

## Локальные экситонные состояния на изоэлектронных центрах в сверхрешетках

Н.В. Бондарь

*Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина*  
E-mail: jbond@iop.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 24 июня 2003 г., после переработки 27 августа 2003 г.

Проанализированы оптические спектры напряженных сверхрешеток второго типа ZnSe/ZnTe, как свежеработанных, так и хранившихся в течение некоторого времени, с учетом образования на их гетерограницах смешанных слоев  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , имеющих кластерную структуру. Рассчитана зависимость энергии локализации дырок от радиуса кластеров атомов Te, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными. В образцах, хранившихся в течение некоторого времени, обнаружено изменение формы и монотонное смещение полосы фотолюминесценции в коротковолновую сторону. Показано, что причина смещения связана с изменением внутренней структуры смешанных слоев со временем и образованием локальных состояний, наведенных изоэлектронными примесями (атомами Te).

Проаналізовано оптичні спектри напружених надграток другого типу ZnSe/ZnTe, як свіжовирощених, так і тих, що зберігалися на протязі деякого проміжку часу, з урахуванням утворення на їх гетеромежах змішаних шарів  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , які мають кластерну структуру. Розраховано залежність енергії локалізації дірок від радіуса кластерів атомів Te, яка добре погоджується з експериментальними даними. В зразках, які зберігалися на протязі деякого часу, виявлено зміну форми і монотонний зсув смуги фотолюмінесценції в короткохвильовий бік. Показано, що причина цього зсуву пов'язана зі зміною внутрішньої структури змішаних шарів з часом і утворенням локальних станів, наведених ізоелектронними домішками (атомами Te).

PACS: 71.35.-y, 71.35.Cc

### 1. Введение

Многочисленные экспериментальные исследования сверхрешеток (СР) с чередующимися слоями ZnSe и ZnTe, выращенными на подложках GaAs, показали, что они обладают очень интенсивной полосой фотолюминесценции (ФЛ), свидетельствующей о высоком квантовом выходе ФЛ таких структур [1–6]. Попытки объяснить это явление излучательной рекомбинацией собственных состояний СР ZnSe/ZnTe наталкиваются на ряд трудностей. Основная из них состоит в том, что данные СР принадлежат к квантовым структурам второго типа, в которых созданные фотовозбуждением дырки локализируются в слоях ZnTe, а для электронов эти области служат потенциальными барьерами. Хорошо известно, что вероятность излучательной рекомбинации пространственно разделенных носителей как в 3D, так и 2D структурах незначительна, в резуль-

тате чего интенсивность полосы ФЛ таких СР является слабой и быстро затухает при увеличении толщины слоев ZnSe и ZnTe, а также температуры  $T$ . Однако установлено, что, независимо от толщины слоев ZnSe и ZnTe, интенсивность ФЛ СР ZnSe/ZnTe всегда очень высокая, и ФЛ легко наблюдается вплоть до комнатных  $T$  [1–6]. Рентгенографические и оптические исследования этих объектов позволили установить, что источником столь интенсивной ФЛ в таких СР является рекомбинация экситонов, локализованных в смешанных слоях  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , образующихся на гетерограницах во время роста [4,5].

Образовавшиеся смешанные слои отличаются от своих объемных аналогов, твердых растворов замещения (ТРЗ)  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , как по способу образования (диффузия атомов Te из плоскости), так и по внутреннему состоянию, являющемуся результатом решеточного рассогласования между ZnSe и ZnTe

(см. ниже). Однако, несмотря на это, в обеих системах при небольших концентрациях Те основную роль, определяющую их излучательные свойства, играют малые кластеры  $Te_n$  с  $n \leq 4$ , представляющие собой скопления атомов в ближайших узлах кристаллической решетки. Локализация экситонов на таких кластерах столь эффективна, что полностью подавляет все другие каналы переноса энергии к излучательным и безизлучательным центрам рекомбинации [7–11]. Эффективность локализации является результатом принадлежности ТРЗ  $ZnSe_{1-x}Te_x$  к системам с сильным рассеянием, в которых возмущение электронных состояний, вносимое даже одиночными атомами Те, достаточно, чтобы отщепить локализованное состояние от дна зоны [7–13]. Это свойство системы обусловлено тем, что атомы Те в ZnSe служат изоэлектронной примесью и, имея больший объем и массу, но меньшую электроотрицательность, чем атомы Se, создают притягивающий короткодействующий потенциал для дырок в ZnSe. Кулоновское поле последних захватывает электроны, что приводит к образованию локализованных экситонов.

Авторы [7–11], исследовавшие ТРЗ  $ZnSe_{1-x}Te_x$  с малыми концентрациями Те, обнаружили, что при  $x \leq 0,02$  на контуре полосы низкотемпературной ФЛ наблюдается структура, обусловленная рекомбинацией экситонов, локализованных на кластерах  $Te_n$  с  $n \geq 2$ . По мнению этих авторов, одиночные атомы  $Te_1$  не создают связанных состояний для дырок в запрещенной зоне ZnSe. Исследования таких ТРЗ с аналогичными концентрациями, проведенные другими группами [1–6], позволили установить, что как в 3D, так и 2D структурах  $ZnSe_{1-x}Te_x$  происходит локализация экситонов на кластерах  $Te_n$  начиная с  $n \geq 1$ . Рассчитанные в [5] величины энергий связи дырок на  $Te_1$  и  $Te_2$  в ТРЗ  $ZnSe_{1-x}Te_x$  составили 40 и 250 мэВ соответственно.

Другая проблема, в настоящее время мало исследованная, связана с изменением структуры смешанных слоев  $ZnSe_{1-x}Te_x$  с течением времени. Данная проблема имеет более широкий аспект, так как касается практически всех напряженных квантовых структур, и ее решение дало бы возможность прогнозировать работу оптоэлектронных устройств, работающих на основе таких материалов. Суть ее состоит в том, что вследствие решеточного рассогласования (~7,3%) слои ZnSe испытывают растяжение, а ZnTe — сжатие в плоскости роста СР, что определенным образом влияет на диффузию атомов Те в слои ZnSe. Образование смешанных слоев происходит на этапе роста СР, однако и после получения образцов этот процесс продолжается, поэтому структура смешанных слоев  $ZnSe_{1-x}Te_x$  будет

изменяться с течением времени. Такое явление отмечено авторами [14], исследовавшими СР с очень тонкими слоями ZnSe и ZnTe (в один–два атомных монослоя и меньше). В результате уже на этапе роста образуется некоторая смешанная структура, никакого отношения к СР не имеющая. Полностью процессы зарождения и эволюции смешанных слоев  $ZnSe_{1-x}Te_x$ , а также их влияния на зонную картину СР с толщинами слоев ZnSe и ZnTe в несколько десятков ангстрем, раньше никем не наблюдались и не были исследованы.

В предлагаемой статье представлены и проанализированы спектры излучения СР второго типа  $ZnSe(50\text{\AA})/ZnTe(50\text{\AA})$ , записанные как непосредственно после получения образцов, так и в течение некоторого времени их хранения при комнатной  $T$  в обычных условиях. Особенностью, которая отличает исследованные нами СР от аналогичных образцов, исследованных другими авторами, является большая толщина слоев ZnSe и ZnTe. Растяжение слоев ZnSe приводит к ослаблению связей между Zn и Se, что делает более легкой диффузию Те в слои ZnSe и замещение атомов Se. Кроме того, смешанные слои  $ZnSe_{1-x}Te_x$  оказываются растянутыми в плоскости роста СР. Случайное замещение атомов Se атомами Те приводит к кластерной структуре смешанных слоев, в результате чего на контуре полосы ФЛ проявляется структура, состоящая из нескольких пиков, обусловленных рекомбинацией экситонов, локализованных на малых кластерах  $Te_n$  с  $n = 1, 2, 3, 4$ . В отличие от ТРЗ  $ZnSe_{1-x}Te_x$  с  $x < 0,01$  или СР с тонкими слоями ZnSe и ZnTe, структура полосы проявляется не при гелиевых температурах, а при  $T \approx 20$  К, что, по-видимому, наблюдалось впервые в таких системах. Используя модель экситона, в которой предполагается, что только дырка локализована на кластере, а электрон пространственно отделен от нее потенциальным барьером в зоне проводимости и удерживается вблизи нее кулоновским взаимодействием, рассчитана зависимость энергии локализации дырки  $\epsilon_b^{(n)}$  и экситона  $\epsilon_x$  от радиуса кластера  $\rho$ , которая хорошо согласуется с полученной в эксперименте. Периодическая запись полосы низкотемпературной ФЛ этих СР в течение некоторого времени их хранения позволила обнаружить ее монотонное смещение в коротковолновую сторону с последующим уменьшением ее полуширины. Такое смещение напрямую связано с изменением внутренней структуры смешанных слоев с течением времени и отражает динамику локализации экситонов (дырок) в них и образование локальных состояний, наведенных изоэлектронными примесями (атомами Те).

## 2. Экспериментальные результаты

Исследованные нами СР ZnSe/ZnTe получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках GaAs(001) при температуре роста 360 °С с буферным слоем ZnSe толщиной около 0,3 мкм. Образцы имели разные толщины: 30*d*, 25*d* и 10*d*, где *d* = 100 Å — период СР. В качестве источника возбуждения ФЛ использован He–Cd лазер с длиной волны  $\lambda = 325$  нм и средней мощностью  $P_0 \approx 10$  мВт.

Следует отметить, что вид спектров отражения (СО) и ФЛ практически не зависел от общей толщины образцов, поэтому на рис. 1 показан СО одного из них (30*d*), а также полоса ФЛ, записанная при разных *T*. Хотя контур СО и уширен, что характерно для структур ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>, но благодаря большой амплитуде можно достаточно точно определить значение резонансной энергии ( $E_{1s}^0 = 2521$  мэВ) экситонного перехода в смешанных слоях. На рис. 1 видно, что  $E_{1s}^0$  находится в начале коротковолнового участка широкой ( $\approx 300$  мэВ на полувысоте) и бесструктурной при  $T \approx 5,5$  К (кривая 1) полосы ФЛ, форма которой асимметрична с затянутым длинноволновым крылом. При увеличении *T* до 10 К наблюдается резкое смещение полосы в длинноволновую сторону, примерно на 80 мэВ (кривая 2), а при  $T \approx 20$  К у нее проявляется очень четкая структура в области ниже  $E_{1s}^0$ . Структура состоит из пяти пиков, самый коротковолновый из которых (нулевой) совпадает по положению с  $E_{1s}^0$  (рис. 1, кривая 3а). Для более точного определения положения этих пиков поверхность СР сканировалась лазерным пятном возбуждения при  $T \approx 20$  К и полоса записывалась в разных точках поверхности (рис. 1, кривая 3б). В результате

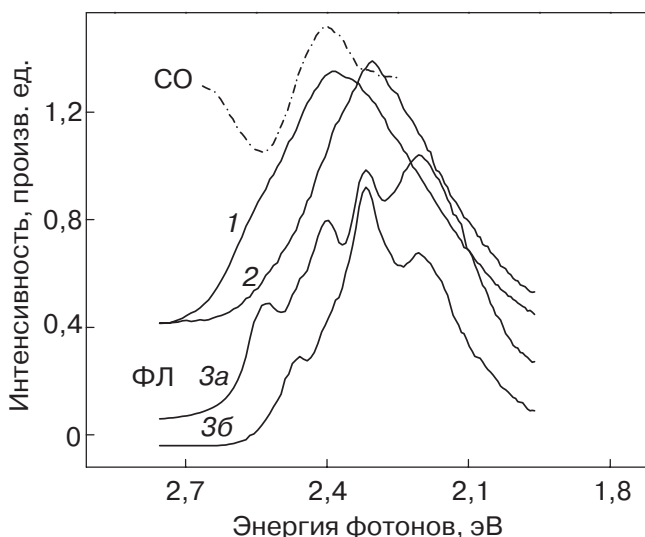


Рис. 1. Спектры отражения и фотолуминесценции СР ZnSe/ZnTe: 1 — 5,5 К; 2 — 10 К; 3а и 3б — 20 К, в разных точках поверхности.

обнаружено, что пики находятся на расстоянии 65, 127, 204 и 319 мэВ от  $E_{1s}^0$  и их спектральное положение очень слабо зависит от координаты точки возбуждения на поверхности СР. На рис. 2 видно, что первые три пика практически полностью исчезают уже при  $T \approx 40$  К (кривая 2) и при дальнейшем увеличении *T* наблюдается монотонное смещение четвертого пика в длинноволновую сторону, которое достигает величины  $\sim 385$  мэВ (относительно  $E_{1s}^0$ ) при  $T \approx 60$  К (рис. 2, кривая 3). С дальнейшим ростом  $T > 60$  К происходит обратный сдвиг полосы, и при  $T \approx 100$  К ее максимум совпадает с тем положением, которое он занимал при  $T \approx 40$  К (рис. 2, кривая 4). Отметим, что при уменьшении плотности накачки наблюдалась в общих чертах похожая картина, однако уширение пиков оставалось довольно большим, и четкой структуры полосы ФЛ выделить не удалось.

На рис. 3 показано изменение спектра излучения СР с течением времени ее хранения в обычных условиях. Было замечено, что примерно через год после того как она была выращена ее полоса ФЛ (полоса 2) начала необычным образом смещаться в коротковолновую сторону, что фиксировалось в течение последующих нескольких месяцев (полоса 3). В результате было установлено, что максимум полосы стабилизировался в области  $\sim 2900$  мэВ, а ее полуширина (на полувысоте) уменьшилась до  $\sim 190$  мэВ (полоса 4). Таким образом, за это время произошло практически полное исчезновение излучения из области 2600–2400 мэВ и смещение полосы на  $\sim 500$  мэВ в коротковолновую сторону. Очевидно, что если бы происходило простое «перемешивание» первоначальных слоев ZnSe и ZnTe с образованием ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>, то направление

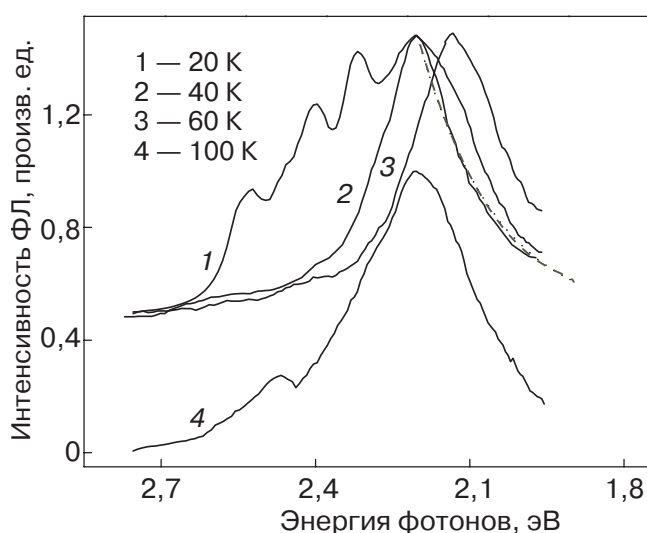


Рис. 2. Температурная зависимость формы полосы ФЛ СР ZnSe/ZnTe при  $T = 20$ –100 К; пунктирная линия — подгонка длинноволнового участка полосы экспоненциальной зависимостью.

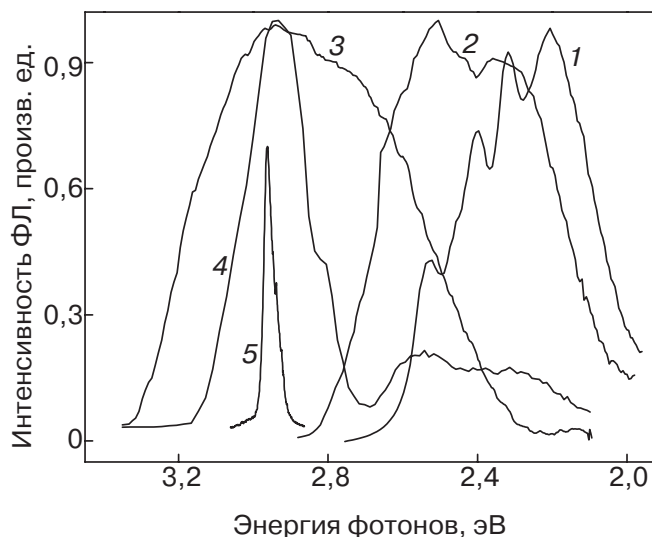


Рис. 3. Изменение формы полосы ФЛ СР ZnSe/ZnTe (1-4) с течением времени хранения образцов; 5 – полоса ФЛ СР ZnS/ZnSe.

смещения полосы было бы противоположным, как это и наблюдается в ТРЗ. В последнем разделе мы обсудим возможное влияние на это смещение различных примесей, в частности кислорода, так как образцы СР хранились в обычных условиях.

### 3. Энергетический спектр тяжелых экситонов в СР ZnSe/ZnTe

Прежде чем перейти к анализу полученных результатов, вычислим энергию собственных состояний СР  $E_{hh}(d)$ , ограничиваясь только тяжелыми  $hh$ -экситонами, используя модель идеальных квантовых ям и предполагая наличие идеальных границ раздела между соответствующими слоями СР. Затем, сравнив полученную величину  $E_{hh}(d)$  с экспериментальной, покажем, что собственные состояния данной СР лежат значительно ниже по энергии, чем экспериментально наблюдаемая полоса ФЛ (рис. 1). Поэтому последняя не может быть обусловлена излучательной рекомбинацией свободных  $hh$ -экситонов, образованных электронами  $e1$  и тяжелыми дырками  $hh1$  из первых подзон их размерного квантования. В случае идеальных границ раздела между слоями имеем

$$E_{hh}(d) = E_{gSL} + \Theta_e(L) + \Theta_{hh}(L) - \varepsilon_x, \quad (1)$$

где  $d = L_1 + L_2$  (в дальнейшем индекс «1» будет относиться к ZnSe, индекс «2» – к ZnTe),  $E_{gSL}$  – ширина запрещенной зоны СР,  $\Theta_e(L)$  и  $\Theta_{hh}(L)$  – энергии электронов и дырок в соответствующих потенциальных ямах  $\Delta E_c$  и  $\Delta E_v$ . Если пренебречь вначале напряжением в слоях ZnSe и ZnTe, то, согласно схеме расчета, приведенной в [15], невозможные величины разрывов зоны проводимости

и валентной зоны при образовании СР будут соответственно:  $\Delta E_{0c} = -920$  мэВ и  $\Delta E_{0v} = 1360$  мэВ.

Внутреннее напряжение, возникшее в результате решеточного рассогласования между слоями, обуславливает новое состояние СР, которое характеризуется другими, по сравнению с объемными  $a_{1,2}$ , значениями решеточных постоянных в плоскости роста  $a_{||}$  и в нормальном направлении  $a_{\perp}^{1,2}$ . Эти величины можно записать в аналитическом виде, минимизируя выражение для упругой энергии СР, однако при условии, что последняя находится в свободно посаженном состоянии [15]. По нашим оценкам, это имеет место в случае исследованных нами СР, так как их общая толщина ( $\approx 0,3$  мкм) выше критической, поэтому  $a_{||}$  и  $a_{\perp}^{1,2}$  определяются следующими соотношениями [15]:

$$a_{||} = \frac{a_1 G_1 L_1 + a_2 G_2 L_2}{G_1 L_1 + G_2 L_2}, \quad (2)$$

$$a_{\perp}^{1,2} = a_{1,2} \left[ 1 - D_{1,2} \left( \frac{a_{||}}{a_{1,2}} - 1 \right) \right], \quad (3)$$

где  $G_{1,2}$  – упругие модули,  $D_{1,2} = 2C_{11}^{1,2}/C_{12}^{1,2}$ ,  $C_{11}^{1,2}$ ,  $C_{12}^{1,2}$  – упругие постоянные (см. таблицу).

Таблица

Материальные параметры ZnSe и ZnTe [15].

Параметры	ZnSe	ZnTe
$a_{1,2}$ , Å	5,6684	6,089
$a_c^{1,2}$ , $a_v^{1,2}$ , эВ	-3,65, 1,67	-5,83, 0,79
$E_{g1,2}$ , эВ	2,823	2,39
$C_{11}^{1,2}$ , $C_{12}^{1,2}$ , Мбар	0,859, 0,506	0,713, 0,407
$b_{1,2}$ , эВ	-1,2	-1,26
$G_{1,2}$	1,447	1,311
$\Delta_0^{1,2}$ , эВ	0,143	0,91

Схема расчета разрывов зон  $\Delta E_c$  и  $\Delta E_v$  с учетом напряжения в слоях приведена в [15] и использована нами раньше для аналогичного расчета  $E_{hh}(L)$  в СР первого типа ZnS/ZnSe [16], поэтому ниже приведем только необходимые выражения для  $\Delta E_c$  и  $\Delta E_v$  с учетом особенностей исследованных нами СР. Для количественного описания деформации введем тензор деформации с диагональными элементами [15]:

$$\varepsilon_{xx}^{1,2} = \varepsilon_{yy}^{1,2} = \frac{a_{||}}{a_{1,2}} - 1, \quad \varepsilon_{zz}^{1,2} = \frac{a_{\perp}}{a_{1,2}} - 1. \quad (4)$$

Тогда  $\Delta E_c$  определяется следующим соотношением:

$$\Delta E_c = \Delta E_{0c} + a_c^1 \frac{\Delta\Omega_1}{\Omega_1} + a_c^2 \frac{\Delta\Omega_2}{\Omega_2}, \quad (5)$$

где  $\Delta\Omega_{1,2}/\Omega_{1,2} = \varepsilon_{xx}^{1,2} + \varepsilon_{yy}^{1,2} + \varepsilon_{zz}^{1,2}$  — относительное изменение объемов соответствующих элементарных ячеек,  $a_c^{1,2}$  — изотропные деформационные потенциалы зоны проводимости. Напряжение, возникшее в слоях, приводит к снятию вырождения в точке  $\mathbf{k} = 0$  валентных зон ZnSe и ZnTe, которые расщепляются на подзоны тяжелых  $E_{vhh}^{1,2}$  и легких  $E_{v1h}^{1,2}$  дырок [15]:

$$E_{vhh}^{1,2} = E_v^{1,2} - \frac{1}{2} \delta E_{001}^{1,2}, \quad (6)$$

$$E_{v1h}^{1,2} = E_v^{1,2} - \frac{1}{2} \left\{ \Delta_0^{1,2} - \frac{1}{2} \delta E_{001}^{1,2} - \left[ (\Delta_0^{1,2})^2 - \Delta_0^{1,2} \delta E_{001}^{1,2} + \frac{9}{4} (\delta E_{001}^{1,2})^2 \right]^{0,5} \right\}, \quad (7)$$

$\delta E_{001}^{1,2} = 2b_{1,2}(\varepsilon_{zz}^{1,2} - \varepsilon_{xx}^{1,2})$  и  $E_v^{1,2} = E_{0v}^{1,2} + a_v \Delta\Omega_{1,2}/\Omega_{1,2}$ ,  $a_v^{1,2}(b_{1,2})$  — изотропные (одноосные) деформационные потенциалы валентных зон. Однако в ZnSe, элементарные ячейки которого растянуты в плоскости роста СР, максимум  $hh$ -подзоны находится ниже по энергии (относительно  $E_c^1$ ) максимума  $1h$ -подзоны, и в силу различия дисперсионных кривых вырождение валентной зоны ZnSe снова наступает при  $\mathbf{k} \neq 0$ , где эти подзоны имеют общие точки пересечения. В ZnTe такого не происходит, так как подзона там движется в обратную сторону вследствие того, что элементарные ячейки ZnSe испытывают сжатие в плоскости роста СР (см. схему в [4]). Выберем энергию, соответствующую точкам пересечения  $hh$ - и  $1h$ -подзон в ZnSe, за уровень отсчета и, используя (2)–(9) и данные из [15], определим максимальную и минимальную глубины потенциальной ямы для дырок в ZnTe, а также максимальную и минимальную величины запрещенной зоны СР:  $\Delta E_c = -1212$  мэВ,  $\Delta E_v^{\max} = 1480$  мэВ,  $\Delta E_{gSL}^{\min} = 1280$  мэВ;  $\Delta E_c = -1212$  мэВ,  $\Delta E_v^{\min} = 1202$  мэВ,  $\Delta E_{gSL}^{\max} = 1450$  мэВ. Отметим, что найденные значения  $\Delta E_v$  хорошо согласуются с данными работы [17], где результаты получены более строгим путем в рамках  $sp^3s^*$  модели сильной связи с учетом спин-орбитального взаимодействия.

Для вычисления величин  $\Theta_e$ ,  $\Theta_{hh}$  и  $\varepsilon_x$  решаем уравнение Шредингера, описывающее движение  $e$  и  $hh$  в соответствующих слоях с учетом их кулоновского притяжения:

$$[\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_h + \mathcal{H}_{ex} - V(\rho, z_e, z_h)] \Psi(\rho, z_e, z_h) = E_{hh}(d) \Psi_{ex}(\rho, z_e, z_h), \quad (8)$$

где

$$V(\rho, z_e, z_h) = \frac{e^2}{\varepsilon [\rho_0^2 + (z_e - z_h)^2]^{1/2}}, \quad (9)$$

$\rho_0$  — относительное расстояние между носителями в плоскости ямы,  $\varepsilon$  — диэлектрическая постоянная, которую выберем в силу близких значений  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  как  $\varepsilon = 0,5(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$ . Волновые функции электронов и дырок в потенциальных ямах с конечными или бесконечно высокими стенками хорошо известны, поэтому задача на отыскание  $\Theta_j(L)$  является вполне тривиальной. Для вычисления  $\varepsilon_x$  возьмем волновую функцию относительного движения электрона и дырки в плоскости СР в виде  $\varphi(\rho_0, z_e - z_h) = B \exp(-(1/a_x)(z^2 - \rho_0^2)^{1/2})$ , где  $B$  — коэффициент нормировки,  $a_x$  — боровский радиус экситона, являющийся вариационным параметром. Определение энергии связи экситонов требует минимизации при варьировании по  $a_x$  выражения

$$\varepsilon_x(a_x) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu a_x} - \langle \Psi_{ex} | \mathbf{H} | \Psi_{ex} \rangle, \quad (10)$$

где  $\mu$  — приведенная масса  $hh$ -экситона. На рис. 4 показаны две кривые  $E_{hh}(d)$ , рассчитанные при  $\Delta E_c = 1212$  мэВ: 1 — ( $\Delta E_{gSL}^{\max} = 1450$  мэВ,  $\Delta E_v^{\min} = 1202$  мэВ); 2 — ( $\Delta E_{gSL}^{\min} = 1280$  мэВ;  $\Delta E_v^{\max} = 1480$  мэВ), а на вставке — величина  $\varepsilon_x(d)$ . Видно, что величина  $E_{hh}(100) \approx (1550-1350)$  мэВ, т.е. находится примерно на 1000 мэВ ниже  $E_{1s}^0$ , поэтому экспериментальная полоса ФЛ на рис. 1 не может быть обусловлена собственными состояниями СР, т.е. излучательной рекомбинацией  $hh$ -экситонов, как это и предполагалось

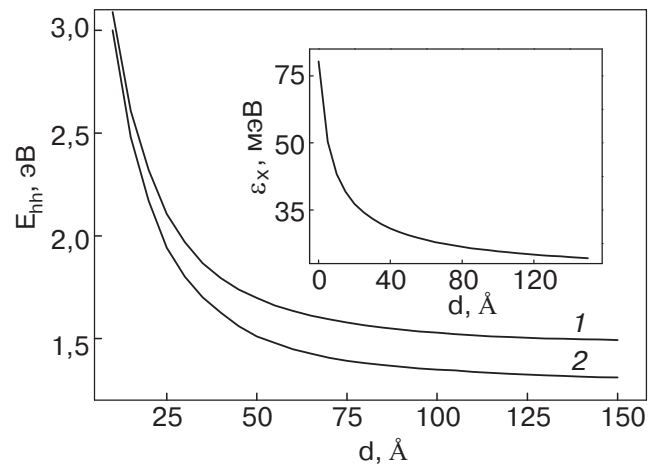


Рис. 4. Зависимость энергии тяжелых экситонов  $E_{hh}$  от периода СР  $d$ , на вставке — зависимость их энергии связи  $\varepsilon_x$  от  $d$ .

выше. Таким образом, наличие смешанных слоев  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  на гетерограницах СР является практически единственным условием, позволяющим удовлетворительно объяснить полученные экспериментальные результаты.

Теперь оценим ширину запрещенной зоны  $E_g^0$  смешанных слоев  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , учитывая, что под действием возникших напряжений в слоях  $\text{ZnSe}$  и  $\text{ZnTe}$  исходные величины запрещенных зон  $E_{g1}$  и  $E_{g2}$  перенормируются:

$$E_g^{1,2} = E_c^{1,2} - E_v^{1,2} + \frac{\Delta\Omega_{1,2}}{\Omega_{1,2}} (a_c^{1,2} - a_v^{1,2}), \quad (11)$$

откуда получаем новые значения:  $E_g^1 = 2667$  мэВ и  $E_g^2 = 2589$  мэВ ( $E_{g1}$  и  $E_{g2}$  даны в таблице). Считая, что значение  $E_{1s}^0$  достаточно точно определяет энергию резонансного перехода в смешанных слоях, получаем:  $E_g^0 = E_{1s}^0 + \varepsilon_x = 2542$  мэВ, где  $\varepsilon_x \approx 21$  мэВ — энергия связи экситона в объемном  $\text{ZnSe}$ . Очевидно, что без учета перенормировки исходные слои  $\text{ZnTe}$  будут непрозрачными для фотонов, образующихся в  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , так как  $E_{g2} = 2391$  мэВ. Зависимость величины  $E_g^0(x)$  от концентрации определяется, как и в ТРЗ, следующим соотношением [11,13]:

$$E_g^0(x) = xE_g^2 + (1-x)E_g^1 - bx(1-x), \quad (12)$$

где  $b = 1504$  мэВ — коэффициент прогиба, откуда получаем величину концентрации атомов  $\text{Te}$  в смешанных слоях:  $x \sim 0,075$ , которая неплохо согласуется с результатами авторов [18], определивших ее в аналогичных СР методом рентгеноструктурного анализа. Здесь необходимо отметить, что при больших толщинах  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnTe}$  и всей СР, когда она достигает свободно посаженного состояния, положение  $E_g^0(x)$ , в отличие от ТРЗ, слабо зависит от концентрации  $\text{Te}$ . Это следует уже из того, что в ТРЗ величина  $\Delta E_g = E_{g1} - E_{g2} \approx 430$  мэВ, тогда как в нашем случае составляет всего 75 мэВ. Этим обстоятельством можно объяснить то, что структура полосы ФЛ СР наблюдается и при  $x \approx 0,075$ , хотя в объемных ТРЗ она размывается уже при  $x \approx 0,01$  [7–11]. Как известно, размытие структуры обусловлено смещением края зоны ТРЗ и увеличением радиуса состояний, локализованных на кластерах с  $1 \leq n < 3$ , вследствие чего происходит последовательное слияние этих состояний с основной зоной, что отсутствует в смешанных слоях  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ .

#### 4. Локализация экситонов на кластерах $\text{Te}$ в смешанных слоях $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$

1. Допуская, что структура, наблюдаемая на контуре полосы ФЛ, обусловлена уровнями экситонов, локализованных на малых кластерах атомов  $\text{Te}$ , рассмотрим особенности образования связанных дыроч-

ных состояний в смешанных слоях  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . При замещении атома исходного полупроводника ( $\text{ZnSe}$ ) вносится локальное возмущение  $U = V_0 - V$ , которое может привести к появлению дискретной структуры уровней энергии в его запрещенной зоне. Спектр частицы при наличии возмущающего потенциала находят из решения одноузельного уравнения Костера–Слейтера с примесным потенциалом  $U$  [19]. Для появления связанного состояния дырки в запрещенной зоне  $\text{ZnSe}$  необходимо выполнение условия  $UG(0) > 1$ , где  $G(E)$  — функция Грина идеального кристалла с примесным потенциалом ( $[G(0)]^{-1} = E_{cr}$ ) и  $E_{cr}$  — критическое значение  $U$ , при котором появляется связанное состояние. Используя соотношение  $E_{cr} = (\pi\hbar)^2 / (8m_h^* \rho_1^2)$ , где  $\rho_1 \approx 3,5 \text{ \AA}$  — радиус первого дырочного связанного состояния (см. ниже), получаем  $E_{cr} = 1275$  мэВ, что близко к аналогичной величине (1250 мэВ), полученной авторами [11]. Для вычисления  $U$  необходимо знать величины ионных потенциалов атомов  $\text{Te}$  и  $\text{ZnSe}$ , учесть экранировку разности этих потенциалов валентными электронами последнего, а также спин-орбитальное взаимодействие [19]. В конечном итоге полученное таким образом значение  $U$  будет в точности совпадать с величиной разрыва валентных зон  $\text{ZnSe}$  и  $\text{ZnTe}$  на гетерогранице [15]:

$$U \equiv \Delta E_v = (E_v^1 - E_v^2) + (\bar{V}_{tot}^1 - \bar{V}_{tot}^2), \quad (13)$$

где  $\bar{V}_{tot} = \bar{V}_H + \bar{V}_{ion} + \bar{V}_{ECSL}$  — усредненный общий потенциал атомов  $\text{ZnSe}$  и  $\text{ZnTe}$ . Поскольку атомы  $\text{Te}$  имеют больший размер, чем атомы  $\text{Se}$ , величина  $U$  также зависит от деформации слоя  $\text{ZnSe}$ , поэтому для появления связанного состояния условие  $U/E_{cr} \geq 1$  должно выполняться во всем интервале изменения величины  $U$ . Для характеристики локальных искажений решетки в объемных образцах используют параметр  $X = R / (R_i - R_h)$ , где  $R_i$  и  $R_h$  — длины невозмущенных ковалентных связей с наличием примеси и без нее [19]. В нашем случае для характеристики деформации слоев  $\text{ZnSe}$  воспользуемся величиной  $Q = (a_{||} - a_1) / (a_2 - a_1)$ , в результате получаем  $Q_1 = 0$ ,  $U(Q_1) = 1360$  мэВ — невозмущенное состояние;  $Q_2 = 0,475$ ,  $U(Q_2) = 1480$  мэВ — свободно посаженное состояние;  $Q_3 = 1$ ,  $U(Q_3) = 1560$  мэВ — максимальное возмущение. Можно убедиться, что условие  $U/E_{cr} > 1$  выполняется во всем интервале  $U(Q_1) - U(Q_2)$ . Данная схема позволяет получить правильные результаты и для других систем, например  $\text{ZnS}(\text{Te})$  и  $\text{CdS}(\text{Te})$ , в которых факт локализации экситонов на единичных атомах  $\text{Te}_1$  считается установленным [12]. Используя соответствующие параметры для этих систем, приведенные в [15], находим  $U(Q_1) = 2230$  мэВ для  $\text{ZnS}$  и  $U(Q_1) = 1330$  мэВ для  $\text{CdS}$  (отметим, что в [12] величина  $U(Q_1) = 1320$  мэВ для  $\text{CdS}$  получена под-

гоночным путем), откуда  $U/E_{\text{ср}} > 1$ . Известно, что в ТРЗ ZnS(Se) состояния на единичных кластерах Se никогда экспериментально не наблюдались, что можно подтвердить:  $U(Q_1) = 860$  мэВ и  $U(Q_3) = 923$  мэВ, откуда  $U/E_{\text{ср}} < 1$  во всем интервале изменения  $U(Q_1) - U(Q_3)$ . Таким образом, совокупность полученных данных позволяет утверждать, что в смешанных слоях  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  возможна локализация дырки на одном атоме Te, а поскольку кластер с большим числом атомов также создает связанное состояние, то очевидно, что четыре основных пика полосы ФЛ являются уровнями экситонов, локализованных на кластерах  $\text{Te}_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) с энергиями связи 65, 127, 204 и 319 мэВ.

2. Рассмотрим особенности формы полосы ФЛ и ее изменение в некоторых температурных интервалах. При повышении  $T$  до 20 К происходит два дискретных сдвига максимума полосы ФЛ в длинноволновую сторону на расстояния, сравнимые с расстояниями между отдельными ее пиками, и проявляется структура полосы, как это видно на рис. 1. В интервале 20–40 К последняя полностью исчезает в результате термического развала экситонов, локализованных на кластерах с  $1 \leq n \leq 3$ . При дальнейшем росте  $T$  до 60 К отмечается уже монотонное смещение полосы в длинноволновую сторону (см. рис. 2, кривые 2 и 3).

Наблюдаемый дискретный сдвиг полосы ФЛ и ее монотонное смещение легко объяснить, если учесть, что кластер размером  $n$  имеет определенное число пространственных конфигураций, каждая из которых характеризуется энергией локализации экситонов  $\varepsilon_b^{(n)}$  ( $\varepsilon_b > 0$  – положительная величина, отсчитываемая от  $E_{1s}^0$  в глубину запрещенной зоны смешанного слоя) [7–9]. Таким образом, каждому кластеру соответствует область значений  $\Delta\varepsilon_b^{(n)}$ , перекрытие которых ведет к образованию квазинепрерывного хвоста плотности локализованных состояний. Для тех кластеров, для которых такого перекрытия нет, наблюдаются отдельные уровни экситонов, как, например, на кластерах с  $1 \leq n \leq 3$  (см. рис. 1 и 2), однако для кластеров с  $n \geq 4$  ( $\varepsilon_b \geq \varepsilon_b^{(4)}$ ) образуется квазинепрерывный хвост плотности состояний, иначе наблюдались бы отдельные уровни экситонов, локализованных на кластерах с  $n = 5, 6, 7, \dots$ , как это имеет место в системе ZnS(Te) [12]. При  $T = 40$  К длинноволновой участок полосы ФЛ отражает вид плотности локализованных состояний  $g(\varepsilon_b)$ , плавно спадающих в глубину запрещенной зоны смешанного слоя по экспоненциальному закону  $g(\varepsilon_b) \approx \exp[-(\varepsilon_b/\varepsilon_0)]$ , где  $\varepsilon_0 \approx 150$  мэВ – энергетический масштаб локализованных состояний (рис. 2, кривая 2 (прерывистая линия)). Полученные данные позволяют предположить, что энергия  $\varepsilon_b^{(4)} = 319$  мэВ является порогом для подвижности локализованных экситонов. Эта энергия разделяет состояния, локали-

зованные на кластерах с  $1 \leq n \leq 3$ , и состояния, принадлежащие квазинепрерывному хвосту плотности. Авторы [10] также установили, что в ТРЗ  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  при  $x = 0,13$  порог подвижности локализованных экситонов расположен в окрестности энергии локализации кластера из четырех атомов Te.

Наблюдаемое монотонное смещение полосы ФЛ при увеличении  $T > 40$  К вызвано туннельной релаксацией экситонов (дырок) по состояниям хвоста плотности с испусканием акустических фононов. При  $T = 60$  К это смещение достигает величины  $\sim 385$  мэВ относительно  $E_{1s}^0$ , что примерно соответствует энергии локализации дырки на кластере с  $n = 5$ . В результате получаем пять экспериментальных значений:  $\varepsilon_b^{(n)} = 65, 127, 204, 319$  и  $385$  мэВ для  $1 \leq n \leq 5$ , которые будут использованы для сравнения рассчитанной и экспериментальной зависимостей  $\varepsilon_b^{(n)}(\rho)$ . С дальнейшим ростом  $T$  до 100 К начинают преобладать процессы с поглощением фононов локализованными экситонами, в результате чего полоса ФЛ смещается в коротковолновую сторону, достигая при  $T = 100$  К того же спектрального положения, что и при  $T = 40$  К (рис. 2, кривая 4). Аналогичное поведение полосы ФЛ отмечалось и авторами [8, рис. 2], исследовавшими ТРЗ  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$  с  $x = 5\%$ , т.е. при концентрациях, при которых полоса ФЛ становится бесструктурной.

Теперь на качественном уровне рассмотрим причину, по которой структура полосы ФЛ в данных СР проявлялась при более высоких температурах ( $\approx 20$  К), что наблюдалось впервые для таких СР. Напомним, что в СР с тонкими слоями ZnSe и ZnTe (1–2 монослоя и меньше) и ТРЗ с  $x \leq 0,01$  структура полос ФЛ отчетливо наблюдается при гелиевых температурах [7, 14]. Очевидно, что бесструктурная полоса ФЛ, наблюдаемая при гелиевых  $T$  в наших СР, является следствием большой толщины слоев ZnSe и ZnTe. Взаимная деформация этих слоев расщепляет их вырожденные валентные зоны и тем самым увеличивает глубину потенциальной ямы, приводя к более сильной локализации дырки по сравнению с объемными ТРЗ. Это, в свою очередь, увеличивает заселенность уровней экситонов на кластерах с  $1 \leq n \leq 3$ , приводя к их уширению. Когда температура увеличивается до 20 К, активизируются излучательные и безызлучательные процессы и происходит общее падение интегральной интенсивности ФЛ, в результате чего и начинает проявляться структура полосы. Это также позволяет установить положение самого коротковолнового пика полосы ФЛ (нулевого), совпадающего с  $E_{1s}^0$ , и связать его с рекомбинацией свободных экситонов в смешанных слоях  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ . Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют сделать вполне определенные предположе-

ния о том, что в системах с пониженной размерностью, т.е. смешанных слоях  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , процессы образования кластеров имеют такой же характер, как и в объемных ТРЗ, несмотря на деформацию (растяжение) слоев исходных полупроводников вследствие их решеточного рассогласования.

3. Перейдем к расчету зависимости энергии локализации дырки от радиуса кластера  $\varepsilon_b^{(n)}(\rho)$ . Как видно из третьего раздела, величина примесного потенциала, локализирующего  $hh$ -дырку в смешанном слое  $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , составляет  $V_0 \equiv \Delta E_v = 1480$  мэВ. Обычно предполагается, что примесный потенциал  $V_0(\mathbf{r})$  содержит две части: короткодействующую  $V_0(\mathbf{r}) = V_0$  для  $r \leq \rho$  и дальнедействующую, учитывающую локальные искажения решетки  $V_0(\mathbf{r}) = V_0 f(\rho/r)$  для  $r > \rho$ , где  $f(\rho/r)$  – некоторая функция  $r$  и  $\rho$ . В нашем случае такой выбор потенциала обусловлен тем, что, поскольку атомы  $\text{Te}$  по размерам больше атомов  $\text{Se}$ , это приводит к возникновению дополнительного поля напряжения вокруг них и появлению хвоста потенциала при  $r > \rho$  [20]. При этом  $V_0(\mathbf{r})$  имеет следующий вид:

$$V_0(r) = \begin{cases} V_0, & r \leq \rho, \\ V_0 \left(\frac{\rho}{r}\right)^3, & r > \rho. \end{cases} \quad (14)$$

При выборе волновой функции локализованного состояния необходимо учитывать вырождение валентных зон  $\text{ZnSe}$  и  $\text{ZnTe}$ , но поскольку в результате деформации оно снимается, то, исходя из сферической симметрии задачи и учитывая характер локализации частицы на изоэлектронной примеси, запишем волновую функцию состояния в виде [21]:

$$\Psi_1(r) = \left(8 \frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{1/2} j_0(\alpha r) \exp(-\alpha r), \quad r \leq \rho, \quad (15a)$$

$$\Psi_2(r) = (4\beta^3)^{1/2} \exp(-\beta r), \quad r > \rho, \quad (15b)$$

где  $j_0(\alpha r)$  – сферическая функция Бесселя,  $\alpha$  – вариационный параметр. Коэффициенты при волновых функциях получены из условий их нормировки в соответствующих областях, а величина  $\beta(\alpha, \rho) = 1/\rho + \alpha [1 - \text{ctg}(\alpha, \rho)]$  – из условия непрерывности  $\psi'/\psi$  при  $r = \rho$ . Энергию локализации дырки  $\varepsilon_b^{(n)}(\rho)$  найдем, минимизируя по  $\alpha$  выражение  $\langle \psi(r_h) | -\hbar^2 \nabla_h^2 / 2m_h^* + V(r_h) | \psi(r_h) \rangle$ , где  $\psi(r_h) = \Psi_1(r) + \Psi_2(r)$ . Выполняя интегрирование по пространственной координате, получаем выражения, определяющие кинетическую  $\text{KE}(\alpha, \rho) = \text{KE1}(\alpha, \rho) + \text{KE2}(\alpha, \rho)$  и потенциальную  $\text{PE}(\alpha, \rho)$  энергии:

$$\text{KE1}(\alpha, \rho) =$$

$$= -8 \frac{\hbar^2 \alpha^3}{\pi m_h^*} \int_0^\rho |\Psi_1(r)|^2 [(1 + \alpha r)(1 - \alpha r \text{ctg}(\alpha r))] dr, \quad (16)$$

$$\text{KE2}(\alpha, \rho) = -2 \frac{\hbar^2}{m_h^*} \beta^5 \int_\rho^\infty \exp(-2\beta r) r^2 dr, \quad (17)$$

$$\text{PE}(\alpha, \rho) = V_0 \times$$

$$\times \left[ 1 - \frac{2 - \cos(2\alpha\rho) + \sin(2\alpha\rho)}{\exp(2\alpha\rho)} + 4\beta^3 \rho^3 \text{Ei}(2\beta\rho) \right], \quad (18)$$

где  $m_h^* = 0,6m_0$  – эффективная масса  $hh$ -дырки,  $\text{Ei}(x)$  – интегральная показательная функция.

Экспериментальное положение пиков 1–4 полосы ФЛ (см. рис. 1) определяется как  $\hbar\omega_n = E_g^0 - \varepsilon_b^{(n)}(\rho) - \varepsilon_x(\rho)$ , где  $\varepsilon_x(\rho)$  – энергия связи экситона на кластере. Образовавшийся кластер представляет собой потенциальную яму для дырки и потенциальный барьер для электрона, который с увеличением  $\rho$  «чувствует» некоторый размазанный по кластеру дырочный заряд  $q(\rho) = -e(\Psi_1(\rho))^2$ , вследствие чего кулоновское притяжение  $V_c(r_e) = eq(\rho)/\varepsilon r_e$ , а следовательно, и  $\varepsilon_x(\rho)$  уменьшаются [22]. Для оценки  $\varepsilon_x(\rho)$  необходимо учесть, что волновая функция экситона, локализованного на кластере, должна удовлетворять граничному условию  $\Psi_{\text{ex}}(r_e = \rho, r_h) = 0$ , т.е. исчезать на поверхности кластера. Эта задача была решена авторами [22], которые для  $\rho < 0,5R_e$ , т.е. в области размеров кластеров, формирующих полосу ФЛ при малых  $x$ , получили следующее выражение:

$$\varepsilon_x(\rho) \approx \left[ 1 - 0,4 \left(\frac{\rho}{R_e}\right)^2 \right] E_e, \quad (19)$$

где  $E_e = m_e^* e^4 / (2\hbar^2 \varepsilon^2)$ ,  $R_e = \hbar^2 \varepsilon / (m_e^* e^2)$ ,  $m_e^* = 0,17m_0$  – эффективная масса электрона. Из (19) видно, что при  $\rho \rightarrow 0$  величина  $\varepsilon_x(\rho) \rightarrow E_e = 26,3$  мэВ, т.е. стремится к величине энергии связи электрона на доноре в  $\text{ZnSe}$ . С помощью уравнений (16)–(18) находим радиус первого дырочного связанного состояния  $\rho_1 \approx 3,5 \text{ \AA}$ , величина которого сопоставима с аналогичными величинами в уже упоминавшихся системах  $\text{ZnS:Te}(3,2\text{ \AA})$  и  $\text{CdS:Te}(3,9\text{ \AA})$  [12]. На рис. 5 сплошной линией показана рассчитанная зависимость  $\varepsilon_b^{(n)}(\rho)$ , а точками – эксперимент  $\varepsilon_b^{(n)}(\rho) = E_g^0 - \hbar\omega_n - \varepsilon_x(\rho)$ , с учетом (19), где радиус кластера выбирался как  $\rho_n = n^{1/3} \rho_1$ . На рисунке также показан критический размер потенциальной ямы  $\rho_{\text{cr}} \geq 2,51 \text{ \AA}$ , в которой образуется свя-



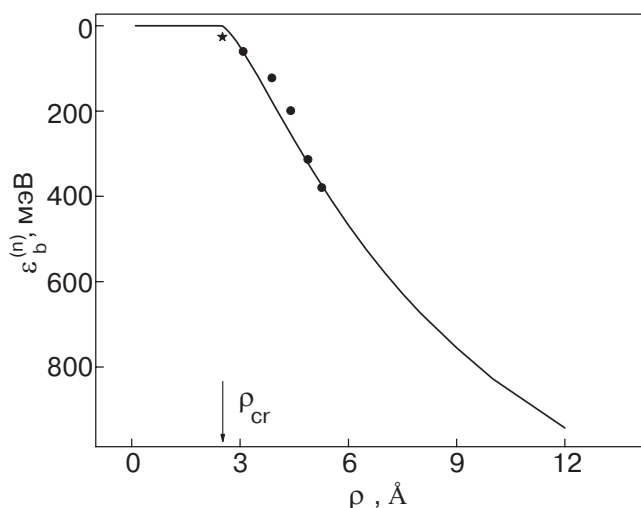


Рис. 5. Зависимость энергии локализации дырок  $\varepsilon_b^{(n)}$  от радиуса кластеров  $\rho$ .

занное состояние дырки с практически нулевой энергией связи, поэтому первая экспериментальная точка  $\varepsilon_x(\rho_{cr}) = 26,3$  мэВ обозначена звездочкой. Если принять во внимание ковалентные радиусы ZnSe ( $r_c = 2,45$  Å) и ZnTe ( $r_c = 2,63$  Å) и учесть растяжение слоев ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> в плоскости СР, то становится очевидным, что  $\rho_{cr}$  коррелирует с этими величинами. Как уже отмечалось, с увеличением числа атомов в кластере экспоненциально растет и количество его пространственных конфигураций. В первом приближении каждая конфигурация характеризуется некоторой усредненной сферической волновой функцией  $\Psi(r_h)$ , вследствие чего наблюдается незначительное расхождение между экспериментальными и рассчитанными значениями  $\varepsilon_b^{(2,3)}(\rho_{2,3})$ . С ростом  $n$  форма кластера будет все больше приближаться к сферической, а поэтому и состояния на таких кластерах будут наиболее точно описываться сферическими волновыми функциями.

### 5. Эволюция экситонного спектра сверхрешетки ZnSe/ZnTe, обусловленная изменениями структуры смешанных слоев

Изменения формы и спектрального положения полосы ФЛ, показанные на рис. 3, можно объяснить процессами релаксации упругой энергии, протекающими практически в любой напряженной квантовой структуре. В нашем конкретном случае это происходит за счет увеличения концентрации атомов Те в слоях ZnSe путем диффузии. Напомним, что последний процесс облегчен тем, что связи между Zn и Se в слоях ZnSe ослаблены за счет растяжения последних в плоскости роста. В ТРЗ рост концентрации Те приводит к изменению ширины запрещенной зоны и увеличению числа и среднего размера кластеров. Первый фактор в СР не

играет существенной роли, так как  $E_g^0(x)$  контролируется в основном перенормированными запрещенными зонами слоев ZnSe и ZnTe. Это следует из рис. 3, где полоса 2, записанная в образцах, хранившихся в течение некоторого времени, смещается в коротковолновую, а не длинноволновую сторону, как это наблюдается в ТРЗ ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> с ростом концентрации.

Второй фактор, увеличение числа и среднего размера кластеров с ростом концентрации, приводит к перекрытию волновых функций состояний, локализованных на них и, как следствие, к образованию перколяционного кластера. В результате появления уровня протекания для дырочных состояний они могут свободно двигаться и быть захваченными в слое ZnTe, поэтому локализация в смешанных слоях пропадает. Этим объясняется довольно необычное явление практически полного исчезновения излучения из области 2600 – 2400 мэВ (рис. 3, полосы 2 и 3). Однако происходит не просто исчезновение излучения из названной выше области, а монотонное смещение полосы ФЛ в коротковолновую сторону, в область, значительно превышающую даже запрещенную зону объемного ZnSe (2823 мэВ). Отметим, что между полосами 2 и 3 существует еще несколько, записанных нами в разные времена, показывающих плавный переход между ними, однако на рис. 3 они не приведены, чтобы не загромождать рисунок. Коротковолновое смещение полосы ФЛ составляет около 500 мэВ и сопровождается ее сужением на полувысоте до 190 мэВ (полоса 4).

Для качественного объяснения наблюдаемого смещения полосы в коротковолновую сторону на рис. 3 для сравнения приведена полоса ФЛ (5) СР первого типа ZnS(60 Å)/ZnSe(20 Å), исследованных нами ранее, в которых экситоны локализованы в слое ZnSe [16]. Сравнив спектральные положения полос ФЛ 1, 2, 3 и 5, можно сделать следующий вывод. Свежевыращенные СР ZnSe/ZnTe и ТРЗ с малыми концентрациями Те обладают практически одинаковыми излучательными свойствами, которые обусловлены локализацией экситонов на изолированных ловушках и кластерах. Это подтверждается одинаковой формой полос ФЛ и совпадением их спектральных положений [7,14]. Однако с течением времени происходит увеличение толщины смешанных слоев и, соответственно, уменьшение толщины слоев ZnSe. Энергия размерного квантования электронов, локализованных в последних, начинает превышать их энергию связи на изолированных ловушках и кластерах, в результате чего полоса ФЛ монотонно смещается в коротковолновую сторону. Таким образом, периодическая структура с чередующимися слоями ZnSe и ZnTe через некоторое время начинает приобретать характерные черты квантовой структуры, в

которой коротковолновый сдвиг полосы ФЛ обусловлен размерным квантованием движения обоих или одного из носителей в экситоне.

Как показывает расчет, превышение энергии размерного квантования электронов над их энергией связи на изоэлектронных ловушках в смешанных слоях начинает доминировать при толщинах ZnSe  $L < 30 \text{ \AA}$ . На состояния дырок размеры слоев ZnSe не оказывают никакого влияния вследствие сильной их локализации. Эта модель экситона была рассмотрена авторами [23], которые рассчитали зависимость энергии его локальных состояний, наводимых изоэлектронными ловушками или кластерами предельно малого радиуса, от ширины квантового слоя (ZnSe) и различного положения примеси в нем. На рис. 3 видно, что смещение полосы ФЛ относительно  $E_{1s}^0$  составляет  $\varepsilon_1 = 500 \text{ мэВ}$ , что можно записать следующим образом:  $\varepsilon_1 = (\hbar t_1)^2 / (2m_e^* L_1^2)$ , где  $t_1$  – первый корень уравнения, связывающего ширину квантового слоя  $L_1$ , его глубину  $\Delta E_c$  и соотношение масс электронов в ZnTe ( $m_b^* = 0,13m_0$ ) и ZnSe [24]:

$$\operatorname{tg}\left(\frac{t_1}{2}\right) = \left(\frac{m_e^*}{m_b^*}\right)^{1/2} \left[ \frac{q^2 - t_1^2}{t_1^2} \right]^{1/2}, \quad (20)$$

где  $q^2 = 2m_e^* L_1^2 \Delta E_c / \hbar^2$ . Поскольку  $\Delta E_c = 1212 \text{ мэВ}$ , то без потери общности можно положить  $\Delta E_c \rightarrow \infty$  и  $t_1 = \pi$ , тогда получаем  $L_1 \approx 20 \text{ \AA}$  и  $L_x \approx 30 \text{ \AA}$ .

Необходимо отметить, что данные вычисления являются только оценочными по следующим причинам. В результате диффузии атомов Te в слой ZnSe происходит размытие гетерограниц, поэтому слой ZnSe нельзя представить в виде прямоугольной потенциальной ямы, а скорее такой, в которой потенциал меняется следующим образом:  $V = -V_0/f(r)$ , где  $f(r)$  – функция, описывающая размытие границ квантового слоя и обладающая следующими свойствами:  $f(r=0) = 1$  в центре слоя и  $f(r) \rightarrow \infty$  с ростом  $r$ . Очевидно, что положение уровня размерного квантования частицы в таком потенциале будет отличаться от положения в обычном прямоугольном с резкими границами раздела [23]. Размытие границ раздела приводит к сильным флуктуациям толщины слоя ZnSe и, как следствие, к флуктуациям уровня энергии электронов в нем, что приводит к сильному уширению полосы ФЛ, как это видно на рис. 3. Хотя флуктуации толщины слоев ZnSe в СР ZnS/ZnSe также имеют место, но они значительно меньше, что видно из сравнения полос ФЛ 4 и 5.

### Заключение

В заключение обсудим возможное влияние кислорода на полученные спектры СР, поскольку образцы хранились в обычных условиях при комнатной тем-

пературе. По своему положению в периодической таблице кислород является изоэлектронным акцептором по отношению к ZnSe и ZnTe. Однако в системе ZnSe:O полоса ФЛ ( $I_1 = 2,791 \text{ эВ}$ ), обусловленная рекомбинацией экситонов, связанных на атомах O, не является доминирующей в спектре, и рядом с ней наблюдаются другие полосы ( $I_2, I^d$  и др., более подробно см. [25]). Очевидно, что в приведенных спектрах СР эти полосы никак не проявляются. В отличие от ZnSe, кислород в ZnTe играет существенную роль, и даже при небольших его концентрациях наблюдается значительная перестройка первоначально экситонного спектра ZnTe, в котором появляется единственная полоса, обусловленная рекомбинацией экситонов на кластерах O различной формы [25]. Однако полоса ФЛ при этом сдвинута в область энергий 2,2–1,8 эВ, что тоже никак не сказывается на спектрах исследованных нами СР. Поэтому очевидно, что изменение внутренней структуры СР ZnSe/ZnTe, обусловленное действием релаксационных процессов, приводящих к понижению величины упругой энергии в системе, является основным источником перестройки излучательных спектров данных СР.

1. N. Takojima, F. Iida, K. Imai, and K. Kumazaki, *J. Cryst. Growth* **138**, 633 (1994).
2. S. Nakashima, A. Wada, H. Fujiyasu, M. Aoki, and H. Yang, *J. Appl. Phys.* **62**, 2009 (1987).
3. H. Kuwabara, H. Fujiyasu, M. Aoki, and Sh. Yamada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L707 (1986).
4. M. Kobajashi, N. Mino, H. Katagiri, R. Kimura, M. Kanagi, and K. Takahashi, *J. Appl. Phys.* **60**, 773 (1986); C.D. Lee, H.K. Kim, H.L. Park, C.H. Chung, and S.K. Chang, *J. Lumin.* **48–49**, Part 1, 116 (1991).
5. J.J. Davies, *Semicond. Sci. Technol.* **3**, 219 (1988); T. Yao, M. Kato, J.J. Davies, and H. Tanino, *J. Cryst. Growth* **86**, 552 (1988).
6. D. Lee, A. Mysyrowicz, A.V. Nurmikko, and B.J. Fitzpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1475 (1987).
7. А.Ю. Наумов, С.А. Пермогоров, А.Н. Резницкий, В.Я. Жулай, В.А. Новожилов, Г.Т. Петровский, *ФТТ* **29**, 377 (1987).
8. А.Н. Резницкий, С.А. Пермогоров, А.Ю. Наумов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **52**, 691 (1988); там же **49**, 2019 (1985).
9. S. Permogorov, A. Reznitsky, A. Naumov, H. Stolz, and W. von der Osten, *J. Phys: Condens. Matter.* **1**, 5125 (1989).
10. А.А. Клочихин, С.А. Пермогоров, С.Г. Оглоблин, А.Н. Резницкий, С. Клинширн, В. Лысенко, Дж.М. Гван, *Письма в ЖЭТФ* **72**, 463 (2000).
11. А.А. Клочихин, С.А. Пермогоров, А.Н. Резницкий, *ЖЭТФ* **115**, 1039 (1999).
12. O. Goede, W. Heimbrodt, *Phys. Status Solidi* **B135**, 795 (1986); D. Hennig, O. Goede, W. Heimbrodt, and R. Muller, *Phys. Status Solidi* **B105**, 543 (1981).

13. K. Dhese, J. Goodwin, W.E. Hadston, J.E. Nicholls, J.J. Davies, B. Cockayne, and P.J. Wright, *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 1210 (1992).
14. I.L. Kuskovsky, C. Tian, G.F. Neumark, J.E. Spanier, I.P. Herman, W.C. Lin, S.P. Guo, and M.C. Tamargo, *Phys. Rev.* **B63**, 155205 (2001).
15. Ch. van der Walle, *Phys. Rev.* **B39**, 1871 (1989); A. Oteish and R.J. Needs, *Phys. Rev.* **B45**, 1317 (1992).
16. Н.В. Бондарь, В.В. Тищенко, М.С. Бродин, *ФТП* **34**, 588 (2000); Н.В. Бондарь, *ФТТ* **42**, 1486 (2000).
17. F. Malonga, D. Bertho, C. Jouanin, and J.-M. Jancu, *Phys. Rev.* **B52**, 5124 (1995).
18. K. Suzuki, K. Wundke, G. Bley, U. Neukirch, J. Gutowski, N. Takojima, T. Sawada, and K. Imai, *Phys. Status Solidi* **B202**, 1013 (1997).
19. В.К. Баженов, В.И. Фистуль, *ФТП* **18**, 1345 (1984); J.J. Hopfield, D.G. Thomas, and R.T. Lynch, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 312 (1966); A. Baldereschi, *J. Lumin.* **7**, 79 (1973).
20. A van Vechten and J.C. Phillips, *Phys. Rev.* **B2**, 2160 (1970).
21. S.H. Sonh and Y. Hamakawa, *Phys. Rev.* **B46**, 9452 (1992).
22. U.E.H. Laheld and P.C. Hemmer, *Phys. Rev.* **B39**, 1871 (1989); U.E.H. Laheld, P.C. Hemmer, and F.V. Pedersen, *Phys. Rev.* **B48**, 4659 (1993); *ibid.* **52**, 10739 (1994).
23. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989).
24. А.А. Пахомов, К.В. Халипов, И.Н. Ясевич, *ФТП* **30**, 1387 (1996).
25. K. Akimoto, T. Miyajima, and Y. Mori, *Phys. Rev.* **B39**, 3138 (1989).

Local exciton states at isoelectronic centers in superlattices

N.V. Bondar

The optical spectra of type-II strained ZnSe/ZnTe superlattices, both fresh-prepared and kept for some time, are analyzed with taking into account the formation of mixed ZnSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> layers, at their interfaces which have a cluster structure. The dependence of the hole localization energy on the radius of Te atom clusters is calculated, which is in good agreement with the experiment. The samples kept for some time display a change of the shape and a monotonous shift of the luminescence band to a high-energy edge. It is shown that the shift is caused by the change in the internal structure of the mixed layers with time and the formation of local exciton states induced by isoelectronic Te atoms.