

535.37:537.311.13

**КРАЕВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРЯМОЗОННЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

А. П. Леванюк, В. В. Осипов

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	427
1. Люминесценция слабо легированных полупроводников	429
а) Вероятности спонтанных излучательных переходов (429). б) Экситонная люминесценция (431). в) Межзонная излучательная рекомбинация (434). г) Примесная излучательная рекомбинация (437). д) Межпримесная (донорно-акцепторная) рекомбинация (439). е) О роли различных каналов излучательной рекомбинации (442).	
2. Люминесценция сильно легированных полупроводников	443
а) Энергетический спектр СЛП. Основные каналы излучательной рекомбинации (443). б) «Межзонная» излучательная рекомбинация в СЛП (448). в) Примесная излучательная рекомбинация в СЛП (458). г) Межпримесная излучательная рекомбинация в СЛП (461). д) Краевая люминесценция сильно компенсированных СЛП (СЛКП) (466). е) Переходные характеристики люминесценции (471).	
Заключение	473
Цитированная литература	474

ВВЕДЕНИЕ

Краевой люминесценцией называется спонтанное излучение с энергией фотона, близкой к ширине запрещенной зоны полупроводника, возникающее при рекомбинации неравновесных носителей тока. Еще в 1923 г. Лосев¹ обнаружил и правильно интерпретировал рекомбинационное излучение, возникающее при инъекции носителей в карбид кремния. В 1952 г. наблюдалась люминесценция германиевых р—п-переходов^{2,3}, а в 1955 г.—переходов на основе GaAs⁴, материала с прямыми оптическими переходами, при исследовании которого были открыты наиболее яркие эффекты, связанные с излучательной рекомбинацией в полупроводниках.

К настоящему времени выполнено огромное число работ по люминесценции полупроводников. В первую очередь это связано с тем, что исследование люминесценции представляет собой один из самых тонких и наиболее распространенных экспериментальных методов изучения конкретных особенностей энергетического спектра и кинетических характеристик кристаллов. Интерес к люминесценции еще более усилился после открытия в GaAs стимулированного излучения⁵ и создания инжекционных лазеров⁶⁻⁸, в особенности гетеролазеров⁹, а также источников спонтанного излучения, обладающих высокой эффективностью и быстродействием¹⁰⁻¹⁸. В процессе исследований выявилось большое разнообразие наблюдаемых зависимостей, причем данные разных авторов зачастую находились в видимом противоречии как друг с другом, так и с теоретическими представлениями, которые они использовали^{7, 18-21}.

Обычно¹⁹⁻²¹ спектр люминесценции $\Phi(\omega)$ определяется из закона Кирхгофа по частотной зависимости коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$: $\Phi(\omega) \sim \omega^2 \alpha(\omega) \exp(-\omega/T)$ (этот закон используется и при вычислении скорости излучательной рекомбинации²²). Во многих случаях такой подход допустим, но при этом, как подчеркивается в настоящем обзоре, вид $\Phi(\omega)$ определяется теми деталями зависимости $\alpha(\omega)$, которые при рассмотрении поглощения, как правило, не учитываются. Так, например, при вычислении спектров краевой люминесценции, обусловленной рекомбинацией свободных электронов и дырок, необходимо знать зависимость $\alpha(\omega)$ при энергиях фотона ω , близких к ширине запрещенной зоны E_g . Для прямозонных полупроводников обычно полагают¹⁹⁻²¹ $\alpha(\omega) \sim \sim \sqrt{\omega - E_g}$, что совершенно неоправданно, поскольку такая зависимость справедлива лишь при достаточно больших значениях $\omega - E_g$, когда можно пренебречь кулоновским взаимодействием между электронами и дырками, а также их рассеянием^{18, 23}. Учет чисто кулоновского (без экранирования) взаимодействия электрона и дырки приводит к ступеньке в зависимости $\Phi(\omega)$ (см. п. в) гл. 1). Истинный же вид $\Phi(\omega)$, особенно в длинноволновой области, определяется экранированием кулоновского взаимодействия и рассеянием носителей. Таким образом, более естественной оказывается постановка задачи непосредственного вычисления спектров люминесценции, а не учет важных для люминесценции деталей зависимости $\alpha(\omega)$. Именно такой подход и используется в настоящем обзоре. При этом автоматически учитывается и возможный неравновесный характер распределения носителей по состояниям, что также весьма существенно.

Действительно, казалось бы, спектр люминесценции можно восстановить по экспериментально найденной зависимости $\alpha(\omega)$ ²⁰. Однако получаемый таким образом спектр излучения может существенно отличаться от экспериментально наблюдаемого. Это связано с тем, что люминесценция, в отличие от поглощения, представляет собой существенно неравновесное явление. Она, как правило, наблюдается в условиях сильного возбуждения, когда распределение по состояниям неравновесных носителей может заметно отличаться от равновесного, т. е. далеко не всегда может быть описано введением квазиуровней Ферми для электронов и дырок.

Особенно ярко неравновесный характер люминесценции проявляется в сильно легированных полупроводниках (СЛП), к которым относится основная часть экспериментального материала. Интерес к СЛП вызван прежде всего высокой эффективностью излучательной рекомбинации в них¹²⁻¹⁷, а также тем, что они представляют собой удобный объект для изучения свойств неупорядоченных систем²⁴. Трудности, возникающие при интерпретации экспериментальных данных по люминесценции СЛП, связаны и с особенностями их электронного спектра²⁵⁻²⁸. В существующих обзорах и монографиях эти особенности, если и обсуждались, то лишь бегло, а зачастую и непоследовательно. Благодаря выполненным в последние годы теоретическим²⁹⁻³⁷ и экспериментальным работам, ссылки на которые даются по ходу изложения, сложная картина люминесценции СЛП стала в основном ясной. Она оказалась далеко не столь тривиальной, как это представлялось ранее^{7, 18, 21, 38}. Разъяснению этих нетривиальных особенностей и иллюстрации их важности для интерпретации экспериментальных данных посвящена большая часть настоящего обзора. Рассмотрение проводится в основном применительно к полупроводникам с прямыми разрешенными оптическими переходами, так как эти материалы (GaAs, InSb, InAs) наиболее полно экспериментально изучены, а индивидуальные особенности неглубоких примесей в них практически не проявляются.

В зависимости от способа генерации носителей различают: фотолюминесценцию — как результат освещения кристалла коротковолновым светом; катодолюминесценцию — возбуждение пучком быстрых электронов; пробойную электролюминесценцию, связанную с лавинной генерацией носителей в сильных электрических полях; инжекционную электролюминесценцию, возникающую при инжекции носителей из контактов, преимущественно из p — n -переходов. Рассмотрение спектров люминесценции в данном обзоре проводится в обычной постановке задачи теории рекомбинации — при заданных концентрациях свободных носителей. Определение связи концентрации свободных электронов и дырок с уровнем накачки при различных типах возбуждения представляет собой самостоятельную задачу, поскольку концентрации носителей определяются, как правило, не излучательной, а одним из видов безызлучательной рекомбинации.

Распределение свободных электронов и дырок, как правило, можно описывать введением квазиуровней Ферми F_n и F_p соответственно. Поэтому при заданных их концентрациях задача сводится к отысканию распределения носителей по локализованным состояниям. Ей в настоящем обзоре уделяется особое внимание. Следует, однако, иметь в виду, что способ возбуждения неравновесных носителей может в принципе влиять на их распределение. Это, в частности, реализуется при фотолюминесценции, возбуждаемой достаточно широкополосным источником света. Кроме того, оказывается, что в ряде случаев $\Phi(\omega)$ не определяется однозначно плотностью электронных состояний и функцией распределения. Таким образом, в общем случае, например, для компенсированных СЛП (см. д. гл. 2), даже зная распределение носителей и $\alpha(\omega)$, нельзя найти спектр люминесценции.

Рассмотрение довольно сложной картины люминесценции СЛП, которому посвящена вторая часть обзора, предваряется описанием основных механизмов излучательной рекомбинации в слабо легированных полупроводниках. Подчеркивается, что и в этой области существует много нерешенных, но весьма важных для интерпретации экспериментальных данных вопросов. Обсуждение состояния теории в этой области совершенно необходимо также и для понимания дальнейшего материала и сопоставлений.

1. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СЛАБО ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

а) В е р о я т н о с т и с п о н т а н н ы х и з л у ч а т е л ь н ы х п е р е х о д о в

Волновые функции электрона и дырки с энергиями, близкими к краям запрещенной зоны, в приближении эффективной массы можно записать как³⁹

$$\Psi_1 = F_1(\mathbf{r}) U_c(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_{c0}\mathbf{r}), \quad \Psi_f = F_f(\mathbf{r}) U_v(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_{v0}\mathbf{r}), \quad (1.1a)$$

где $U_c(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_{c0}\mathbf{r})$ и $U_v(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}_{v0}\mathbf{r})$ — функции Блоха, отвечающие дну зоны проводимости и вершине валентной зоны, которые в прямозонных полупроводниках соответствуют одной точке пространства квазимпульсов, причем, как правило, $\mathbf{k}_{c0} = \mathbf{k}_{v0} = 0$ (рис. 1); F_1 и F_f — модулирующие функции, являющиеся решениями волнового уравнения в методе эффективной массы³⁹, они нормированы на основной объем решетки V . Для свободных носителей

$$F_1(\mathbf{r}) = V^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{r}), \quad F_f(\mathbf{r}) = V^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}_f\mathbf{r}), \quad (1.1b)$$

а для локализованных на мелком примесном уровне

$$F_t = (\pi a_{e,h}^3)^{-1/2} \exp(-r \kappa_{e,h}), \quad (1.1b)$$

где $\kappa_{e,h}^{-1} = a_{e,h}$ — боровский радиус электрона или дырки соответственно. Учитывая, что функции $F(\mathbf{r})$ слабо меняются на расстояниях порядка

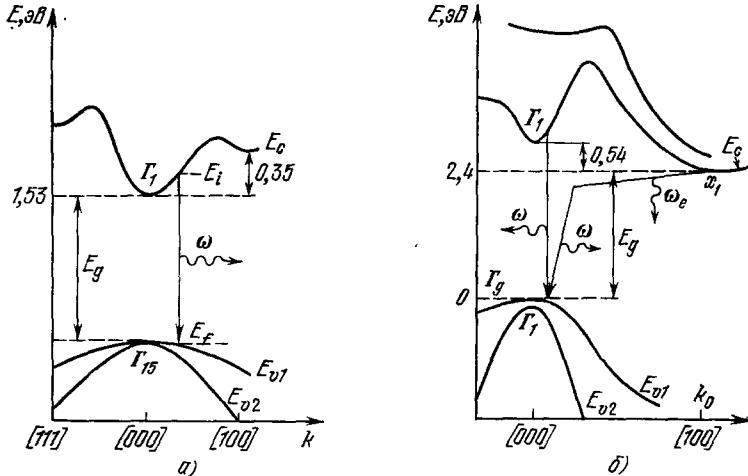


Рис. 1. Зависимость энергии электрона от квазимпульса в полупроводниках с прямыми (а — на примере GaAs) и непрямыми (б — на примере GaP) оптическими переходами.

Стрелками показаны прямые и непрямые переходы с испусканием фотона и оптического фона с энергией ω_1 .

постоянной решетки, вероятность излучательного перехода из i - в f -состояние в полупроводниках с прямыми разрешенными оптическими переходами можно представить в виде²³

$$w_{i,f} = A \left| \int F_f^*(\mathbf{r}) F_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2, \quad (1.2)$$

где

$$A = \frac{4e^2 \bar{n} \omega \hbar}{m_e^2 c^3 v_0^2} \left| \int_{v_0} U_c^*(\mathbf{r}) \nabla_{\perp} U_v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right|^2 = \\ = \frac{2\bar{n}}{3 \cdot 137} \frac{E_g}{m_e c^2} \frac{\omega}{\hbar} \frac{E_g + \Delta}{E_g + (2/3) \Delta}, \quad (1.2a)$$

ω — энергия фотона; \bar{n} — коэффициент преломления; v_0 — объем элементарной ячейки; $m_e/m_e = m_0/m_e - 1$, m_0 — масса электрона в вакууме. Последнее равенство в (1.2а) относится к кейновской модели спектра²³ (Δ — величина спин-орбитального расщепления).

Подставляя (1.1б) в (1.2), для вероятности межзонного перехода, т. е. излучательной рекомбинации свободных электронов и дырок, получим²³

$$w_{c,v} = A \delta_{k_1, k_f}. \quad (1.3)$$

Вероятность перехода зона-примесь, т. е., например, вероятность рекомбинации свободного электрона с локализованной на акцепторе дыркой, как следует из (1.1б), (1.1в) и (1.2), равна⁴⁰

$$w_{c,a} = \frac{A 64 \pi \kappa^5}{V (\kappa^2 + k^2)^4} = \frac{A 64 \pi a_h^3}{V} \left(\frac{\kappa^2}{\kappa^2 + k^2} \right)^4 \equiv \frac{W_0}{V} \left(\frac{\kappa^2}{\kappa^2 + k^2} \right)^4. \quad (1.4)$$

Вероятность межпримесного (донорно-акцепторного) перехода, т. е. рекомбинации электрона, связанного на доноре, с дыркой, локализованной на акцепторе, определяется интегралом перекрытия (1.2) двух водородоподобных функций (1.1в) и в случае, когда $a_e \gg a_h$, составляет⁴¹

$$w_{d, a} = 64A \left(\frac{a_h}{a_e} \right)^3 \exp \left(-\frac{2r}{a_e} \right) \equiv v_0 \exp \left(-\frac{2r}{a_e} \right), \quad (1.5)$$

где r — расстояние между донором и акцептором.

При записи (1.2) не учитывалось взаимодействие электрона и дырки (как и другие многочастичные эффекты). Для обобщения формулы (1.2) представим входящий в нее интеграл в виде

$$\begin{aligned} \int F_i^*(\mathbf{r}) F_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &\equiv \int F_h(\mathbf{r}_h) F_e(\mathbf{r}_e) \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h = \\ &= \int F(\mathbf{r}_h, \mathbf{r}_e) \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h, \end{aligned}$$

где $F(\mathbf{r}_h, \mathbf{r}_e)$ — волновая функция электрона и дырки. При учете их взаимодействия $F(\mathbf{r}_h, \mathbf{r}_e) \neq F(\mathbf{r}_h) F(\mathbf{r}_e)$. Однако для однородной среды $F(\mathbf{r}_h, \mathbf{r}_e) = \Psi(\mathbf{R}) \varphi(\mathbf{r})$, где \mathbf{R} — координата центра масс электрона и дырки, а $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$. Таким образом, из (1.2) имеем

$$w_{e, h} = \left| A \int \varphi_i(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \int \Psi(\mathbf{R}) d\mathbf{R} \right|^2. \quad (1.6)$$

Для свободно движущейся электрон-дырочной пары $\Psi(\mathbf{R}) = \Psi_0(\mathbf{R}) = V^{-1/2} \exp(i\mathbf{kR})$, где $\mathbf{k} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$, а $\varphi_i(\mathbf{r})$ — водородоподобная волновая функция относительного движения электрона и дырки в i -состоянии. В этом случае^{23, 42}

$$w_{e, h}(\mathbf{k}, i) = AV |\varphi_i(0)|^2 \delta_{\mathbf{k}, 0}. \quad (1.7)$$

Эффекты рассеяния также можно учесть в формулах (1.2), (1.6), используя в качестве волновых функций $F(\mathbf{r})$ и $\Psi(\mathbf{R})$ не плоские волны, а соответствующим образом измененные функции (см. ниже). Страгое рассмотрение этих вопросов удобно проводить в формализме функций Грина^{26, 43, 44}.

б) Экситонная люминесценция

В полупроводнике с малой эффективной массой одного из носителей электрон и дырка в связанном состоянии образуют экситон Ванье — Мотта⁴²⁻⁴⁴. Излучение, вызванное его аннигиляцией, называют экситонной люминесценцией. Используя (1.7), для интенсивности основной спектральной линии этого излучения получим (в частности, для основной с $i = 0$)

$$\Phi_{ex}(\omega) = \frac{2\omega}{V} \sum_{\mathbf{k}} w_{e, h}(\mathbf{k}, 0) f_{ex}^i(\mathbf{k}) \delta(\omega - E_{ex}) = 2\omega A \frac{f_{ex}^0(0)}{\pi a_B^3} \delta(\omega - E_{ex}^0), \quad (1.8)$$

где $E_{ex} = E_{ex}^0 + (\hbar^2 k^2 / 2m^*)$ — энергия экситона, a_B — его боровский радиус, $m^* = m_e m_h (m_e + m_h)^{-1}$ — приведенная масса электрона и дырки, $f_{ex}^i(\mathbf{k})$ — функция распределения неравновесных экситонов в i -состоянии, множитель 2 учитывает сохранение спина при оптическом переходе^{19, 23}. Если считать, что f_{ex}^0 — распределение Максвелла, то $f_{ex}^0(0) = n_{ex}/N_{ex}$, где n_{ex} — концентрация, а $N_{ex} \sim T^{3/2}$ — эффективное число состояний³⁹ для экситонов. Скорость излучательной рекомбинации, т. е. число прорекомбинировавших в единице объема за единицу времени

электрон-дырочных пар

$$R_{\text{rad}} = \int \frac{1}{\omega} \Phi(\omega) d\omega, \quad (1.9)$$

согласно (1.8) равна

$$R_{\text{ex}} = \frac{n_{\text{ex}}}{\tau_{\text{ex}}}, \quad \text{где } \tau_{\text{ex}} = \pi N_{\text{ex}} a_{\text{B}}^3 A^{-1}. \quad (1.10)$$

В большинстве прямозонных полупроводников время жизни экситона τ_{ex} чрезвычайно мало. Например, для GaAs $\tau_{\text{ex}} \sim 10^{-10}$ с (из теоретической оценки по формуле (1.2а), а также экспериментальных данных ^{18, 48}, следует, что $A^{-1} \approx 0,3 \cdot 10^{-9}$ с). Время же заполнения состояния с $\mathbf{k} = 0$,

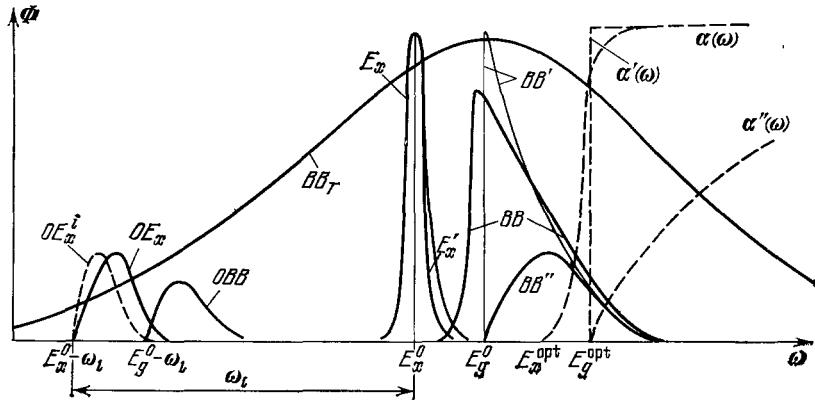


Рис. 2. Качественный вид спектров излучения, обусловленного экситонной и межзонной рекомбинацией.

BB и $\alpha(\omega)$ — спектры излучения и поглощения, отвечающие межзонным переходам, BB'' и $\alpha''(\omega)$ — то же, но без учета взаимодействия и рассеяния носителей, BB' и $\alpha'(\omega)$ — то же при учете только кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой; OBB — линия оптического повторения межзонального излучения; E_x — спектр, отвечающий аннигиляции экзитонов, E_x' — то же при учете только прямых переходов; OEx — линия оптического повторения экзитонного излучения; OEx' — основная линия экзитонной люминесценции в непрямозонных полупроводниках. BB_T — спектр краевой люминесценции при высоких температурах.

определенное неупругими столкновениями, при низких температурах и невысоких плотностях экситонов *) может превышать τ_{ex} . В этих условиях происходит интенсивное обеднение состояния с $k = 0$ и использование распределения Максвелла для вычисления $f_{\text{ex}}(0)$ не оправдано. Кorrectное вычисление $f_{\text{ex}}(k)$, насколько нам известно, в литературе отсутствует, вместе с тем ее истинный вид в области малых k определяет не только скорость аннигиляции экситонов, но и форму спектра экситонной люминесценции.

Согласно (1.8) спектр экситонной люминесценции представляет собой δ -функцию. Конечная же ширина экситонной линии (рис. 2) определяется процессами рассеяния^{43, 44}, при учете которых δ -функция заменяется некоторой колоколообразной функцией с шириной $\Gamma \approx \hbar/\tau_0$, где τ_0 — время жизни экситона в состоянии с $k = 0$. Эта функция близка по виду к лоренцевской, т. е.

$$\delta(\omega - E_{\text{ex}}^0) \rightarrow \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{[\omega - E_{\text{ex}}^0 + \Delta(\omega)]^2 + \Gamma^2(\omega)}, \quad (1.11)$$

*) При высоких концентрациях экситонов становится существенным их взаимодействие, рассмотрение которого представляет собой самостоятельную проблему ⁴⁵.

когда экситоны рассеиваются в основном на примесях или акустических фононах при слабом электрон-фононном взаимодействии^{43, 44}. При этом $\Delta \approx \Gamma \approx \hbar/\tau_0$, где $\tau_0^{-1} = \tau_{i0}^{-1} + \tau_{f0}^{-1}$, а частоты рассеяния на примесях и фононах пропорциональны соответствующим концентрациям ($\tau_{i0}^{-1} \sim N$, $\tau_{f0}^{-1} \sim T$). Таким образом, в чистых полупроводниках при не слишком низких температурах ширина основной линии экситонного излучения, согласно (1.11), пропорциональна T . Однако коэффициент пропорциональности для большинства полупроводников существенно меньше единицы⁴³.

Отклонения от лоренцевской формы линии излучения (рис. 2) связаны, в частности, с вкладом непрямых переходов. Последние происходят без сохранения квазимпульса благодаря процессам рассеяния. Иными словами, при участии рассеивателя возможна аннигиляция экситона с $k \neq 0$. Вероятность таких переходов мала по сравнению с прямыми переходами, поэтому, несмотря на то, что большинство экситонов имеет $k \neq 0$, их аннигиляция проявляется лишь в коротковолновом крыле линии излучения (см. рис. 2). Затягивание спектра излучения в коротковолновую область можно описать как возрастание с увеличением частоты коэффициента $\Gamma(\omega)$ в формуле (1.11).

В реальных полупроводниках спектр экситонной люминесценции может иметь достаточно сложный вид^{46, 47}. Так, при низких температурах основной является линия, обусловленная аннигиляцией связанных на дефектах экситонов. Для определения тонкой структуры экситонной линии необходимо учитывать поляритонные эффекты, т. е. взаимовлияние электромагнитного поля и экситона^{43, 44}. В ряде экспериментов⁴⁶ наблюдалось излучение, связанное с аннигиляцией экситона, находящегося в одном из низших возбужденных s -состояний. Интенсивность такого излучения $\Phi_n \approx a_B^3 (n) f_{ex}^n (0) \sim n^{-3} \exp [-(E_{ex}^0 - E_g)/n^2 T]$, т. е. убывает быстрее, чем n^{-3} , где n — главное квантовое число в кулоновской задаче*).

Наряду с основной линией довольно заметной является линия оптического повторения, отвечающая аннигиляции экситона с одновременным испусканием продольного оптического фонара. Она смещена в длинноволновую область относительно основной экситонной линии на энергию оптического фонара ω_1 (рис. 2). При излучении с участием оптического фонара правило отбора по квазимпульсу (1.7) не выполняется, иными словами, линия оптического повторения целиком обусловлена непрямыми оптическими переходами. Следовательно, в эту линию дают вклад экситоны с любыми векторами k . Ее форма определяется плотностью экситонных состояний, $f_{ex}(k)$ и зависимостью от k константы взаимодействия экситона и оптического фонара. Последняя⁴⁴ $\sim k$, а особенности $f_{ex}(k)$ в области малых k здесь несущественны, поэтому для невырожденных экситонов форма линии оптического повторения хорошо описывается⁴⁶ функцией $(\omega - E_{ex}^0 + \omega_1)^{3/2} \exp(-\omega/T)$. Поскольку линия оптического повторения определяется аннигиляцией экситонов с любыми k , а взаимодействие с продольными оптическими фонарами велико, скорость рекомбинации с испусканием таких фонаров может быть довольно значительной⁴⁶:

$$R_{opt} = A n_{ex} \frac{(m_e - m_h)^2}{2m^* (m_e + m_h)} \frac{T}{\omega_1} \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\epsilon_\infty} \right), \quad (1.12)$$

где ϵ_0 и ϵ_∞ — статическая и высокочастотная (оптическая) диэлектрические постоянные.

*). Этот вывод не относится к большим n , когда $a_B(n)$ становится больше, чем длина экранирования или длина рассеяния. Благодаря экранированию и рассеянию высшие экситонные возбужденные уровни сливаются с непрерывным спектром, эффективно уменьшая ширину запрещенной зоны E_g^0 (см. п. в) гл. 1).

Когда дно зоны проводимости и вершина валентной зоны разнесены на величину k_0 (см. рис. 1, б), прямая рекомбинация электрона и дырки вообще невозможна. В таких (непрямозонных) полупроводниках анигилия экситона происходит преимущественно с испусканием оптического фонона и соответствующая линия является основной в спектре экситонной люминесценции. Поскольку испускаемые при этом оптические фононы имеют $k \approx k_0$, зависимостью от k константы взаимодействия экситона с оптическим фононом можно пренебречь. В результате форма линии экситонной люминесценции в непрямозонных полупроводниках достаточно точно соответствует⁴⁶ функции $(\omega - E_{\text{ex}} - \omega_1)^{1/2} \exp(-\omega/T)$, т. е. существенно отличается от формы основной экситонной линии и ее оптического повторения в прямозонных полупроводниках (рис. 2).

в) Межзонная излучательная рекомбинация

В прямозонных полупроводниках спектральная интенсивность излучения в единице объема, обусловленная рекомбинацией свободных электронов и дырок, определяется выражением *)

$$\Phi_{c, v}(\omega) = \frac{2\omega}{V} \sum_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} w_{e, h}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) f_c(\mathbf{k}_e) f_v(\mathbf{k}_h) \delta(\omega - E_g^0 - \varepsilon_e - \varepsilon_h), \quad (1.13)$$

где E_g^0 — ширина запрещенной зоны полупроводника, ε_e , ε_h — кинетические энергии электрона и дырки, f_c , f_v — функции распределения электронов и дырок по состояниям свободной и валентной зоны. Так как время релаксации энергии свободных носителей, как правило, гораздо меньше времени их рекомбинации, то f_c и f_v можно считать функциями Ферми с квазиуровнями F_n и F_p для электронов и дырок соответственно.

Когда электроны и дырки невырождены, существенно учитывать взаимодействие между ними. Иными словами, межзонную люминесценцию следует рассматривать как результат анигилии экситонов, находящихся в состояниях непрерывного спектра. Такие состояния экситона удобно описывать волновой функцией, зависящей от $\mathbf{k} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$, $\mathbf{K} = -\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h$, где \mathbf{k}_e , \mathbf{k}_h волновые векторы бесконечно удаленных друг от друга электрона и дырки. Переходя в (1.13) к переменным \mathbf{K} и \mathbf{k} и используя (1.7), для невырожденных носителей получим

$$\Phi_{c, v}(\omega) = \frac{A\omega}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (\omega - E_g^0)^{1/2} \Delta \exp \Delta \operatorname{sh}^{-1} \Delta \exp \left(\frac{F_n - F_p - \omega}{T} \right), \quad (1.14)$$

где $\Delta = \pi \sqrt{E_{\text{ex}}/(\omega - E_g^0)}$. Согласно (1.14) $\Phi_{c, v}(\omega)$ при $\omega = E_g^0$ испытывает скачок от нуля до конечной величины и спадает в коротковолновой области по экспоненциальному закону (BB' на рис. 2), т. е. $\Phi_{c, v}(\omega) \sim \sim \Theta(\omega - E_g^0) \exp(-\omega/T)$; в то же время из (1.13) и (1.3) следует, что $\Phi_{c, v}(\omega) \sim (\omega - E_g^0)^{1/2} \exp(-\omega/T)$ **). Такая линия изображена кривой BB'' на рис. 2, из которого видно, насколько сильно взаимодействие носителей влияет на вид спектра. Так, кривой BB'' отвечает полуширина линии, равная $1,8T$, а кривой BB' — $0,7T$. Полуширина спектра излучения наиболее чистых полупроводников имеет, как правило, промежуточное значение^{20, 45, 46, 49}, и форма линии (BB на рис. 2) является более гладкой, чем даваемая формулой (1.14). Такое различие связано с тем, что при

*) Для полупроводников со сложной валентной зоной (см. рис. 1, а) выражения для $\Phi_{c, v}(\omega)$ представляют собой сумму по зонам легких, тяжелых и спин-отщепленных дырок¹⁹.

**) Эта формула приводится во многих монографиях и без всякого на то основания используется при обработке экспериментальных данных.

выводе (1.14) не учитывалось рассеяние носителей и другие многочастичные эффекты. Так, например, рекомбинация электрона и дырки с одновременным испусканием одного, двух и т. д. продольных оптических фононов, так же, как в случае экситонного излучения, приведет к соответствующим линиям оптических повторений (ОВВ на рис. 2).

Таким образом, определение формы спектра межзонной люминесценции в прямозонных невырожденных полупроводниках представляет собой весьма сложную задачу, при решении которой необходимо учитывать кулоновское взаимодействие носителей и их рассеяние, при наличии которого в излучение дают вклад и непрямые переходы. Эта задача сколько-нибудь полно до сих пор не рассматривалась. Качественно же многочастичные эффекты приведут к следующим изменениям спектра излучения.

За счет конечности времени жизни в каждом состоянии, т. е. неопределенности энергии состояния, спектральный максимум излучения несколько сдвигается в длинноволновую область (см. рис. 2) и появляется длинноволновое крыло линии межзонной люминесценции. Эти эффекты можно получить, заменив δ -функцию в (1.13) некоторой функцией конечной ширины, аналогично (1.11). Так же, как и при экситонной люминесценции (п. б) гл. 1), наблюдаемое «затягивание», по сравнению с (1.14), спектра в коротковолновую область^{45, 49} связано с вкладом непрямых переходов, приводящих к снятию правила отбора (1.7) по квазимпульсу \mathbf{k} . В длинноволновую область будет вносить вклад и излучение, отвечающее аннигиляции экситонов из возбужденных состояний дискретного спектра. С ростом температуры увеличивается рассеяние на фононах, благодаря чему спектр межзонного излучения еще более затягивается в длинноволновую область, и линии оптических повторений возрастают по интенсивности (1.12) и уширяются. При достаточно высоких температурах линии, отвечающие различным каналам краевой люминесценции, сливаются, так что спад интенсивности излучения в длинноволновую область становится монотонным (см. рис. 2). Экспериментальные исследования как люминесценции, так и поглощения, показывают, что длинноволновый спад в большом интервале изменения ω и T описывается зависимостью $\exp(-\omega/T)$ — так называемое правило Урбаха. Его убедительное теоретическое обоснование до сих пор отсутствует, хотя рассмотрение этого вопроса имеет большую историю^{7, 18, 21, 23, 43}.

Естественно, что многочастичные эффекты сказываются и на частотной зависимости коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$. Используя соотношения Эйнштейна между вероятностью спонтанного излучения фотона и вероятностью его поглощения^{7, 8, 19}, $\alpha(\omega)$ можно представить как

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi^2 c^2 \hbar^3}{V \omega^2 n^2} \sum_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} w_{e, h}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) [1 - f_c(\mathbf{k}_e)] \times \\ \times [1 - f_v(\mathbf{k}_h)] \delta(\omega - E_g^{\text{opt}} - \varepsilon_e - \varepsilon_h). \quad (1.15)$$

Из (1.13) и (1.15) следует, что для невырожденных носителей при $E_g^{\text{opt}} = E_g^0$

$$\Phi_{c, v}(\omega) = \frac{\bar{n}^2 \omega^3 \alpha(\omega)}{\pi^2 \hbar^3 c^2} \exp\left(\frac{F_n - F_p - \omega}{T}\right) = \frac{\bar{n}^2 \omega^3 \alpha(\omega)}{\pi^2 \hbar^3 c^2} \frac{n_p}{n_i^2} \exp\left(-\frac{\omega}{T}\right). \quad (1.16)$$

Это соотношение можно получить и из термодинамических соображений²², которые, строго говоря, применимы лишь к равновесному излучению. В приведенном выводе (1.16) предположение о наличии термодинамического равновесия не использовалось, однако не были учтены полярные эффекты, приводящие к длинноволновому (стоксовскому) сдвигу линий люминесценции по сравнению с соответствующими линиями поглощения.

Благодаря этим эффектам величины E_g^0 , E_g^{opt} , а также m_e и m_h в (1.13) и (1.15) могут заметно различаться. В твердых телах, как и в молекулах, стоксовский сдвиг можно объяснить на основе принципа Франка — Кондона⁵⁰. Применительно к полупроводникам он означает, что рождение электрон-дырочной пары при поглощении фотона осуществляется при замороженной конфигурации ядер. Затем, в результате взаимодействия носителя с ионами решетки, происходит ее локальное искажение, вследствие чего образуется полярон³⁹, который характеризуется большей эффективной массой и меньшей энергией по сравнению со свободным носителем. Излучательными переходами между поляронными состояниями и определяется люминесценция. В большинстве полупроводников образуется полярон слабой связи³⁹, когда понижение энергии при образовании электронного и дырочного поляронов, т. е. разность между оптической E_g^{opt} и термической E_g^0 шириной запрещенной зоны, уходящими соответственно в (1.15) и (1.13), примерно составляет

$$E_g^{\text{opt}} - E_g^0 \equiv \Delta_{\text{pol}}^h + \Delta_{\text{pol}}^e = \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{\epsilon(\infty)} \sqrt{3.2\omega_1} (\sqrt{I_a} + \sqrt{I_d}), \quad (1.17)$$

где I_a и I_d — энергии ионизации водородоподобных акцептора и донора. По оценкам, в некоторых прямозонных полупроводниках, в частности в GaAs, величина Δ_{pol} превышает I_d и энергию связи экситона. Поэтому без учета полярного эффекта линию межзонной люминесценции можно принять по ее энергетическому положению (см. рис. 2) за линию экситонного или примесного излучения, что является характерной ошибкой при интерпретации спектра излучения чистых монокристаллов.

Электрическое поле носителя вызывает не только ионные смещения, но и изменение плотности электронов и дырок. При учете этого эффекта в правой части (1.17) появляется дополнительный член. Действительно, когда частота фотона $\omega \approx E_g^0 \gg \omega_m$ — частоты максвелловской релаксации, поглощение фотона происходит при замороженной конфигурации электронов и дырок, которая затем перестраивается, экранируя поля возникающих носителей. В результате этого эффекта энергия электрона и дырки понижается на приходящуюся на эту пару корреляционную энергию ионизованного газа⁵¹, которая равна $e^2/\epsilon r_0$, где r_0 — радиус экранирования Дебая.

Если носители, например, электроны, вырождены, то $r_0 < a_e$ и кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой становится несущественным. Это приводит, в частности, к исчезновению экситонной люминесценции⁴⁶. Вычисляя $\Phi(\omega)$ и $\alpha(\omega)$ по формулам (1.13), (1.15) и (1.3), для случая скалярных эффективных масс получим⁵²

$$\Phi_{c, v}(\omega) = \frac{A\omega}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \omega_1^{1/2} \left[\exp \left(\frac{E_c - F_n}{T} + \frac{m^*\omega_1}{m_e T} \right) + 1 \right]^{-1} \times \\ \times \left[\exp \left(\frac{F_p - E_v}{T} + \frac{m^*\omega_1}{m_h T} \right) + 1 \right]^{-1}, \quad (1.18a)$$

$$\alpha(\omega) = A \frac{i(2m^*)^{3/2} c^2}{2\omega^2 n^2} \omega_1^{1/2} \left[1 + \exp \left(\frac{F_n - E_c}{T} - \frac{m^*\omega_1}{m_e T} \right) \right]^{-1} \times \\ \times \left[1 + \exp \left(\frac{E_v - F_p}{T} - \frac{m^*\omega_1}{m_h T} \right) \right]^{-1}, \quad (1.18b)$$

где $\omega_1 = \omega - E_g$. Скорость излучательной рекомбинации (1.9) согласно (1.18a) для межзонных переходов_± равна

$$R_{c, v} = A \left(\frac{m_h}{m_h + m_e} \right)^{3/2} \frac{pn}{N_v} \quad \text{или} \quad R_{c, v} = Ap \equiv p/\tau_{\min}, \quad (1.19)$$

соответственно для невырожденных и сильно вырожденных ($F_n - E_c > > Tm_h/m_e$) электронов. Поскольку в невырожденных полупроводниках существенно кулоновское взаимодействие электрона и дырки, то коэффициент межзонной излучательной рекомбинации $W_{c,v} = N_v R_{c,v} / np$ заметно зависит от концентрации носителей и температуры⁴⁸. Более существенное отличие $R_{c,v}$ от даваемого (1.19) следует ожидать в СЛП (см. п. а) гл. 2).

Из рис. 3 видно резкое отличие наблюдаемых спектров люминесценции СЛП от вычисленных по формуле (1.18а), которое тем сильнее, чем больше степень легирования полупроводника (ср. кривые 3 и 4 на рис. 3). Резко различаются также наблюдаемая частотная зависимость коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ в СЛП и вычисленная по (1.18б)^{21, 27, 28}. Такое

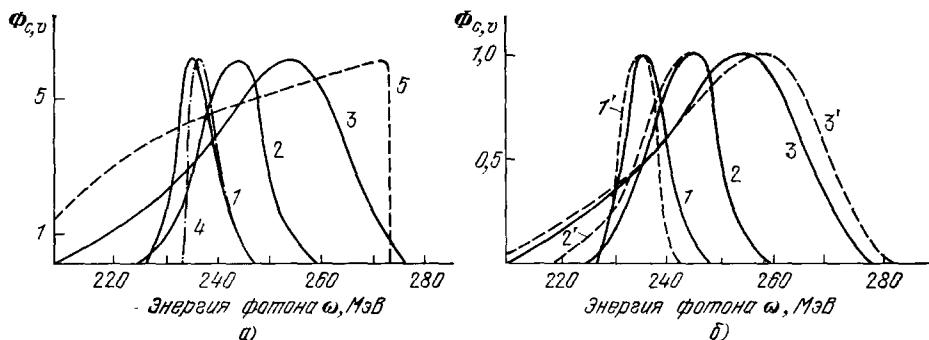


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции различно легированных образцов *n*-InSb при 4,2 К⁵².

1 — $n = 1,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 2 — $n = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 3 — $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 1'—3', 4, 5 — теоретические спектры межзонной рекомбинации: 4 — вычислен по формуле (1.18а) для $n > 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 1'—3' — по формуле (2.10) (п. б) для $\eta = N_v(p + \theta n)^{-1} = 10^8$ и $1' - \gamma = 4,4 \text{ МэВ}$ $\mu_n = E_n - E_c = 12 \text{ МэВ}$ ($N_d \approx 1,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), $2' - \gamma = 7,4 \mu_n = 27 (5 \cdot 10^{16})$, $3' - \gamma = 14,5 \mu_n = 68 (2,5 \cdot 10^{17})$ соответственно, 5 — форма спектра примесной рекомбинации, соответствующая формуле (1.22) при $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и $I_3 = 30 \text{ МэВ}$.

отличие отчасти связано с тем, что в⁵² не учитывалось рассеяние носителей, которое приводит к ослаблению правил отбора по энергии и квазимпульсу. Однако главная причина расхождения теории и эксперимента состоит в том, что при расчетах⁵² не учитывалось сильное изменение электронного спектра полупроводника, обусловленное флуктуациями концентрации как носителей, так и заряженных примесей²⁵⁻²⁸. Таким образом, использование формул (1.18) для СЛП сомнительно даже для оценок (см. п. а) гл. 2).

Исключение здесь составляют полупроводники с очень малыми m_e и большими ϵ , которые оказываются вырожденными уже при столь малых концентрациях электронов, что влиянием легирования на спектр можно пренебречь. К ним относится, например, PbSnTe.

г) Примесная излучательная рекомбинация

Спектральную интенсивность излучения в единице объема при рекомбинации свободного электрона с локализованной на акцепторе дыркой для прямозонного полупроводника можно записать, используя (1.4), в виде

$$\Phi_{c,a}(\omega) = N_0 W_0 \omega \int_0^{\infty} \frac{I_1^4 \rho_c(\epsilon) \delta(\omega - \epsilon - E_g + I_a)}{(I_1 + \epsilon)^4 \{1 + \exp[(\epsilon - F_n + E_v)/T]\}} d\epsilon, \quad (1.20)$$

где I_a — энергия ионизации акцептора; N_0 — концентрация нейтральных акцепторов; $I_1 = I_a m_h/m_e$; ε — кинетическая энергия электрона; $\rho_c(\varepsilon)$ — плотность состояний, равная ³⁹

$$\rho_c(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}. \quad (1.24)$$

Из выражений (1.20) и (1.21) имеем ⁵²

$$\Phi_{c,a}(\omega) = N_0 B \frac{\omega V \omega - E_g + I_a}{[1 + \exp(\omega + E_v + I_a - F_p)/T]} \frac{I_a}{(\omega - E_g + I_a + I_1)^4}, \quad (1.22)$$

где $B = (W_0/2\pi^2) (2m_e/\hbar^2)^{3/2}$. Последний множитель в (1.22) отражает зависимость вероятности перехода (1.4) от волнового вектора электрона.

При $(F_n - E_c) < I_1$ его можно считать равным единице, поскольку при этом условии из (1.4) следует, что

$$W_{c,a} = W_0 = 64\pi A a_h^3 = 64\pi A \left(\frac{\hbar^2}{2m_h I_a}\right)^{3/2}. \quad (1.23)$$

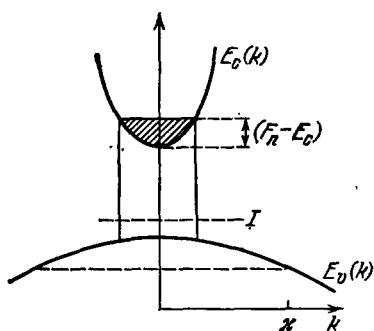


Рис. 4. Пояснение отсутствия правила отбора по квазимпульсу при примесной излучательной рекомбинации.

T или $F_n - E_c$ (рис. 4). Это означает, что все электроны с равной вероятностью рекомбинируют с локализованными дырками, и форма

В этом случае форма спектральной линии не зависит от индивидуальных характеристик неглубокого акцептора, а формула (1.22) справедлива и для полупроводников с анизотропной эффективной массой дырки. Физический смысл этого результата состоит в том, что характерное значение волнового вектора дырки, локализованной на акцепторе, $\mathbf{k} = a_n^{-1}$ превышает характерное значение волнового вектора электрона, которое определяется величиной

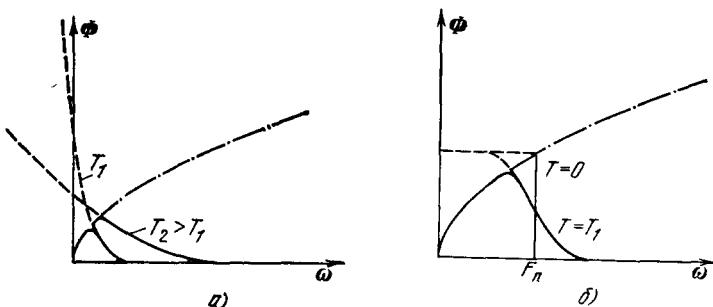


Рис. 5. Форма спектра излучения при примесной рекомбинации.

а) Невырожденный полупроводник, б) вырожденный полупроводник (штриховая кривая — функция Ферми; штрих-пунктирная кривая — плотность состояний).

спектральной линии определяется лишь заполнением электронных состояний (рис. 5). При этом для невырожденного полупроводника из (1.22) следует, что энергия спектрального максимума

$$\omega_m = E_g - I_a + 0,5T, \quad (1.24)$$

а полуширина линии равна $1,8 T$. В случае вырождения

$$\omega_m = F_n - E_v - I_a - T \ln \left[\frac{2(F_n - E_c)}{T} - 1 \right], \quad (1.25)$$

а ширина линии определяется величиной $F_n - E_c$; характерная энергия спада $\Phi(\omega)$ в области высоких частот равна T (см. рис. 5).

Скорость примесной излучательной рекомбинации, как следует из (1.9) и (1.22), равна

$$R_{c,a} = W_0 N_0 n = 64\pi A (N_0 a_h^3) n, \quad (1.26)$$

как для невырожденных, так и для вырожденных (при $F_n - E_c < I_1$) электронов. Концентрация нейтральных акцепторов (локализованных дырок) N_0 находится из уравнения *)

$$\frac{dN_0}{dt} = p N_- W_p - n N_0 W_n - v_t N_0, \quad (1.27)$$

где W_n , W_p — коэффициенты захвата электрона и дырки соответственно на нейтральный и отрицательно заряженный акцепторы. Коэффициент v_t , характеризующий скорость теплового выброса дырки из акцепторного состояния в зону, можно выразить, используя принцип детального равновесия, через параметры равновесного полупроводника ^{54, 55}. $v_t = N_0 W_p p_0 / N_0^0 = W_p N_v \exp(-I_a/T)$, где учтено, что $N^0/N_0^0 = \exp[(F_0 - E_v - I_a)/T]$, а $p_0 = N_v \exp[(E_v - F_0)/T]$; F_0 — уровень Ферми при равновесии. Тепловой выброс электронов в свободную зону в уравнении (1.27) не учитывается вследствие большой энергии активации этого процесса. Используя очевидное соотношение $N_a = N_0 + N_-$, из уравнения (1.27) для стационарного состояния получим вероятность нахождения дырки на акцепторном центре

$$\rho_0 = \frac{N_0}{N_a} = \frac{p}{p + \theta n + N_v \exp(-I_a/T)} = \frac{p}{p + \theta n} \frac{1}{1 + \exp[(\epsilon_1 - I_a)/T]}, \quad (1.28)$$

где $\theta = W_n/W_p$, а

$$\epsilon_1 = T \ln \left(\frac{N_v}{p + \theta n} \right). \quad (1.29)$$

Из (1.28) следует, что нельзя ввести единый квазиуровень Ферми как для свободных, так и для локализованных дырок, так как концентрация последних N_0 существенно зависит от величины θn . Распределение носителей носит квазиравновесный характер лишь для мелких центров, играющих роль ловушек, для которых время термического выброса носителя в зону v_t^{-1} меньше времени рекомбинации ⁵⁵. Для рекомбинационных же центров, для которых по определению выполнено противоположное условие, введение квазиуровня Ферми заведомо не оправдано. Из выражений (1.26) и (1.28) окончательно имеем

$$R_{c,a} = 64\pi A (N_a a_h^3) n p \left[p + \theta n + N_v \exp \left(-\frac{I_a}{T} \right) \right]^{-1}. \quad (1.30)$$

д) Межпримесная (донорно-акцепторная) рекомбинация

В реальных полупроводниках всегда присутствуют как акцепторные, так и донорные примеси, которые обычно играют роль ловушек для неравновесных носителей. При низких температурах, когда термический выброс даже с мелких примесных уровней мал, определяющей становится меж-

*) Уравнение (1.27) относится, строго говоря, к случаю инжекционной люминесценции, когда неравновесные носители возникают в полупроводнике благодаря их инжекции из контакта. В случае фотовозбуждения в правую часть (1.27) нужно добавить член $\sigma_\Phi J_\Phi N$ (σ_Φ — сечение фотоионизации, J_Φ — плотность потока падающего света), а p в (1.28) заменить на $p + \sigma_\Phi J_\Phi W_p^{-1}$. Однако, как правило, это несущественно, так как неравновесные дырки образуются в основном за счет межзонного, а не примесного поглощения.

примесная рекомбинация, обусловленная переходами электронов, захваченных донорами на один из соседних нейтральных акцепторов. От расстояния между донором и акцептором зависит не только вероятность w_d , а перехода (1.5), но и энергия излучаемого фотона^{41, 56-59}. При этом за счет дискретного расположения примесей в решетке наблюдаются линейчатые спектры излучения^{60, 61}. Когда рекомбинация происходит между электронами и дырками, захваченными мелкими примесями, спектр излучения фактически является сплошным^{56, 58, 61}, так как примеси, определяющие энергию излучения вблизи спектрального максимума, разделены расстоянием r , существенно превосходящим постоянную решетки. В этом случае энергия излученного фотона равна^{56, 58}

$$\omega = E_g - I_a - I_d + E(r), \quad (1.31)$$

где $E(r) \approx e^2/r$; здесь I_a и I_d — энергии ионизации одиночных акцептора и донора, а $E(r)$ описывает кулоновское взаимодействие между примесными ионами и локализованными на них носителями. При рассмотрении спектра излучения можно считать, что мелкие примеси в полупроводнике распределены случайно. Действительно, корреляция в расположении примесей оказывается лишь на расстояниях, где кулоновская энергия их взаимодействия сравнима с тепловой энергией, отвечающей температуре «замерзания» диффузии примесей в решетке. При реальных параметрах полупроводника радиус корреляции оказывается примерно равным постоянной решетки^{58, 61}, а столь близко расположенная пара неглубоких примесей вообще не имеет связанного состояния^{56, 58}. Таким образом, спектральную интенсивность излучения можно записать в виде^{56, 58, 62}

$$\Phi_{d, a}(\omega) = 4\pi\omega^2 N_d N_a r^2 w_{d, a}(r) \rho(r) \frac{dr}{d\omega} \sim r^4 \rho(r) \exp\left(-\frac{2r}{a_e}\right), \quad (1.32)$$

где $\rho(r)$ — усредненная по конфигурациям примесей условная вероятность нахождения электрона на доноре, если на расстоянии r от него находится акцептор с локализованной на нем дыркой.

В полупроводнике p -типа ($N_a \gg N_d$) каждый донор окружен большим количеством нейтральных акцепторов, расположенных на расстоянии r_1 от донора, поэтому величина $\rho(r)$ определяется лишь вероятностью заполнения «фиксированного» донора⁵⁶. Последняя удовлетворяет⁶² уравнению *)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho \tilde{v} + n(1-\rho) W_n + v_d(T) \rho, \quad (1.33)$$

где W_n — коэффициент захвата электрона донором, $v_d(T)$ — вероятность теплового выброса электрона с донора в зону проводимости, которую из принципа детального равновесия, так же как и в уравнении (1.27), можно записать в виде $v_d(T) = W_n N_c \exp(-I_d/T)$. Вероятность излучательного перехода электрона на какой-либо акцептор $\tilde{v} = \sum_i v(r_i)$ определяется конкретной конфигурацией акцепторов, окружающих данный донор, и поэтому должна рассматриваться как случайная величина. Однако при рассмотрении стационарных спектров можно заменить \tilde{v} ее средним значением⁶²:

$$\bar{v} = \int w_{d, a}(r) \cdot 4\pi N_a r^2 dr = 4\pi v_0 N_a \int_0^\infty r^2 \exp\left(-\frac{2r}{a_e}\right) dr = 64\pi A N_a a_e^3. \quad (1.34)$$

*) См. предыдущее примечание.

Тогда из (1.5), (1.31) — (1.33) в стационарном случае имеем⁶²

$$\Phi_{d, a}(\omega) = 4\pi\omega N_a N_d \left(\frac{e^2}{\epsilon}\right)^3 \frac{nW_n v_0 E^{-4} \exp(-4I'_d/E)}{v_0 \exp(-4I'_d/E) + \bar{v} + v_d(T) + nW_n}, \quad (1.35)$$

где $I'_d \approx I_d$. Из (1.35) следует, что энергии максимума спектра излучения ω_m отвечает избыток энергии кванта $E(r) = E_m$ (1.31), определяемый из уравнения

$$E_m = I'_d \frac{\bar{v} + nW_n + N_c W_n \exp(-I_d/T)}{v_0 \exp(-4I'_d/E_m) + \bar{v} + nW_n + N_c W_n \exp(-I_d/T)}, \quad (1.36)$$

а скорость донорно-акцепторной рекомбинации примерно равна

$$R_{d, a} = \frac{1}{\omega} \int_0^\infty \Phi_{d, a}(E) dE \approx \frac{64\pi A N_d (N_a a_h^3) nW_n}{64\pi A (N_a a_h^3) + nW_n + N_c W_n \exp(-I_d/T)}. \quad (1.37)$$

Из (1.34) — (1.36) следует, что при низких температурах и уровнях накачки значение E_m , а следовательно и ω_m (1.31), минимально. При этом чем меньше концентрация N_a , тем ближе значение ω_m к $E_g - I_a - I_d$ ^{59, 60}. При увеличении температуры и уровня возбуждения J ($n \sim J$ ^{62, 63}) величина ω_m возрастает, приближаясь к значению $(E_g - I_a)$, т. е.

$$E_g - I_a - I_d < \omega_m < E_g - I_a. \quad (1.38)$$

Такого рода зависимости хорошо известны из эксперимента⁶³⁻⁶⁹ и связаны с тем, что при увеличении J далекие пары («долгоживущие конфигурации»), ответственные за излучение длинноволновых фотонов (1.31), насыщаются быстрее из-за меньшей вероятности (1.5) соответствующего межпрimesного перехода. Следовательно, основной вклад в излучение начинают вносить более близкие пары, что и приводит к увеличению ω_m . Из (1.35) следует, что форма спектральной полосы и ее интенсивность при насыщающих уровнях возбуждения не зависят от T ^{56, 58, 61}, в соответствии с экспериментом^{56, 64}. При невысоких уровнях возбуждения становится существенным термическое перераспределение электронов через зону от «долгоживущих» конфигураций к «короткоживущим». В результате увеличение T приводит к спаду интенсивности на длинноволновом краю и некоторому росту коротковолновой части спектра. Отмеченные особенности спектра соответствуют экспериментам в p-GaAs⁶⁵⁻⁶⁷.

Наличие конфигураций с разными временами высвечивания приводит к особенностям временного спада спектра излучения^{56, 62, 68}. Интенсивность в коротковолновой области спадает гораздо быстрее, чем в длинноволновой, поэтому большим временам отвечают меньшие ω_m ^{18, 67}. Последнее объясняется тем, что с течением времени рекомбинация начинает все более определяться «долгоживущими» конфигурациями^{56, 64}. При этом за счет термического выброса электрона из «долгоживущих» конфигураций происходит сужение спектра со временем^{18, 67}. Полная интенсивность спадает по существенно не экспоненциальному закону: вначале происходит быстрое высвечивание «короткоживущих» конфигураций и лишь при больших временах устанавливается экспоненциальный спад, определяемый $v_d(T)$.

Отметим теперь некоторые особенности межпрimesной рекомбинации в сильно компенсированных образцах, спектральная интенсивность люминесценции которых вычислена^{62, 70}. За счет условия $N_a \approx N_d$ здесь оказывается оправданным учет лишь ближайших донорно-акцепторных пар^{63, 69}, причем, когда боровский радиус дырки $a_h < a_e$, можно считать, что она первой захватывается на пару. Действительно, при размере заряженной пары $r \leq 2a_e$ связанныго состояния электрона вообще не сущ-

ствует^{56, 58}, а при больших расстояниях за счет термической ионизации электрон раньше выбросится в зону, чем рекомбинирует. В области энергий фотона $\omega = E_g - I_a$, отвечающей парам с $r \approx 2a_h$, за счет малости $I_a(r)$ оказывается существенным тепловой выброс дырки в валентную зону, что приводит к температурному гашению коротковолнового края излучения⁷². Отметим, что длинноволновый край спектра определяется переходами между далеко расположенным донорами и акцепторами (1.31). Вероятности таких переходов малы (1.5) и, следовательно, интенсивность на длинноволновом краю, как и в полупроводнике *p*-типа, спадает с ростом T за счет термического выброса электрона в зону. В остальном деформация спектра излучения при изменении T и уровня возбуждения качественно остается той же, что и в полупроводнике *p*-типа. Однаково соответствующие изменения спектра будут здесь более значительными⁶².

В сильно компенсированных полупроводниках после снятия возбуждения со временем спадает не только заселенность доноров, но и акцепторов. Это приводит к затягиванию спада интенсивности излучения⁷². Действительно, при $t > v_d^{-1}(T)$ все пары с r такими, что $v(r) > v_d$, уже выветрились. Что же касается донорно-акцепторных пар с большими r , то локализованные на них электроны и дырки раньше термически выбрасываются в зону, чем прорекомбинируют, т. е. электроны будут «прыгать» по донорам до тех пор, пока не окажутся на расстоянии от локализованной дырки таком, что $v(r) \approx v_d(T)$. Пары с таким фиксированным r и определяют излучение, т. е. ω_m перестает зависеть от времени. При этом населенность доноров и акцепторов спадает со временем по бимолекулярному закону, в результате чего полная интенсивность излучения Φ_d , а $\sim t^{-2}$. Такой спад Φ_d , а (t) является характерной особенностью сильно компенсированных полупроводников при низких температурах^{56, 57}.

е) О роли различных каналов излучательной рекомбинации

Прежде всего подчеркнем, что роль того или иного канала рекомбинации определяется не столько вероятностью соответствующего излучательного перехода (см. п. а) гл. 1), сколько характером распределения носителей по энергетическим уровням. При низких температурах в чистых кристаллах излучение обусловлено в основном экситонной рекомбинацией⁴⁶⁻⁴⁷. В примесном полупроводнике, например, *n*-типа, ее роль определяется отношением времени захвата дырки на акцептор к времени связывания дырки с электроном в экситон⁷⁴. При $N_a \gg n$ заведомо преобладает межпримесная рекомбинация, так как практически все неравновесные носители оказываются захваченными на соответствующие примесные центры. При повышении температуры становится существенным термический выброс электронов в зону, а ω_m приближается к $E_g - I_a$ (1.38). Эта величина характерна и для примесной рекомбинации (1.24), роль которой при увеличении температуры все более возрастает. Таким образом, в некотором диапазоне температур межпримесная и примесная рекомбинации определяют излучение в одной и той же области частот. Установить, какой из этих каналов является основным, можно лишь по форме спектра излучения и его временным характеристикам. Из сравнения (1.30) и (1.37) следует, что температура, начиная с которой основной становится примесная рекомбинация, меньше энергии ионизации донорного уровня. Согласно экспериментальным данным¹⁸, для GaAs, где $I_d \approx 6$ МэВ (≈ 70 К), примесная рекомбинация становится заметной уже при $T \approx 15-20$ К. Роль примесной рекомбинации возрастает и с ростом уровня возбуждения. При интерпретации спектров примесного и меж-

примесного излучения¹⁸ следует учитывать возможность рекомбинации электрона с дыркой, находящейся в возбужденном состоянии акцептора^{40, 73}. При дальнейшем повышении температуры происходит гашение примесной люминесценции и излучение обуславливается в основном межзонной рекомбинацией, время которой минимально, когда электроны или дырки вырождены (1.19). Вместе с тем, при больших концентрациях носителей включаются новые каналы безызлучательной рекомбинации — Оже (ударной)⁷⁵ и плазменной⁷⁶.

2. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Картина излучательной рекомбинации в СЛП довольно сложна, что связано с особенностями как их энергетического спектра, так и распределения носителей по состояниям. Энергетический спектр СЛП подробно описан в^{27, 28}. В п. а) гл. 2 приводятся лишь основные сведения о нем, необходимые для последующего изложения. Далее выделяются основные каналы излучательной рекомбинации в СЛП, рассмотрению каждого из которых посвящен один из последующих пп. б—г) гл. 2. В конце п. а) обсуждаются наиболее характерные экспериментальные ситуации, для каждой из которых указывается, какие из каналов излучательной рекомбинации являются для них доминирующими. Особо выделен случай сильно легированного и сильно компенсированного полупроводника (СЛКП), специфика люминесценции которого рассматривается в п. д). Наконец, в п. е) обсуждаются особенности переходных характеристик люминесценции в СЛП.

а) Энергетический спектр СЛП. Основные каналы излучательной рекомбинации

СЛП называются полупроводники, в которых среднее расстояние между примесями меньше боровского радиуса примесного состояния. В полупроводнике *n*-типа при выполнении условия сильного легирования $N_d a_e^3 > 1$ (N_d — концентрация доноров, а a_e — боровский радиус донорного состояния) не существует локализованных состояний, отвечающих одиночным донорам. Действительно, при $N_d a_e^3 > 1$ — кинетическая энергия электрона, локализованного в области размером $r_s \approx N_d^{-1/3}$ (равным среднему расстоянию между донорами), больше энергии его кулоновского притяжения к донору. Примесный уровень при этом «выталкивается» в зону и полупроводник становится вырожденным. По этой же причине в СЛП не существуют и экситоны, а следовательно, говорить об экситонной люминесценции здесь не имеет смысла.

Условие сильного легирования означает также, что радиус экранирования r_0 кулоновского потенциала меньше боровского радиуса a_e , т. е.

$$r_0 = \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/6} \left(\frac{a_e}{4n^{1/3}} \right)^{1/2} \approx \frac{1}{2} a_e (n a_e^3)^{-1/6} < a_e. \quad (2.1)$$

Эффективная масса электрона m_e в некоторых полупроводниках мала, а поэтому условие $N_d a_e^3 > 1$ выполняется уже при относительно небольших концентрациях доноров, например, в InSb при $N_d \geq 10^{14}$ см⁻³, а в GaAs начиная с $N_d \geq 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Концентрации доноров в излучательных р-п-структурах, как правило, превышают эти величины.

В СЛП состояние электрона определяется не столько полем отдельной примеси, сколько полем, создаваемым всеми примесями и носителями, находящимися в полупроводнике. Такое многочастичное взаимодействие

приводит к размытию примесного уровня — образованию «примесной зоны», и к появлению заметных «хвостов» плотности состояний в запрещенной зоне. Заметим, что такие «хвосты» возникают при наличии любого случайногополя²⁶. Последнее может быть связано с макроскопическими неоднородностями образца, тепловыми колебаниями решетки, являющимися причиной уже упоминающегося (п. в) гл. 1) урбаховского «хвоста», флуктуациями заряда в электрон-дырочной плазме, созданной, в частности, внешним возбуждением.

Надежные теоретические результаты относительно энергетического спектра и характера электронных состояний в вырожденном СЛП получены для энергий, близких к уровню Ферми F_n , и для энергий, соответствующих сильно локализованным состояниям (см., однако, ⁷⁷). Действительно, электроны вблизи энергии Ферми обладают большой кинетической энергией $\mu_n = F_n - E_c = (\hbar^2/m_e) N_d^{2/3}$, существенно превышающей потенциальную энергию их взаимодействия между собой и с примесью $(e^2/\epsilon) N_d^{2/3}$ (ϵ — диэлектрическая проницаемость). Следовательно, в области этих энергий электронный газ является слабо неидеальным. Теория ферми-газа со слабым взаимодействием развивалась еще в 30-х годах⁷⁸, ее результаты можно найти, например, в книгах⁷⁹. Влияние кулоновского взаимодействия сводится к некоторому увеличению эффективной массы носителей и уменьшению энергии Ферми: закон дисперсии и характер волновых функций при энергиях, близких к F_n , остаются практически такими же, как и для идеального кристалла.

При энергиях вблизи дна зоны проводимости невозмущенного кристалла E_c^0 кинетическая энергия электрона невелика и взаимодействие электронов между собой и с примесями становится определяющим. За счет сильного рассеяния электрона его состояние нельзя описывать функцией Блоха, т. е. волновой вектор k в этой области энергий не является хорошим квантовым числом и говорить о законе дисперсии здесь не имеет смысла. Удобной характеристикой энергетического спектра СЛП служит плотность состояний $\rho(\epsilon)$. Эта функция не обращается в нуль при энергиях, отвечающих границе невозмущенной зоны (E_c^0), образуя «хвост» плотности состояний (рис. 6, а). Аналогичным образом «размывается» край валентной зоны. Состояния электрона при $E < E_c^0$ связаны со случайными скоплениями нескольких доноров, т. е. с локальными флуктуациями их концентрации. Характерный размер потенциальной ямы, возникающей за счет случайного распределения примесей, равен радиусу экранирования r_0 (2.1), а ее среднеквадратичная глубина²⁵⁻²⁸

$$\gamma = \sqrt{2\pi} \frac{e^2}{\epsilon r_0} \sqrt{N_d r_0^3}. \quad (2.2)$$

Действительно²⁷, среднеквадратичная флуктуация числа примесей в объеме r_0 порядка $\sqrt{(4\pi/3) N_d r_0^3}$, а потенциальная энергия электрона в поле такой флуктуации $(e^2/\epsilon r_0) \sqrt{(4\pi/3) N_d r_0^3} \approx \gamma$.

Когда в СЛП n -типа имеются только доноры, «хвост» плотности состояний валентной зоны, в отличие от «хвоста» зоны проводимости, четко ограничен²⁷. Наиболее глубокие «акцепторные» состояния здесь образуются в областях кристалла, где доноры полностью отсутствуют. Однако практически все сильно легированные образцы являются компенсированными*), поэтому ниже внимание акцентируется именно на этом случае. В компенсированном СЛП n -типа «хвост» плотности состоя-

*). Судя по спектрам поглощения и люминесценции в некоторых СЛП, в частности, InAs и GaAs, легированных Sn⁸⁸, образуются весьма малые хвосты, что, по-видимому, связано с низкой степенью их компенсации, определяемой индивидуальными особенностями примеси и условиями изготовления образцов.

ний $\rho_v(E_h)$ валентной зоны простирается сколь угодно глубоко в запрещенную зону. Вероятность небольших флуктуаций потенциала дается распределением Гаусса. Поэтому если считать дырку классической частицей, то $\rho_v(E_h)$ при $E_h > E_v$ имеет вид функции Гаусса²⁷ с дисперсией, определяемой выражением (2.2), в котором вместо N_d стоит $N = N_d + N_a$. Состояния, лежащие глубоко в запрещенной зоне, образуются в результате скопления нескольких акцепторов в области размера $r < r_0$. Когда

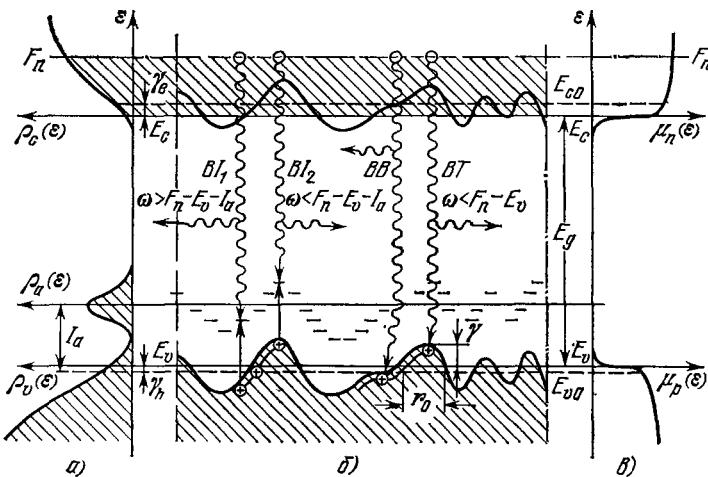


Рис. 6. Энергетическая диаграмма и каналы излучательной рекомбинации в вырожденном СЛП.

а) Плотность состояний $\rho(\varepsilon)$; б) локальное искажение границ зон за счет флуктуаций примесного потенциала; в) подвижности электронов μ_n и дырок $\mu_p(E_c \text{ и } E_v)$ — уровни протекания для электронов и дырок; ρ_a — плотность состояний вблизи акцепторного уровня с энергией ионизации I_a . Волнистыми линиями изображены следующие каналы: «зона-хвост» (BT-переход), «зона-зона» (BB-переход) и «зона-примесь» (VI-переход).

число примесей в скоплении существенно превышает единицу, каждое такое скопление можно рассматривать²⁷ как равномерно заряженный шар радиуса r . Вид $\rho_v(\varepsilon)$ здесь можно получить из следующих простых соображений. Вероятность Q того, что z примесей одного знака окажется в объеме, где в среднем находится m примесей, определяется формулой Пуассона, которую при $z > 3$ можно записать в виде

$$Q = \exp \left[z \ln \left(\frac{m}{z} + 1 \right) \right].$$

Рассматриваемые глубокие состояния являются водородоподобными²⁷, а поэтому $z \approx \sqrt{\varepsilon/I_a}$, откуда приближенно имеем

$$\rho(\varepsilon) = \rho_0 \exp \left(-\sqrt{\frac{\varepsilon}{I_a}} \ln \sqrt{\frac{\varepsilon}{I_a}} \right).$$

Более точные формулы с учетом конечного размера скопления примесей и кулоновского взаимодействия между ними приведены в^{27 28}. Согласно этим формулам плотность состояний в «хвосте» валентной зоны компенсированного СЛП можно записать в виде

$$\rho_v(\varepsilon) = \rho_v^0 \exp \left[-\left(\frac{\varepsilon}{\gamma_{h,s}} \right)^s \right], \quad \varepsilon = E_h - E_v > 0, \quad (2.3)$$

тде

$$s=2, \quad \gamma_{h,2}=\sqrt{2}\gamma=(4\pi N r_0^3)^{1/2} \frac{e^2}{\epsilon r_0} \quad \text{при} \quad 0 < \epsilon < E_{0h}=\gamma^{4/3}\gamma_{h,1/2}^{-1/3}, \quad (2.3a)$$

$$s=\frac{1}{2}, \quad \gamma_{h,1/2}=I_a \ln^{-2} \left[\left(\frac{\epsilon}{I_a} \right)^2 \frac{D(\epsilon)}{N_a a_h^3} \right] \approx I_a D^{-4/3}(\gamma) \quad \text{при} \quad E_{0h} < \epsilon < E_{1h}, \quad (2.3b)$$

$$s=\frac{3}{2}, \quad \gamma_{h,3/2}=(\lambda I_a T_0^2)^{1/3} \quad \text{при} \quad \epsilon > E_{1h}=\lambda^{1/2} T_0 \ln \left[\left(\frac{T_0}{I_a} \right)^2 \frac{D_h(T_0)}{N_a a_h^3} \right]. \quad (2.3c)$$

Здесь

$$D_h(\epsilon) = \ln^{3/2} \left[\left(\frac{\epsilon}{I_a} \right)^2 (N_a a_h^3)^{-1} \right],$$

λ — величина порядка единицы, а T_0 — температура «замораживания» примесей в решетке^{27, 28}. Формулы (2.3) лишь приближенно описывают $\rho_v(\epsilon)$. Действительно²⁷, они получены как асимптотические, а используются в ограниченных интервалах энергий, причем в реальных ситуациях значения γ , E_{0h} , E_{1h} , как правило, различаются не сильно. Часто поэтому вполне оправданной оказывается простая аппроксимация^{7, 18} $\rho_v(\epsilon) \sim \exp(-\epsilon/\gamma_0)$, где $I_a < \gamma_0 < \gamma$.

Формулы (2.3) качественно описывают и «хвост» плотности состояний зоны проводимости. При этом в формулах (2.3b) — (2.3c) величины, относящиеся к акцепторам, следуют заменить на параметры доноров. Что же касается формулы (2.3a), то ее использование в большинстве случаев сомнительно. Дело в том, что при выводе (2.3a) было использовано квазиклассическое приближение, которое более оправдано для дырок, обладающих, как правило, большей эффективной массой, чем электроны. При малых m_e основной уровень энергии электрона в потенциальной яме расположен заметно выше ее дна. Это можно учесть, используя (2.3a), с $\gamma_{e,2} < \gamma_{h,2}$ (см. в конце п. б) гл. 2).

Подчеркнем, что достаточно глубокие состояния в «хвосте» напоминают скорее примесные, чем зонные состояния, т. е. являются сильно локализованными в том смысле, что проводимость (подвижность) по этим состояниям близка к нулю⁸⁹⁻⁹⁴. При переходе к более мелким состояниям подвижность скачкообразно увеличивается при энергиях E_c и E_v , называемых уровнями протекания соответственно для электронов и дырок. Другими словами, в подвижности μ как функции энергии носителей имеется ярко выраженная щель $E_c - E_v$ (см. рис. 6, в). Аналогичные представления обычно используются при рассмотрении аморфных полупроводников^{24, 28, 89, 94}. Заметим, что уровень протекания E_v (см. рис. 6), начиная с которого дырки можно считать подвижными (свободными), отличается от энергии E_v^0 , отвечающей потолку валентной зоны нелегированного полупроводника, на величину $\gamma_h \approx (2/3) \gamma$ ^{93, 89}. При $m_e \ll m_h$ величина $\gamma_e = E_c^0 - E_c$ (см. рис. 6) может быть заметно большей. Ширину запрещенной зоны СЛП естественно определить как

$$E_g = E_c - E_v - \Delta E_g = E_g^0 - \gamma_e - \gamma_h - \frac{e^2}{\epsilon r_0} - \frac{2e^2}{\epsilon} n^{4/3}. \quad (2.4)$$

где ΔE_g (два последних слагаемых) описывает концентрационное сужение зоны, возникающее за счет взаимодействия рекомбинирующих электрона и дырки с имеющимися в полупроводнике носителями^{80, 88} (см. п. в гл. 1).

Выделим теперь основные типы излучательных переходов в СЛП и обсудим, какие из них играют доминирующую роль в той или иной экспериментальной ситуации. При этом ограничимся случаем $m_e \ll m_h$. При таком условии теория существенно упрощается и делается более наглядной. Вместе с тем в наиболее экспериментально изученных прямозонных полупроводниках GaAs, InSb, InAs это условие выполнено с достаточным запасом. Для них в дальнейшем и проводится сравнение теории с экспериментом.

Будем считать, что в компенсированном СЛП заведомо выполнено условие $N_d a_e^3 > 1$. Тогда, учитывая, что $a_e \gg a_h$, следует различать случаи: а) промежуточного легирования ($N_d a_e^3 > 1$, но $N_d a_h^3 < 1$) и б) сильного легирования по акцепторам ($N_d a_h^3 > 1$). В случае а) существуют локализованные состояния, связанные с одиночными акцепторами, т. е. следует ожидать, что $\rho_v(\varepsilon)$ имеет максимум при $\varepsilon = I_a$ (см. рис. 6, а). Заметим, однако, что такой максимум будет отсутствовать, если уже при промежуточном легировании $\gamma > I_a$ ²⁷. Такую ситуацию также следует отнести к случаю б), когда хвосты плотности состояний спадают в глубь зоны монотонно.

В СЛП *n*-типа «хвост» плотности состояний вблизи зоны проводимости как в поглощении²⁷, так и в люминесценции²⁹ практически не проявляется. Рекомбинационное излучение в области спектрального максимума определяется переходами электронов с уровней, лежащих вблизи F_n , т. е. далеко в свободной зоне (см. рис. 6). Напротив, «хвост» плотности состояний валентной зоны существенным образом определяет спектр излучения, так как неравновесные дырки вначале захватываются в локализованные состояния «хвоста», а затем уже рекомбинируют с электронами^{29, 31}. Поэтому, когда реализуется случай а), излучение будет определяться рекомбинацией свободных электронов с дырками, локализованными на акцепторных уровнях (ВI-переходы на рис. 6) и на глубоких ($E_h > E_v$) уровнях «хвоста» (ВT-переходы), а также со свободными дырками (ВВ-переходы). В случае б), точнее, когда максимум в $\rho_v(\varepsilon)$ при $\varepsilon = I_a$ отсутствует, люминесценция определяется ВT- и ВВ-переходами. Последние существенны лишь при высоких температурах или уровнях накачки. Люминесценция, отвечающая таким переходам, фактически рассмотрена в п. в) гл. 1. Спектр люминесценции, обусловленный ВT-переходами, рассматривается в п. б) гл. 2, а ВI-переходами в п. в) гл. 2.

В СЛП *p*-типа следует учитывать захват неравновесных электронов в локализованные состояния «хвоста» зоны проводимости. Таким образом, здесь в случае а) люминесценция определяется не только ВВ-, ВT- и ВI-переходами, но и ТI- и ТT-переходами (см. ниже рис. 13), отвечающими рекомбинации электронов, захваченных в глубокие состояния «хвоста» зоны проводимости, с дырками, локализованными соответственно на акцепторах и глубоких состояниях «хвоста» валентной зоны. Люминесценция в этом случае рассмотрена в п. г) гл. 2, основное внимание в котором уделено ТI-переходам («межпримесной» излучательной рекомбинации).

В случае б), т. е. в вырожденном СЛП *p*-типа люминесценция определяется, как и СЛП *n*-типа, ВВ- и ВT-переходами. Отличия, вытекающие из неравенства $m_e \ll m_h$, обсуждаются в конце п. б) гл. 2.

В п. д) гл. 2 отдельно рассматривается люминесценция сильно компенсированных СЛП (СЛКП). Величина γ в них особенно велика и, как правило, реализуется случай б). В таких полупроводниках неравновесные электроны и дырки заполняют состояния «хвостов», поэтому существенную роль играют ТT-переходы.

б) «Межзонная» излучательная рекомбинация в СЛП

В вырожденном СЛП *n*-типа энергия дырки определяется величиной локальной флуктуации примесного потенциала, а положение уровня Ферми для электронов E_n одно и то же для всего кристалла (см. рис. 6). В результате характерная энергия излучаемого при рекомбинации фотона оказывается различной в разных точках кристалла. Это и определяет положение максимума и форму спектральной линии излучения. Существенно, что несмотря на непрерывный характер энергетического спектра СЛП, распределение неравновесных дырок по состояниям «хвоста» нельзя априори считать квазиравновесным^{29, 30}, т. е. описывать введением квазиуровня Ферми (что, как правило, справедливо для свободных дырок; п. в) гл. 1). В самом деле, непрерывность $\rho_v(\varepsilon)$ отражает лишь усредненную по объему кристалла картину. Вместе с тем, уровни в запрещенной зоне образуются в различных областях кристалла за счет скопления в них нескольких акцепторов, точнее, локальных флуктуаций примесного потенциала (см. рис. 6). Таким образом, состояния в «хвосте» валентной зоны при энергиях $E_h > E_v$ естественно рассматривать как набор уровней акцепторного типа. Как показано в теории СЛП²⁷, каждой энергии в «хвосте» отвечает флуктуационная потенциальная яма определенного размера (оптимальная флуктуация). Например, в области небольших (гауссовых) флуктуаций $R = r_0$, а для более глубоких состояний $R < r_0$. Это позволяет считать потенциальные ямы гладкими без побочных минимумов, что подтверждается и монотонностью корреляционной функции флуктуаций потенциала^{27, 30}. Вместе с тем, достаточно глубокие потенциальные ямы, отвечающие локализованным состояниям ($E_h > E_v$), находятся друг от друга на достаточно больших расстояниях, превышающих их характерный размер R . Это означает, что перекрытие волновых функций дырок, локализованных даже в соседних ямах, благодаря относительно большой величине m_h экспоненциально мало⁹². Иными словами, каждая такая потенциальная яма напоминает одиночный примесный центр.

При рассмотрении рекомбинации дырок, локализованных в состояниях «хвоста», можно учитывать лишь основное состояние в каждой флуктуационной яме *), так как возбужденные состояния в ней отвечают тем же энергиям, что и основные состояния в более мелких ямах, которых, однако, гораздо больше. По этой причине при вычислении плотности состояний в «хвостах» также учитываются только основные состояния^{28, 27}. Из этих представлений следует, что вероятность заполнения дыркой «акцепторной» ямы с энергией ионизации $\varepsilon = E_h - E_v > 0$ удовлетворяет уравнению²⁹, аналогичному (1.27) **):

$$\frac{\partial q_h(\varepsilon)}{\partial t} = pW_p(\varepsilon)(1 - q_h) - n\tilde{W}_n(\varepsilon)q_h - W_p(\varepsilon)N_v \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T}\right)q_h, \quad (2.5)$$

где p и r — концентрации свободных электронов и дырок; W_p — коэффициент захвата свободной дырки в рассматриваемую «акцепторную» яму, слабо (степенным образом) зависящий от глубины «акцепторной» ямы и температуры^{95, 96}; \tilde{W}_n — коэффициент излучательной рекомбинации свободного электрона и локализованной дырки с энергией E_h ; N_v — эффективное число нелокализованных состояний (с $E_h < E_v$) в валентной зоне СЛП. Последний член в уравнении (2.5) учитывает тепловой выброс дырки из «акцепторной» ямы в валентную зону, т. е. в нелокализованные

*) В теории примесной рекомбинации также учитывается лишь основное состояние акцептора⁵⁴.

**) См. примечание на с. 439 и замечание в конце данного пункта.

состояния. В (2.5) не учтены туннельные переходы дырок между ямами, поскольку, как уже отмечалось, вероятность таких переходов экспоненциально мала^{89, 92} и ею можно пренебречь по сравнению с вероятностями рекомбинации дырки и ее выброса в «зону» (по крайней мере, при $m_h \gg m_e$).

Для стационарного состояния из (2.5) находим:

$$q_h(\varepsilon) = \frac{pW_p}{pW_p + n\tilde{W}_n + W_p N_v \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T}\right)} = \frac{p}{p + \theta n} \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon}{T}\right)\right]^{-1}, \quad (2.6)$$

где

$$\varepsilon_p = T \ln \left(\frac{N_v}{p + n\theta(\varepsilon)} \right), \quad \theta(\varepsilon) = \frac{\tilde{W}_n(\varepsilon)}{W_p}. \quad (2.6a)$$

Формула (2.6) аналогична по смыслу (1.28) и показывает, что распределение дырок по локализованным состояниям «хвоста» существенно отличается от квазиравновесного. Так, если бы распределение дырок описывалось введением квазиуровня Ферми F_p , то, например, при $T = 0$ все состояния с $E_h < F_p$ были бы полностью заняты дырками, а состояния с $E_h < F_p$ были бы свободны. Фактически же, как следует из (2.6), при $T = 0$ локализованные состояния заняты дырками с близкими вероятностями, существенно отличающимися от единицы и равными p ($p + \theta n$)⁻¹. Действительно, свободная дырка, захватившись в локализованное состояние «хвоста», при $T = 0$ скорее прорекомбинирует с одним из свободных электронов, чем перейдет в другое локализованное состояние, так как перекрытие волновых функций дырок в локализованных состояниях весьма мало. Степень заполнения каждого локализованного состояния определяется скоростями захвата дырок и рекомбинации с ними электронов. Поэтому чем больше n , тем выше скорость рекомбинации электронов с локализованными дырками и меньше степень заполнения каждого состояния. При повышении температуры становится существенным тепловой выброс дырок из локализованных состояний, а поэтому степень заполнения мелких ям (с энергиями, близкими к E_v) уменьшается, а более глубоких увеличивается.

Рассмотренная здесь ситуация хорошо известна из теории примесной рекомбинации, при изучении которой примесные центры условно делятся на два типа — центры прилипания и рекомбинации. По определению⁵⁵, для уровней прилипания выполнено условие: время термического выброса с этих уровней меньше времени рекомбинации, а поэтому распределение носителей по таким уровням является квазиравновесным. Для рекомбинационных центров выполнено противоположное условие, вследствие чего распределение носителей по ним нельзя описывать введением квазиуровня Ферми. Из выражения (2.6) следует, что состояния в «хвосте» с энергией ионизации, меньшей $\varepsilon_p^0 = \varepsilon_p(\varepsilon_p^0)$, играют роль уровней прилипания, а состояния с $\varepsilon > \varepsilon_p^0$ проявляются как рекомбинационные центры. Другими словами, ε_p^0 есть демаркационный уровень, разделяющий локализованные состояния в «хвосте» на два упомянутых выше типа. Естественно, что при $T > \gamma$ граница, разделяющая рекомбинационные центры и уровни прилипания, размывается, а распределение дырок становится практически квазиравновесным. Заметим, однако, что при $T > \gamma$ большинство локализованных состояний в «хвостах» оказываются термически опустошенными и люминесценция определяется в основном излучательной рекомбинацией свободных (ВВ-канал), а не локализованных (ВТ-канал) дырок (см. рис. 6).

То обстоятельство, что экспериментальные данные, полученные при изучении как стационарных, так и временных характеристик люминес-

специи компенсированных СЛП, противоречат предположению о квазиравновесном распределении носителей по состояниям «хвостов», отмечалось авторами экспериментальных работ ^{90, 97, 98}.

Зная распределение дырок по локализованным состояниям «хвоста» (2.6), можно вычислить спектральную интенсивность излучения, обусловленного ВТ-переходами (см. рис. 6), по формуле

$\Phi_{\text{ВТ}}(\omega) =$

$$= \omega \int \int W_{\text{ВТ}}(E_e, E_h) \rho_c(E_e) f_e(E_e) \rho_v(E_h) q_h(E_h) \delta(E_e - E_h - \omega) dE_e dE_h, \quad (2.7)$$

где $W_{\text{ВТ}}(E_e, E_h)$ — коэффициент излучательной рекомбинации свободного электрона с энергией E_e и локализованной дырки с энергией $E_h > E_v$. Поскольку рассматриваются свободные электроны, то их распределение является квазиравновесным, т. е. $f_e(E_e)$ — функция Ферми. Для плотности состояний $\rho_c(E_e)$ можно использовать обычное выражение (1.21), так как поправки, связанные с сильным легированием в области энергий $E_e \approx F_n$, как уже отмечалось в п. а) гл. 2, малы, а истинный вид плотности состояний при $E_e \leq E_c$ слабо влияет на основные результаты.

Обсудим зависимость $W_{\text{ВТ}}$ от энергии электрона E_e и дырки E_h . Если энергия основного состояния $\epsilon = E_h - E_v$ в «акцепторной» потенциальной яме (которая представляет собой потенциальный горб для электронов, см. рис. 6) меньше $\mu_n = F_n - E_c$, то электроны свободно подходят к дырке, а поэтому $W_{\text{ВТ}}$ является слабой (степенной) функцией энергии носителей. Таким переходам отвечает энергия фотона $\omega > E_g$ (см. рис. 6). Если же дырка локализована в более глубокой потенциальной яме ($\epsilon > \mu_n$), то электрон может прорекомбинировать с ней лишь благодаря туннелированию. Такие переходы определяют излучение с энергией фотона $\omega < E_g$. Как уже отмечалось, глубокие состояния в «хвосте» валентной зоны обусловлены локальными скоплениями большого числа акцепторов. Число акцепторов в скоплении определяется глубиной ямы: $Z_h = e^{1/2} I_a^{-1/2}$. Потенциальный горб для электронов в рассматриваемом случае представляет собой потенциал отталкивающего кулоновского центра с зарядом $-eZ_h$, экранированный при $r > \tilde{r} = Z_h e^2 / (\epsilon \mu_n)^{-1}$ за счет выталкивания свободных электронов из области, прилегающей к скоплению. Используя квазиклассическое приближение, можно получить интерполяционную формулу ³¹

$$W_{\text{ВТ}}(E_e, E_h) = W_{\text{ВТ}}^0 \exp \left(-2\pi \sqrt{\frac{m_e}{m_h} \frac{E_h - E_v}{E_e - E_c + \mu_n}} \right), \quad (2.8)$$

которая при $\mu_n \rightarrow 0$ переходит в известную формулу ^{27, 95} для неэкранированного кулоновского центра. Соответствующий коэффициент излучательного захвата электронов при $T < \mu_n = F_n - E_c$ равен

$$\begin{aligned} \tilde{W}_n(\epsilon) &= \frac{1}{n} \int_{E_c}^{\infty} \rho_c(E_e) f_e(E_e) W_{\text{ВТ}}(E_e, E_h) dE_e \approx \\ &\approx \tilde{W}_n^0 \exp \left(-2\pi \sqrt{\frac{m_e}{m_h} \frac{\epsilon}{\mu_n}} \right), \end{aligned} \quad (2.9)$$

здесь

$$W_{\text{ВТ}}^0 = 64 A a_h^3 \sqrt{\frac{m_h(E_e - E_c)}{m_e I_a}} \frac{\epsilon}{I_a}, \quad \tilde{W}_n^0 = \frac{64}{\pi} A a_h^3 \frac{m_h}{m_e} \frac{\mu_n}{I_a}, \quad \epsilon_0 = E_h - E_v.$$

Подставляя в (2.7) выражения (2.6) и (2.8), для спектральной интенсивности «межзонной» излучательной рекомбинации в компенсированных

СЛП, связанной с переходами зона — «хвост» (ВТ-переходами; см. рис. 6, б), имеем^{29, 31}

$$\Phi_{\text{ВТ}}(\omega) = P \rho_v^0 W_{\text{ВТ}}^0 \times$$

$$\times \int_{\max(E_g - \omega, 0)}^{\infty} d\epsilon \frac{\rho_c(\omega - E_g + \epsilon) \exp \left[-2\pi \sqrt{\frac{m_e}{m_h} \frac{\epsilon}{\omega - E_g + \mu_n + \epsilon}} \left(\frac{\epsilon}{\gamma_{h,s}} \right)^s \right]}{[p + n\theta(\epsilon)] \left[1 + \exp \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon}{T} \right) \right] \left[1 + \exp \left(\frac{\omega - E_g - \mu_n + \epsilon}{T} \right) \right]}, \quad (2.10)$$

где s и $\gamma_{h,s}$ выбираются в зависимости от того, к какому интервалу энергий (2.3) принадлежит ϵ . Примеры спектров $\Phi_{\text{ВТ}}(\omega)$, построенных по формуле (2.10) с помощью численного интегрирования, приведены на рис. 3, б и 7. Теоретические кривые на рис. 3, б сравниваются с экспериментальными спектрами⁵² фотолюминесценции InSb при различных степенях легирования. Из теории^{28, 89} нельзя сколько-нибудь точно определить величины γ_e и γ_h , входящие в формулу (2.4) для E_g , а значение $E_g(n)$ определяет энергию излучаемых фононов (2.10). Поэтому при построении кривых на рис. 3, б полагалось, согласно (2.2) и (2.4), что $E_g = E_g^0 - \alpha \sqrt{n}$, а коэффициент α подбирался так, чтобы положения максимумов кривых 2 и 2' совпадали. Как видно из рис. 3, б, построенные таким образом теоретические кривые хорошо отвечают экспериментальным. Такое хорошее согласие теории с экспериментом во многом объясняется тем, что в InSb эффективная масса электрона мала, а $m_h \gg m_e$, т. е. условия, использованные при выводе (2.10), выполнены с большим запасом. Кривые на рис. 7 иллюстрируют температурную эволюцию спектра люминесценции. При их построении использовались параметры GaAs с $N_d \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т. е. с концентрациями, характерными для излучательных электролюминесцентных структур. Вычисленные спектры (см. рис. 7) качественно совпадают с наблюдаемыми^{7, 18, 105, 134}. Провести же количественное сравнение теории с экспериментом, к сожалению, не представляется возможным. Это связано, во-первых, с тем, что в этом случае параметр $N_d \alpha_e^3$ порядка единицы; главным, однако, является то, что, как подчеркивалось во введении, всюду в настоящем обзоре концентрации неравновесных носителей считаются заданными. В то же время в эксперименте концентрация неравновесных носителей (дырок) как при фото-, так и при инжекционном возбуждении сильно зависит от координаты и температуры, причем характер этих зависимостей определяется доми-

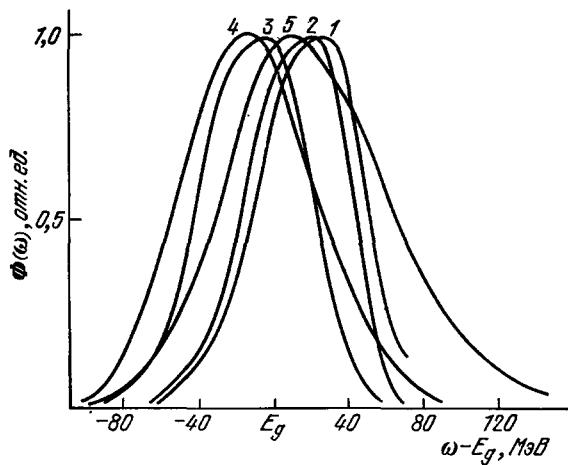


Рис. 7. Теоретические спектры излучения СЛП, обусловленного рекомбинацией свободных электронов с дырками, локализованными в состояниях «хвоста» (ВТ-канал, рис. 6).

Вычислены по формуле (2.10) для GaAs с $N_d \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($\mu_n = F_n - E_c = 70 \text{ МэВ}$, $\gamma = 30 \text{ МэВ}$) и $\lambda = \ln [N_v/(p + n)] = 7$ для различных температур: 1—4,2 К, 2—40 К, 3—77 К, 4—150 К, 5—300 К.

на. Кривые на рис. 7 иллюстрируют температурную эволюцию спектра люминесценции. При их построении использовались параметры GaAs с $N_d \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т. е. с концентрациями, характерными для излучательных электролюминесцентных структур. Вычисленные спектры (см. рис. 7) качественно совпадают с наблюдаемыми^{7, 18, 105, 134}. Провести же количественное сравнение теории с экспериментом, к сожалению, не представляется возможным. Это связано, во-первых, с тем, что в этом случае параметр $N_d \alpha_e^3$ порядка единицы; главным, однако, является то, что, как подчеркивалось во введении, всюду в настоящем обзоре концентрации неравновесных носителей считаются заданными. В то же время в эксперименте концентрация неравновесных носителей (дырок) как при фото-, так и при инжекционном возбуждении сильно зависит от координаты и температуры, причем характер этих зависимостей определяется доми-

нирующим каналом рекомбинации, как правило, безызлучательным *). Исключение здесь составляет область низких температур, когда согласно (2.10) форма спектра не зависит от концентрации неравновесных носителей ²⁹. Это и позволило провести количественное сравнение для InSb (см. рис. 3, б).

Из рис. 7 видно, что спектр «межзонной» люминесценции СЛП не обрывается при $\omega = E_g$, как это предсказывает формула (1.18), а спадает в длинноволновую область примерно по тому же закону, что и $\rho_v(\varepsilon)$. Величина $\gamma_{h,s}$ является характерной энергией спада и в коротковолновую область, тогда как согласно (1.18) ею должна быть величина \bar{T} (см. рис. 3, а).

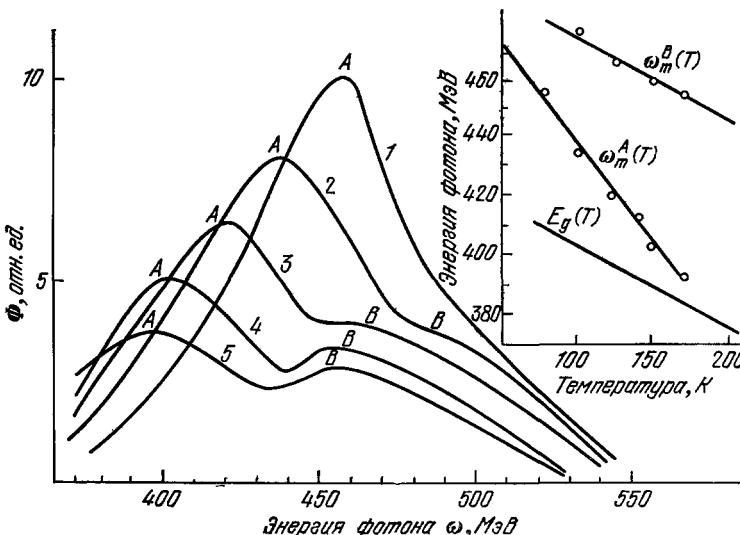


Рис. 8. Спектры краевой фотолюминесценции InAs n-типа ($n = 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) при различных температурах ²⁹.

1—77 К, 2—100 К, 3—123 К, 4—150 К, 5—170 К. На вставке показана зависимость ширины запрещенной зоны E_g арсенида индия и спектральных максимумов A и B от температуры.

Эти выводы можно получить и из грубых оценок ²⁹ интеграла в (2.10), из которых следует, что при низких температурах энергия спектрального максимума

$$\omega_m \approx E_g + \mu_n - \sqrt{2} \gamma - \varepsilon_p^0 \quad \text{при} \quad \varepsilon_p^0 < E_{0h}, \quad \frac{\gamma^2}{T}. \quad (2.11)$$

Этот результат легко понять, учитывая физический смысл величины ε_p^0 . Действительно, при обсуждении распределения (2.6) отмечалось, что ε_p^0 определяет положение демаркационного уровня, разделяющего локализованные состояния «хвоста» на рекомбинационные центры и уровни прилипания, опустошенные термической ионизацией. Это означает, что ε_p^0 есть характерная энергия ионизации тех «акцепторных» уровней, которые при данной температуре определяют излучательную рекомбинацию, и поэтому (2.11) фактически следует из выражения (1.25), если в последнем положить $I_a \approx \varepsilon_p^0$. Отсюда также ясно, что величина ω_m слабо зависит от конкретного вида $\rho_v(\varepsilon)$ ^{29, 31}.

Из рис. 8 можно усмотреть еще одну характерную особенность наблюдаемых спектров излучения СЛП: энергия спектрального максимума ω_m

*). Именно по этой причине и в последующих пунктах сравнение теории с экспериментом проводится лишь качественно по тем зависимостям, в которых проявляются основные характерные черты, присущие рассматриваемому каналу излучательной рекомбинации в СЛП.

в области низких температур уменьшается прямо пропорционально температуре и гораздо быстрее, чем $E_g^0(T)$. Объяснение такой зависимости ω_m от T состоит в том, что при увеличении температуры все более глубокие уровни в «хвосте» валентной зоны оказываются термически опустошенными, за счет чего ε_p^0 сдвигается в глубь зоны. При этом наклон $\omega_m(T)$, как это вытекает из (2.11) и (2.6а), определяется величиной $\ln [N_v(p + \theta_0 n)^{-1}]$. По оценкам, $\theta_0 = \tilde{W}_p^0/W_p$ составляет $10^{-1} - 10^{-3}$. Кроме того, здесь следует учитывать, что начиная с некоторых значений n_0 , безызлучательный захват дырки в локализованное состояние «хвоста»

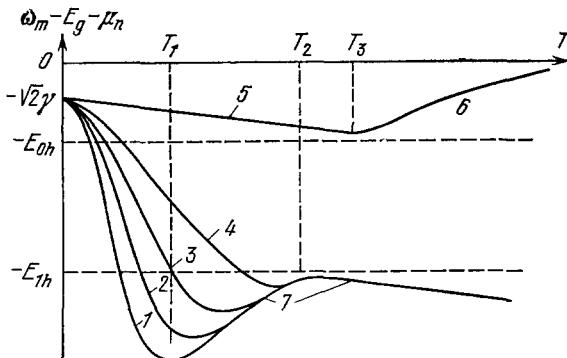


Рис. 9. Качественный вид температурной зависимости энергии спектрального максимума излучения в вырожденном СЛП для различных концентраций носителей. Начальные участки кривых 1-5 отвечают формуле (2.11), причем большему номеру кривой соответствует большая концентрация носителей (уровень возбуждения). Отрезки кривых 6 и 7 соответствуют формулам (2.14) и (2.15) соответственно.

может контролироваться Оже-рекомбинацией^{75, 85}, когда $W_p \sim n_0^{-1}$, поэтому θn_0 , по-видимому, не превышает $10^{14} - 10^{16}$ см⁻³. Таким образом, в СЛП n -типа при невысоких уровнях возбуждения $\ln (N_v/\theta n_0) \approx 5 - 7$. Примерно такой наклон наблюдается в ряде СЛП: InAs⁹⁹ (рис. 8), GaAs¹⁰⁰⁻¹⁰², CdS¹⁰³ и CuInSe₂¹⁰⁴.

Не только начальный наклон, но и общий вид функции $\omega_m(T)$ существенно зависит от уровня легирования и накачки. Эта функция имеет минимум (рис. 9) вблизи температуры, равной $\min(T_1, T_3)$, где

$$T_1 = \max \left\{ \left[\left(\frac{2}{3} \right)^2 \lambda I_a T_0^2 \ln^{-1} (N_v (p + \theta_0 n)^{-1}) \right]^{1/3}, E_{1h} \ln^{-1} (N_v (p + \theta_0 n)^{-1}) \right\}, \quad (2.12)$$

$$T_3 = \max \{ (\gamma^2 \gamma_{h, 1/2})^{1/3}, \gamma \ln^{-1/2} [N_v (p + n \theta_0)^{-1}] \}. \quad (2.13)$$

При высоких уровнях легирования и накачки, когда $p + \theta_0 n$ велико, $T_1 > T_3$, т. е. минимум $\omega_m(T)$ соответствует $T_{\min} = T_3$, а при меньших концентрациях электронов и дырок $T_{\min} = T_1$. Причина такого разного поведения $\omega_m(T)$ состоит в том, что при небольших значениях $p + \theta_0 n$, прежде чем нарушается условие $\varepsilon_p^0 < \gamma^2/T$, значение ε_p^0 становится больше, чем E_{0h} , т. е. выходит из области «гауссова хвоста» (2.3а). При больших уровнях легирования и накачки этого не происходит, т. е. при всех температурах максимум спектра излучения отвечает рекомбинации электронов с дырками, локализованными в состояниях «гауссова хвоста». При $T > T_3$ распределение дырок по состояниям «гауссова хвоста» является в основном квазиравновесным. При этом, как следует из (2.6) и (2.3а), максимуму числа заполненных состояний в «хвосте» $\rho_v(\varepsilon) q_h(\varepsilon)$

отвечает ¹⁰⁵ $\varepsilon = \gamma^2/T$, что и определяет величину ω_m ²⁹:

$$\omega_m = \mu_n + E_g - \frac{\gamma^2}{T} - T \ln \left(\frac{2\mu_n}{T} \right) \quad (T > T_3). \quad (2.14)$$

Из (2.14) следует, что при повышении температуры ω_m сдвигается в коротковолновую область (см. рис. 9 и 7) и перестает зависеть от уровня накачки. Такое поведение ω_m обусловлено тем, что при повышении температуры распределение неравновесных дырок по локализованным состояниям «хвоста» становится все более равномерным. Поскольку мелких локализованных состояний (с энергиями, близкими к E_v) гораздо больше, чем глубоких, то именно они и начинают определять излучательную рекомбинацию в СЛП. Независимость же ω_m от уровня возбуждения при высоких температурах обусловлена малой вероятностью заполнения мелких состояний.

Если же $p + \theta_0 n$ невелико, то начиная с некоторой температуры, когда ε_p^0 становится больше E_{1h} , излучение определяется переходами электронов в состояния глубокого «хвоста». Такие излучательные переходы осуществляются лишь благодаря туннелированию носителей (см. рис. 6), вследствие чего выражение (2.11) для ω_m будет содержать соответствующие поправки ³¹, которые, однако, при $m_e \ll m_h$ не меняют характера зависимости $\omega_m(T)$ в области $T < T_1$. При $T > T_1$ вследствие температурной размазки «ступеньки», описывающей заполнение локализованных состояний «хвоста» валентной зоны (2.6), ω_m определяется флуктуациями с $\varepsilon > E_{1h}$ (2.36) и приближенно равна ³¹

$$\omega_m = \begin{cases} E_g + \mu_n + \frac{4}{3} \pi \sqrt{\frac{m_e \lambda I_a}{m_h \mu_n}} T_0 - \lambda I_a \left(\frac{2T_0}{3T} \right)^2, & T_1 < T < T_2, \\ E_g + \mu_n - E_{1h} - T \ln \left(\frac{2\mu_n}{T} \right), & T > T_2 \approx \frac{2}{3} \sqrt{\frac{I_a}{E_{1h}}} T_0, \end{cases} \quad (2.15)$$

т. е. при повышении температуры сдвигается сначала в коротковолновую область, а затем — в длинноволновую (кривая 7 на рис. 9). Заметим, что при таких температурах и уровнях возбуждения в спектре излучения может проявиться второй максимум ω'_m , положение которого дается (2.14). Как видно из (2.14) и (2.15), при высоких температурах $\omega'_m - \omega_m \approx E_{1h}$ (см. рис. 9), что может быть использовано для экспериментальной оценки величины E_{1h} ³¹.

Итак, при всех уровнях возбуждения зависимость $\omega_m(T)$ оказывается немонотонной, причем степень ее немонотонности уменьшается при повышении уровня возбуждения (см. рис. 9). Такая картина эволюции спектра, следующая из формулы (2.10), объясняет экспериментально наблюдаемые для GaAs n-типа зависимости ω_m от температуры при различных уровнях возбуждения ^{100, 106, 107}. Заметим, что на наблюдаемой зависимости $\omega_m(T)$ оказывается температурное изменение ширины запрещенной зоны: $E_g = E_g^0 - \beta T$. Как видно из формулы (2.11), это приводит, в частности, к тому, что при $T > T_4 = \gamma \beta^{-1/2}$ величина ω_m уменьшается при возрастании T . Для GaAs с $N_d \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ температура $T_4 \approx 150-200 \text{ K}$, что соответствует экспериментальным данным ^{100, 106, 107}.

Из анализа (2.10) вытекает ³¹, что зависимость вероятности излучательной рекомбинации от энергий носителей (2.8), как и следовало ожидать, проявляется в том, что спад $\Phi(\omega)$ в длинноволновой области не повторяет ход $\rho_v(\varepsilon)$. Это должно быть особенно заметно для достаточно компенсированных СЛП, когда $\mu_n \ll (m_e/m_h)^{1/3} \gamma_h$, ^{3/2}. При этом в далекой длинноволновой области за счет сильной зависимости вероятности излу-

чательной рекомбинации (2.8) от энергии электрона форма длинноволнового края излучения СЛП может зависеть от температуры ³¹.

При достаточно высоких температурах «межзонная» излучательная рекомбинация в основном определяется переходами «зона — зона» (ВВ; см. рис. 6). Спектр такого излучения можно вычислить обычным образом (см. п.в.) гл. 1), используя понятие квазиуровня Ферми для дырок ^{38, 108, 109}.

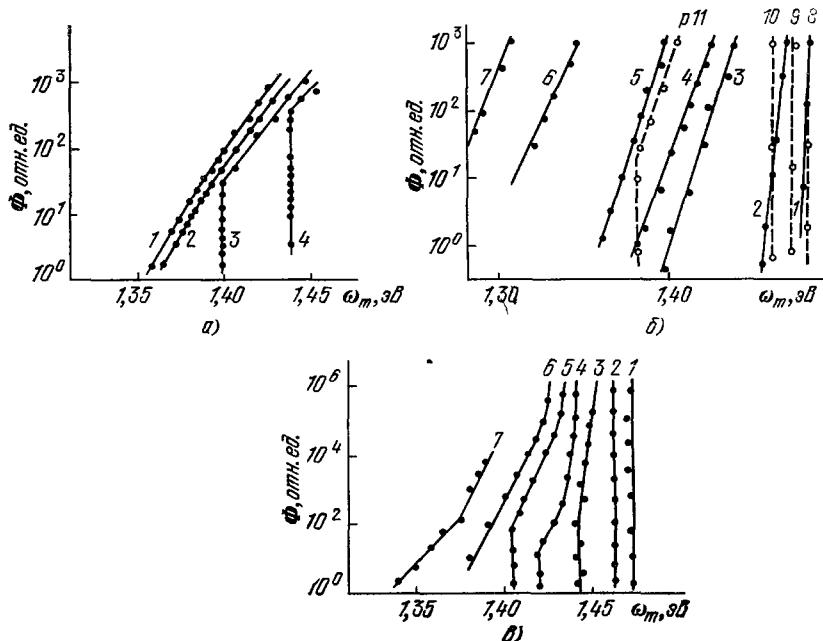


Рис. 10. Зависимость спектрального максимума излучения от его интенсивности в компенсированном GaAs.

а) Электролюминесценция р — п-перехода при различных температурах ¹⁰⁵ (1—77 К, 2—98 К, 3—188 К, 4—300 К); б) фотолюминесценция образцов п-типа при $T = 77$ К, возрастание номера от j до 6 соответствует увеличению степени легирования от $N_d = 3,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $N_d = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при невысокой степени компенсации ($K = N_d/N_a \approx 3-10$) ¹¹², кривая 7 отвечает сильно компенсированному образцу п-типа ($K = N_d/N_a \approx 8-10$) ¹¹³; в) люминесценция образцов р-типа при $T = 77$ К и возбуждении носителей из гетероперехода ($N_a = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), возрастание номера кривой соответствует увеличению степени компенсации от $K = 15$ до $K = 0,94$ ⁹⁸.

В промежуточной области температур спектр излучения СЛП может иметь два максимума, обусловленные соответственно ВТ- и ВВ-переходами (см. рис. 6). Такой вид спектра наблюдался в ряде экспериментов ^{99, 101} (см. рис. 8).

Согласно экспериментальным данным, полученным при исследованиях электролюминесценции СЛП ^{7, 13, 18, 105-111} при относительно низких температурах, увеличение уровня инжеクции приводит к смещению ω_m в коротковолновую область. Как выяснилось в дальнейшем ^{98, 112, 113}, величина этого смещения существенно зависит от типа проводимости СЛП и степени его компенсации (см. рис. 10). Эти результаты можно объяснить на основе формулы (2.11). Действительно, при концентрациях неравновесных дырок $p > \theta_0 n_0$ величина

$$\epsilon_p^0 = T \ln [N_v (p + \theta_0 n)^{-1}]$$

уменьшается, а следовательно, ω_m увеличивается с ростом уровня возбуждения. Как уже отмечалось, $\theta_0 n_0 \approx 10^{14}-10^{16} \text{ см}^{-3}$ и тем меньше, чем

выше степень компенсации, поэтому условие $p > \theta n_0$ может выполняться уже при невысоких уровнях возбуждения. Физический смысл такого увеличения ω_m легко понять, если учесть, что ε_p^0 (2.6а) есть энергия ионизации того акцепторного уровня в «хвосте», для которого частота захвата дырки и последующей рекомбинации равна частоте ее термического выброса. При увеличении концентрации дырок скорость их захвата увеличивается, что и приводит к уменьшению величины ε_p^0 , а, следовательно, и к увеличению ω_m (2.11).

В области более высоких температур ($T > T_1$ или T_3) согласно (2.14) и (2.15) положение спектрального максимума не зависит от уровня возбуждения вплоть до очень высоких его уровней. При этом чем больше температура, тем выше уровень возбуждения, с которого начинается рост ω_m с увеличением возбуждения. Этот вывод, следующий из анализа формулы (2.10), подтверждается экспериментальными данными (см. рис. 10, а).

Обсудим теперь причину различия зависимостей ω_m от уровня возбуждения, наблюдавшихся в СЛП n-типа и p-типа при низких температурах ($T = 77$ К) и уровнях возбуждения (рис. 10, б и в). Напомним, что эта зависимость определяется в основном заполнением «хвостов» плотности состояний для неосновных носителей. Характерные параметры примесного потенциала определяются основными носителями, а энергия локализации $\varepsilon_0 = \hbar^2/m^*r_0^2$ в типичной потенциальной яме размером r_0 и глубиной γ существенно зависит от массы рассматриваемого носителя²⁷. Связанное состояние в типичной потенциальной яме образуется, если $\varepsilon_0 < \gamma$. В полупроводниках n-типа это условие, как правило, выполнено для дырки благодаря ее большой эффективной массе. Например, для n-GaAs оно выполняется начиная с $N_d \approx 5 \cdot 10^{17}$ см⁻³. Следовательно, в таком материале образуется протяженный «хвост» плотности состояний валентной зоны, размер которого увеличивается с повышением уровня легирования. Это и объясняет наблюдавшееся в n-GaAs (см. рис. 10, б) существенное возрастание ω_m при увеличении уровня возбуждения, которое тем больше, чем выше уровень легирования. В образцах p-типа реализуется, как правило, противоположная ситуация. Электрон благодаря своей малой эффективной массе не образует связанных состояний в типичных потенциальных ямах даже при $N_a \approx 10^{19}$ см⁻³. По этой причине вплоть до таких концентраций акцепторов энергетический размер «хвоста» плотности состояний зоны проводимости остается весьма малым (*). В результате уже при довольно низких температурах локализованные состояния «хвоста» зоны проводимости оказываются термически опустошенными, и зависимость ω_m от уровня возбуждения исчезает. Другими словами, характерные температуры T_1 , T_2 и T_3 в p-GaAs являются весьма низкими. Эти соображения объясняют отсутствие зависимости ω_m от уровня возбуждения в некомпенсированных образцах GaAs p-типа¹¹² при тех же температурах и уровнях легирования, что и для образцов n-типа, где такая зависимость ярко выражена (см. рис. 10, б). С этим же связано и то, что наблюдавшаяся зависимость $\omega_m(T) - E_g(T)$ в GaAs p-типа, в отличие от n-типа, имеет при $T \geq 77$ К лишь возрастающий участок¹⁰⁷. Компенсация полупроводников p-типа приводит в конце концов к частичному опустошению «хвоста» плотности состояний валентной зоны, который в результате начинает проявляться в люминесценции. По этой причине чем выше степень компенсации образца p-типа, тем при

*) Экспериментальные данные¹¹⁴ по частотной зависимости коэффициента поглощения в СЛП GaAs также свидетельствуют о том, что «хвост» плотности состояний проявляется для неосновных носителей и только в материале n-типа²⁷.

меньших уровнях возбуждения будет проявляться зависимость ω_m от уровня накачки (см. рис. 10, в и п. д) гл. 2).

Итак, положение спектрального максимума сильно зависит от температуры, типа и концентрации легирующей примеси, степени компенсации, а также уровня возбуждения. Поэтому обсуждение зависимости ω_{max} лишь от степени и типа легирования, проводимые в некоторых обзорах, представляется беспредметным. Оно приобретает смысл лишь для случая очень низких или очень высоких температур, а также высоких уровней возбуждения, когда согласно (2.11) и (2.14) $\omega_m \approx \mu_n, p + E_g \equiv F_{n, p} - E_{c, v}^0 + E_g$ соответственно для вырожденного полупроводника n - и p -типа. На рис. 11 сведены данные разных работ по GaAs, относящиеся, как нам представляется, именно к этим случаям. Из них следует, что с ростом степени легирования в материалах n -типа ω_m существенно возрастает, а в материалах p -типа уменьшается. Изменение ω_m при увеличении концентрации примесей определяется, с одной стороны, увеличением энергии Ферми $\mu_{n, p} = F_{n, p} - E_{c, v}^0$, а с другой — концентрационным сужением E_g (2.4). В полупроводнике n -типа благодаря малости m_e доминирующими оказывается первый фактор, а в полупроводнике p -типа — второй. Действительно, благодаря большой величине m_h полупроводник p -типа становится вырожденным лишь при $N_a \geq 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При более низких концентрациях дырки невырождены, а поэтому энергия спектрального максимума $\omega_m \approx E_g - T$ (см. п. в) гл. 1), т. е. ее концентрационная зависимость определяется лишь сужением зоны (2.4).

Напомним, что приведенные выше результаты относятся к случаям инжекционной накачки или фотовозбуждения с энергией фотонов $\Omega > F_n - E_v, E_g$ (см. примечание на с. 439). При мень-

ших энергиях возбуждающих фотонов, например, при $\Omega < E_g$, поглощение света может осуществляться лишь за счет ионизации уровня глубокого «хвоста» валентной зоны, т. е. будет происходить фотогенерация несвободных, а локализованных дырок (см. рис. 6). Вероятность такого процесса дается (2.8) с $E_e = E_h + \Omega$, а сечение фотоионизации $\sigma_\Phi(E_h, \Omega)$ при малых T существенно отличается от нуля лишь для $E_h > F_n - \Omega$. В этом случае при расчетах $\Phi(\omega)$ по формуле (2.7) в (2.6) pW_p следует заменить на $\sigma_\Phi(E_h, \Omega) I$. При этом очевидно, что спектр излучения вплоть до высоких температур будет содержать лишь частоты $\omega < \Omega$, а ω_m будет близко к Ω .

Таким образом, спектры фото- и инжекционной люминесценции могут существенно отличаться как по форме, так и по характеру их температурной эволюции. Такого рода отличия наблюдаются в эксперименте¹⁰⁷.

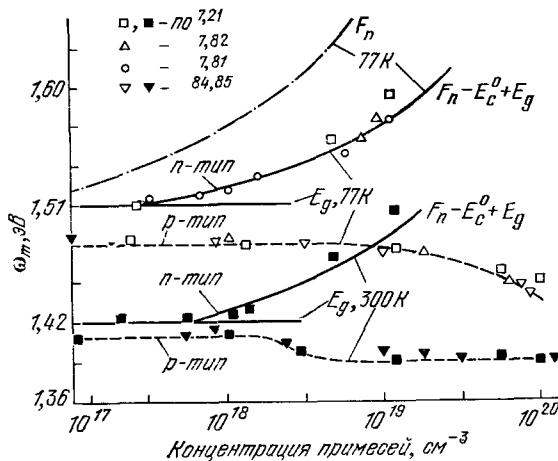


Рис. 11. Суммарные экспериментальные данные^{7, 18, 21, 81, 82, 84, 85} по зависимости энергии спектрального максимума ω_m от степени легирования. Светлые кружки отвечают температуре 77 К, а темные — 295 К. Штрих-пунктирная кривая показывает положения уровня Ферми для электронов F_n при 77 К, а сплошные — значение $F_n - E_c^0 + E_g$.

в) Примесная излучательная рекомбинация в СЛП

Как уже отмечалось, в большинстве прямозонных полупроводников $m_e \ll m_h$ и при концентрации примесей 10^{17} — 10^{19} см $^{-3}$ условие сильного легирования выполнено для доноров ($N_d a_e^3 > 1$) и не выполнено для акцепторов ($N_a a_h^3 \ll 1$). Другими словами, волновые функции даже мелких одиночных акцепторов сильно локализованы и их перекрытием при таких концентрациях примесей можно пренебречь, т. е. примесная зона в обычном понимании этого термина^{80, 81} не образуется. Тем не менее в результате флуктуаций концентрации доноров происходит «размазывание» акцепторного уровня. Если при этом $\gamma < I_a$, то плотность состояний $\rho_v(\epsilon)$ имеет максимум при энергии ионизации акцептора I_a (см. рис. 6), вблизи которого²⁷

$$\rho_v(E_h) \equiv \rho_a(E_h) = \frac{N_a}{\sqrt{2\pi}\gamma} \exp \left[-\frac{(E_h - E_v^0 - I_a)^2}{2\gamma^2} \right]. \quad (2.16)$$

Когда такая ситуация реализуется в полупроводнике *n*-типа, люминесценция определяется рекомбинацией свободных электронов энергии $E_e \approx F_n$ и дырок, локализованных на акцепторах. Действительно, неравновесные дырки, появляющиеся в образце за счет освещения или инжекции, вначале захватываются в акцепторные состояния, а затем уже рекомбинируют. В этом случае естественно говорить о примесной излучательной рекомбинации в СЛП, определяемой переходами «зона — примесь» (ВI-канал; см. рис. 6).

Потенциал, обусловленный флуктуациями концентрации примеси, при $N_d r_0^3 \gg 1$ является достаточно плавным, и поэтому для дырок благодаря их большой массе можно принять приближение искривленных зон. Это означает, что СЛП при изучении примесной рекомбинации можно представить в виде совокупности объемчиков размером порядка r_0 , в каждом из которых рекомбинация происходит так, как это изложено в п. г) гл. 1. При этом положение потолка валентной зоны в данном объемчике определяется величиной локальной флуктуации потенциала V , а уровень Ферми для вырожденных электронов будет одним и тем же для всего кристалла (см. рис. 6). В результате энергия спектрального максимума излучения оказывается различной для разных объемчиков, что и определяет положение и форму спектральной линии излучения³².

Аналогичная ситуация может осуществляться и в невырожденных компенсированных СЛП с малой эффективной массой электронов. В самом деле, при $\hbar^2/m_e r_0^2 > \gamma$ связанных состояний в характерных потенциальных ямах не образуется и вместе с тем электрон легко туннелирует сквозь потенциальные горбы, имеющие те же характерные размеры. В этом случае зона проводимости СЛП практически неискажается флуктуациями примесного потенциала, т. е. положение дна зоны одинаково для всего кристалла^{26, 30} (см., однако; п. г) гл. 2).

При рассмотрении кинетики захвата дырок следует различать два типа акцепторных уровней³². Первые из них расположены в тех областях кристалла, где потолок искривленной зоны $E_v^0 + V$ лежит ниже уровня протекания E_v , т. е. примесный потенциал представляет собой «горб» для дырок. Эти состояния определяют излучение ВI₁-канала (см. рис. 6). Второй тип уровней находится в тех областях, где край валентной зоны лежит выше уровня протекания. Такие акцепторные уровни ответственны за излучение ВI₂-канала. Захват свободных дырок на уровнях второго типа происходит в два этапа. Вначале дырка безызлучательно захватывается в локализованное состояние «хвоста» (см. п. б) гл. 2), а затем —

уже на акцепторный уровень (см. рис. 6). Механизм захвата дырки на акцепторный уровень аналогичен каскадному механизму⁹⁶, при котором вероятность захвата W_p слабо зависит от энергии ионизации примеси. По этой причине здесь оказывается оправданным³² представление о наборе акцепторных уровней с энергией ионизации $I_a + V - \gamma_h$, вероятность заполнения которой для областей с $V \geq \gamma_h$ дается выражением (2.6), в котором θ можно считать практически постоянным.

Что касается рекомбинации через состояния первого типа, то здесь существенным моментом является термоактивационный характер захвата дырок в эти состояния. Действительно, в те области, где потолок валентной зоны $E_v^0 + V$ лежит ниже уровня протекания E_v (см. рис. 6), дырка, являясь квазиклассической частицей, может попасть лишь имея соответствующую тепловую энергию. Вероятность заполнения таких состояний определяется выражением (1.28), в котором необходимо учесть, что концентрация дырок в областях, где $E_v^0 + V \leq E_v$, в соответствии с распределением Больцмана есть $p(V) = p \exp [-(E_v^0 + V - E_v)/T] = = p \exp [-(V - \gamma_h)/T]$. Учитывая эти особенности захвата дырок, вероятность заполнения акцепторных состояний можно записать в виде^{32, 33}

$$q_a(V) = \frac{N_a^0(V)}{N_a} = p \left[p + \theta n \eta(V) + N_v \exp \left(\frac{\gamma_h - V - I_a}{T} \right) \right]^{-1}, \quad (2.17)$$

где

$$\theta = \frac{W_n}{W_p}, \quad \eta(V) = \begin{cases} 1 & \text{при } V > \gamma_h, \text{ т. е. } E_h > E_v \equiv E_v^0 + \gamma_h, \\ \exp \left(\frac{V - \gamma_h}{T} \right) & \text{при } V < \gamma_h. \end{cases}$$

Зная локальную концентрацию нейтральных акцепторов $N_a^0(V)$, спектральную интенсивность излучения в данной точке кристалла можно вычислить по формуле, аналогичной (1.20):

$$\Phi_{BI}(\omega, V) = \omega N_a^0(V) \int \tilde{W}_n(E_e, V) \frac{\rho_c(E_e) \delta(E_e - E_v^0 - V - I_a - \omega)}{1 + \exp [(E_e - F_n)/T]} dE_e, \quad (2.18)$$

где $\tilde{W}_n(E_e, V) \equiv W_{c,a}$ — вероятность излучательной рекомбинации свободного электрона с энергией E_e и дырки, локализованной на акцепторе. Как следует из (1.4), эта вероятность практически не зависит от энергий свободного электрона и локализованной дырки. Действительно, то обстоятельство, что акцепторный уровень «размыт» на величину порядка γ , не оказывается на виде волновой функции дырки, локализованной на акцепторе, так как, по предположению, $r_0 \gg a_h$, а волновой функции электрона с $E_e \approx F_n$ отвечает, как уже отмечалось в п. а) гл. 2, функция Блоха. Последнее позволяет использовать для $\rho_c(E_e)$ выражение (1.21). Усредняя $\Phi_{BI}(\omega, V)$ по флуктуациям потенциала, которые при $V \leq \gamma$ являются гауссовыми²⁷, определим спектральную интенсивность излучения³², обусловленного BI-переходами (см. рис. 6):

$$\Phi_{BI}(\omega) = \frac{N_a B \omega}{V \frac{2\pi}{\gamma}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sqrt{\omega - E_g - \gamma_h + V + I_a} \exp \left(-\frac{V^2}{2\gamma^2} \right) q_a(V)}{1 + \exp \left(\frac{\omega - F_n + E_v^0 + V + I_a}{T} \right)} dV. \quad (2.19)$$

Заметим, что при $\gamma \rightarrow 0$ эта формула переходит в (1.22), полученную без учета уширения акцепторного уровня.

Характерные особенности спектра примесного излучения в СЛП удобно проиллюстрировать для случая, когда электроны не вырождены, но благодаря малости m_e можно пренебречь искажениями дна зоны проводимости из-за флуктуаций концентрации примесей (см. п. г) гл. 2).

В этом случае формула (2.19) при $T < \gamma$ принимает вид

$$\Phi_{\text{BI}}(\omega) = \Phi_{\text{BI1}} + \Phi_{\text{BI2}} = \frac{N_a B \omega}{\sqrt{2\pi} \gamma} \frac{n p \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_a - \gamma_h + 0,5T)^2}{2\gamma^2} \right]}{p + \theta n \eta(\omega) + N_v \exp \left(\frac{\omega - E_g}{T} \right)}, \quad (2.20)$$

где

$$\eta(\omega) = \begin{cases} 1, & \text{при } \omega \leq \omega_a \equiv E_g - I_a, \\ \exp \left(\frac{\omega - \omega_a}{T} \right), & \text{при } \omega \geq \omega_a. \end{cases}$$

Из (2.20) видно, что при низких температурах и уровнях возбуждения энергия спектрального максимума излучения $\omega_m^{\text{BI}} = E_g - I_a$; характерным масштабом спада $\Phi_{\text{BI}}(\omega)$ в длинноволновую область является величина γ , а в коротковолновую — T . При более высоких температурах ($T \geq \gamma_h = E_v - E_v^0$; см. рис. 6) или уровнях возбуждения, когда

$$p > p^* \equiv \left[\theta n + N_v \exp \left(-\frac{I_a}{T} \right) \right] \exp \left(\frac{\gamma_h}{T} \right), \quad (2.21)$$

ω_m^{BI} возрастает на величину γ_h , а спектральная линия излучения уширяется и принимает форму гауссовой кривой. Изменения ω_m^{BI} приближенно описываются выражением ³³

$$\omega_m^{\text{BI}} = E_g - I_a + 0,5T + \gamma_h p (p + p^*)^{-1}. \quad (2.22)$$

Для вырожденных СЛП n -типа, как показывает анализ формулы (2.19),

$$\omega_m^{\text{BI}} \approx F_n - E_v - I_a - \frac{3}{2} \frac{\gamma^2}{F_n - E_c} + T \ln \frac{2(F_n - E_c)}{T} + \gamma_h \frac{p}{p + p^*}. \quad (2.23)$$

В обоих случаях поведение ω_m^{BI} обусловлено термоактивационным характером заполнения акцепторных уровней первого типа, расположенных в тех областях кристалла, где потолок валентной зоны лежит ниже уровня протекания E_v , т. е. там, где примесный потенциал представляет собой «горб» для дырок (см. рис. 6). Действительно, поскольку E_v лежит выше края невозмущенной валентной зоны E_v^0 на величину γ_h , то максимум функции $\rho_a(E_h)$ (2.16) расположен в энергетической области, отвечающей состояниям именно первого типа. При повышении температуры или уровня возбуждения эти состояния заполняются, что и приводит к уширению линии излучения и смещению ее максимума в коротковолновую область на величину γ_h . Эти эффекты наблюдались, например, в GaAs, легированном Mn¹¹⁵, и в InAs n -типа при промежуточных уровнях легирования ¹¹⁶, ¹¹⁷ (рис. 12).

Подчеркнем, что здесь, как и в п. б) гл. 2, распределение дырок по акцепторным состояниям (2.17) существенно отличается от квазиравновесного. Неудивительно поэтому, что приведенные результаты качественно отличаются от выводов, полученных в предположении о квазиравновесном характере распределения дырок. Если бы последнее было справедливо *), то происходило бы насыщение длинноволнового края линии излучения, а ω_m^{BI} определялось бы разностью соответствующих квазиуровней Ферми, т. е. сильно зависело бы от уровня возбуждения ¹¹⁸, ¹¹⁹. Напротив, при

*) Распределение дырок по акцепторным состояниям может быть квазиравновесным даже при низких температурах, когда эти состояния хорошо перекрываются, т. е. образуется широкая примесная зона с высокой подвижностью носителей. В этом случае дырки за счет прыжковой проводимости ^{80, 91, 28} могут успеть перераспределиться по состояниям такой примесной зоны прежде, чем они прорекомбинируют с электронами.

учете истинного характера распределения дырок (2.17) оказывается, что интенсивность $\Phi_{\text{В1}}(\omega)$, согласно (2.19) и (2.20), при $p < \theta n$ и $\omega < E_g - I_a$ возрастает пропорционально концентрации неравновесных дырок, в соответствии с экспериментом^{18, 120}. Фактически это следует уже из

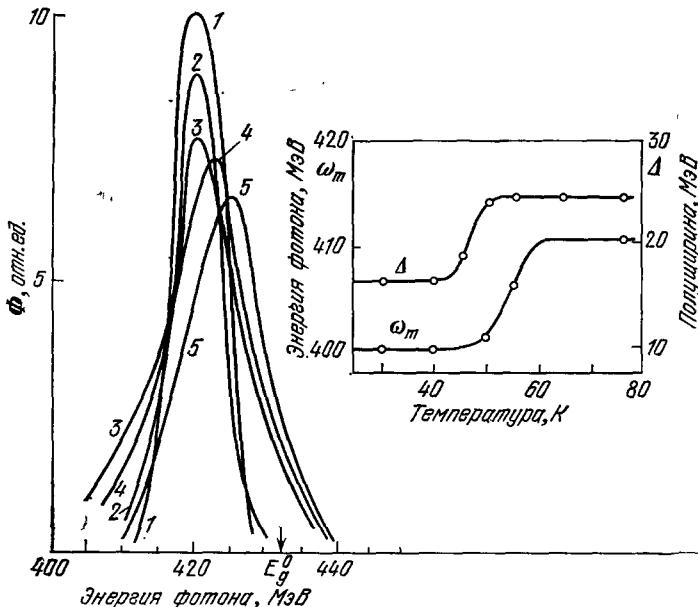


Рис. 12. Спектры примесной фотolumинесценции InAs *n*-типа ($n = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) при различных температурах¹¹⁶.
1—30 К, 2—40 К, 3—50 К, 4—56 К, 5—77 К. На вставке показаны зависимости от температуры положения максимума ω_m и полуширины Δ линии излучения.

теории примесной рекомбинации Шокли — Рида⁵⁴ и отражено в формуле (1.22), описывающей спектр излучения без учета уширения акцепторного уровня. Значение же ω_m , как видно из (2.22) и (2.23), слабо зависит от уровня возбуждения и меняется лишь на величину γ_h в узком диапазоне температур и уровней возбуждения (см. рис. 12).

г) Межпримесная излучательная рекомбинация в СЛП

Если в условиях легирования, рассмотренных в предыдущем пункте, $N_a > N_d$, то люминесценция такого полупроводника *p*-типа при не слишком высоких температурах и уровнях возбуждения определяется рекомбинацией неравновесных электронов с дырками, локализованными на акцепторах. Переходы *ВI*- и *ТI*-типа (рис. 13) определяют спектр излучения в области более низких частот по сравнению с рекомбинационными каналами «межзонного» типа (ТТ, ВТ, ВВ). Поскольку спектр излучения, обусловленного *ВI*-переходами, по существу, изучен в предыдущем пункте, то здесь основное внимание уделено излучательной рекомбинации, отвечающей *ТI*-каналу (см. рис. 13). Переходы *ТI*-типа отвечают рекомбинации электрона, захваченного в локализованное состояние хвоста зоны проводимости, с дыркой, локализованной на одном из соседних акцепторов. Такая межпримесная рекомбинация представляет собой то, во что трансформируется донорно-акцепторная рекомбинация (см. п. д) гл. 1) в компенсированном СЛП³³.

Как и в п. в) гл. 2, будем считать, что благодаря малости m_e электрон не образует связанныго состояния не только на одиночном доноре, но и в характерной потенциальной яме глубиной γ и размера r_0 . Поэтому локализованные состояния хвоста зоны проводимости, расположенные ниже уровня протекания E_c (см. рис. 13), определяются локальными

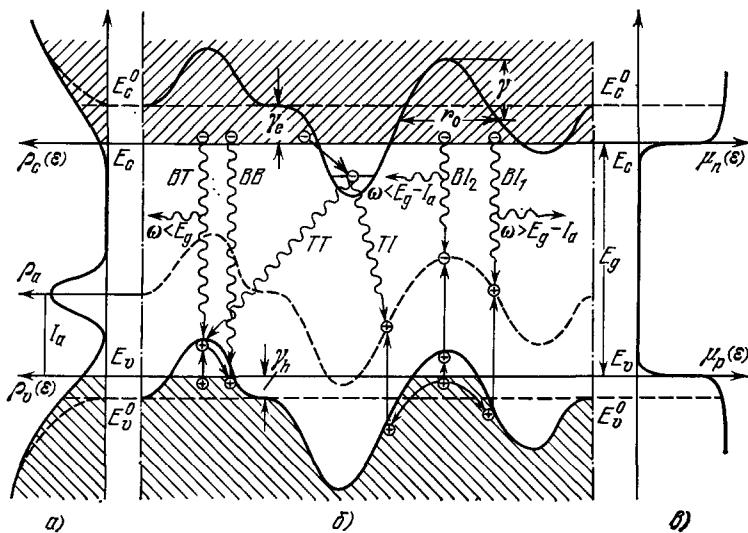


Рис. 13. Энергетическая диаграмма и канал рекомбинации в сильно компенсированном (невырожденном) СЛП.

а) Плотность состояний; б) зонная диаграмма; в) зависимость подвижности электронов μ_n и дырок μ_p от их энергии. E_c и E_v — уровни протекания для электронов и дырок соответственно; E_c^0 и E_v^0 — границы запрещенной зоны неподвижного полупроводника; I_a — энергия ионизации акцепторного уровня. Волнистыми линиями изображены следующие каналы рекомбинации: ТИ (хвост — примесь) — рекомбинация электрона, захваченного в локализованное состояние зоны проводимости, с дыркой на одном из соседних акцепторов; ВИ (зона — примесь) — рекомбинация свободного электрона, с дыркой, захваченной на акцептор; ТТ — «хвост — хвост»; ВТ — «зона — хвост»; ВВ — «зона — зона».

скоплениями достаточно большого количества доноров, которые можно рассматривать как «точечные» кулоновские центры разного заряда²⁷. Плотность таких состояний $\rho_c(E_c - E_e)$ приближенно дается формулой (236) с $\gamma_e, 1/2 \equiv \gamma_0$, а волновая функция локализованного электрона является водородоподобной²⁷ с боровским радиусом $a_{ez} = a_e z^{-1}$, где число доноров в скоплении $z = (E_c^0 - E_e)^{1/2} I_d^{-1/2}$.

Дырки, обладающие большой массой, будем рассматривать как квазиклассические частицы и описывать их поведение в приближении искривленных зон. При этом, если $a_h < r_0$, то акцепторный уровень «следит» за краем искаженной валентной зоны, т. е. его положение определяется величиной локальной флуктуации примесного потенциала. В результате положение акцепторного уровня вблизи потенциальной ямы, созданной локальным скоплением z доноров, зависит от расстояния r до центра ямы примерно как (рис. 14)

$$E_h(r) = E_v^0 + I_a - \frac{e^2 z (E_e)}{\epsilon r}. \quad (2.24)$$

Локальная концентрация свободных дырок $p(r, z)$ вблизи такой ямы также является функцией расстояния от ее центра. В рассматриваемом случае свободные дырки невырождены, а их распределение можно

описывать введением квазиуровня Ферми F_p , т. е.

$$p(r, z) = N_v \exp \left(\frac{E_v^0 - F_p}{T} + \frac{e^2 z (E_e)}{\epsilon r T} \right) \equiv p \exp \left(-\frac{\gamma_h}{T} - \frac{e^2 z (E_e)}{\epsilon r T} \right). \quad (2.25)$$

Вероятность рекомбинации электрона, локализованного на скоплении z доноров, с дыркой, захваченной на акцепторе, находящемся на расстоянии r от скопления (см. рис. 14), как и в теории донорно-акцепторной рекомбинации (см. п. д) гл. 1), можно записать в виде (1.5)

$$v(r, z) = v_0 \exp \left(-\frac{2rz}{a_e} \right). \quad (2.26)$$

При этом энергия излучающего фотона равна (1.31)

$$\omega = E_e - E_h + \frac{e^2}{\epsilon r}. \quad (2.27)$$

Число локализованных состояний в хвосте зоны проводимости СЛП намного меньше N_d , поэтому при $N_a > N_d$ вблизи каждого скопления доноров находится достаточно большое количество акцепторов (см. рис. 14). Это позволяет при изучении рекомбинации локализованных носителей ограничиться рассмотрением процессов, происходящих вблизи одного скопления. Тогда вероятность заполнения i -го акцептора у ямы глубиной $\epsilon_e = (E_c^0 - E_e)$ определяется уравнением ³³

$$\frac{\partial q_h}{\partial t} = p \tilde{W}_p(r_1, E_e) W_p(1 - q_h) - W_p N_v e^{-\frac{E_e - F_p}{T}} q_h - \tilde{W}_n q_h - v(r_1, E_e) q_h q_e, \quad (2.28)$$

в котором \tilde{W}_p — вероятность захвата дырки на акцептор, а \tilde{W}_n — вероятность рекомбинации свободного электрона с дыркой, локализованной на акцепторе. В рассматриваемом случае W_p и \tilde{W}_n слабо зависят от энергии носителей (см., однако, п. д) гл. 2). Распределение же электронов по локализованным состояниям хвоста оказывается квазиравновесным ³³, т. е.

$$q_e \equiv f_i(E_e) = \left[1 + \exp \left(\frac{E_e - F_n}{T} \right) \right]^{-1}, \quad (2.29)$$

где $F_n = E_c - T \ln (N_c/n) \equiv E_c - \mu_n$ — квазиуровень Ферми для электронов. Это связано с тем, что при низких температурах дырки не могут близко подойти к донорной яме (см. рис. 14) и захватиться на ближайший к ней акцептор. Поэтому локализованный электрон может рекомбинировать лишь с дырками, находящимися на отдаленных акцепторах, а вероятность такого процесса (2.26) мала. В результате термический выброс электронов из ям даже при низких температурах преобладает над их рекомбинационным уходом, что и приводит к термализации электронов.

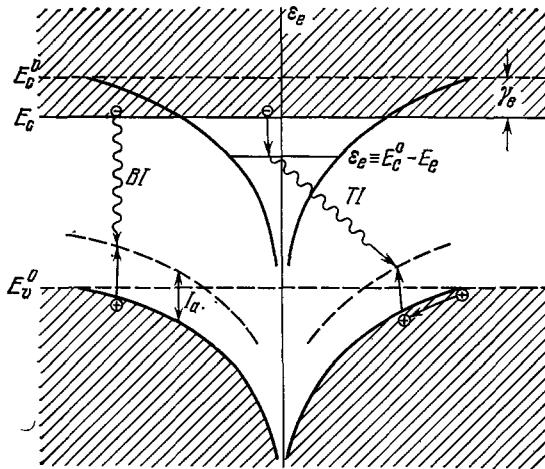


Рис. 14. Зонная диаграмма вблизи точечного скопления доноров, которому отвечает локализованное состояние электрона с энергией ϵ_e в хвосте зоны проводимости.

Заштрихованы области непрерывного спектра носителей. Волнистые линии показывают различные излучательные переходы (см. рис. 13).

Вместе с тем, распределение дырок по акцепторам существенно отличается от квазиравновесного, так как благодаря большой энергии ионизации акцепторов I_a термическим выбросом дырки можно пренебречь. Вероятность заполнения дыркой акцептора в стационарном состоянии, как следует из (2.28) и (2.29), составляет

$$q_h = \frac{p(r_1, E_e) W_p}{p(r_1, E_e) W_p + W_p N_v \exp(-I_a/T) + n \tilde{W}_n + v(r_1, E_e) f_e(E_e)} \quad (2.30)$$

и определяется в основном скоростями захвата и рекомбинации дырок

Считая распределение акцепторов вблизи каждой донорной ямы случайным (см. п. д) гл. 1), спектральную интенсивность излучения, обусловленного ТI-переходами (см. рис. 14), аналогично (1.32) можно представить как

$$\Phi_{TI}(\omega) = 4\pi N_a \omega \int_{-\infty}^{\min(E_c, E_v^0 + I_a + \omega)} \rho_c(E_e) v(r, E_e) f_e(E_e) q_h(r, E_e) \frac{dr}{d\omega} r^2 dE_e, \quad (2.31)$$

где r выражается через E_e и ω с помощью формул (2.24) и (2.27).

Максимум $\Phi_{TI}(\omega)$ лежит вблизи энергии $E_g - I_a$ (см. рис. 13), где конкурирующей является примесная рекомбинация (см. п. в) гл. 2). Численный анализ выражений (2.20) и (2.31) показывает ³³, что в зависимости от температуры и уровня возбуждения спектр рекомбинационного излучения в области энергий $E_g - I_a$ может иметь один, два и даже три максимума, причем два из них связаны с ТI-каналом, а один — с ВI-каналом. Из анализа формулы (2.31) следует, что температурная эволюция основного спектрального максимума ТI-канала ω_m^{TI} носит качественно разный характер при различных уровнях возбуждения. Поясним этот результат. Излучение с $\omega \approx \omega_m^{TI}$ определяется переходами электронов с уровнем $E_e \approx F_n$, соответствующих скоплениям с $Z = Z_m = (E_c^0 - F_n)^{1/2} I_d^{-1/2}$. Значение r , отвечающее максимуму $\Phi_{TI}(\omega)$, определяется конкуренцией двух факторов. Чем ближе к центру скопления расположен акцептор (см. рис. 14), тем больше вероятность диагонального излучательного перехода (2.26), но тем меньше вероятность заполнения акцептора дыркой (2.30). Согласно (2.31) совместно с (2.36), (2.25), (2.26) и (2.30),

$$\Phi_{TI}(\omega) \sim v(r) q_h(r, z) \rho_c(F_n) \sim v(r) p(r, z) \rho_c(F_n) \sim$$

$$\sim \exp\left(-\frac{2rz}{a_e} - \frac{e^2 z}{\epsilon r T} - \sqrt{\frac{E_c^0 - F_n}{\gamma_0}}\right), \quad (2.32)$$

и достигает максимума при $r = r_m = a_e I_d^{-1/2} T^{-1/2}$. Энергия дырки, локализованной на акцепторе, находящемся на расстоянии r от донорного скопления, равна $E_h = E_v^0 + I_a - e^2 z_m / \epsilon r_m$. Учитывая, что $z_m \gg 1$, из (2.27) находим

$$\omega_m^{TI} = E_g^0 - \gamma_e - I_a - T \ln \frac{N_c}{n} + 2 \sqrt{T^2 \ln \frac{N_c}{n} + T \gamma_e}. \quad (2.33)$$

Из (2.33) следует, что при очень низких $T < \gamma_e \ln^{-2} (N_c/n)$

$$\omega_m^{TI} = E_g^0 - \gamma_e - I_a + 2 \sqrt{T \gamma_e}, \quad (2.34)$$

т. е. возрастает с увеличением температуры независимо от уровня возбуждения (величины n). При дальнейшем росте температуры характер $\omega_m^{TI}(T)$ существенным образом зависит от n . При слабом возбуждении

($n \leq 10^{-2} N_c$) начиная уже с очень низких температур ω_m^{TI} практически линейно уменьшается с ростом T , что обусловлено опусканием квазиуровня Ферми для электронов, т. е. термическим опустошением более мелких донорных ям. Заметим, что энергия максимума спектра излучения при межпримесной (донорно-акцепторной) рекомбинации в слабо легированных полупроводниках увеличивается с ростом T (см. п. г) гл. 1), т. е. имеет качественно иной характер, чем $\omega_m^{TI}(T)$ в СЛП при слабом возбуждении. Такое изменение характера зависимости спектрального максимума межпримесного излучения от температуры наблюдалось, например, в компенсированном p-Ge по мере увеличения степени его легирования¹²¹.

При сильном возбуждении большинство донорных ям заполнены электронами, а поэтому ω_m^{TI} определяется кулоновским взаимодействием свободной дырки с самыми мелкими ямами. При увеличении T дырки все ближе подходят к этим ямам, т. е. r_m уменьшается, а ω_m^{TI} оказывается монотонно возрастающей функцией температуры.

Из этого рассмотрения становится ясным, почему величина ω_m^{TI} (в соответствии с численными расчетами³³) практически не зависит от концентрации дырок, которая определяет лишь интенсивность излучения (2.30) и (2.31). Подчеркнем, что конкретный вид плотности состояний в хвосте зоны $\rho_c(E_e)$ также слабо влияет на характер зависимости ω_m^{TI} от T и n . Вид $\rho_c(E_e)$ сказывается на длинноволновом крае спектра излучения; спад в области коротких волн характеризуется величиной T .

Подставляя в (2.32) значение r_m , находим, что

$$\Phi_{TI}(\omega) \propto \exp \left[- \left(T \ln \frac{N_c}{n} + \gamma_e \right)^{1/2} (4T^{-1/2} + \gamma_0^{-1/2}) \right]. \quad (2.35)$$

Отсюда видно, что интенсивность межпримесной излучательной рекомбинации мала как при низких, так и при высоких температурах, и достигает максимума при температуре, примерно равной

$$T_1 = 2^{4/3} \gamma_e^{2/3} \gamma_0^{1/3} \ln^{-2/3} \frac{N_c}{n}. \quad (2.36)$$

Низкотемпературное гашение TI-канала связано с тем, что при $T \rightarrow 0$ вероятность межпримесной рекомбинации $v(r)$ мала, так как дырки не могут подойти близко к донорным скоплениям (рис. 14). Высокотемпературное гашение обусловлено опусканием квазиуровня Ферми F_n , т. е. термическим опустошением все более глубоких донорных ям, а также выбросом дырок из акцепторов в зону.

При повышении температуры наряду с гашением межпримесной люминесценции в ее спектре может проявиться второй максимум³³. Его происхождение связано с тем, что с ростом температуры вероятности заполнения донорных ям различной глубины все более выравниваются, т. е. происходит «сглаживание» фермиевской ступеньки (2.29). В результате возрастает роль излучательной рекомбинации электронов, локализованных в более мелких ямах, которых больше, чем глубоких, и к которым дырки подходят гораздо ближе. Поскольку энергия электронов в таких ямах близка к уровню протекания E_c , то положение второго максимума и его температурная зависимость приближенно дается выражением (2.34). Отсюда, в частности, следует, что эти два максимума отличаются примерно на величину $T \ln (N_c/n)$, а поэтому при высоких уровнях возбуждения они неразличимы³³.

Итак, межпримесная излучательная рекомбинация оказывается существенной при невысоких уровнях возбуждения ($n \ll N_c$) в области температур, близких к T_1 (2.36). В противоположных случаях преобла-

дающей является примесная рекомбинация (2.20). С последней (ВИ-каналом) связано происхождение третьего максимума $\omega_m^{\text{ВИ}}$ в спектре «примесного» излучения, который с ростом температуры сдвигается в сторону коротких волн. Зависимость $\omega_m^{\text{ВИ}}(T)$ определяется выражением (2.22) и обсуждена в п. в) гл. 2. В отличие от $\omega_m^{\text{ТИ}}$ (2.33), температурный сдвиг $\omega_m^{\text{ВИ}}$ (2.22) зависит не от концентрации электронов, а от отношения n к p ($n \approx p^{33}$), которое определяется тем, какой из каналов рекомбинации оказывается преобладающим.

д) Краевая люминесценция сильно компенсированных СЛП (СЛКП)

С увеличением степени компенсации $K = N_a/N_d$ концентрация свободных электронов в СЛП n -типа уменьшается и уровень Ферми F_n , оказывается в конце концов ниже уровня протекания ($F_n < E_c$; см. рис. 13). В таком СЛКП люминесценция при низких температурах и уровнях возбуждения определяется излучательной рекомбинацией локализованных электронов и дырок (TT -переходами; см. рис. 13). При уменьшении концентрации носителей радиус экранирования r_0 , а следовательно и γ (2.2), увеличиваются, а их значения начинают существенным образом зависеть от корреляции в расположении примесей. При случайном расположении примесей r_0 особенно велико и по порядку величины составляет 122

$$r_0 \approx N_d^{1/3} n^{-2/3} \quad (N_d > N_a), \quad (2.37)$$

т. е. определяется полной концентрацией носителей \bar{n} , равной в равновесии $N_d - N_a$. При скоррелированном распределении примесей величины r_0 и γ не столь велики и не зависят от степени компенсации и уровня возбуждения. Корреляция в распределении примесей может быть, в частности, обусловлена их кулоновским взаимодействием ^{25, 30, 123}, которое при температурах, больших T_0 (температуры «замерзания» диффузии ²⁵), приводит к перераспределению примесей. Если при $T = T_0$ концентрация собственных носителей не превосходит концентрацию примесей, то экранированием носителей можно пренебречь, и ^{30, 123}

$$r_0 = \sqrt{\frac{eT_0}{4\pi Ne^2}} \quad (N = N_a + N_d). \quad (2.38)$$

Такая ситуация реализуется в сильно компенсированных широкозонных материалах, в частности, как показывают теоретические оценки и экспериментальные исследования ¹²⁴, в GaAs с $N \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Напротив, уже в сильно компенсированном Ge корреляция в расположении примесей не наблюдается ¹²⁵. Благодаря большой величине γ (2.2) в СЛКП $\rho_v(\varepsilon)$ имеет гауссов вид (2.3а) в достаточно большом интервале энергий.

Подчеркнем, что в области «гауссова хвоста» (2.3а) флюктуации, вносящие основной вклад в плотность состояний (оптимальные флюктуации для $\rho_v(\varepsilon)$), оказываются при больших r_0 неоптимальными для коэффициента поглощения света ^{27, 126, 127} и интенсивности люминесценции ³⁴. Следствием этого являются различия зависимостей $\rho(\varepsilon)$, $\alpha(\omega)$ и $\Phi(\omega)$ *. Действительно, плотность состояний определяется ямами наиболее вероятного размера r_0 ^{27, 28}. Что же касается поглощения света при $\omega < E_g$, то оно происходит лишь за счет диагонального перехода, связанного с туннелированием носителей (TT -переход, см. рис. 13). Вероятность

*) Эти различия незначительны при малых значениях r_0 и m_e ²⁹ (см. ниже).

такого процесса v экспоненциально убывает с ростом размера флуктуации R , поэтому флуктуации, определяющие вид $\alpha(\omega)$ имеют характерный размер $\tilde{R} < r_0$ ^{27, 126}. Интенсивность люминесценции $\Phi(\omega)$ определяется наряду с вероятностью излучательного диагонального перехода v заселенностью начального и конечного состояний соответственно электронами и дырками. Поскольку эти заселенности тем меньше, чем больше вероятность излучательной рекомбинации v , то ясно, что оптимальными с точки зрения $\Phi(\omega)$ будут флуктуации с размером, заключенным между \tilde{R} и r_0 и зависящим от уровня возбуждения³⁴.

Очевидно, что спектральная интенсивность рекомбинационного излучения в СЛКП зависит от ω экспоненциальным образом. Показатель экспоненты в $\Phi(\omega)$ с точностью до множителя порядка единицы можно найти³⁴, применяя метод, аналогичный приближению равномерно заряженного шара²⁷. Значение этого множителя можно установить, используя более строгий метод оптимальных флуктуаций^{128, 129}. При таком подходе

$$\Phi(\omega) \sim \int dE_e dE_h \delta(E_e - E_h - \omega) \langle q_e q_h v(E_e, E_h, R) P(E_e, E_h, R) \rangle, \quad (2.39)$$

где $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по различным конфигурациям потенциала. Излучение с частотой $\omega = E_e - E_h$ связано с туннелированием носителей сквозь барьер высотой $\Delta = E_g - \omega$. В рассматриваемом приближении считается, что разные барьеры данной высоты Δ различаются лишь одним размером R . Избыточное число примесей z , необходимое для создания барьера высотой Δ и размера R , примерно равно $\frac{\epsilon R \Delta}{e^2}$, поэтому вероятность его появления при $R < r_0$ можно записать в виде²⁷

$$P(E_e, E_h, R) = P_0 \exp\left(-\zeta \frac{r_z^2}{NR^3}\right) = P_0 \exp\left(-\zeta \frac{\epsilon^2 \Delta^2}{e^4 N R}\right). \quad (2.40)$$

Полагая, что энергия локализованной дырки близка к дну потенциальной ямы, для вероятности рекомбинации, связанной с туннелированием электрона сквозь такой потенциальный барьер, имеем

$$v(E_e, E_h, R) = v_0 \exp\left(-\eta \frac{R \sqrt{m_e \Delta}}{\hbar}\right). \quad (2.41)$$

В (2.40), (2.41) ζ и η — коэффициенты порядка единицы²⁷.

Рассмотрим теперь функции распределения электронов q_e и дырок q_h . В случае, когда $m_e \ll m_h$, распределение электронов можно описывать введением квазиуровня Ферми F_n , в то время как распределение дырок по локализованным состояниям хвоста может существенно отличаться от квазиравновесного³⁴. Действительно, благодаря малости m_e электроны легко туннелируют, а в потенциальных ямах с одинаковыми параметрами образуют более мелкие уровни, чем дырки. Так как большинство электронных и дырочных ям находятся на расстояниях порядка r_0 , то вероятность излучательной рекомбинации для большинства электронов и дырок ничтожна. Поэтому электрон, локализованный на более мелком уровне, чем дырка, термически выбросится в «зону» скорее, чем прорекомбинирует с дыркой. Этот процесс будет происходить до тех пор, пока электрон не окажется на достаточно близком расстоянии от локализованной дырки. Иными словами, термическое перераспределение электронов происходит быстрее, чем их рекомбинация. Напротив, дырки локализованы на более глубоких уровнях, и вероятность их рекомбинации может превышать вероятность их термического выброса. Ситуация здесь во многом напоминает реализующуюся при донорно-акцепторной рекомбинации в слабо

легированном, но сильно компенсированном полупроводнике ⁶² (см. п. д) гл. 1).

Вероятность излучательной рекомбинации экспоненциально спадает с увеличением расстояния между электроном и дыркой, поэтому при вычислении $\Phi(\omega)$ можно ограничиться рассмотрением лишь ближайших электронных и дырочных ям. Такое приближение эквивалентно учету ближайших донорно-акцепторных пар в теории межпримесной излучательной рекомбинации (см. п. д) гл. 1 и п. г) гл. 2). В этом случае вероятность заполнения дырочной ямы глубины E_h в конфигурации потенциала с характерным размером R дается выражением ³⁴

$$q_h = pW_p \left[pW_p + N_v W_p \exp \left(\frac{E_v - E_h}{T} \right) + v(R, \Delta) f_e(E_e) \right]^{-1}. \quad (2.42)$$

Заметим, что при фотовозбуждении носителей светом с $\Omega > E_g$, величину pW_p в (2.42) следует заменить на $pW_p + \sigma_\phi I_\phi$. Если $\Omega < E_g$, то ситуация существенно усложняется, однако, соображения, высказанные в конце п. б) гл. 2, справедливы и здесь.

Заменяя при вычислении интеграла (2.39) фермиевскую функцию $q_e = f_e$ ступенькой, получим ³⁴

$$\Phi(\omega) \sim \left\langle \frac{pW_p v(R, \Delta) P(R, \Delta)}{pW_p + N_v W_p \exp [(E_g^0 - F_n - \Delta)/T] + v(R, \Delta)} \right\rangle. \quad (2.43)$$

Усредняемая в (2.43) функция имеет резкий максимум по R , поэтому ее среднее значение можно заменить наиболее вероятным. Аналогичный метод использовался для определения спектральной зависимости коэффициента поглощения света в СЛКП, которая при $F_n = E_v^0 - \gamma > \omega > \omega_1 = E_g^0 - I_d(r_0/a_e)^{4/3} (Na_e^3)^{2/3}$ имеет вид ^{27, 126}

$$\alpha(\omega) \sim \langle v(\Delta, R) P(\Delta, R) \rangle \sim \exp \left[-\beta \left(\frac{\Delta}{I_d(Na_e^3)^{2/5}} \right)^{5/4} \right], \quad (2.44)$$

причем в этом случае размер оптимальной флуктуации $\tilde{R} \approx \approx a_e (\Delta/I_d)^{3/4} (Na_e^3)^{-1/2}$. Более строгий подход ¹²⁶, основанный на методе оптимальной флуктуации ¹²⁸, позволяет определить коэффициент $\beta = 2/5 \sqrt{\pi}$ и показывает ¹²⁷, что энергию ионизации мелкого донора I_d и его боровский радиус a_e в формуле (2.44) следует заменить на соответствующие параметры экситона.

Из (2.43) следует, что $\Phi(\omega)$ достигает максимума при $\omega = \omega_m^{\text{TT}}$, где

$$\omega_m^{\text{TT}} = E_g - T \ln \frac{N_e}{n} - T \ln \frac{N_v W_p}{pW_p + v(R_m, E_g^0 - \omega_m)}. \quad (2.45)$$

В коротковолновой области ³⁴ ($\omega > \omega_m$)

$$\Phi(\omega) \sim \exp \left[\frac{E_g^0 - \omega}{T} - \beta \left(\frac{E_g^0 - \omega}{I_d(Na_e^3)^{2/5}} \right)^{5/4} \right], \quad (2.46)$$

т. е. при $\omega > \omega_m$ спад $\Phi(\omega)$ определяется величиной T . Что же касается длинноволнового края спектра излучения, то его вид существенно зависит от уровня возбуждения. Как видно из сравнения (2.43) и (2.44), при больших уровнях возбуждения $\Phi(\omega) \sim \alpha(\omega)$, поскольку соответствующие $q_h \approx 1$. При очень низких уровнях накачки $q_h \approx pW_p/v(R, \Delta) \ll 1$, и под знаком $\langle \dots \rangle$ в (2.43) остается лишь функция $P(R, \Delta)$. Эта функция достигает максимума при $R_m = r_0$, а $\langle P(R, \Delta) \rangle$ определяет плотность состояний (2.3а) ^{27, 28}, что позволяет записать $\Phi(\omega)$ в виде

$$\Phi(\omega) \sim \exp \left[-\frac{(E_g^0 - \omega)^2}{2\gamma^2} \right]. \quad (2.47)$$

Для промежуточных уровней возбуждения функция, стоящая под знаком $\langle \dots \rangle$ в (2.43), достигает максимума при $R = R_m$ ($\tilde{R} < R_m = a_e \sqrt{I_d/\Delta} \ln(v_0/pW_p) < r_0$), а для $\Phi(\omega)$ имеем ³⁴

$$\Phi(\omega) \sim \exp \left[- \left(\frac{E_g^0 - \omega}{I_d} \right)^{5/2} \frac{\xi}{Na_e^3 \ln(v_0/pW_p)} \right], \quad (2.48)$$

где ξ — порядка единицы. Таким образом, только при высоких уровнях возбуждения, когда глубокие состояния хвоста валентной зоны заняты, спад $\Phi(\omega)$ в длинноволновой области повторяет $\alpha(\omega)$ (2.44). В других случаях, как видно из сравнения (2.47) и (2.48) с (2.44), $\Phi(\omega)$ при $\omega < \omega_m$ с уменьшением частоты спадает быстрее, чем $\alpha(\omega)$. Эта особенность, свидетельствующая об отсутствии квазиравновесия в распределении неравновесных носителей, была обнаружена при анализе экспериментальных данных по фото- и электролюминесценции компенсированного GaAs ^{13, 90}. Туннельный характер излучательной рекомбинации, приводящий, в частности, к отсутствию квазиравновесия в распределении локализованных дырок, необходимо учитывать и при рассмотрении фотопроводимости СЛКП. Благодаря туннелированию размер флюктуаций, определяющих скорость рекомбинации, значительно меньше r_0 . Это связано с тем, что хотя вероятность (2.40) образования флюктуаций потенциала с $R < r_0$ мала, вероятность излучательного перехода (2.41) для более мелкомасштабных флюктуаций экспоненциально велика. По этой причине рекомбинация не носит термоактивационного характера даже в СЛКП с большими величинами r_0 . Таким образом, предположение о термоактивационной зависимости времени жизни носителей и квазиравновесном характере их распределения, лежащие в основе работ ^{130, 131}, несправедливы для СЛКП и их нельзя использовать при вычислении зависимости концентрации фотоносителей от интенсивности света. При выключении освещения близкорасположенные носители, определяющие скорость рекомбинации, быстро прорекомбинируют, однако общая концентрация фотоносителей при этом изменится мало *). Действительно, большинство электронов и дырок разделены высокими барьерами с характерным размером r_0 , а поэтому время их рекомбинации чрезвычайно велико. Это и объясняет эффект «замороженной» фотопроводимости, наблюдавшейся в СЛКП ¹³².

Отметим, что при средних уровнях возбуждения, когда справедливо выражение (2.48), характерная энергия спада $\Phi(\omega)$ зависит от концентрации неравновесных подвижных дырок, т. е. в конечном счете, от температуры и уровня возбуждения. Такая зависимость может проявляться и при более низких уровнях возбуждения, которым отвечает (2.47). Это относится к неслишком широкозонным полупроводникам, в которых распределение примесей, как отмечалось выше, может быть случайным, а величина γ — зависящей от уровня возбуждения (см. начало п. д) гл. 2).

Из (2.46) формально следует, что $\Phi(\omega)$ имеет максимум при

$$\omega_{m2}^{TT} = E_g^0 - (Na_e^3)^2 I_d^5 \left(\frac{2\sqrt{\pi}}{T} \right)^4. \quad (2.49)$$

Так как формула (2.46) получена для энергий $\omega > \omega_{m1}$, то значение ω_{m2} определяет спектральный максимум лишь при больших T , когда $\omega_{m2} > \omega_{m1}$. Поскольку выше рассматривалась излучательная рекомбинация лишь через состояния «гауссовых хвостов» (2.3а), то формулы (2.45) и (2.48) справедливы соответственно лишь при $T < \tilde{T}$ ³¹ и $T > T_3$ (рис. 15), когда $E_g^0 - \omega_m < E_{0h}$. Отсюда следует, что температурная зависимость

*) Аналогичная ситуация возникает в сильно компенсированных полупроводниках при донорно-акцепторной рекомбинации ⁷² (см. п. д.) гл. 1).

ω_m , как и в случае слабо компенсированных СЛП (см. п. 6) гл. 2), носит немонотонный характер в согласии с экспериментом ^{113, 125}.

В промежуточной области температур рекомбинационное излучение определяется носителями, локализованными в состояниях глубоких хвостов, связанных с точечными скоплениями акцепторов или доноров (соответствующая плотность состояний дается формулами (2.36) и (2.3в)). При рассмотрении спектра такого излучения следует различать ³¹ рекомбинацию локализованных носителей (ТТ-переходы; см. рис. 13) и свободного носителя с локализованным (ВТ- и ТВ-переходы; см. рис. 13). Очевидно,

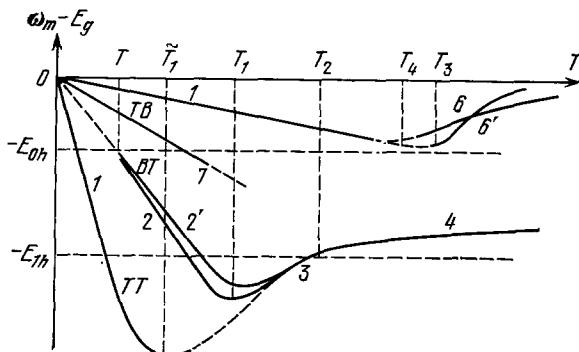


Рис. 15. Качественный вид температурной зависимости энергии спектрального максимума излучения в сильно компенсированном СЛП.

Участки 1—6 кривых описываются следующими формулами: 1—(2.45), причем верхняя кривая отвечает высокому уровню возбуждения, 2—(2.51), 3—(2.52), 4—(2.53), 6—(2.54), 6'—(2.49). Кривые с номерами 2' и 6' относятся к случаю нескоррелированного распределения примесей.

мулами, аналогичными (2.9) и (2.10), но для невысоких температур (2.45) и (2.49), но для невысоких температур (2.9) и (2.10), но для невысоких температур (2.45) и (2.49). Здесь также следует различать случаи малых и больших r_0 . При скоррелированном расположении примесей, когда r_0 (2.38) мало, а $m_e \ll m_h$, зависимостью вероятности рекомбинации от энергии носителей можно пренебречь ³¹. При этом из (2.10) имеем ²⁰:

$$\Phi_{\text{ВТ}}(\omega) = \frac{\rho_{0v} W_{\text{ВТ}}^0 p \exp\{-[(E_g - \omega)/\gamma_h, s]^s\}}{p + N_v \exp[(\omega - E_g)/T] + \theta_0 n}. \quad (2.50)$$

В рассматриваемых условиях свободные электроны имеют энергию порядка T и легко туннелируют, поэтому $\Phi_{\text{ВТ}}(\omega)$ определяется плотностью состояний хвоста валентной зоны (2.3), умноженной на вероятность их заполнения (2.6). Из (2.50) следует, что при невысоких уровнях возбуждения энергия спектрального максимума равна ³¹ (см. рис. 15):

$$\omega_{m1}^{\text{ВТ}} = \begin{cases} E_g - T \ln \frac{N_v}{p + n\theta} = \omega_0 & \text{при } T < T_1 - (2.12), \\ E_g - \lambda I_a \left(\frac{2T_0}{3T} \right)^2 & \text{при } T_1 < T < T_2, \\ E_g - E_{1h} + \beta T & \text{при } T > T_2 - (2.15), \end{cases} \quad (2.51)$$

$$\omega_{m1}^{\text{ВТ}} = \begin{cases} E_g - \lambda I_a \left(\frac{2T_0}{3T} \right)^2 & \text{при } T_1 < T < T_2, \\ E_g - E_{1h} + \beta T & \text{при } T > T_2 - (2.15), \end{cases} \quad (2.52)$$

$$\omega_{m1}^{\text{ВТ}} = \begin{cases} E_g - \lambda I_a \left(\frac{2T_0}{3T} \right)^2 & \text{при } T_1 < T < T_2, \\ E_g - E_{1h} + \beta T & \text{при } T > T_2 - (2.15), \end{cases} \quad (2.53)$$

β — порядка единицы. При высоких температурах в спектре излучения появляется дополнительный коротковолновый максимум, отвечающий

$$\omega_{m2}^{\text{ВТ}} = E_g - \frac{\gamma^2}{T} \quad \text{при } T > T_3 \quad (2.13). \quad (2.54)$$

что спектральный максимум, отвечающий ТТ-переходам, лежит в области меньших энергий фотона, чем отвечающий ВТ-переходам (см. рис. 15). Поэтому хотя при рассматриваемых температурах излучение связано в основном с ВТ-переходами ³¹, ТТ-переходы могут приводить к появлению дополнительного длинноволнового максимума, энергия которого при низких температурах ($T < T_1$, см. рис. 15) дается фактически выражением (2.45) ³¹.

Спектр излучения, обусловленного ВТ-переходами, определяется формулами, аналогичными (2.9) и (2.10), но для невысоких температур (2.45) и (2.49). Здесь также следует различать случаи малых и больших r_0 . При скоррелированном расположении примесей, когда r_0 (2.38) мало, а $m_e \ll m_h$, зависимостью вероятности рекомбинации от энергии носителей можно пренебречь ³¹. При этом из (2.10) имеем ²⁰:

При высоких уровнях возбуждения имеется лишь этот максимум (см. рис. 15). Спад $\Phi_{\text{ВТ}}(\omega)$ в длинноволновой области согласно (2.50) повторяет ход плотности состояний хвоста валентной зоны, а в коротковолновой области характерным масштабом спада является T . (Напомним, что в вырожденном СЛП (см. п. 6) гл. 2) коротковолновый спад характеризуется величиной $\gamma_{h,s}$.)

При нескоррелированном расположении примесей, т. е. больших значениях r_0 , электронам при рекомбинации с дырками, локализованными в состояниях глубокого хвоста, приходится туннелировать сквозь практически неэкранированные кулоновские барьеры. Поэтому излучательная рекомбинация определяется электронами с $\varepsilon_e > T$. Это приводит к тому, что в формулах (2.51)–(2.53) для $\omega_m^{\text{ВТ}}$ появляются некоторые положительные добавки, которые, однако, не меняют характера зависимости $\omega_m^{\text{ВТ}}$ от T и уровня возбуждения³¹ (см. рис. 15). Более существенным оказывается влияние туннелирования на длинноволновый край спектра излучения с $\omega < \omega_0$. Здесь спектр излучения в длинноволновой области не повторяет $\rho_v(\varepsilon)$ и $\alpha(\omega)$, причем с понижением температуры происходит гашение длинноволнового края излучения. Отметим также, что высокотемпературная асимптота основного спектрального максимума для больших r_0 (2.49) иная³¹, чем для малых r_0 (2.54) (см. рис. 15).

В спектре излучения СЛКП в принципе может проявляться также максимум (см. рис. 15), связанный с рекомбинацией свободных дырок с локализованными электронами (ТВ-переходы; см. рис. 13). Однако интенсивность этого максимума при $m_h \gg m_e$ мала³¹, поскольку мала вероятность туннелирования более тяжелых дырок.

е) Переходные характеристики люминесценции

Временная эволюция спектра излучения после снятия возбуждения непосредственно отражает характер распределения неосновных носителей по локализованным состояниям хвоста. Так, если бы распределение дырок в СЛП n -типа было квазиравновесным, то после выключения возбуждения изменение их распределения в результате рекомбинации сводилось бы к перемещению квазиуровня Ферми для дырок F_p в глубь запрещенной зоны. Поэтому следовало бы ожидать, что интенсивность излучения в области низких частот не будет уменьшаться до тех пор, пока квазиуровень Ферми F_p не достигнет соответствующего уровня энергии в хвосте валентной зоны, определяющего излучение на данной частоте (рис. 16, а). Однако экспериментальное излучение спада люминесценции в компенсированном СЛП GaAs показало^{97, 113, 133}, что независимо от частоты интенсивность излучения непосредственно после выключения возбуждения спадает экспоненциально (рис. 16, а). Это означает, что интенсивность излучения спадает не только в области коротких, но и длинных волн (см. рис. 16, б). Было обнаружено также, что постоянная времени как спада, так и нарастания интенсивности в длинноволновой области слабо зависит от частоты и резко спадает в коротковолновой области, начиная с некоторой частоты (рис. 16, в). Таким образом, разные уровни хвоста валентной зоны, определяющие длинноволновое излучение, высвечиваются независимо друг от друга. Это показывает, что распределение дырок по состояниям хвоста не является квазиравновесным, на что впервые обратили внимание авторы экспериментальных работ^{18, 97, 113, 133}. Причины отсутствия квазиравновесия дырок подробно обсуждены в п. 6) гл. 2.

Рассмотрим спад люминесценции в слабовырожденном компенсированном СЛП n -типа ($\mu_h < \gamma_h$). В таком полупроводнике при небольших

уровнях накачки концентрацию свободных электронов можно считать постоянной и равной ее равновесному значению n_0 . Благодаря тому что разброс энергий электронов мал, спад интенсивности на данной частоте будет определяться изменением заселенности $q_h(\varepsilon)$ группы близко расположенных уровней «хвоста» валентной зоны. Поскольку после снятия

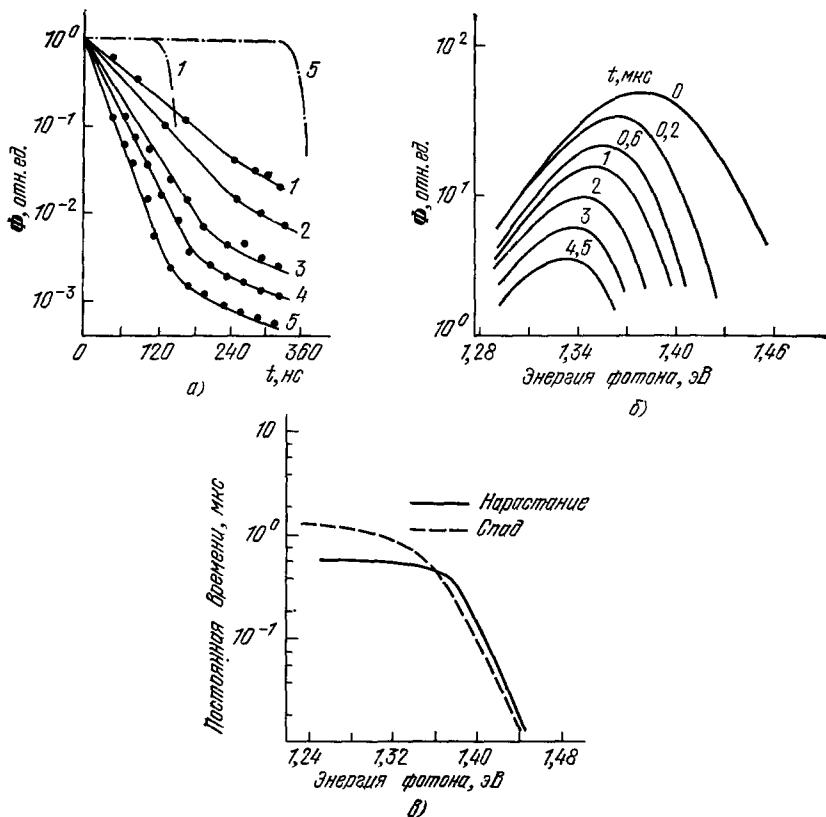


Рис. 16. Временные характеристики фотолюминесценции сильно легированных и сильно компенсированных образцов GaAs при 77 К.

а) Спад интенсивности излучения $\Phi(t)$ после окончания импульса возбуждения при различных энергиях фотона ¹¹⁹ (1 — отвечает энергии фотона 1,341 эВ, 2 — 1,365 эВ, 3 — 1,39 эВ, 4 — 1,414 эВ, 5 — 1,439 эВ, штрих-пунктирные кривые показывают, как спадала бы $\Phi(t)$, если было бы распределение носителей по состояниям хвоста квазивесенным); б) временная эволюция спектра ⁹⁷ (цифры на кривых показывают время в μ с, прошедшее после выключения возбуждающего импульса); в) зависимость постоянной времени спада и нарастания от энергии фотона ⁹⁷.

возбуждения свободные дырки практически мгновенно захватываются в локализованные состояния «хвоста», то в кинетическом уравнении (2.5) можно положить $p = 0$, что дает

$$\frac{\partial q_h(\varepsilon)}{\partial t} = - \left[n_0 \tilde{W}_n(\varepsilon) + W_p N_v \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T}\right) \right] q_h(\varepsilon). \quad (2.55)$$

Если учесть, что в рассматриваемом случае $\varepsilon = E_g - \omega$ (с точностью до μ_h и kT), то из этого уравнения следует, что $\dot{\Phi}(\omega, t) \sim q_h(\omega, t) \sim \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau(\omega)}\right)$, где

$$\tau^{-1}(\omega) = n_0 \tilde{W}_n(\omega) + W_p N_v \exp\left(\frac{\omega - E_g}{T}\right). \quad (2.56)$$

Наблюдаемую в эксперименте ^{97, 113} зависимость $\tau(\omega)$ в области низких частот (см. рис. 16, в) можно объяснить ³¹ энергетической зависимостью вероятности излучательного перехода (см. п. б), д) гл. 2). Резкий спад $\tau(\omega)$ при высоких частотах (см. рис. 16, в) связан с термическим выбросом дырок с относительно мелких уровней хвоста валентной зоны с последующим их захватом на более глубокие уровни.

При высоких уровнях накачки, таких, что неравновесные электроны являются вырожденными, имеется и другая причина более быстрого спада коротковолнового излучения. Здесь после выключения накачки за счет уменьшения концентрации электронов квазиуровень Ферми будет перемещаться ко дну зоны проводимости, подтягивая за собой максимум спектральной интенсивности. Естественно, что после того как концентрация электронов уменьшится настолько, что μ_n станет меньше γ_n , спад интенсивности будет происходить при слабом изменении формы и положения спектральной линии (см. рис. 16, б).

Как видно из рис. 16, а, спад интенсивности излучения становится со временем все более медленным. Это явление характерно для сильно компенсированных образцов ¹¹³ и имеет ту же причину, что и «замороженная фотопроводимость» (см. п. д) гл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение спектров люминесценции СЛП проводилось в настоящем обзоре в обычной постановке задач теории рекомбинации ^{54, 55, 95} — при заданных концентрациях свободных носителей. Самостоятельный интерес представляет определение связи концентрации электронов и дырок с уровнем накачки при различных типах возбуждения, например, с током при инжекционной люминесценции или интенсивностью возбуждающего света при фотолюминесценции. При этом, как правило, основным каналом, контролирующим концентрацию свободных неравновесных носителей, является не излучательная, а один из видов безызлучательной рекомбинации. Что касается фотовозбуждения, то последовательное рассмотрение такой задачи в литературе до сих пор отсутствует (см., в частности, замечание после формулы (2.48)).

Теория инжекционной люминесценции СЛП, основанная на представлениях, изложенных в настоящем обзоре, развита в ^{36, 37}. При этом удалось с единой точки зрения объяснить наблюдавшиеся в ряде экспериментов разнообразные и специфические люменвольтные и вольтамперные характеристики излучательных структур на основе СЛП. Характерная температура T_3 (2.15), выше которой распределение носителей по локализованным состояниям, хвоста становится в основном квазиравновесным, а вид спектра перестает зависеть от уровня возбуждения, оказывается «демаркационной» и для люменвольтных характеристик. Так, при $T > T_3$ зависимость интенсивности излучения от напряжения носит термоактивационный характер $\Phi \sim \exp\left(\frac{eV}{\beta T}\right)$ с $\beta = 1$, независимо от типа и параметров излучательной структуры ³⁶. Этот результат объясняет экспериментальные данные ^{7, 13, 18, 98, 105, 111, 134}, в то время как из обычных представлений ^{35, 135} следует, что, например, для $p - i - n$ -структур $\beta = 2$. Наоборот, для низких температур ($T < T_3$) характерно большое разнообразие люменвольтных характеристик. Так, в случае, когда внутренняя квантовая эффективность близка к 100%, в соответствии с экспериментом ^{12, 13} $\beta = 2$ для $p - n$ -структур и $\beta = 1,5$ для структур типа $p - i - n$ как при межзонной ³⁷, так и примесной ³⁵ рекомбинации. В низкоэффективных структурах зависимость интенсивности излучения от

напряжения носит, как правило, нетермоактивационный характер и определяется видом «хвоста» плотности состояний. Этот вывод теории³⁷ также согласуется с экспериментом^{7, 18, 98, 111, 134, 136}. Поскольку вид «хвоста» определяет и форму спектра излучения, существует корреляция между люменвольтной характеристикой и спектром, которая была обнаружена в эксперименте¹³⁶.

Отметим, что при интерпретации экспериментальных данных следует учитывать¹³⁶, что нетермоактивационный характер люменвольтной характеристики может быть связан и с туннельными излучательными переходами в области $p - n$ -перехода структуры на основе СЛП¹³⁷. Кроме того, на форму спектра излучения при $T < T_3$ может оказаться заметное влияние неоднородное распределение инжектированных носителей. При сопоставлении с экспериментом приведенные в обзоре формулы для спектров следует проинтегрировать по координате.

Мы считаем своим приятным долгом выразить благодарность Б. В. Царенкову, привлекшему наше внимание к рассмотренной в обзоре проблеме и проявлявшему постоянный интерес к нашей работе, а также И. В. Варламову, Д. З. Гарбузову и В. Н. Равичу, любезно знакомивших нас с экспериментальными данными и принимавших участие в их обсуждении. Благодарим Л. В. Келдыша, В. И. Переля, Б. И. Шкловского и А. Л. Эфроса за обсуждение ряда вопросов, затронутых в обзоре. Особую благодарность выражаем Ю. В. Коликовскому, Т. И. Соболевой и М. Г. Фойгелю, принявших участие в написании некоторых разделов обзора.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Лосев О. В.— Телеграфия и телефония, 1923, т. 18, с. 61; ДАН СССР, 1940, т. 29, с. 360.
- Haupnes J. R., Riggs H. B.— Phys. Rev., 1952, v. 86, p. 647.
- Newman R.— Ibid., 1957, v. 105, p. 1715.
- Braunstein R.— Ibid., 1955, v. 99, p. 1892.
- Наследов Д. Н., Рогачев А. А., Рыжкин С. М., Царенков Б. В.— ФТТ, 1962, т. 4, с. 1062.
Soltys T. J., Carlson R. O.— Phys. Rev. Lett., 1962, v. 9, p. 366.
Nathan M. I., Dumke W. P., Burgn G., Dill F. H., Lasher Jr. G.— Appl. Phys. Lett., 1962, v. 1, p. 62.
Багаев В. С., Басов Н. Г., Вул Б. М., Копыловский Б. Д., Крохин О. Н., Маркин Е. М., Попов Ю. М., Хвощев А. Н., Шотов А. П.— ДАН СССР, 1963, т. 150, с. 275.
- Попов Ю. М.— Тр. ФИАН, 1965, т. 31, с. 3; Appl. Optics, 1967, v. 6, p. 1818.
- Пилькин М.— УФН, 1969, т. 98, с. 295.
- Богданович О. В., Дарзинек С. А., Елисеев П. Г.— Полупроводниковые лазеры.— М.: Наука, 1976.
- Алферов Ж. И.— В кн. Полупроводниковые приборы и их применение. Сб. статей, № 25.— М.: Сов. радио, 1971.— С. 187.
- Гуткин А. А., Рогачев А. А., Седов В. Е., Царенков Б. В.— ПТЭ, 1963, № 4, с. 187.
- Rupprecht H., Woodall J. M., Koppert K., Pettit D. G.— Appl. Phys. Lett., 1966, v. 9, p. 221.
- Дубровская Н. С., Мескин С. С., Недельский Н. Ф., Равич В. Н., Соболев В. И., Царенков Б. В.— ФТП, 1968, т. 2, с. 1834.
- Дубровская Н. С., Кривошеева Р. И., Мескин С. С., Недельский Н. Ф., Равич В. Н., Соболев В. И., Царенков Б. В., Чичерин Я. А.— ФТП, 1969, т. 3, с. 1815.
- Kressel H., Nauguel F. Z., Almelen N. A.— J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 2248.
- Автономов В. А., Борисов Б. С., Варламов И. В., Долгинов Л. М., Емельянов А. В., Киртеленко В. Г., Полторацкий Э. А., Шленский А. А.— Микроэлектроника, 1973, т. 1, с. 266.
- Алферов Ж. И., Андреев В. М., Гарбузов Д. З., Румянцев В. Д.— ФТП, 1975, т. 9, с. 462.
- Алферов Ж. И., Андреев В. М., Гарбузов Д. З., Давидюк Н. Ю., Ларионов В. Р., Румянцев В. Д.— Ibid., с. 1265.

18. Б е р г А., Д и н П.— Светодиоды.— М.: Мир, 1973; 1979.
19. В е б б Н. В., W i l l i a m s E. W.— Semicollect. and Semimet., 1972, v. 8, p. 181.
20. Излучательная рекомбинация в полупроводниках: Сб. статей / Под ред. Я. Е. Покровского.— М.: Наука, 1972.
21. П а н к о в Ж.— Оптические процессы в полупроводниках.— М.: Мир, 1973.
22. v a n R o o s b o e c k W., S c h o c k l e y W.— Phys. Rev., 1954, v. 94, p. 1558.
23. Д жонсон Е.— В кн. Оптические свойства полупроводников.— М.: Мир, 1970.— С. 166.
24. М о т т Н., Д э в и с Э.— Электронные процессы в некристаллических веществах.— М.: Мир, 1974.
25. К е л д y ш Л. В., П р о ш к о Г. П.— ФТТ, 1963, т. 5, с. 3376.
26. Б о н ч - Б р у е в и ч В. Л.— В кн. Статистическая физика и квантовая теория поля.— М.: Наука, 1973.— С. 337.
27. Ш к л о в с к и й Б. И., Э ф р о с А. Л.— ФТП, 1970, т. 4, с. 305; ЖЭТФ, 1970, т. 58, с. 657.
Э ф р о с А. Л.— УФН, 1973, т. 111, с. 451.
28. Ш к л о в с к и й Б. И., Э ф р о с А. Л.— Электронные свойства легированных полупроводников.— М.: Наука, 1979.
29. Л е в а н ю к А. П., О с и п о в В. В.— ФТП, 1973, т. 7, с. 1058.
30. Л е в а н ю к А. П., О с и п о в В. В.— Ibid., с. 1069.
31. О с и п о в В. В., С о б о л е в а Т. И., Ф о й г е л ь М. Г.— ФТП, 1978, т. 12, с. 1117.
32. Л е в а н ю к А. П., О с и п о в В. В.— ФТП, 1973, т. 7, с. 1575.
33. О с и п о в В. В., С о б о л е в а Т. И., Ф о й г е л ь М. Г.— ФТП, 1977, т. 11, с. 1277.
34. О с и п о в В. В., С о б о л е в а Т. И., Ф о й г е л ь М. Г.— ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 1044.
35. О с и п о в В. В., Х о л о д н о в В. А.— ФТП, 1970, т. 4, с. 2241.
36. О с и п о в В. В.— ФТП, 1973, т. 7, с. 2106.
37. О с и п о в В. В.— Ibid., с. 2269.
38. L a s h e g G. J., S t e g n F.— Phys. Rev., 1964, v. 133, p. A553.
39. А н с е л м А. И.— Введение в теорию полупроводников.— М.: Наука, 1978.
40. D u m k e W. P.— Phys. Rev., 1963, v. 132, p. 1998.
41. W i l l i a m s F. E.— J. Chem. and Phys. Sol., 1960, v. 12, p. 276.
42. E l l i o t t R. J.— Phys. Rev., 1957, v. 108, p. 1384.
43. Н о к с Р. Теория экзитонов.— М.: Мир, 1966.
44. Д а в и д о в А. С. Теория твердого тела.— М.: Наука, 1976.
45. Экзитоны в полупроводниках: Сб. статей / Под ред. Б. М. Вула.— М.: Наука, 1971.
46. Г р о с с Е. Ф., П е р м о г о р о в С. А., Р а з б и р и н Б. С.— УФН, 1971, т. 103, с. 431.
47. С т о п а ч и н с к и й В. Б.— ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 592.
48. G a g b i z o v D. Z.— Proc. Intern. School on Semiconductor Optoelect., Cetniew, May, 1978.— Warszawa: Polish Scientific Publishers, 1978.
49. К а р а т а е в В. В., М и ль в и д с к и й М. Г., В а л е р и й В. Н е г р е с к у л, Ц а р е н к о в Б. В.— ФТП, 1969, т. 3, с. 617.
50. П е р л и н Ю. Е.— УФН, 1963, т. 80, с. 553.
Ф о р а н к - К а м е н е ц к и й М. Д., Л у к а ш и н А. В.— УФН, 1975, т. 116, с. 193.
51. Л а н д а у Л. Д., Л и ф ш и ц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1964.
52. M o o r a d i a n A., F a n H. Y.— Phys. Rev., 1966, v. 148, p. 873.
L a n d s b e r g P. T.— Proc. Phys. Soc. Ser. B, 1957, v. 70, p. 282.
53. M o s s T. S.— Proc. Phys. Soc. Ser. B, 1954, v. 76, p. 775;
B u r s t e i n E.— Phys. Rev., 1954, v. 93, p. 632.
54. S h o c k l e y W., R e a d W. I.— Phys. Rev., 1952, v. 87, p. 835.
55. Р ы в к и н С. М.— Фотоэлектрические явления в полупроводниках.— М.: Физматиз, 1963.
56. T h o m a s D. G., H o r p f i e l d J. J., A u g u s t i n y a k W. M.— Phys. Rev. Ser. A, 1965, v. 140, p. 202.
57. П о к р о в с к и й Я. Е., С в и с т у н о в а К. И.— ФТТ, 1965, т. 7, с. 1837.
58. W i l l i a m s F. E.— Phys. Stat. Sol., 1968, v. 25, p. 493.
59. Л о р е н ц М. Р., М о р г а н Т. Н., P e t t i t G. D.— В кн. Труды Международной конференции по физике полупроводников.— М.: 1968.— Т. 1, с. 524.
60. L o r e n t z M. R., M o r g a n T. N., P e t t i t G. D., T u r n e r W. J.— Phys. Rev., 1968, v. 168, p. 902.

61. Ючович А. Э.— В кн. Излучательная рекомбинация в полупроводниках.— М.: Наука, 1972.— с. 224.
62. Осипов В. В., Фойгель М. Г.— ФТП, 1976, т. 10, с. 522.
63. Доброго В. П., Шлимак И. С.— ФТП, 1967, т. 1, с. 1478.
64. Thomas D. G., Gershenson M., Trumbore F. A.— Phys. Rev. Ser. A, 1964, v. 133, p. 269.
65. Leite R. C. C., Di Giiovanni A. F.— Ibid., 1967, v. 153, p. 841.
66. Lee J. H., Condas G. A.— Appl. Phys. J., 1968, v. 39, p. 351.
67. Dingle R.— Phys. Rev., 1969, v. 184, p. 788.
68. Закс Е., Гальперин А.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1973, т. 27, с. 551.
69. Bindemann R., Unger K.— Phys. Stat. Sol., 1974, v. 66, p. 133.
70. Ивченко Е. Л., Такунов Л. В.— ФТП, 1976, т. 10, с. 1334.
71. Толпыго Е. И., Толпыго К. Б., Штаерман Э. Я.— ФТП, 1975, т. 9, с. 2256.
72. Каминский А. С., Покровский Я. Е.— ФТП, 1969, т. 3, с. 1766.
73. Shan I., Leite R. C. C., Gordon J. P.— Phys. Rev., 1968, v. 176, p. 938.
74. Липник А. А.— ФТП, 1961, т. 3, с. 2322.
75. Gummel H., Lax M.— Phys. Rev., 1955, v. 97, p. 1469;
Beattie A. R., Landsberg P. T.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1958, v. 249, p. 16; 1960, v. 258, p. 486.
Гельмонт Г. Л.— ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 536.
76. Бонч-Бруевич В. Л.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1957, т. 21, с. 87.
77. Гуляев Ю. В., Плесский В. П.— ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 1475.
78. Wigneg E. P.— Phys. Rev., 1934, v. 46, p. 1002.
79. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е.— Методы квантовой теории поля в статистической физике.— М.: Физматгиз, 1962.— С. 255.
- Пайнс О. Элементарные возбуждения в твердых телах.— М.: Мир, 1965.
80. Wolff P. A.— Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 405.
81. Cusano D. A.— Sol. State Comm., 1964, v. 2, p. 353.
82. Hill D. E.— Phys. Rev., 1964, v. 133, p. A866.
83. Зотова Н. В., Карапаев В. В., Коваль А. В.— ФТП, 1975, т. 9, с. 1944.
84. Наследов Д. Н., Царенков Б. В.— Цит. в ⁵⁹ сб.— С. 504.
85. Наследов Д. Н., Валерий В. Негрекула, Царенков Б. В.— ФТП, 1969, т. 3, с. 1207.
86. Аллаберенов О. А., Зотова Н. В., Наследов Д. Н., Неуймина Л. Д.— ФТП, 1970, т. 4, с. 1207.
87. Абдурахманов К. П., Мирахмедов Ш., Тешабаев А., Худайбердиев С. С.— ФТП, 1976, т. 10, с. 658.
88. Басов Н. Г., Богданович О. В., Гончаров В. А., Лаврушин Б. М., Судзиловский В. Ю.— ДАН СССР, 1966, т. 168, с. 1283.
Hildebrand O., Goebel E. O., Romanek K. M., Weber H., Mohler G.— Phys. Rev., 1978, v. 17, p. 4775.
89. Эфрос А. Л.— УФН, 1978, т. 126, с. 41.
90. Southgate P. D.— J. Phys. and Chem. Sol., 1970, v. 31, p. 55.
91. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.— ЖЭТФ, 1971, т. 60, с. 867; 1972, т. 62, с. 1156.
92. Шкловский Б. И.— ФТП, 1972, т. 6, с. 1197; 1973, т. 7, с. 112.
93. Скал А. С., Шкловский Б. И.— Ibid., с. 1589.
Скал А. С., Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.— Письма ЖЭТФ, 1973, т. 17, с. 522.
94. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.— УФН, 1975, т. 117, с. 401.
95. Бонч-Бруевич В. Л., Ландсберг Е. Г.— Phys. Stat. Sol., 1968, v. 29, p. 9.
96. Абакумов В. Н., Перель В. И., Яссиевич И. Н.— ФТП, 1978, т. 12, с. 3.
97. Redfield D., Wittke J. P., Rankove J. I.— Phys. Rev. Ser. B, 1970, v. 2, p. 1830.
98. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Гарбузов Д. З., Ермакова А. Н., Морозов Е. П., Трукан М. К.— ФТП, 1972, т. 6, с. 2027.
99. Аллаберенов О. А., Зотова Н. В., Наследов Д. Н. Ibid., с. 407.
100. Hayashi I.— IEEE J. Quantum Electron., 1968, v. QE-4, p. 113.
101. Kressel H., Dunse I. V., Nelson H., Hawrylo F. Z.— J. Appl. Phys., 1968, v. 39, p. 2006.
102. Kressel H., Neison H.— Ibid., 1969, v. 40, p. 3720.
103. Лепсверидзе Д. С., Мойин М. Д., Сальков Е. А., Хвостов В. А., Шепельский Г. А.— ФТП, 1975, т. 9, с. 1983.
104. Phil Won Yu— J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 677.

105. Елисеев П. Г., Манько М. А.—ФТП, 1968, т. 2, с. 3.
106. Дубровская Н. С., Мескин С. С., Равич В. Н., Сильванская Т. И., Царенков Б. В.—Тезисы докладов Всесоюзной конференции по рекомбинационному излучению и полупроводниковым источникам света.—Баку, 1971.
107. Аскаров П. А., Дмитриев А. Г., Царенков Б. В.—ФТП, 1977, т. 11, с. 1834.
108. Stern F.—Phys. Rev., 1966, v. 47, p. 677.
109. Caseу H. C., Stern F.—J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 631.
110. Nelson D. F., Gershenson M., Ashkin A., D'Asaro Z. A., Sarage J. C.—Appl. Phys. Lett., 1963, v. 9, p. 182.
111. Багаев В. С., Берозашвили Ю. Н., Вул Б. М., Заваризкая Э. И., Келдыш Л. В., Шотов А. П.—ФТП, 1964, т. 6, с. 1399.
112. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Гарбузов Д. З., Морозов Е. П., Трофим В. Г.—ФТП, 1970, т. 4, с. 1282.
113. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Гарбузов Д. З., Трукан М. К.—ФТП, 1972, т. 6, с. 2015.
114. Redfield D., Afromowitz M. A.—Appl. Phys. Lett., 1967, v. 11, p. 138.
115. Гореленок А. Т., Царенков Б. В., Чиабришвили Н. Г.—ФТП, 1971, т. 5, с. 115.
116. Аллаберенов О. А., Зотова Н. В., Наследов Д. Н.—Ibid., с. 2343.
117. Зотова Н. В., Карагаев В. В., Коваль А. В.—ФТП, 1975, т. 9, с. 1944.
118. Могдан Т. Н.—Phys. Rev., 1965, v. 139, p. A343.
119. Александян А. Г., Полуэктов И. А., Попов Ю. М.—Квант. электрон., 1971, т. 3, с. 15; 1972, т. 2, с. 77.
120. Shraigerg W., Graman W.—J. Phys. and Chem. Sol., 1969, v. 30, p. 2225.
121. Доброго В. П., Шлимак И. С.—Phys. Stat. Sol., 1969, v. 33, p. 805.
122. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.—ЖЭТФ, 1971, т. 61, с. 816.
123. Гальперн Ю. С., Эфрос А. Л.—ФТП, 1972, т. 6, с. 1081.
124. Арнаудов Б. Г., Быковский В. А., Доманевский Д. С.—ФТП, 1977, т. 11, с. 230.
125. Rentzsch R., Shlimak I. S.—Phys. Stat. Sol. Ser. A, 1977, v. 43, p. 231.
126. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.—ЖЭТФ, 1970, т. 59, с. 1343.
127. Меркулов И. А., Переиль В. И.—ФТП, 1973, т. 7, с. 1197.
128. Лифшиц И. М.—ЖЭТФ, 1967, т. 55, с. 743.
129. Лифшиц И. М., Гредескул С. А., Пастур Л. А.—ФНТ, 1976, т. 2, с. 1093.
130. Ткач Ю. Я.—ФТП, 1975, т. 9, с. 1071.
131. Шик А. Я.—ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 1859.
132. Шейникман М. К., Шик А. Я.—ФТП, 1976, т. 10, с. 209.
133. Вуг N. E.—J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 1602.
134. Алферов Ж. И., Гарбузов Д. З., Морозов Е. П., Третьяков Д. И.—ФТП, 1969, т. 3, с. 554.
135. Пикус Г. Е.—Основы теории полупроводниковых приборов.—М.: Наука, 1965.
136. Лебедев А. И., Стрельникова И. А., Юнович А. Э.—ФТП, 1976, т. 10, с. 1304.
137. Юнович А. Э., Ормонт А. Б.—ЖЭТФ, 1966, т. 51, с. 1292; Могдан Т. Н.—Phys. Rev., 1966, v. 148, p. 890.