

УДК 535.37:537.311.33

Р.М. Пелешак, І.Б. Романів

Дрогобицький державний педагогічний університет ім. Івана Франка

ДЕФОРМАЦІЙНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕНЕРГІЇ УТВОРЕННЯ 2s-ЕКСИТОНА У НАПРУЖЕНІЙ КВАНТОВІЙ ЯМІ ZnSe/ZnS

© Пелешак Р.М., Романів І.Б., 2002

R.M. Peleshchak, I.B. Romaniv

DEFORMATION DEPENDENCE OF 2s-EXCITON FORMING ENERGY IN THE STRAINED QUANTUM WELL ZnSe/ZnS

© Peleshchak R.M., Romaniv I.B., 2002

В рамках моделі еквівалентного гамільтоніана розглянуто спосіб розрахунку енергії утворення 2s-екситона в одиничній напруженій квантовій ямі з врахуванням не тільки квантово-розмірних, а й деформаційних ефектів, що виникають в епітаксійних шарах через неузгодженість параметрів ґраток двох кристалічних структур $\sim 4\%$. Товщини нарощуваних шарів лежать в межах дії пружних деформацій. Досліджено вплив всебічної та одновісної деформації в епітаксійному шарі ZnSe в гетероструктурі ZnSe/ZnS на довжину хвилі, яка відповідає максимуму інтенсивності 1s- та 2s-екситонів біля краю основної полоси поглинання. Проведено порівняння отриманих результатів з експериментальними даними, отриманими зі спектрів низькотемпературної фотолюмінесценції.

In the frame of the equivalent hamiltonian model the calculation method of the 2s-exciton formation energy in the single quantum well is represented. It was take into consideration not only the quantum confinement, but also the deformation effects caused in the epitaxial layers by the lattice mismatch both crystalline structures $\sim 4\%$. The thicknesses of the grown layers is in the limit of the elastic strains. The effect of the hydrostatic and the nonhydrostatic strains in the ZnSe epitaxial layer in the ZnSe/ZnS heterostructure on the wavelength which corresponds to the 1s- and 2s-excitons maximum of the intensity near the edge of the main absorption line was investigated. The comparison of these results with the experimental values that was obtain from the low temperature photoluminescence spectra is carried out.

Вступ. Як відомо [1, 2], деформаційні ефекти, що виникають у напружених гетеросистемах (квантових ямах, надґратках) ZnSe/ZnS та ZnSe/CdS внаслідок неузгодження параметрів ґраток на межі контакту двох напівпровідників ($f_0 = \frac{\Delta a}{a} \sim 4\%$), визначають їх оптичні, електронні та структурні властивості.

Зокрема велике значення мають електрооптичні та нелінійні коефіцієнти у структурах з квантовими ямами поблизу екситонних піків поглинання [3]. Енергетичне положення останніх може змінюватись залежно від характеру та величини деформації нарощуваного епітаксійного шару ZnSe. У квантових ямах, на відміну від однорідних напівпровідників,

екситони існують навіть при кімнатній температурі та у достатньо великих електричних полях ($\sim 10^5$ В/см), що і зумовлює унікальні електрооптичні властивості структур з квантовими ямами [4].

Сьогодні існує ряд робіт, які розглядають теоретичне та експериментальне визначення енергії зв'язку 1s-екситона в напружених квантових ямах ZnSe в гетероструктурах ZnSe/ZnS, ZnSe/CdS [2, 5, 6]. Проте для розробки реальних опто-електронних пристроїв не достатньо знати енергію утворення 1s-екситона. Тому метою даної роботи є розрахунок енергії зв'язку 2s-екситона та спектрального положення піків екситонного поглинання та їх залежність від деформації квантової ями у механічно-напружених гетероструктурах.

Для розв'язання вищесформульованої задачі скористаємось “моделлю твердого тіла” [5], в якій за початок відліку енергії береться усереднений електростатичний потенціал напівпровідника $E_{v,av}$, що є центром мас найвищих валентних підзон в точці Г. Таке усереднення полегшує аналіз впливу гідростатичної деформації на зонну структуру механічно напруженого напівпровідника чи гетеросистеми, а також показує зміщення вироджених підзон валентної зони під час дії в системі деформації зсуву.

Більшість механічно напружених гетеросистем (ZnSe/ZnS, ZnSe/CdS) мають структуру алмазу або структуру цинкової обманки із зонною схемою, що складається із трьох вироджених валентних зон у точці Г. Ці зони суворо вироджені тільки за відсутності напруження і спін-орбітального розщеплення. Позначають їх $E_{v,1}$, $E_{v,2}$ (зони легких та важких дірок, відповідно) та $E_{v,3}$ (зона спін-орбітального розщеплення). При відсутності одновісних деформацій валентна зона в точці Г розщеплюється за рахунок спін-орбітальної взаємодії і зберігає виродження в точці Г по одновісній деформації. Тоді енергетична відстань між вершиною валентної зони в точці Г E_v , виродженою по деформації і $E_{v,av}$, становить $\Delta_0/3$ [2]:

$$E_v = E_{v,av} + \Delta_0/3, \quad (1)$$

де Δ_0 – спін-орбітальне розщеплення.

Компоненти деформації зсуву спричиняють додаткове розщеплення вершини валентної зони в т.Г, яке разом із спін-орбітальним ефектом формує кінцеві енергетичні положення валентних зон легкий і важкий дірок, які пропорційні величині деформації і виражаються як через гідростатичні, так і одновісні деформаційні потенціали. Для знаходження енергетичного положення вершин розщепленої валентної зони за рахунок спін-орбітальних та деформаційних ефектів від рівня $E_{v,av}$ для випадку, коли механічне напруження в системі направлене вздовж напрямку [001], використовують такі співвідношення [1]:

$$\Delta E_{v,2} = \frac{1}{3} \Delta_0 - \frac{1}{2} \delta E_{001}; \quad (2)$$

$$\Delta E_{v,1} = -\frac{1}{6} \Delta_0 + \frac{1}{4} \delta E_{001} + \frac{1}{2} \left[\Delta_0^2 + \Delta_0 \delta E_{001} + \frac{9}{4} (\delta E_{001})^2 \right]^{1/2}; \quad (3)$$

$$\Delta E_{v,3} = -\frac{1}{6} \Delta_0 + \frac{1}{4} \delta E_{001} - \frac{1}{2} \left[\Delta_0^2 + \Delta_0 \delta E_{001} + \frac{9}{4} (\delta E_{001})^2 \right]^{1/2}, \quad (4)$$

де

$$\delta E_{001} = 2b(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx}), \quad (5)$$

тут b – константа деформаційного потенціалу зсуву для кристалів з тетрагональною симетрією.

Положення рівня $E_{v,av}$ змінюється залежно від величини діагональних елементів тензора деформації в системі. Тоді висота потенціальних бар'єрів на гетеропереходах для

електронів та дірок у механічно напруженій гетероструктурі становить (рис. 1) [6]:

$$\Delta E_c(\varepsilon^{ZnSe}, \varepsilon^{ZnS}) = \Delta E_c(0) + a_c^{ZnS} \varepsilon^{ZnS} - a_c^{ZnSe} \varepsilon^{ZnSe} \quad (6)$$

для електронів в зоні провідності,

$$\Delta E_v(\varepsilon^{ZnSe}, \varepsilon^{ZnS}) = \Delta E_v(0) + a_v^{ZnSe} \varepsilon^{ZnSe} - a_v^{ZnS} \varepsilon^{ZnS} + \Delta E_{v,2}^{ZnSe} - \Delta E_{v,1}^{ZnS} \quad (7)$$

для дірок у валентній зоні, де $a_{c,v}^i$ – константи деформаційного потенціалу i -го шару, ε^i – складова деформації ґратки, яка є сумою діагональних елементів тензора деформації, спричиняє зсув недеформованих енергетичних зон [1] і є функцією від складової параметра ґратки в площині контакту ZnSe/ZnS та складової параметра ґратки, що перпендикулярна до площини нарощуваних шарів [1]. Четвертий і п'ятий доданки в (7) – внесені врахуванням деформації зсуву в шарах гетероструктури.

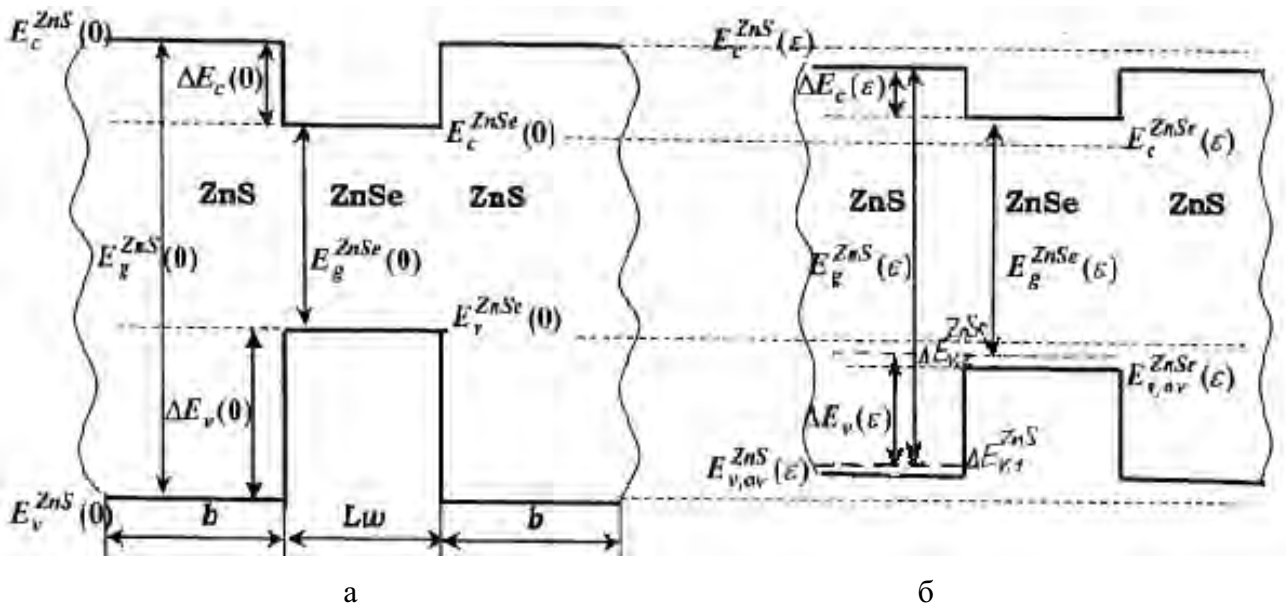


Рис. 1. Зонна структура квантової ями ZnSe у гетероструктурі ZnSe/ZnS: без деформації (а) і з урахуванням як всебічної, так і одновісної деформації (б)

Для знаходження екситонного спектра в механічно напружених гетероструктурах можна використати варіаційний метод [7] чи модель дробово-вимірного простору [8]. Для розв'язання даної задачі скористаємось моделлю, розробленою в [6], що є зручною для аналізу залежності параметрів екситонів як від всебічної, так і від одновісної деформації.

В рамках моделі [6] рівняння Шредінгера для знаходження спектра екситона в шарі ZnSe запишеться у такій формі:

$$\left(E_c^{ZnSe}(\vec{k}) + V_c(z_e) - E_v^{ZnSe}(\vec{k}) - V_v(z_h) - \frac{e^2}{\varepsilon^{ZnSe} |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right) \times \Psi^{ZnSe}(\vec{r}_e, z_e; \vec{r}_h, z_h) = (E - E_{grd}^{ZnSe}) \Psi^{ZnSe}(\vec{r}_e, z_e; \vec{r}_h, z_h). \quad (8)$$

E_{grd}^{ZnSe} , $E_{c,v}^{ZnSe}(\vec{k})$ – енергія основного стану та енергії відповідних зон в шарі ZnSe; \vec{r}_e , \vec{r}_h – двовимірні радіус-вектори; $V_{c,v}(z)$ – потенціальна енергія ями для електронів та дірок,

відповідно:

$$V_{\beta}(z_{\alpha}) = \begin{cases} E_{\beta}^{ZnS}(\epsilon^{ZnS}), & |z| > \frac{Lw}{2} \\ 0, & |z| < \frac{Lw}{2}, \end{cases} \quad (9)$$

де $\alpha = e, h$, а $\beta = c, v$.

Енергетичні зони у ZnSe розглядаємо для простої кубічної ґратки. Оскільки прямокутні ями $V_c(z_e)$, $V_v(z_h)$ впливають тільки на рух в z -напрямі, то, розклавши енергії енергетичних зон в ряд до другого порядку по k_x і k_y , використовуюючи наближення ефективної маси і підставивши в (8), отримаємо рівняння Шредінгера для руху екситона в потенціальному полі (9), гамільтоніан якого можна розкласти на три частини ($H = H_z + H_{xy} + H'$). Перша складова гамільтоніана – H_z – описує рух електрон-діркової пари в квантовій ямі в напрямі z :

$$H_z = h_c(z_e) - h_v(z_h), \quad (10)$$

де

$$h_c = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{m_e^{*(ZnSe)}(a^{ZnSe})^2} \left[1 - \cos\left(-ia_{\perp}^{ZnSe} \frac{\partial}{\partial z_e}\right) \right] + E_0^{ZnSe}(\epsilon^{ZnSe}) + \\ + E_{gap}^{ZnSe}(\epsilon^{ZnSe}) + V_c(z_e), & |z| < \frac{1}{2}Lw \\ -\frac{\hbar^2}{2m_e^{*(ZnS)}} \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} + V_c(z_e), & |z| > \frac{1}{2}Lw \end{cases} \quad (11)$$

$$h_v = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{m_h^{*(ZnSe)}(a^{ZnSe})^2} \left[1 - \cos\left(ia_{\perp}^{ZnSe} \frac{\partial}{\partial z_h}\right) \right] + E_0^{ZnSe}(\epsilon^{ZnSe}) + \\ + V_v(z_h), & |z| < \frac{1}{2}Lw \\ -\frac{\hbar^2}{2m_h^{*(ZnS)}} \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} + V_v(z_h), & |z| > \frac{1}{2}Lw \end{cases} \quad (12)$$

де $E_0^{ZnSe}(\epsilon^{ZnSe})$ – енергія вершини валентної зони, $E_{gap}^{ZnSe}(\epsilon^{ZnSe})$ – перенормована за рахунок механічної деформації в шарах гетероструктури ширина забороненої зони в ZnSe. Друга складова гамільтоніана – H_{xy} – описує зв'язаний рух електрона і дірки в площині нарощуваного шару (пл. x - y).

$$H_{xy} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_{c.m.}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} - \frac{e^2}{\epsilon r}, \quad (13)$$

де M і μ – відповідно, загальна та приведена маси електрон-діркової пари, $\vec{R}_{c.m.}$ – двовимірний радіус-вектор центра мас екситона. Третя складова описує збурення, зумовлене скінченністю товщини шару ZnSe:

$$H' = \frac{e^2}{\epsilon} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\sqrt{r^2 + z^2}} \right) \quad (14)$$

У цій задачі товщина шару ZnSe вибиралась меншою порівняно з борівським радіусом екситона, тобто $Lw / a_0 < 1$. В межах такого припущення складову оператора Гамільтона H' можна трактувати як збурення. Тоді, згідно з рівняннями (10)–(14), рух електрон-діркової пари в площині x - y розділено від руху в z -напрямі. Незбурену хвильову функцію зображаємо у вигляді добутку хвильової функції руху електрона в z -напрямі, руху дірки в z -напрямі, зв'язаного руху електрона і дірки в площині x - y та руху центра мас екситона. Відповідні власні значення і власні функції знаходяться з таких рівнянь:

$$h_c(z_e)\varphi_{k_e}(z_e) = E_z^{(e)}\varphi_{k_e}(z_e), \quad (15)$$

$$-h_v(z_h)\bar{\varphi}_{k_h}(z_h) = E_z^{(h)}\bar{\varphi}_{k_h}(z_h), \quad (16)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} - \frac{e^2}{\epsilon r} \right) \psi(\vec{r}) = E_{xy} \psi(\vec{r}), \quad (17)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial \vec{R}_{c.m.}^2} \chi(\vec{R}_{c.m.}) = E_R \chi(\vec{R}_{c.m.}). \quad (18)$$

Для спрощення енергію руху центра мас екситона приймають за нуль.

Числові розрахунки і обговорення результатів. На рис. 2, 3 графічно зображена товщинна (рис. 2) та деформаційна (рис. 3) залежності довжини хвилі піку екситонного поглинання 1s- та 2s-екситонів при товщині шару ZnS ($L_b = 75 \text{ \AA}$) та при

$$a^{ZnSe} = 5.65 \text{ \AA}, a^{ZnS} = 5.40 \text{ \AA}, G_{001}^{ZnSe} = 0.904 \frac{eB}{\text{A}}, G_{001}^{ZnS} = 1.1269 \frac{eB}{\text{A}}, D_{001}^{ZnSe} = 1.206,$$

$$D_{001}^{ZnS} = 1.248, \Delta_0^{ZnSe} = 0.43 \text{ eV}, \Delta_0^{ZnS} = 0.07 \text{ eV}, b^{ZnSe} = -1.2 \text{ eV}, b^{ZnS} = -1.25 \text{ eV} [5],$$

$$\Delta E_c(0) = 0.198 \text{ eV}, \Delta E_v(0) = 0.78 \text{ eV}, a_c^{ZnSe} = -3.65 \text{ eV}, a_v^{ZnSe} = 1.75 \text{ eV}, a_c^{ZnS} = -2.78 \text{ eV},$$

$$a_v^{ZnS} = 2.31 \text{ eV}, E_{gap}^{ZnSe}(0) = 2.8 \text{ eV}, E_{gap}^{ZnS}(0) = 3.8 \text{ eV} [1], \epsilon^{ZnSe} = 8.1, m_e^{*ZnSe} = 0.17m_0,$$

$$m_h^{*ZnSe} = 0.9 m_0, m_e^{*ZnS} = 0.25m_0, m_h^{*ZnS} = 0.75 m_0 [9].$$

Як видно з графіка (рис. 2), довжина хвилі піку екситонного поглинання 1s- та 2s-екситонів монотонно зростають із збільшенням товщини нарощуваного шару ZnSe. Причому при зміні Lw від 10 \AA до 60 \AA λ змінюється в межах $0,41$ – $0,45 \text{ мкм}$ (лежить в синьо-зеленій області спектра). Товщинна залежність довжини хвилі, що відповідає максимуму екситонного поглинання 2s-екситона, проявляється в ширшому інтервалі нарощуваного шару ZnSe, ніж у випадку 1s-екситона. Порівняльний аналіз розрахунків довжини хвилі в максимумах інтенсивності екситонної фотолюмінесценції з експериментальними даними [10] для квантової ями ZnSe(11 \AA)-ZnS(60 \AA) показує, що їх розбіжність для 1s-екситона становить $\sim 1,5 \%$, а для 2s-екситона $\sim 1 \%$.

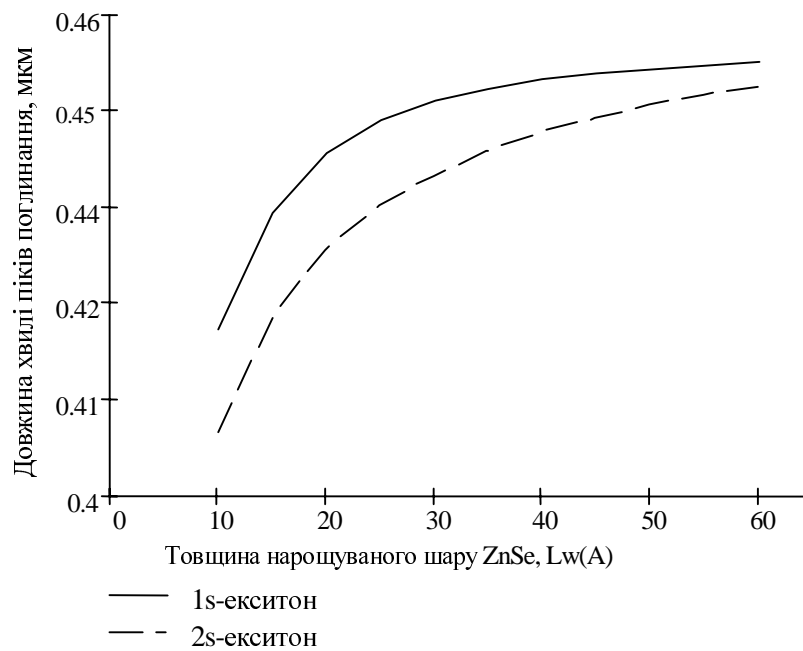


Рис. 2. Залежність довжини хвилі піків екситонного поглинання від товщини шару ZnSe при товщині шару ZnS $L_b = 75\text{Å}$

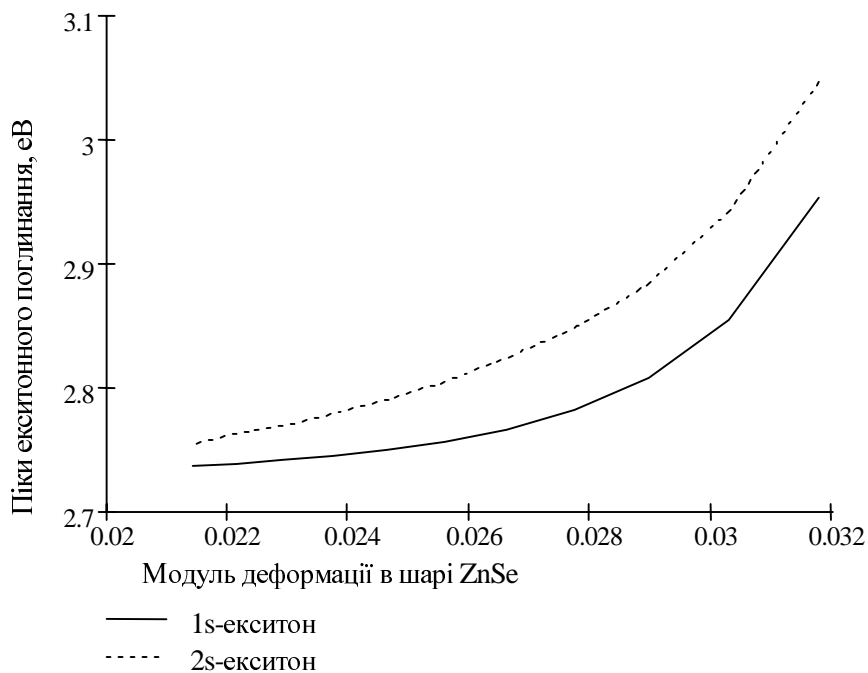


Рис. 3. Залежність енергії максимумів екситонного поглинання від всесторонньої деформації шару ZnSe при товщині шару ZnS $L_b = 75\text{Å}$

На рис. 3 зображена залежність піка екситонного поглинання в напруженому шарі ZnSe від величини деформації стиску. Як видно з графіка, енергія утворення 1s- та 2s-екситонів має монотонно зростаючий характер при зміні величини всесторонньої деформації

стиску в шарі ZnSe від 2,1 до 3,2 %. При цьому різниця між максимумами інтенсивності 1s- та 2s-екситонів біля краю основної полоси поглинання зменшується на 0,08 еВ.

1. Taguchi T., Kawakami Y., Yamada Y. // *Physica B.* – 1993. – **191**. – P. 23–44.
2. Бондар М.В., Тищенко В.В., Бродин М.С. // *УФЖ.* – 1999. – **44**, № 12. – С. 1493–1499.
3. Авруцкий И.А., Сычугов В.А., Усиевич Б.А. // *ФТП.* – 1991. – **25**, № 10. – С. 1787–1791.
4. Miller D.A., Weiner I.S., Chemla D.S. // *IEEE J.Quant. Electron.* – 1986. – *QE-22*, № 9. – P. 1816–1830.
5. Ghis G., Van de Walle A. // *Phys. Rev. B.* – 1989. – **39**, № 3. – P. 1871–1883.
6. Бах І.Б., Бродин М.С., Тищенко В.В., Пелещак Р.М. // *УФЖ.* – 2001. – **46**, № 5–6. – С. 578–584.
7. Bastard G., Mendez E.E., Chang L.L., Esaki L. // *Phys. Rev. B.* – 1982. – **26**, № 4. – P. 1974–1979.
8. Mathieu H., Lefebvre P., Christol P. // *Phys. Rev. B.* – 1992. – **46**. – P. 4092–4105.
9. Шалимова К.В. *Физика полупроводников.* – М., 1985.
10. Tishchenko V.V., Raptis Y.S., Anastassakis E. // *Solid State Com.* – 1995. – **96**, № 10. – P. 793–798.