

Особенности фотолюминесценции эрбия в кремниевых структурах, полученных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии

© Б.А. Андреев, З.Ф. Красильник, В.П. Кузнецов, А.О. Солдаткин, М.С. Бреслер*,
О.Б. Гусев*, И.Н. Ясиевич*

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603600 Нижний Новгород, Россия

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

(Поступила в Редакцию 9 ноября 2000 г.)

Исследована фотолюминесценция полупроводниковых структур Si:Er:O/Si, выращенных методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии. При температуре жидкого гелия измерены зависимости интенсивности фотолюминесценции эрбия от интенсивности возбуждения. Анализ полученных экспериментальных результатов на основе экситонной модели возбуждения ионов эрбия в матрице кристаллического кремния указывает на существенную роль альтернативного (помимо донорных уровней эрбиево-кислородных комплексов) канала захвата свободных экситонов, а также безызлучательного канала рекомбинации экситонов, связанных на эрбиевых донорах, без возбуждения эрбия. Оценена доля оптически активных центров эрбиевой люминесценции по отношению к полной концентрации введенного эрбия.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 98-02-16619, 98-02-18246, 99-03-32757), МНТП "Фундаментальная спектроскопия" (проект 08.02.043), МЦФПИН (грант 00-2-01) и ИНТАС (грант 99-01872).

В исследованиях излучательной рекомбинации кремниевых структур, легированных эрбием, начался новый этап, связанный с попытками получения стимулированного излучения на длине волны $1.54 \mu\text{m}$ при оптической накачке [1,2]. Одним из перспективных методов создания светоизлучающих структур Si:Er/Si с высокой интенсивностью фотолюминесценции (ФЛ) является сублимационная молекулярно-лучевая эпитаксия (СМЛЭ) [3]. Повышение эффективности люминесценции связано, в частности, с увеличением доли оптически активных эрбиевых центров в Si. В образцах, получаемых методом ионной имплантации, доля оптически активного эрбия составляет, по оценке [4], от 1 до 10% от количества внедренных ионов эрбия. В работах [5,6] показано, что максимальная концентрация оптически активного эрбия в имплантированных структурах не превышает $3 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ при полной концентрации введенного эрбия до $2 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$. В структурах, выращенных методом СМЛЭ и характеризующихся высоким уровнем интенсивности ФЛ [7], доля оптически активных центров, связанных с эрбием, по отношению к полной концентрации введенного эрбия не определялась. Представляет интерес также оценка эффективности возбуждения люминесценции в эпитаксиальных структурах.

Цель данной работы — исследовать особенности ФЛ эпитаксиальных структур Si:Er:O/Si, выращенных методом СМЛЭ, а также оценить долю оптически активных форм эрбия в эпитаксиальных слоях и эффективность их возбуждения.

1. Эксперимент

Исследованные эпитаксиальные структуры были выращены методом СМЛЭ на подложках Si:B(100) [3]. По данным вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), приведенным на рис. 1, *a, b*, концентрация эрбия составляла $5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$ (структура № 37), $1 \cdot 10^{18}$ и $(1-2) \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ в структурах № 17 и 16 соответственно. Содержание кислорода для структуры № 37 более чем на порядок превышало содержание эрбия в эпитаксиальных слоях структур № 17 и 16, концентрация примесей фосфора, бора и алюминия изменялась в интервале $2 \cdot 10^{16} - 7 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Структура № 37 с толщиной легированного слоя $1.8 \mu\text{m}$ была выращена при более высокой (по сравнению со структурами № 16, 17) температуре подложки. Структуры № 17 и 16 отжигались в атмосфере водорода в течение 30 min при температурах 800 и 900 К соответственно. Влияние отжига на люминесцентные свойства эпитаксиальных структур описано в [7]. Спектры ФЛ регистрировались Фурье-спектрометром BOMEM DA3-36 при температурах 4.2 и 78 К в диапазоне от 6000 до $10\,000 \text{cm}^{-1}$ с разрешением до 0.5cm^{-1} . В качестве накачки использовалось излучение Kr⁺- и Ar⁺-лазеров с длиной волны 647 и 514.5 nm соответственно, с мощностью возбуждающего излучения до 500 mW, а также излучение светодиода с длиной волны 640 nm и мощностью до 6 mW. Измерения времени спада люминесценции проводились с помощью цифрового осциллографа.

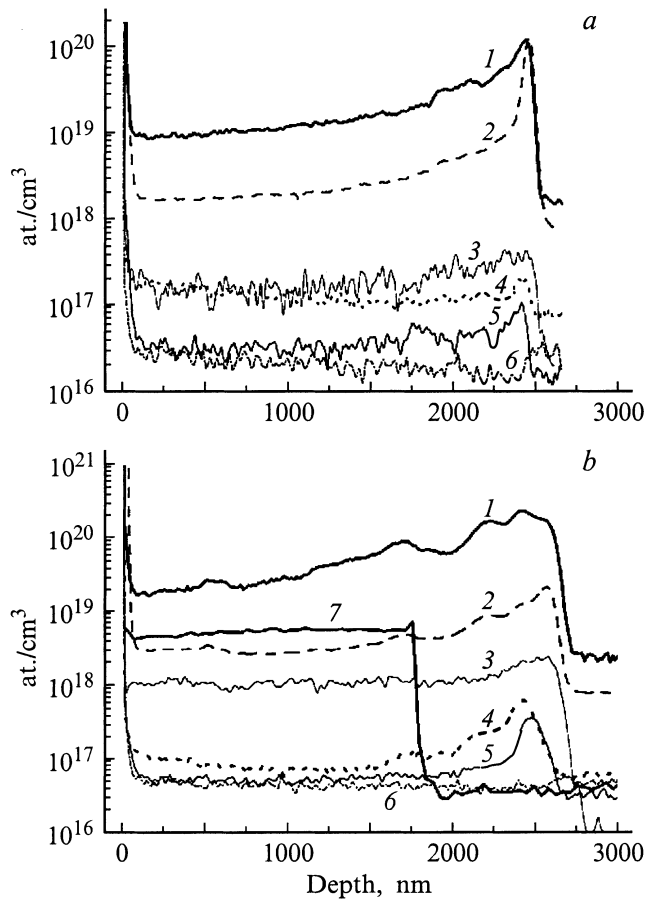


Рис. 1. Распределение концентрации примесей в эпитаксиальных слоях кремния по данным ВИМС. Структуры № 16 (a) и 17 (b): 1 — O, 2 — C, 3 — Er, 4 — Al, 5 — P, 6 — B. Структура № 37: 7 — Er.

2. Результаты эксперимента

Спектры ФЛ эпитаксиальных слоев Si:Er, представленные на рис. 2, относятся к внутрицентровому переходу $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} и состоят из широкой ($\approx 30 \text{ cm}^{-1}$) полосы с максимумом на 6500 cm^{-1} , которую, согласно [8], можно отнести к эрбию в преципитатах Si-Er-O, и из характерной для СМЛЭ серии узких пиков ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) изолированного кислородсодержащего центра Er-1 [9]. В ряду структур № 16–17–37 суммарная интенсивность ФЛ резко увеличивается за счет полосы оптически активного эрбия в преципитатах. Интенсивность ФЛ центра Er-1 в образце № 17 в 3.5 раза больше, чем в образце № 16, но доля излучения центра Er-1 в суммарной интенсивности ФЛ падает. В высокочастотной области при гелиевых температурах наблюдается спектр люминесценции экситонов, связанных на атомах мелких электрически активных примесей. ФЛ свободных экситонов и экситонов, связанных на эрбии, не наблюдалась.

Зависимости интенсивности люминесценции для линий центра Er-1 и широкой полосы эрбия в преципитатах от мощности накачки представлены на рис. 3. Для описания наблюдаемой зависимости использовано выражение [10]

$$I_{PL} = abP/(1 + bP), \quad (1)$$

где

$$b = Q\tau, \quad a \sim N_0^{\text{Er}}\tau_d.$$

Здесь P — мощность накачки, Q — фактор, учитывающий квантовую эффективность и зависящий от температуры, длины волны возбуждающего излучения

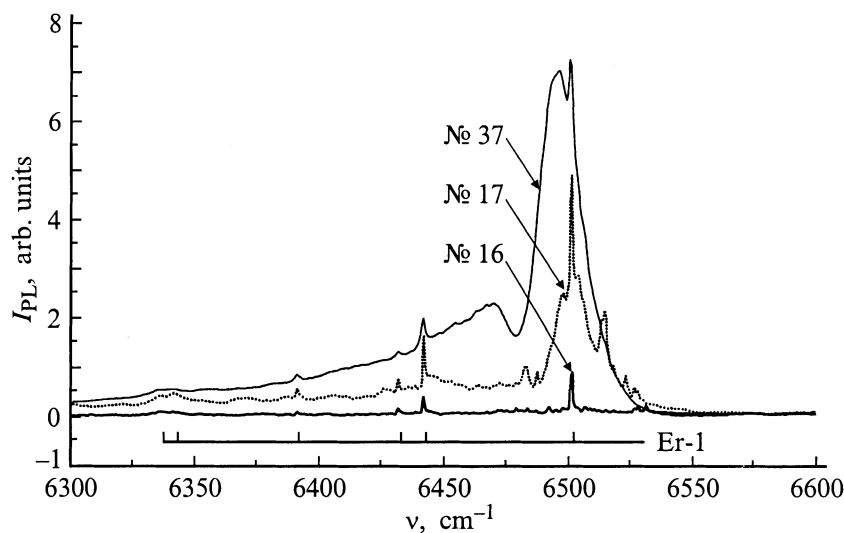


Рис. 2. Спектры ФЛ эпитаксиальных структур при $T = 4.2 \text{ K}$. Разрешение составляет 1 cm^{-1} , мощность возбуждающего излучения $\approx 100 \text{ mW}$.

Параметры зависимости интенсивности ФЛ от мощности накачки

Структура	Излучающий центр	$a \cdot 10^{-3}$, arb. units (при $T = 4.2$ К)	b , mW^{-1} (при $T = 4.2$ К)	τ_{exp} , ms (при $T = 80$ К)
№ 16	Er-1	0.26	0.086 ± 0.020	0.01
№ 17	Er-1	0.87	0.085 ± 0.008	Не измерялось
№ 17	Er в преципитатах, полоса 6500 cm^{-1}	1.1	0.087 ± 0.010	1.3
№ 17	Er в преципитатах, полоса 6500 cm^{-1}	4.4	0.025 ± 0.004	1.3

и геометрических параметров, N_0^{Er} — концентрация оптически активных ионов Er^{3+} , τ и τ_d — полное и излучательное время жизни Er^{3+} в возбужденном состоянии соответственно. Интенсивность люминесценции эрбия пропорциональна $N_{\text{Er}}^* w_{\text{rad}}$, где N_{Er}^* — концентрация возбужденных ионов Er^{3+} , $w_{\text{rad}} = \tau_d^{-1}$ — вероятность излучательного перехода.

Результаты, приведенные на рис. 3 и в таблице, показывают, что коэффициенты b , характеризующие рост интенсивности ФЛ в области линейной зависимости от уровня возбуждения, для линий центра Er-1 в структурах № 16 и 17 с различными концентрациями оптически активных центров, содержащих ионы эрбия (N_0), совпадают. При насыщении $I_{\text{PL}} = a$, и для двух образцов $a_1/a_2 = N_0^1/N_0^2$ (если считать, что время τ_d не зависит от образца). Отметим также равенство коэффициентов b для линейчатого спектра центра Er-1 и для широкой полосы ФЛ Er^{3+} в преципитатах в структуре № 17. Таким образом, для однородно легированных структур № 16 и 17 закон нарастания числа возбужденных ионов Er (и интенсивности ФЛ) при увеличении мощности возбуждающего излучения не зависит от концентрации и природы оптически активных центров, содержащих Er. Увеличение концентрации оптически активных центров и интенсивности ФЛ при насыщении в 4 раза в структуре № 37 по сравнению со структурой № 17 приводит к уменьшению величины b , эффективность возбуждения ионов Er^{3+} падает.

На рис. 4 представлены результаты измерения времени нарастания и спада эрбиевой ФЛ в структурах № 17 и 37 при температуре жидкого азота. Времена нарастания отличаются от времен спада вследствие нелинейной зависимости интенсивности ФЛ от накачки, описываемой формулой (1), причем влияние нелинейности сильнее для структуры, характеризующейся большим значением параметра b . Действительно, время включения импульса накачки описывается формулой

$$I/\tau_{\text{on}} = (I + bP)/\tau,$$

что позволяет определить время жизни эрбия в возбужденном состоянии.

Для структур № 17 и 37 время жизни возбужденного состояния иона Er^{3+} приведено в таблице, оно измерено для сигнала ФЛ в полосе излучения Er в преципитатах. В структуре № 16, где доминирует центр Er-1,

$\tau_{\text{exp}} = 10 \mu\text{s}$, что, по-видимому, связано с быстрым безызлучательным Оже-процессом девозбуждения указанного центра. Концентрация равновесных носителей в структуре № 16 $n \approx (2-3) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (при $T = 80$ К)

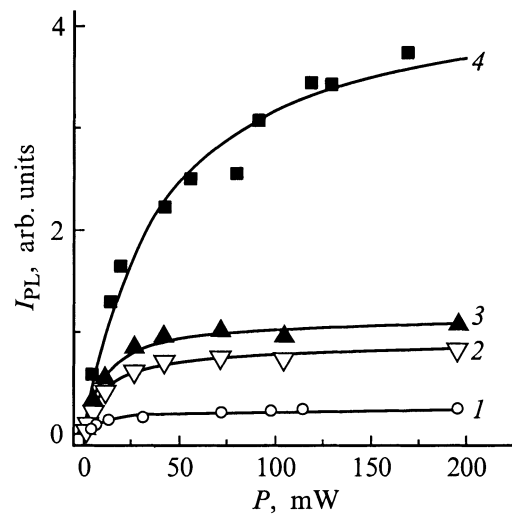


Рис. 3. Зависимость интенсивности ФЛ от мощности накачки при 4.2 К. 1, 2 — линии центра Er-1 в структурах № 16 и 17 соответственно, 3, 4 — полоса на 6500 cm^{-1} в структурах № 17 и 37 соответственно. Сплошные кривые — расчет по формуле (1) для структур № 16, 17, 37.

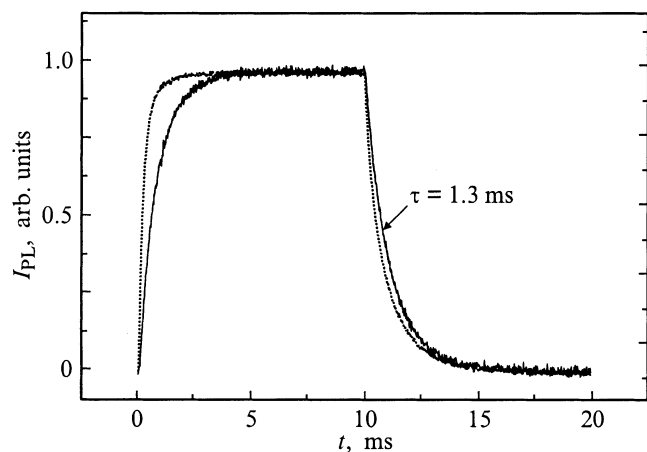


Рис. 4. Осциллограммы сигнала эрбиевой ФЛ для структур № 17 (пунктир) и 37 (сплошная линия) при плотности мощности возбуждения 0.35 mW/mm^2 .

соответствует измеренному времени жизни при известном значении коэффициента $C_A = 5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ Оже-процесса девозбуждения. Полное время жизни τ в образцах № 17, 37 достаточно велико и близко к излучательному времени жизни иона эрбия. По-видимому, при низкой температуре 4.2 К при подавлении безызлучательного Оже-девозбуждения эрбия полное время жизни τ для изолированных центров Er-1 также близко к излучательному времени жизни.

Измеренное время жизни иона Er в возбужденном состоянии близко к значениям, приводимым в литературе для структур, выращенных методом МЛЭ (например, в [10] $\tau = 1.8\text{--}0.33 \text{ ms}$). В то же время параметр b не только определяется эффективностью возбуждения ионов эрбия в данной структуре (сечением возбуждения), но и зависит от степени фокусировки накачивающего излучения, т. е. не подлежит непосредственному сравнению для экспериментов, выполненных на разных установках.

3. Обсуждение результатов измерений ФЛ структур

Для интерпретации полученных результатов существующая модель [11,12] экситонного механизма возбуждения иона Er^{3+} в Si была дополнена альтернативным (по отношению к оптически активным центрам, включающим Er^{3+} , с концентрацией N_0^E) каналом захвата свободных экситонов, обусловленным связыванием экситона на других мелких примесных центрах (P, B и др.). Кроме того, была учтена возможность рекомбинации экситона, связанного на эрбии, без передачи энергии в 4*f*-оболочку иона эрбия. Общую концентрацию центров захвата экситонов в альтернативном канале обозначим N_0^P . Здесь и далее величины, характеризующие оптически активный эрбий, будут обозначены индексами E , а относящиеся к альтернативному каналу захвата экситонов — индексами P .

Система уравнений баланса для концентраций электронно-дырочных пар, свободных экситонов, экситонов, связанных на ионах эрбия и ионах фосфора, а также возбужденных ионов эрбия имеет вид

$$G = \gamma n p + \gamma_x n p, \quad (2a)$$

$$\gamma_x n p = n_x / \tau_x + c_E N_0^E n_x + c_P N_0^P n_x, \quad (2b)$$

$$c_E N_0^E n_x = n_{xb}^E / \tau_{xb}^E + n_{xb}^E (1 - N_E^* / N_0^E) / \tau^*, \quad (2c)$$

$$c_P N_0^P n_x = n_{xb}^P / \tau_{xb}^P, \quad (2d)$$

$$n_{xb}^E (1 - N_E^* / N_0^E) / \tau^* = N_E^* / \tau_d. \quad (2e)$$

Здесь G — скорость генерации электронно-дырочных пар, n, p — концентрации свободных электронов и дырок, n_x — концентрация свободных экситонов, n_{xb}^E и n_{xb}^P — концентрации экситонов, связанных соответственно на ионах эрбия и фосфора, γ — коэффициент квадратичной рекомбинации электронов и дырок, γ_x — коэффициент их связывания в экситоны, c_E и c_P —

коэффициенты захвата свободных экситонов уровнями эрбия и фосфора соответственно, $\tau_x, \tau_{xb}^E, \tau_{xb}^P$ — времена жизни свободных экситонов, экситонов, связанных на эрбии и фосфоре, τ^* — характерное время Оже-процесса возбуждения, N_0^E и N_0^P — концентрации оптически активных ионов эрбия и ионов фосфора.

Система уравнений баланса записана в приближении низких температур, когда можно пренебречь процессами распада экситонов на пары, освобождения связанных экситонов, процессами девозбуждения ионов эрбия, т. е. всеми процессами, содержащими энергию активации.

Приближенные аналитические решения системы уравнений баланса в двух случаях (в предположении, что $\gamma \ll \gamma_x$ и основной канал ухода свободных экситонов — захват их на донорные уровни эрбия или фосфора) имеют следующий вид.

1) В случае $N_0^P \ll N_0^E$, когда альтернативный канал захвата свободных экситонов можно не учитывать,

$$N^* = N_0^E G b_1 / (1 + G b_1), \quad b_1 = (\tau_{xb}^E / \tau^*) \tau_d / N_0^E. \quad (3)$$

Это решение получено в приближении $\tau_{xb}^E \ll \tau^*$, которое может быть обосновано оценкой $\tau_{xb}^E \sim 3 \text{ ns}$, следующей из обзора [13]; $\tau^* \sim 0.2 \mu\text{s}$ согласно [12]. Решение (3) мало отличается от полученного численно точного решения системы уравнений баланса. Отметим, что N^* при увеличении мощности накачки определяется концентрацией оптически активного эрбия и не зависит от концентрации N_0^P . При малых мощностях N^* не зависит и от N_0^E . Физический смысл последнего ясен: интенсивность определяется не числом центров, содержащих Er^{3+} , а числом рожденных свободных экситонов, которых мало по сравнению с количеством центров их захвата.

2) В случае $N_0^P \gg N_0^E$, когда альтернативный канал является доминирующим, решение при скоростях генерации $G \ll N_0^P / \tau_{xb}^P$ имеет вид

$$N^* = N_0^E G b_1 / (1 + G b_1),$$

$$b_1 = (c_E / c_P) (\tau_{xb}^E / \tau^*) \tau_d / N_0^P. \quad (4)$$

Зависимость числа возбужденных центров с Er от концентрации активных центров линейная. Величина b_1 (закон нарастания N^* и интенсивности ФЛ при увеличении мощности накачки) не зависит от концентрации оптически активного эрбия, а определяется альтернативным каналом с концентрацией N_0^P .

Полученные теоретически зависимости N^* от G имеют вид (1), а коэффициенты b_{Er} , соответствующие b в (1), равны

$$b_{\text{Er}} = \beta (\tau_{xb}^E / \tau^*) \tau_d / N_0^E \quad \text{для решения (3),} \quad (5)$$

$$b_{\text{Er}} = \beta (c_E / c_P) (\tau_{xb}^E / \tau^*) \tau_d / N_0^P \quad \text{для решения (4),} \quad (6)$$

где $G = \beta \times P$, $\beta = 3 \cdot 10^{20} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{mW}^{-1}$ в предположении, что G равно отношению числа фотонов, поступающих в образец в единицу времени, к объему, в котором происходит поглощение лазерного излучения.

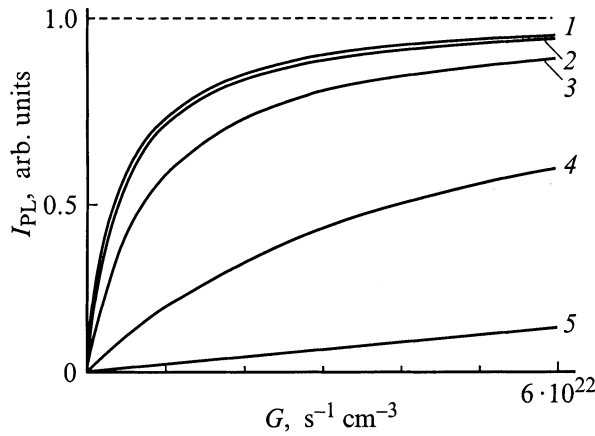


Рис. 5. Зависимости N^*/N_0^E от скорости генерации пар G при изменении концентрации N_0^E , полученные из численного решения системы уравнений баланса при $T = 4.2\text{ K}$, $N_0^P = 6 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$. Максимальная скорость генерации $6 \cdot 10^{22}\text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ соответствует мощности накачки $\sim 200\text{ mW}$. $N_0^E, \text{ cm}^{-3}$: 1 — $6 \cdot 10^{14}$, 2 — $6 \cdot 10^{15}$, 3 — $6 \cdot 10^{16}$, 4 — $6 \cdot 10^{17}$, 5 — $6 \cdot 10^{18}$.

На рис. 5 приведены результаты численного решения системы уравнений баланса, дающие зависимости N^*/N_0^E от G и N_0^E , при $T = 4.2\text{ K}$, $N_0^P = 6 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$. В расчете были приняты значения $\tau^* = 0.2\text{ }\mu\text{s}$, $\tau_{xb}^E = 3\text{ ns}$, $\tau_d = 1\text{ ms}$. Скорость генерации $6 \cdot 10^{22}\text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ соответствует в эксперименте мощности накачки $\sim 200\text{ mW}$. При $N_0^P \ll N_0^E$ ($N_0^E = 6 \cdot 10^{17} - 6 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$) решение описывается формулой (5) и зависимость N^*/N_0^E от скорости генерации G определяется концентрацией оптически активного эрбия N_0^E . В противоположность этому при $N_0^P \gg N_0^E$ ($N_0^E = 6 \cdot 10^{14} - 6 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$) решение описывается приближенной формулой (6) и закон нарастания N^*/N_0^E с увеличением G не зависит от концентрации оптически активного эрбия N_0^E , а целиком определяется концентрацией центров в альтернативном канале захвата экситонов N_0^P .

4. Оценка концентрации оптически активных центров

Равенство коэффициентов b для эрбиевых центров разной природы при значительном изменении концентрации Eg и хорошем описании зависимости интенсивности ФЛ оптически активных центров Eg^{3+} от мощности накачки формулой (1) свидетельствует о том, что в структурах № 16 и 17 альтернативный (по отношению к оптически активному эрбию) канал диссипации энергии возбуждающего излучения является основным. В рамках экситонной модели можно заключить, что реализуется предельный случай (6) $N_0^P \gg N_0^E$. При этом по экспериментально найденному значению b можно определить концентрацию N_0^P . Воспользовавшись выражением (6) с учетом экспериментальных данных таблицы, величины

β и данных о временах жизни [11,14–16], получим $N_0^P \sim 6 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$. Сравнивая этот результат с данными ВИМС, приведенными на рис. 1, *a, b*, можно заключить, что доля оптически активных атомов эрбия в общем его содержании в структуре № 17 не превышает 6%, и мелкие электрически активные примеси могут вносить заметный вклад в захват и рекомбинацию свободных экситонов. Поскольку оптически активный эрбий присутствует в образце № 17 в основном в виде преципитатов и отношение общего числа оптически активных центров $Eg-1$ в образцах № 17 и 16, определенное по интенсивности линий ФЛ центров при насыщении, составляет 3.5, ясно, что доля оптически активного эрбия в образце № 16 и доля оптически активного эрбия в форме центров $Eg-1$ в образце № 17 значительно меньше 6%.¹ Увеличение концентрации оптически активных атомов эрбия (структура № 37) не приводит автоматически к росту квантовой эффективности возбуждения эрбия, по-видимому вследствие одновременного роста концентрации центров безызлучательной рекомбинации, содержащих эрбий.

Таким образом, для увеличения эффективности экситонного возбуждения эрбия (оптическая накачка или диод в режиме прямого смещения) в СМЛЭ-структурах, характеризующихся большим ($> 1\text{ }\mu\text{s}$) временем жизни иона эрбия в возбужденном состоянии и высокой интенсивностью ФЛ, необходимо, чтобы генерируемые экситоны связывались и рекомбинировали преимущественно на эрбиевых центрах с передачей возбуждения иону Eg^{3+} . При существующем соотношении между каналами рекомбинации $N_0^P \gg N_0^E$ насыщение люминесценции эрбия достигается при существенно больших мощностях накачки.

Авторы благодарны Ю.А. Карпову (Институт химических проблем микроэлектроники, Москва) за предоставление источников для СМЛЭ-процесса.

Список литературы

- [1] X. Zhao, S. Komuro, H. Isshiki, Y. Aoyuagi, T. Sugano. Appl. Phys. Lett. **74**, 1, 120 (1999).
- [2] В.И. Емельянов, Б.В. Каменев, П.К. Кашкаров, Е.И. Константинова, В.Ю. Тимошенко, Е.И. Теруков, М.С. Бреслер, О.Б. Гусев. ФТТ **42**, 8, 1372 (2000).
- [3] В.А. Andreev, А.У. Andreev, Н. Ellmer, Н. Hutter, Z.F. Krasil'nik, V.P. Kuznetsov, S. Lanzerstorfer, L. Palmeshofer, K. Piplits, R.A. Rubtsova, N.S. Sokolov, V.B. Shmagin, M.V. Stepihova, E.A. Eskova. J. Cryst. Growth **201–202**, 534 (1999).
- [4] J. Michel, F.Y.G. Ren, B. Zheng, D.C. Jacobson, J.M. Poate, L.G. Kimerling. Mater. Sci. Forum **143–147**, 707 (1994).
- [5] A. Polman, G.N. van den Hoven, J.S. Custer, J.H. Shin, R. Serna, P.F.A. Alkemade. J. Appl. Phys. **77**, 1256 (1995).

¹ Из вида спектра следует, что в образце № 16 оптически активный эрбий присутствует в основном в форме центров $Eg-1$, поэтому доля центров $Eg-1$ в образце № 16 равна доле оптически активных центров с эрбием.

- [6] A. Polman. *J. Appl. Phys.* **82**, 1 (1997).
- [7] А.Ю. Андреев, Б.А. Андреев, М.Н. Дроздов, В.П. Кузнецов, З.Ф. Красильник, Ю.А. Карпов, Р.А. Рубцова, М.В. Степихова, Е.А. Ускова, В.Б. Шмагин, Н. Ellmer, L. Palmeshofer, K. Piplitz, H. Hutter. *ФТП* **33**, 2, 156 (1999).
- [8] W. Jantsch, S. Lanzerstorfer, L. Palmeshofer, M. Stepikova, H. Preier. *J. Lumin.* **80**, 9 (1999).
- [9] Б.А. Андреев, А.Ю. Андреев, Д.М. Гапонова, З.Ф. Красильник, А.В. Новиков, М.В. Степихова, В.Б. Шмагин, В.П. Кузнецов, Е.А. Ускова, S. Lanzerstorfer. *Изв. РАН. Сер. физ.* **64**, 2, 269 (2000).
- [10] R. Serna, J.H. Shin, M. Lohrmeier, E. Vlieg, A. Polman. *J. Appl. Phys.* **79**, 5, 2658 (1996).
- [11] О.Б. Гусев. Докт. дис. ФТИ РАН, СПб (1998).
- [12] М.С. Бреслер, О.Б. Гусев, Б.П. Захарченя, И.Н. Ясиевич. *ФТТ* **38**, 5, 1474 (1996).
- [13] G. Davies. *Phys. Rep.* **176**, 83 (1989).
- [14] W. Schmid. *Phys. Stat. Sol. (b)* **84**, 529 (1977).
- [15] T. Steiner, M.L.W. Thewalt. *Solid State Commun.* **49**, 1121 (1984).
- [16] J.C. Merle, M. Capizzi, F. Fiorini, A. Frova. *Phys. Rev.* **B13**, 4821 (1978).