbf{A} — векторный потенциал. Удобно решать кейновские уравнения, используя калибровку Ландау для векторного потенциала: $\mathbf{A} = (A_x, 0, 0)$; координатные волновые функции имеют вид

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i(k_x x + k_z z)} \sum_i C_i \chi_{n_i}(y) U_i(\mathbf{r}). \quad (27)$$

Здесь $\chi_{n_i}(y)$ — осцилляторные функции с номером n_i ; коэффициенты C_i являются функциями k_x , k_z и n_i ; $U_i(\mathbf{r})$ — базисные функции; для зоны проводимости это сферические функции s -типа, а для валентной зоны — собственные функции операторов \mathbf{J}^2 и \mathbf{J}_z (\mathbf{J} — оператор полного момента). Например, волновая функция электрона со спином «вниз» имеет вид

$$\psi_{c\downarrow} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{cn}}{2\varepsilon_{cn} - E_y}} \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_n(y - y_0) \\ \frac{-\gamma}{\sqrt{3}\lambda_H \varepsilon_{cn}} \chi_{n+1}(y - y_0) \\ \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\gamma k_z}{\varepsilon_{cn}} \chi_n(y - y_0) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (28)$$

Здесь $y_0 = -\frac{c\hbar}{eH} k_x$; энергия электрона —

$$\varepsilon_{cn} = E_y + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_c}. \quad (29)$$

Матричный элемент оже-возбуждения электрона на примесном центре определяется выражением (8). Однако в присутствии внешнего магнитного поля выражение для $I_{13}(Q)$ и $I_{24}(Q)$ существенно видоизменяется.

Рассмотрим случай, когда электроны и дырки находятся на нулевых уровнях Ландау. Тогда выражение (10) для $I_{ch} = I_{ch}$ принимает вид

$$I_{ch} = (2\pi)^2 \delta(\mathbf{k}_h - \mathbf{k}_c - \mathbf{q}_{\parallel}) \left[\frac{\varepsilon_c \varepsilon_h}{(2\varepsilon_c - E_g)(2\varepsilon_h - E_g)} \right]^{1/2} \times \\ \times \int dy \left\{ \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\gamma^2 k_{cz} k_{hz}}{\varepsilon_c \varepsilon_h} \right) \chi_0(y - y_c) \chi_0(y - y_h) + \right. \\ \left. + \frac{\gamma^2}{3\lambda_H^2 \varepsilon_c \varepsilon_h} \chi_1(y - y_c) \chi_1(y - y_h) \right\} \exp^{iqy}. \quad (30)$$

Здесь $\varepsilon_h = -\frac{\hbar\omega}{4} - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_{hl}}$; \mathbf{q} — импульс, переданный при кулоновском взаимодействии электронов и $\mathbf{q} = (q_{\parallel}, q_y) \equiv (\mathbf{q}_{\parallel}, q)$, m_{hl} — эффективная масса легких дырок.

Подставляя в (30) явные выражения для осцилляторных функций χ_0 и χ_1 и выполняя интегрирование по y получаем

$$I_{ch} = (2\pi)^2 \delta(\mathbf{k}_h - \mathbf{k}_c - \mathbf{q}_{\parallel}) \left[\frac{\varepsilon_c \varepsilon_h}{(2\varepsilon_c - E_g)(2\varepsilon_h - E_g)} \right]^{1/2} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{\zeta^2 + (\zeta_{0c} - \zeta_{0h})^2 + 2i\zeta(\zeta_{0c} + \zeta_{0h})}{4} \right\} \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{2}{3} \frac{k_{cz} k_{hz} \gamma^2}{3\varepsilon_c \varepsilon_h} + \frac{\gamma^2}{6\lambda_H^2 \varepsilon_c \varepsilon_h} \left[1 - \frac{(\zeta_{0h} - \zeta_{0c})^2 + \zeta^2}{2} \right] \right\}, \quad (31)$$

где $\zeta_{0c} = y_{0c}/\lambda_h$, $\zeta_{0h} = y_{0h}/\lambda_H$, $y_{0c} = -\lambda_H^2 k_{xc}$, $y_{0h} = -\lambda_H^2 k_{xh}$, $\zeta = q\lambda_H$.

Переходим к вычислению матричного элемента оже-перехода. Подставляя I_{ch} в (8) и выполняя интегрирование по q , получаем

$$M = i \frac{4\pi e^2}{\kappa_0} \left\{ (\mathbf{k}_h - \mathbf{k}_c) \mathbf{d}_{\parallel} \int \frac{dQ}{2\pi} \frac{I_{ch}(Q)}{Q^2 + (\mathbf{k}_h - \mathbf{k}_c)^2} + \int \frac{dQ}{2\pi} \frac{Q dy I_{ch}(Q)}{Q^2 + (\mathbf{k}_h - \mathbf{k}_c)^2} \right\}. \quad (32)$$

Здесь мы представили интеграл $I_{13}(Q)$ в виде

$$I_{13}(Q) = \int \psi_{1c}^*(\mathbf{r}) \psi_{3c}(\mathbf{r}) \exp^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d^3r \cong i\mathbf{Q}\mathbf{d};$$

$\mathbf{d} = \int \psi_{1c}^*(\mathbf{r}) \psi_{2c}(\mathbf{r}) d^3r$ — дипольный матричный элемент на примесном центре. Квадрат модуля M нужно подставить в выражение (6) для скорости G . Выполняя интегрирование по импульсам электронов и дырок, получаем

$$G^H = 6(2\pi)^3 \frac{E_B}{\hbar} \frac{\hbar\omega}{E_g} n_p N_1 \lambda_H^2 \lambda_T^2 \exp(-\delta\varepsilon/T) \left[d_z^2 + \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{\hbar\omega}{\delta\varepsilon} \right)^{1/2} d_{\perp}^2 \right]. \quad (33)$$

Здесь $\delta\varepsilon = E_{\text{ex}}^f - E_g$, Напомним, что E_{ex}^f — разность энергий между возбужденным f -уровнем и уровнем основного состояния; чем меньше величина $\delta\varepsilon$, тем эффективнее происходит возбуждение f -центра. Обратное время оже-возбуждения в случае $\delta\varepsilon \ll T$ равно

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_H} &= 6(2\pi)^3 \frac{E_B}{\hbar} \frac{\hbar\omega}{E_g} n p \lambda_H^2 \lambda_T^2 \left[d_z^2 + \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{\hbar\omega}{\delta\varepsilon} \right)^{1/2} d_{\perp}^2 \right] \approx \\ &\approx \frac{3}{2} (2\pi)^3 \sqrt{\pi} \frac{E_B}{\hbar} \hbar\omega_{E_g} n p \lambda_H^2 \lambda_T^2 \left(\frac{\hbar\omega}{\delta\varepsilon} \right)^{1/2} d_{\perp}^2. \end{aligned} \quad (34)$$

Таким образом, мы получили, что вблизи резонанса, когда $\delta\varepsilon \ll T$, происходит эффективное оже-возбуждение электрона на примесном центре. Отношение времен возбуждения примесного центра в присутствии магнитного поля и без поля равно

$$\frac{1}{\tau_H} \bigg/ \frac{1}{\tau} \approx \frac{3}{2} \pi^{3/2} \left(\frac{\hbar\omega}{\delta\varepsilon} \frac{m_h}{m_c} \right)^{1/2} \gg 1. \quad (35)$$

Это отношение всегда больше единицы, так как $\hbar\omega \gg \delta\varepsilon$, а также $m_h \gg m_c$. Итак, отношение времен (35) показывает, что процесс оже-возбуждения f - f -люминесценции в присутствии квантующего магнитного поля является более эффективным, чем без поля. Следствием этого, в частности, является корневая особенность скорости оже-возбуждения, т. е. $G^H \propto 1/\delta\varepsilon^{1/2}$.

3. Обсуждение

Рассмотренная выше количественная теория механизма возбуждения внутрицентральной люминесценции существенно базируется на присутствии в системе, кроме примесей редкоземельных элементов, электронно-дырочных пар. На важную роль электронно-дырочных пар в процессе возбуждения указывают экспериментальные исследования: интенсивность f - f -люминесценции для ряда редкоземельных центров зависит от интенсивности возбуждения (т. е. от числа электронно-дырочных пар) линейным образом. Электронно-дырочные пары возбуждаются светом или инжектируются через p - n -переход. При вычислении скорости оже-возбуждения примесного центра в объемном полупроводнике было показано, что эффективность возбуждения максимальна, если энергия рекомбинирующей электронно-дырочной пары в точности равна энергии возбуждения примесного центра. Таким образом, в рамках оже-механизма возбуждения f - f -люминесценции основную роль играют законы сохранения энергии и импульса частиц, участвующих в процессе. Если предположить, что возбуждение примесного центра электронами и дырками происходит через уровни ловушек, лежащих в запрещенной зоне полупроводника (когда электронно-дырочная пара локализована на примесном центре), то очевидно, что с ростом температуры эффективность возбуждения падает, так как нарушается закон сохранения энергии из-за термического выброса носителей, которые были захвачены на ловушках (т. е.

из-за делокализации электронно-дырочной пары). Следовательно, затухание фотолюминесценции с ростом температуры достаточно легко объяснимо в рамках нарушения закона сохранения энергии для оже-процесса.

В случае $f-f$ -электр люминесценции, когда электроны и дырки инжектируются через $p-n$ -переход или гетеропереход, нет необходимости в захвате электронов на уровнях ловушек для последующего возбуждения примесного центра. Наличие разности потенциалов, приложенной к $p-n$ -переходу, делает возможным туннелирование электронов или дырок в запрещенную зону (рис. 2) с последующей их рекомбинацией; при этом выделенная энергия меньше ширины запрещенной зоны E_g и тем самым легко можно удовлетворить закону сохранения энергии для оже-процесса.

Предложенные в работе два новых механизма усиления возбуждения $f-f$ -люминесценции решают также и задачу о температурном затухании люминесценции. В квантовой яме примеси редкоземельных элементов всегда можно возбудить резонансным образом. Поскольку энергия носителей зависит только от параметров квантовой ямы (от ширины ямы и высоты гетеробарьера) и не зависит от температуры, при соответствующем подборе параметров легко можно добиться резонанса для оже-процесса. Важно, что таким путем можно управлять величиной энергии, которая передается электрону примесного центра от электронно-дырочной пары.

Аналогичным образом происходит резонансное возбуждение примесного центра в квантуемом магнитном поле. Изменяя напряженность магнитного поля, можно подобрать величину энергии электронно-дырочной пары точно равной энергии возбуждения примесного центра. Интересным в этом направлении представляется исследование зависимости фотолюминесценции Er^{3+} в Si, в котором при определенном способе легирования излучение с длиной волны $\lambda = 1.54$ мкм (переход ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) для определенного типа центров происходит при возбуждении перехода $I_{15/2} \rightarrow I_{11/2}$ ($\lambda \simeq 1$ мкм).

Механизм возбуждения $f-f$ -излучения в присутствии гетерограницы (или квантовой ямы) не требует локализации на примесном центре электронно-дырочной пары, как в случае однородного полупроводника. Ряд примесей редкоземельных элементов трудно возбуждаются в однородных полупроводниках (например кубический центр эрбия в InP [3]). Наличие гетерограницы, как уже было отмечено выше, снимает все ограничения, накладываемые на процесс возбуждения законами сохранения энергии и импульса. Таким образом, гетерограница приводит не только к усилению процесса возбуждения $f-f$ -люминесценции, но также делает возможным включение процесса возбуждения f -электронов примесей в тех полупроводниках, в которых в однородном случае такое возбуждение отсутствует.

Предложенные в настоящей работе два новых механизма усиления $f-f$ -люминесценции непосредственно связаны с усилением процесса электрон-электронного взаимодействия примесного электрона и электрона полупроводника.

Резонансное возбуждение f -электрона в квантовой яме является более эффективным по сравнению с объемным полупроводником по трем причинам: во-первых, изменяя ширину квантовой ямы, всегда можно

подобрать эффективное \tilde{E}_g , такое, чтобы оно равнялось энергии возбуждения f -электрона E_{ex}^f ; во-вторых, из-за локализации электрона в направлении, перпендикулярном квантовой яме, интеграл перекрытия электрона и дырки I_{24} существенно возрастает; в-третьих, увеличивается также интеграл перекрытия электрона на примесном центре I_{13} .

В присутствии квантующего магнитного поля механизм усиления оже-возбуждения примесного f -электрона аналогичен случаю квантовой ямы. Изменяя напряженность магнитного поля, можно варьировать эффективную ширину запрещенной зоны \tilde{E}_g . В результате при некотором значении магнитного поля эффективная ширина запрещенной зоны $\tilde{E}_g(H)$ оказывается равной энергии возбуждения f -электрона E_{ex}^f . При этом условии скорость оже-возбуждения резко возрастает. Корневая особенность скорости оже-возбуждения f -электрона в квантующем магнитном поле (см. (34)) есть следствие квантования Ландау для спектра электронов и дырок.

Следует подчеркнуть, что резонансное возбуждение f -электрона в квантующем магнитном поле является более эффективным, чем в квантовой яме, поскольку электрон и дырка локализуются сильнее. Следствием такой локализации является: а) увеличение интеграла перекрытия I_{ch} между электроном и дыркой, б) преобладание эффективного дальнего действия при кулоновском взаимодействии f -электрона и электрона полупроводника, в) резонансное оже-возбуждение f -электрона электронно-дырочной пары. В результате скорость возбуждения f -электрона в квантующем магнитном поле оказывается на несколько порядков больше, чем в отсутствие магнитного поля.

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований N 93-02-3199.

Список литературы

- [1] V.A. Kasatkin, V.F. Masterov, V.P. Saveliev, V.A. Kharchenko. *Abstracts 7th All-Union Symposium on Spectroscopy of Crystals* (Russia, 1982) p. 167.
- [2] H. Isshiki, H. Kobayashi, S. Yugo, T. Kimura, T. Ikoma. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 484 (1991).
- [3] V.F. Masterov. *MRS Symp. Proc.*, **301**, 373 (1993).
- [4] P.S. Whitney, K. Vwai, H. Nakagome, K. Takahei. *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 2074 (1988).
- [5] B. Lambert, Y. Toudie, G. Grandpierre et al. *Electron. Lett.*, **24**, 1446 (1988).
- [6] Г.Г. Зегря, В.А. Харченко. *ЖЭТФ*, **101**, 327 (1992).
- [7] А.А. Пахомов, И.Н. Ясиевич. *ФТП*, **27**, 482 (1993).
- [8] А.Д. Андреев, Г.Г. Зегря. *ЖЭТФ*, **105**, 1005 (1994).

Редактор В.В. Чалдышев

The mechanism of $f-f$ luminescence enhancement in semiconductors

G.G. Zegrya, * V.F. Masterov

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
194021, St. Petersburg, Russia

* State Technical University, 194251, St. Petersburg, Russia