

УДК 621.315.592

Температурная зависимость зонной структуры полупроводниковых соединений типа вюртцита: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe

© Т.В. Горкавенко[¶], С.М. Зубкова^{*¶}, В.А. Макара, Л.Н. Русина*Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
03022 Киев-22, Украина* Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины,
03680 Киев-142, Украина

(Получена 18 апреля 2006 г. Принята к печати 21 ноября 2006 г.)

Методом эмпирического псевдопотенциала впервые рассчитаны температурные зависимости энергии актуальных экстремумов в высокосимметричных точках Γ , L , K , M , A , H зоны Бриллюэна гексагональных модификаций ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, а также энергий основных межзонных переходов между ними. Влияние температурной зависимости электрон-фононного взаимодействия на зонную структуру кристалла учитывалось через факторы Дебая–Валлера, а вклад линейного расширения решетки — через температурную зависимость коэффициента линейного расширения. Подробно анализируются особенности температурных зависимостей энергий уровней, межзонных переходов и температурных коэффициентов. Рассматриваются вопросы применимости полученных данных.

PACS: 71.20.Nr

1. Введение

Электронные свойства полупроводников $A^{II}B^{VI}$, таких как ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, благодаря большой ширине прямой запрещенной зоны делают их весьма перспективными для применения в оптических устройствах. В настоящее время их технологический потенциал очень велик. Помимо использования в оптических приборах, работающих на коротких длинах волн в диапазоне от красного излучения до ультрафиолетового [1], в последние годы эти вещества применяются как катализаторы при изучении фотохимических реакций [2]. Благодаря способности интенсивного фотовозбуждения, особенно между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости в Γ -точке, они используются в солнечных элементах [3]. Поэтому надежные расчеты электронной зонной структуры и ее зависимости от температуры имеют первостепенную важность для оптимизации параметров этих материалов и поиска новых применений.

Температурная зависимость запрещенной зоны в полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ со структурой цинковой обманки исследовалась во многих работах (см. обзор в [4]). Подобные исследования в гексагональных полупроводниках $A^{II}B^{VI}$ нам не известны. В настоящей работе на основе метода эмпирического псевдопотенциала авторы впервые провели теоретические исследования температурной зависимости энергий основных межзонных переходов и одноэлектронных уровней кристаллов ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe со структурой вюртцита. В работе [5] подобное исследование было проведено для гексагональных модификаций нитридов галлия и алюминия. Поэтому мы не будем подробно останавливаться на описанных в [5] истории, современном состоянии про-

блемы и методике расчета. Отметим только, что влияние температурной зависимости электрон-фононного взаимодействия на зонную структуру кристалла учитывалось через факторы Дебая–Валлера, а вклад линейного расширения решетки — через температурную зависимость коэффициента линейного расширения.

2. Результаты расчета зонной структуры

В данной работе аналогично [5] зонная структура гексагональных ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe рассчитывалась методом эмпирического псевдопотенциала с использованием разложения волновой функции по 385 плоским волнам, что соответствует выбору $|G_{\max}|^2 \leq 32.75$. Расчет проводился в точках и направлениях высокой симметрии в зоне Бриллюэна гексагональной решетки (см. вставку на рис. 1, а). Исходные значения для форм-факторов псевдопотенциала ZnS взяты из [6], где они были определены из экспериментальных спектров отражения для кубических кристаллов. Затем форм-факторы для кубической структуры были интерполированы для соответствующих векторов обратной решетки гексагональной структуры. Форм-факторы для ZnSe, ZnTe, CdTe взяты из [7]. Зонные структуры этих соединений при 300 К представлены на рис. 1. Использование симметризованных комбинаций плоских волн для точек высокой симметрии позволило обозначить неприводимые представления, по которым преобразуются соответствующие электронные состояния.

В табл. 1 приведены полученные энергии основных межзонных переходов, а также имеющиеся в литературе результаты теоретических расчетов и экспериментальные данные. Сравнение показывает удовлетворительное

[¶] E-mail: gorka@univ.kiev.ua

^{¶¶} E-mail: svzubkova@yahoo.com

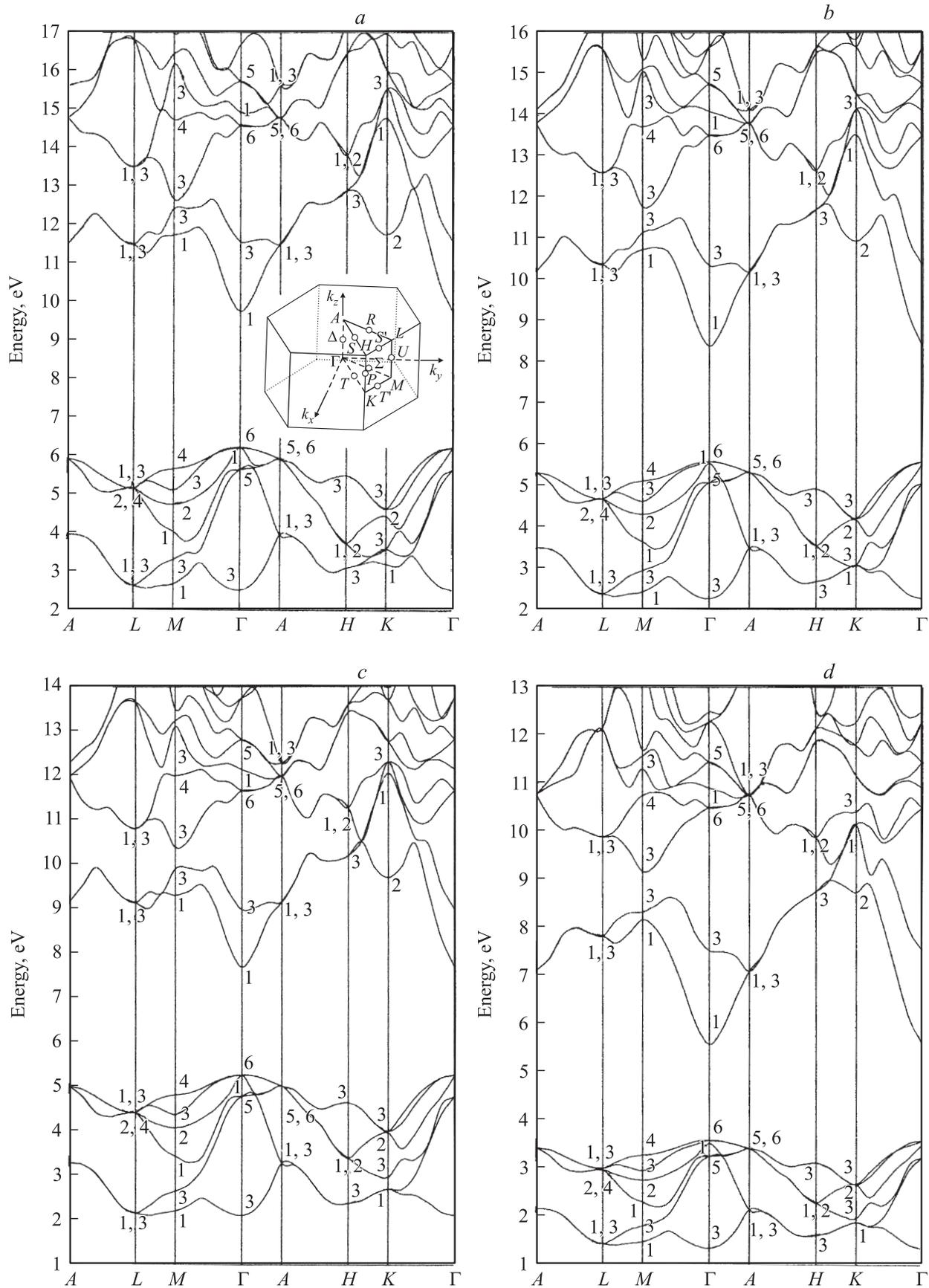


Рис. 1. Зонная структура гексагональных кристаллов: *a* — ZnS, *b* — ZnSe, *c* — ZnTe, *d* — CdTe.

Таблица 1. Сравнение энергий межзонных переходов для соединений ZnS, ZnSe, ZnTe и CdTe со структурой вюртцита

Вещество	Межзонные энергии, эВ					
	$\Gamma_{1c}-\Gamma_{6v}$	$M_{1c}-\Gamma_{6v}$	$K_{2c}-\Gamma_{6v}$	$A_{1c}-\Gamma_{6v}$	$L_{1c}-\Gamma_{6v}$	$H_{3c}-\Gamma_{6v}$
ZnS	3.54*	5.5*	5.53*	5.27*	5.27*	6.67*
	3.8 [6]			5.3 [6]	5.3 [6]	6.6 [6]
	2.45 [8]	3.9 [9]		4.75 [10]	5.8 [10]	6.04 [10]
	4.08 [8]	5.55 [9]				
	3.91, 3.94 [9]					
	3.8 [10]					
ZnSe	2.07 [11]					
	4.23 [11]					
	9.65 [11]					
	2.8*	5.15*	5.35*	4.62*	4.79*	6.13*
	1.43 [8]	3.26 [8]				
	2.75 [8]	4.54 [8]				
ZnTe	2.87 [9]					
	1.2 [11]					
	3.13 [11]					
	7.68 [11]					
CdTe	2.42*	4.05*	4.44*	3.89*	3.88*	4.93*
	1.48 [8]	2.16 [8]				
	2.67 [8]	3.13 [8]				
CdTe	2.0*	4.57*	5.15*	3.52*	4.23*	5.18*
	0.85 [8]	2.5 [8]				
	1.8 [8]	3.3 [8]				
	1.6 [9]					

Примечание. * — данная работа, [6] — метод эмпирического псевдопотенциала; [8] — *ab initio* метод псевдопотенциала в приближении локальной плотности, *ab initio* метод псевдопотенциала в приближении функции Грина и экранированного потенциала Кулона; [9] — экспериментальные данные; [10] — полуэмпирический метод сильной связи; [11] — LMTO-метод в приближении локальной плотности, LMTO-метод в приближении функции Грина и экранированного потенциала Кулона, LMTO-метод в приближении Хартри-Фока.

Таблица 2. Температурная зависимость форм-факторов псевдопотенциалов атомов Zn, S в ZnS и атомов Zn, Se в ZnSe

T, K	Форм-факторы псевдопотенциала Zn в ZnS					Форм-факторы псевдопотенциала S в ZnS				
	V(3)	V(4)	V(8)	V(11)	V(12)	V(3)	V(4)	V(8)	V(11)	V(12)
0	-0.4484	-0.3305	-0.0079	0.0464	0.0394	0.0100	0.0156	0.0671	0.0854	0.0784
50	-0.4481	-0.3303	-0.0079	0.0463	0.0393	0.0099	0.0156	0.0670	0.0853	0.0783
100	-0.4472	-0.3294	-0.0079	0.0460	0.0391	0.0099	0.0156	0.0667	0.0848	0.0778
150	-0.4457	-0.3281	-0.0078	0.0456	0.0387	0.0099	0.0155	0.0664	0.0842	0.0772
200	-0.4442	-0.3267	-0.0078	0.0452	0.0383	0.0099	0.0154	0.0659	0.0834	0.0764
250	-0.4426	-0.3253	-0.0077	0.0447	0.0379	0.0098	0.0154	0.0654	0.0827	0.0757
300	-0.4411	-0.3240	-0.0077	0.0443	0.0375	0.0098	0.0153	0.0650	0.0819	0.0749
350	-0.4398	-0.3227	-0.0076	0.0439	0.0372	0.0098	0.0152	0.0645	0.0811	0.0742
400	-0.4384	-0.3215	-0.0076	0.0435	0.0368	0.0097	0.0152	0.0641	0.0804	0.0734
450	-0.4371	-0.3203	-0.0075	0.0431	0.0365	0.0097	0.0151	0.0636	0.0797	0.0727
500	-0.4356	-0.3190	-0.0074	0.0427	0.0361	0.0097	0.0151	0.0632	0.0789	0.0720
550	-0.4342	-0.3177	-0.0074	0.0423	0.0357	0.0096	0.0150	0.0627	0.0782	0.0713
600	-0.4327	-0.3163	-0.0073	0.0419	0.0353	0.0096	0.0149	0.0623	0.0775	0.0707
T, K	Форм-факторы псевдопотенциала Zn в ZnSe					Форм-факторы псевдопотенциала Se в ZnSe				
	V(3)	V(4)	V(8)	V(11)	V(12)	V(3)	V(4)	V(8)	V(11)	V(12)
0	-0.4086	-0.3261	-0.0756	0.0296	0.0496	-0.0498	-0.0051	0.0955	0.0890	0.0714
50	-0.4083	-0.3258	-0.0755	0.0296	0.0495	-0.0498	-0.0051	0.0953	0.0887	0.0712
100	-0.4073	-0.3248	-0.0751	0.0293	0.0491	-0.0497	-0.0051	0.0948	0.0881	0.0706
150	-0.4060	-0.3235	-0.0746	0.0291	0.0486	-0.0495	-0.0050	0.0941	0.0873	0.0700
200	-0.4045	-0.3221	-0.0740	0.0288	0.0481	-0.0493	-0.0050	0.0934	0.0865	0.0692
250	-0.4029	-0.3206	-0.0735	0.0285	0.0476	-0.0491	-0.0050	0.0927	0.0856	0.0685
300	-0.4015	-0.3192	-0.0729	0.0282	0.0471	-0.0490	-0.0050	0.0920	0.0848	0.0678
350	-0.3999	-0.3177	-0.0723	0.0280	0.0466	-0.0488	-0.0049	0.0913	0.0839	0.0670
400	-0.3983	-0.3162	-0.0718	0.0277	0.0461	-0.0486	-0.0049	0.0906	0.0831	0.0663
450	-0.3966	-0.3146	-0.0712	0.0274	0.0456	-0.0484	-0.0049	0.0899	0.0822	0.0656
500	-0.3949	-0.3130	-0.0706	0.0271	0.0451	-0.0482	-0.0049	0.0891	0.0813	0.0648
550	-0.3931	-0.3114	-0.0700	0.0268	0.0446	-0.0479	-0.0048	0.0884	0.0805	0.0641
600	-0.3913	-0.3097	-0.0694	0.0265	0.0440	-0.0477	-0.0048	0.0876	0.0796	0.0633

Примечание. Все значения приведены в Ру.

Таблица 3. Температурная зависимость форм-факторов псевдопотенциалов атомов Zn, Te в ZnTe и атомов Cd, Te в CdTe

T, K	Форм-факторы псевдопотенциала Zn в ZnTe					Форм-факторы псевдопотенциала Te в ZnTe				
	V(3)	V(4)	V(8)	V(11)	V(12)	V(3)	V(4)	V(8)	V(11)	V(12)
0	-0.3489	-0.2759	-0.0545	0.0395	0.0573	-0.0898	-0.0468	0.0546	0.0595	0.0475
50	-0.3486	-0.2755	-0.0544	0.0394	0.0571	-0.0897	-0.0468	0.0545	0.0593	0.0474
100	-0.3476	-0.2745	-0.0541	0.0391	0.0566	-0.0894	-0.0466	0.0542	0.0588	0.0469
150	-0.3462	-0.2733	-0.0537	0.0387	0.0560	-0.0891	-0.0464	0.0537	0.0582	0.0464
200	-0.3449	-0.2720	-0.0533	0.0384	0.0554	-0.0887	-0.0462	0.0533	0.0576	0.0459
250	-0.3435	-0.2708	-0.0529	0.0380	0.0548	-0.0884	-0.0460	0.0529	0.0570	0.0454
300	-0.3424	-0.2695	-0.0525	0.0376	0.0542	-0.0880	-0.0457	0.0525	0.0564	0.0449
350	-0.3410	-0.2683	-0.0521	0.0372	0.0537	-0.0878	-0.0455	0.0521	0.0558	0.0444
400	-0.3397	-0.2671	-0.0517	0.0368	0.0531	-0.0873	-0.0453	0.0517	0.0552	0.0439
450	-0.3383	-0.2658	-0.0512	0.0365	0.0525	-0.0870	-0.0451	0.0512	0.0547	0.0434
500	-0.3370	-0.2646	-0.0508	0.0361	0.0519	-0.0866	-0.0449	0.0508	0.0541	0.0429
550	-0.3356	-0.2632	-0.0504	0.0357	0.0513	-0.0863	-0.0447	0.0504	0.0535	0.0425
600	-0.3343	-0.2620	-0.0500	0.0353	0.0507	-0.0860	-0.0445	0.0500	0.0530	0.0420

T, K	Форм-факторы псевдопотенциала Cd в CdTe					Форм-факторы псевдопотенциала Te в CdTe				
	V(3)	V(4)	V(8)	V(11)	V(12)	V(3)	V(4)	V(8)	V(11)	V(12)
0	-0.3491	-0.2820	-0.0805	0.0000	0.0139	-0.0499	-0.0110	0.0805	0.0793	0.0654
50	-0.3486	-0.2815	-0.0801	0.0000	0.0138	-0.0498	-0.0109	0.0802	0.0789	0.0650
100	-0.3475	-0.2804	-0.0795	0.0000	0.0136	-0.0497	-0.0109	0.0796	0.0781	0.0643
150	-0.3462	-0.2790	-0.0789	0.0000	0.0135	-0.0495	-0.0108	0.0789	0.0771	0.0634
200	-0.3448	-0.2776	-0.0782	0.0000	0.0133	-0.0493	-0.0108	0.0781	0.0762	0.0626
250	-0.3434	-0.2762	-0.0774	0.0000	0.0131	-0.0491	-0.0107	0.0774	0.0753	0.0618
300	-0.3420	-0.2748	-0.0767	0.0000	0.0129	-0.0489	-0.0107	0.0767	0.0744	0.0610
350	-0.3407	-0.2735	-0.0760	0.0000	0.0128	-0.0487	-0.0106	0.0760	0.0735	0.0602
400	-0.3393	-0.2721	-0.0753	0.0000	0.0126	-0.0485	-0.0106	0.0753	0.0726	0.0594
450	-0.3380	-0.2708	-0.0747	0.0000	0.0124	-0.0483	-0.0105	0.0747	0.0717	0.0586
500	-0.3367	-0.2694	-0.0740	0.0000	0.0123	-0.0481	-0.0105	0.0740	0.0708	0.0578
550	-0.3353	-0.2681	-0.0733	0.0000	0.0121	-0.0479	-0.0104	0.0733	0.0700	0.0571
600	-0.3340	-0.2668	-0.0727	0.0000	0.0120	-0.0477	-0.0104	0.0727	0.0692	0.0564

Примечание. Все значения приведены в Ry.

Таблица 4. Температурная зависимость параметров решетки кристаллов ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe со структурой вюрцита

T, K	ZnS		ZnSe		ZnTe		CdTe	
	a	c	a	c	a	c	a	c
0	3.8231	6.2613	4.0100	6.5400	4.2700	6.9900	4.5700	7.4700
50	3.8231	6.2613	4.0100	6.5400	4.2701	6.9901	4.5700	7.4700
100	3.8238	6.2624	4.0110	6.5417	4.2718	6.9929	4.5706	7.4710
150	3.8253	6.2649	4.0128	6.5445	4.2741	6.9967	4.5721	7.4735
200	3.8271	6.2678	4.0147	6.5477	4.2765	7.0006	4.5737	7.4761
250	3.8286	6.2703	4.0166	6.5508	4.2786	7.0041	4.5753	7.4787
300	3.8299	6.2726	4.0186	6.5541	4.2806	7.0074	4.5768	7.4811
350	3.8311	6.2744	4.0208	6.5576	4.2827	7.0108	4.5780	7.4832
400	3.8323	6.2763	4.0231	6.5614	4.2849	7.0143	4.5793	7.4852
450	3.8334	6.2782	4.0256	6.5654	4.2871	7.0178	4.5807	7.4874
500	3.8346	6.2801	4.0282	6.5697	4.2892	7.0215	4.5820	7.4896
550	3.8357	6.2819	4.0310	6.5743	4.2916	7.0254	4.5834	7.4920
600	3.8369	6.2838	4.0340	6.5791	4.2938	7.0290	4.5849	7.4944

Примечание. Параметры решетки a, c приведены в Å.

согласие с псевдопотенциальными расчетами других авторов и экспериментальными результатами. Отметим, что расчеты ЛМТО-методом в приближении локальной плотности в рамках обобщенной теории функционала плотности дают, например, для ширины запрещенной зоны E_g ZnSe результат приблизительно в 2 раза ниже, а в приближении Хартри–Фока почти в 3 раза выше экспериментального. Расчеты показали, что наши результаты очень чувствительны к выбору атомных форм-факторов и к величинам параметров решетки.

Чтобы получить достаточно надежные температурные зависимости, зонная структура вычислялась для 13 наборов форм-факторов V для каждого вещества (табл. 2 и 3), определенных по формуле (5) из [5] в температурном промежутке $T = 0–600$ К с интервалом 50 К. На рис. 2 в качестве примера приведены температурные зависимости нескольких форм-факторов (по два для каждого кристалла). В нашем расчете мы пренебрегли, аналогично [5], влиянием температуры на величины векторов обратной решетки.

Для учета изменения масштаба форм-факторов, связанного с тепловым расширением решетки исследуемых кристаллов, использовались функции постоянных решетки от температуры $a(T)$ и $c(T)$, полученные из данных о зависимости коэффициента линейного расширения решетки от температуры [12] (табл. 4).

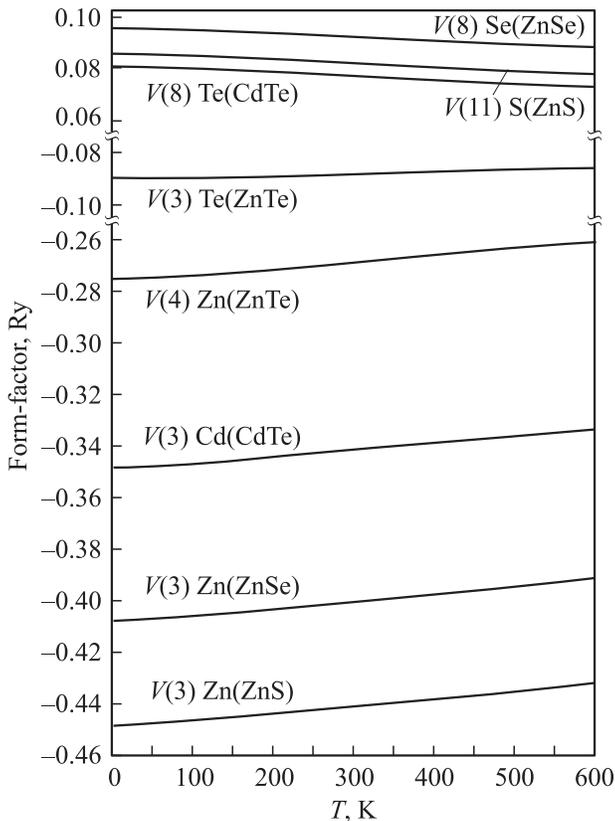


Рис. 2. Температурная зависимость форм-факторов псевдопотенциалов атомов, входящих в кристаллы ZnS, ZnSe, ZnTe и CdTe со структурой вюрцита.

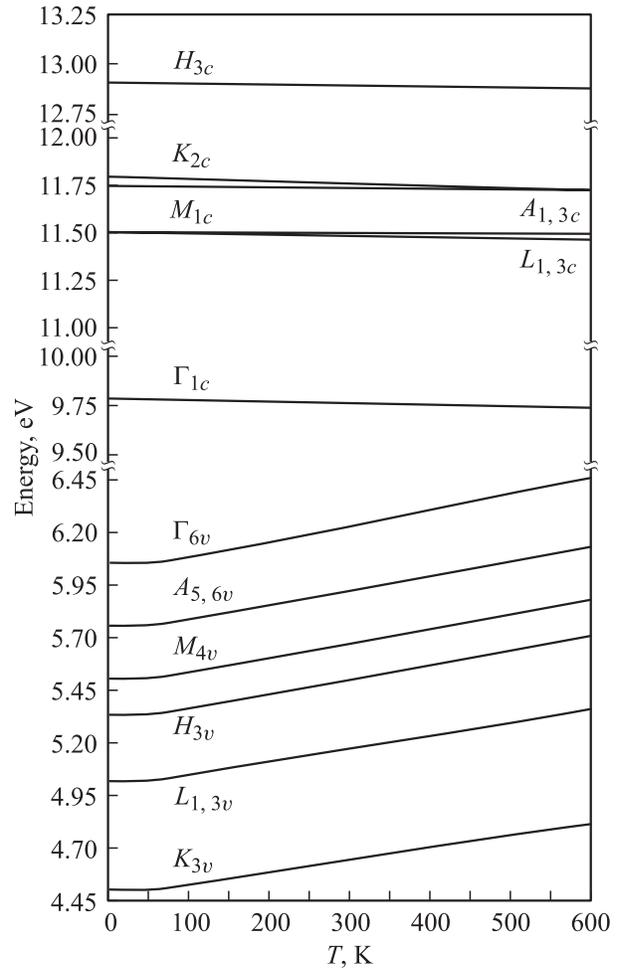


Рис. 3. Температурная зависимость энергий одноэлектронных уровней верхней валентной зоны и нижней зоны проводимости кристалла ZnS.

Среднеквадратичные смещения атомов Zn, Cd, S, Se, Te ($\langle u^2 \rangle_{\text{Zn}}$, $\langle u^2 \rangle_{\text{Cd}}$, $\langle u^2 \rangle_{\text{S}}$, $\langle u^2 \rangle_{\text{Se}}$, $\langle u^2 \rangle_{\text{Te}}$) в соединениях ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe при различных температурах были взяты из [13], где они рассчитаны в модифицированной модели жестких ионов в интервале 0–300 К и при 600 К (табл. 5).

3. Исследование температурных коэффициентов энергий основных межзонных переходов и одноэлектронных уровней

Далее на основе данных по зонной структуре при различных температурах, полученных в предыдущем разделе, рассчитаны температурные зависимости энергий основных межзонных переходов и одноэлектронных уровней в гексагональных соединениях ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe, а также исследованы основные свойства и характеристики этих зависимостей.

Таблица 5. Температурная зависимость полных среднеквадратичных смещений атомов в соединениях ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe

T, K	ZnS		ZnSe		ZnTe		CdTe	
	$\langle u^2 \rangle_{\text{Zn}}$	$\langle u^2 \rangle_{\text{S}}$	$\langle u^2 \rangle_{\text{Zn}}$	$\langle u^2 \rangle_{\text{Se}}$	$\langle u^2 \rangle_{\text{Zn}}$	$\langle u^2 \rangle_{\text{Te}}$	$\langle u^2 \rangle_{\text{Cd}}$	$\langle u^2 \rangle_{\text{Te}}$
50	0.0062	0.0080	0.0066	0.0062	0.0073	0.0062	0.0083	0.0081
100	0.0086	0.0101	0.0094	0.0091	0.0108	0.0100	0.0138	0.0137
150	0.0116	0.0127	0.0127	0.0125	0.0148	0.0142	0.0199	0.0198
200	0.0148	0.0157	0.0163	0.0162	0.0190	0.0186	0.0261	0.0261
250	0.0182	0.0189	0.0200	0.0199	0.0234	0.0230	0.0324	0.0324
300	0.0215	0.0222	0.0237	0.0236	0.0278	0.0275	0.0388	0.0388
350	0.0248	0.0256	0.0274	0.0273	0.0322	0.0321	0.0453	0.0453
400	0.0280	0.0290	0.0311	0.0310	0.0366	0.0367	0.0517	0.0517
450	0.0313	0.0324	0.0349	0.0348	0.0411	0.0412	0.0582	0.0582
500	0.0348	0.0358	0.0387	0.0387	0.0455	0.0458	0.0646	0.0646
550	0.0384	0.0392	0.0426	0.0425	0.0501	0.0502	0.0709	0.0709
600	0.0422	0.0425	0.0465	0.0465	0.0546	0.0545	0.0770	0.0770

Примечание. Все значения приведены в 10^{-16} см^2 .

Таблица 6. Температурная зависимость энергий одноэлектронных уровней в кристаллах ZnS и ZnSe

T, K	Энергии одноэлектронных уровней в ZnS											
	$L_{1,3v}$	M_{4v}	Γ_{6v}	$A_{5,6v}$	H_{3v}	K_{3v}	$L_{1,3c}$	M_{1c}	Γ_{1c}	$A_{1,3c}$	H_{3c}	K_{2c}
0	5.0034	5.4957	6.0408	5.7409	5.3203	4.4893	11.5071	11.7427	9.7866	11.5073	12.9116	11.7855
50	5.0112	5.5041	6.0498	5.7495	5.3286	4.4964	11.5084	11.7442	9.7871	11.5089	12.9131	11.7864
100	5.0347	5.5297	6.0770	5.7757	5.3540	4.5180	11.5073	11.7433	9.7845	11.5089	12.9117	11.7832
150	5.0641	5.5616	6.1108	5.8084	5.3857	4.5450	11.5020	11.7381	9.7783	11.5054	12.9057	11.7748
200	5.0954	5.5957	6.1469	5.8432	5.4196	4.5737	11.4958	11.7320	9.7712	11.5013	12.8987	11.7652
250	5.1284	5.6315	6.1850	5.8798	5.4551	4.6039	11.4911	11.7275	9.7652	11.4986	12.8933	11.7569
300	5.1601	5.6659	6.2216	5.9151	5.4895	4.6330	11.4876	11.7242	9.7603	11.4971	12.8892	11.7500
350	5.1916	5.7002	6.2581	5.9501	5.5236	4.6619	11.4849	11.7217	9.7560	11.4962	12.8860	11.7440
400	5.2220	5.7332	6.2933	5.9839	5.5566	4.6898	11.4826	11.7196	9.7521	11.4957	12.8831	11.7383
450	5.2530	5.7670	6.3293	6.0184	5.5902	4.7181	11.4802	11.7174	9.7482	11.4952	12.8801	11.7325
500	5.2854	5.8024	6.3670	6.0547	5.6255	4.7478	11.4778	11.7151	9.7443	11.4949	12.8771	11.7267
550	5.3185	5.8386	6.4056	6.0918	5.6615	4.7780	11.4750	11.7122	9.7401	11.4942	12.8735	11.7203
600	5.3529	5.8764	6.4459	6.1306	5.6989	4.8093	11.4725	11.7096	9.7362	11.4939	12.8703	11.7142
T, K	Энергии одноэлектронных уровней в ZnSe											
	$L_{1,3v}$	M_{4v}	Γ_{6v}	$A_{5,6v}$	H_{3v}	K_{3v}	$L_{1,3c}$	M_{1c}	Γ_{1c}	$A_{1,3c}$	H_{3c}	K_{2c}
0	4.5200	4.9485	5.4098	5.1493	4.7511	4.0611	10.4073	10.7759	8.4042	10.2076	11.7458	10.9845
50	4.5297	4.9590	5.4209	5.1601	4.7616	4.0701	10.4085	10.7771	8.4055	10.2101	11.7471	10.9848
100	4.5551	4.9863	5.4496	5.1881	4.7890	4.0936	10.4065	10.7745	8.4049	10.2120	11.7446	10.9797
150	4.5850	5.0184	5.4834	5.2210	4.8213	4.1213	10.4018	10.7690	8.4027	10.2123	11.7391	10.9709
200	4.6174	5.0532	5.5199	5.2566	4.8562	4.1512	10.3963	10.7625	8.4000	10.2123	11.7327	10.9610
250	4.6503	5.0886	5.5572	5.2929	4.8917	4.1815	10.3904	10.7556	8.3971	10.2122	11.7258	10.9506
300	4.6828	5.1236	5.5940	5.3288	4.9268	4.2115	10.3848	10.7490	8.3945	10.2123	11.7192	10.9404
350	4.7151	5.1585	5.6307	5.3645	4.9618	4.2412	10.3777	10.7408	8.3908	10.2111	11.7110	10.9287
400	4.7471	5.1930	5.6671	5.3999	4.9964	4.2706	10.3698	10.7317	8.3867	10.2093	11.7019	10.9160
450	4.7797	5.2281	5.7041	5.4360	5.0316	4.3004	10.3617	10.7223	8.3823	10.2073	11.6924	10.9029
500	4.8120	5.2631	5.7409	5.4718	5.0667	4.3300	10.3521	10.7113	8.3769	10.2041	11.6813	10.8881
550	4.8447	5.2984	5.7781	5.5080	5.1021	4.3598	10.3421	10.6998	8.3714	10.2006	11.6697	10.8728
600	4.8771	5.3335	5.8151	5.5440	5.1373	4.3894	10.3312	10.6873	8.3651	10.1963	11.6570	10.8564

Примечание. Все значения приведены в эВ.

Таблица 7. Температурная зависимость энергий одноэлектронных уровней в кристаллах ZnTe и CdTe

T, K	Энергии одноэлектронных уровней в ZnTe											
	$L_{1,3v}$	M_{4v}	Γ_{6v}	$A_{5,6v}$	H_{3v}	K_{3v}	$L_{1,3c}$	M_{1c}	Γ_{1c}	$A_{1,3c}$	H_{3c}	K_{2c}
0	4.2690	4.6571	5.1014	4.8498	4.4887	3.8582	9.1779	9.3469	7.7152	9.1693	10.2306	9.7441
50	4.2786	4.6675	5.1124	4.8605	4.4990	3.8669	9.1784	9.3473	7.7151	9.1705	10.2311	9.7441
100	4.3011	4.6917	5.1381	4.8855	4.5232	3.8872	9.1731	9.3415	7.7102	9.1677	10.2251	9.7366
150	4.3265	4.7192	5.1673	4.9137	4.5504	3.9100	9.1653	9.3330	7.7035	9.1630	10.2164	9.7261
200	4.3528	4.7477	5.1976	4.9431	4.5787	3.9337	9.1572	9.3243	7.6965	9.1581	10.2075	9.7152
250	4.3800	4.7773	5.2291	4.9735	4.6080	3.9581	9.1501	9.3164	7.6904	9.1542	10.1994	9.7053
300	4.4070	4.8066	5.2603	5.0037	4.6370	3.9823	9.1438	9.3094	7.6849	9.1511	10.1922	9.6963
350	4.4337	4.8356	5.2912	5.0335	4.6658	4.0062	9.1369	9.3017	7.6789	9.1474	10.1844	9.6866
400	4.4601	4.8644	5.3218	5.0632	4.6943	4.0298	9.1300	9.2940	7.6731	9.1438	10.1765	9.6769
450	4.4867	4.8935	5.3528	5.0931	4.7231	4.0536	9.1224	9.2855	7.6669	9.1396	10.1679	9.6664
500	4.5125	4.9217	5.3829	5.1222	4.7511	4.0766	9.1155	9.2777	7.6611	9.1359	10.1599	9.6565
550	4.5390	4.9507	5.4140	5.1522	4.7798	4.1002	9.1072	9.2685	7.6546	9.1313	10.1505	9.6452
600	4.5647	4.9789	5.4441	5.1812	4.8076	4.1230	9.0995	9.2597	7.6486	9.1271	10.1416	9.6345

T, K	Энергии одноэлектронных уровней в CdTe											
	$L_{1,3v}$	M_{4v}	Γ_{6v}	$A_{5,6v}$	H_{3v}	K_{3v}	$L_{1,3c}$	M_{1c}	Γ_{1c}	$A_{1,3c}$	H_{3c}	K_{2c}
0	2.7809	3.0481	3.3473	3.1796	2.8930	2.4910	7.7886	8.1121	5.5306	7.0232	8.7278	8.7497
50	2.7994	3.0677	3.3679	3.1997	2.9128	2.5077	7.7927	8.1176	5.5365	7.0314	8.7326	8.7502
100	2.8338	3.1042	3.4062	3.2370	2.9498	2.5387	7.7981	8.1257	5.5461	7.0448	8.7391	8.7486
150	2.8724	3.1451	3.4491	3.2789	2.9913	2.5735	7.8013	8.1320	5.5551	7.0576	8.7434	8.7435
200	2.9114	3.1865	3.4925	3.3212	3.0331	2.6086	7.8044	8.1382	5.5640	7.0705	8.7475	8.7381
250	2.9506	3.2281	3.5362	3.3638	3.0752	2.6438	7.8071	8.1441	5.5727	7.0832	8.7511	8.7322
300	2.9898	3.2698	3.5799	3.4065	3.1174	2.6789	7.8105	8.1506	5.5820	7.0966	8.7555	8.7272
350	3.0290	3.3115	3.6238	3.4492	3.1596	2.7140	7.8143	8.1574	5.5915	7.1103	8.7602	8.7226
400	3.0673	3.3522	3.6666	3.4909	3.2008	2.7481	7.8178	8.1639	5.6007	7.1236	8.7645	8.7178
450	3.1057	3.3932	3.7097	3.5329	3.2422	2.7840	7.8213	8.1704	5.6100	7.1370	8.7688	8.7130
500	3.1433	3.4332	3.7519	3.5739	3.2826	2.8196	7.8243	8.1762	5.6189	7.1499	8.7725	8.7079
550	3.1800	3.4724	3.7931	3.6141	3.3222	2.8544	7.8265	8.1813	5.6271	7.1619	8.7754	8.7020
600	3.2152	3.5100	3.8327	3.6527	3.3602	2.8877	7.8285	8.1860	5.6349	7.1734	8.7779	8.6961

Примечание. Все значения приведены в эВ.

Таблица 8. Зависимость коэффициентов α_T^v , α_T^c от температуры

Вещество	$\left\langle \frac{d\alpha_T^v}{dT} \right\rangle$	$\left\langle \frac{d\alpha_T^c}{dT} \right\rangle$	$\frac{\langle \alpha_T^v \rangle (300-600 \text{ K})}{\langle \alpha_T^v \rangle (0-300 \text{ K})}$	$\frac{\langle \alpha_T^c \rangle (300-600 \text{ K})}{\langle \alpha_T^c \rangle (0-300 \text{ K})}$
ZnS	> 0	< 0	1.24	0.84
ZnSe	> 0	> 0	1.20	2.28
ZnTe	> 0	> 0	1.15	1.29
CdTe	< 0	< 0	0.94	0.83

Анализ температурной зависимости энергий актуальных уровней зон проводимости и валентной, расположенных в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна Γ , K , H , A , M и L в решетке вюртцита, показал, что температурный коэффициент изменения энергии уровней верхней валентной зоны α_T^v — положительный и в среднем больше по абсолютной величине отрицательного температурного коэффициента изменения энергии уровней нижней зоны проводимости α_T^c в интервале $T = 0-600$ K. В табл. 6 и 7 представлены температурные зависимости энергий одноэлектронных уровней (по 12 для каждого кристалла) в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна. Видно, что все уровни зоны прово-

димости плавно опускаются, а уровни валентной зоны плавно, но быстрее поднимаются с ростом температуры. Исключение составляет CdTe, в котором все уровни проводимости, кроме уровня K_{2c} , незначительно поднимаются с ростом температуры.¹ Так, $|\langle \alpha_T^v \rangle / \langle \alpha_T^c \rangle| \approx 9$ для ZnS, 5 для ZnSe, 4 для ZnTe и 6 для CdTe. На рис. 3 в качестве примера представлена зависимость от температуры энергий шести уровней валентной зоны и шести уровней нижней зоны проводимости для кристалла ZnS.

¹ Несмотря на это, так как соответствующие валентные уровни поднимаются почти на порядок быстрее, энергии прямых межзонных промежутков уменьшаются.

Таблица 9. Температурная зависимость межзонных энергетических расстояний в кристаллах ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe

T, K	ZnS						ZnSe					
	E_g^{dir}	E_g^{ind}	$A_{1,3c}-\Gamma_{6v}$	$L_{1,3c}-L_{1,3v}$	$H_{2c}-H_{3v}$	$K_{2c}-K_{3v}$	E_g^{dir}	E_g^{ind}	$A_{1,3c}-\Gamma_{6v}$	$L_{1,3c}-L_{1,3v}$	$H_{2c}-H_{3v}$	$K_{2c}-K_{3v}$
0	3.7458	5.2610	5.4665	6.5488	7.5913	7.3424	2.9943	4.8413	4.7977	5.9300	6.9947	6.9668
50	3.7373	5.2530	5.4591	6.5036	7.5845	7.2962	2.9846	4.8310	4.7892	5.8873	6.9855	6.9234
100	3.7076	5.2233	5.4320	6.4973	7.5578	7.2900	2.9553	4.7990	4.7624	5.8788	6.9556	6.9147
150	3.6674	5.1824	5.3946	6.4726	7.5199	7.2652	2.9193	4.7590	4.7290	5.8514	6.9179	6.8860
200	3.6243	5.1382	5.3544	6.4378	7.4792	7.2298	2.8800	4.7152	4.6924	5.8167	6.8765	6.8496
250	3.5803	5.0934	5.3137	6.4003	7.4382	7.1914	2.8399	4.6704	4.6550	5.7788	6.8341	6.8098
300	3.5387	5.0513	5.2754	6.3627	7.3997	7.1530	2.8005	4.6262	4.6182	5.7401	6.7924	6.7690
350	3.4973	5.0101	5.2381	6.3275	7.3623	7.1170	2.7601	4.5808	4.5804	5.7020	6.7492	6.7290
400	3.4588	4.9706	5.2024	6.2933	7.3265	7.0820	2.7196	4.5349	4.5422	5.6626	6.7055	6.6875
450	3.4189	4.9302	5.1660	6.2606	7.2899	7.0485	2.6782	4.4880	4.5032	5.6227	6.6607	6.6454
500	3.3773	4.8879	5.1278	6.2272	7.2516	7.0144	2.6361	4.4399	4.4632	5.5820	6.6146	6.6025
550	3.3345	4.8444	5.0886	6.1924	7.2121	6.9789	2.5933	4.3908	4.4225	5.5401	6.5676	6.5581
600	3.2903	4.7993	5.0480	6.1565	7.1714	6.9423	2.5501	4.3411	4.3813	5.4975	6.5197	6.5131

T, K	ZnTe						CdTe					
	E_g^{dir}	E_g^{ind}	$A_{1,3c}-\Gamma_{6v}$	$L_{1,3c}-L_{1,3v}$	$H_{2c}-H_{3v}$	$K_{2c}-K_{3v}$	E_g^{dir}	E_g^{ind}	$A_{1,3c}-\Gamma_{6v}$	$L_{1,3c}-L_{1,3v}$	$H_{2c}-H_{3v}$	$K_{2c}-K_{3v}$
0	2.6138	3.9466	4.0680	4.9431	5.7419	5.9179	2.1833	4.3086	3.6760	5.0336	5.8349	6.2874
50	2.6027	3.9356	4.0581	4.9089	5.7320	5.8859	2.1687	4.2916	3.6635	5.0078	5.8198	6.2587
100	2.5721	3.9033	4.0296	4.8997	5.7020	5.8771	2.1400	4.2579	3.6386	4.9933	5.7894	6.2425
150	2.5362	3.8650	3.9957	4.8720	5.6661	5.8494	2.1060	4.2172	3.6085	4.9643	5.7522	6.2099
200	2.4989	3.8252	3.9605	4.8388	5.6288	5.8161	2.0715	4.1760	3.5780	4.9289	5.7144	6.1700
250	2.4613	3.7851	3.9252	4.8044	5.5914	5.7815	2.0366	4.1340	3.5471	4.8930	5.6759	6.1295
300	2.4246	3.7462	3.8908	4.7701	5.5552	5.7472	2.0020	4.0926	3.5166	4.8565	5.6381	6.0885
350	2.3878	3.7069	3.8563	4.7368	5.5186	5.7140	1.9677	4.0514	3.4865	4.8207	5.6006	6.0483
400	2.3513	3.6678	3.8220	4.7032	5.4822	5.6804	1.9341	4.0110	3.4570	4.7852	5.5638	6.0086
450	2.3141	3.6277	3.7870	4.6699	5.4448	5.6471	1.9003	3.9703	3.4273	4.7505	5.5267	5.9697
500	2.2782	3.5892	3.7530	4.6358	5.4088	5.6128	1.8670	3.9300	3.3980	4.7155	5.4899	5.9291
550	2.2406	3.5484	3.7173	4.6030	5.3707	5.5799	1.8340	3.8899	3.3688	4.6810	5.4532	5.8883
600	2.2045	3.5090	3.6829	4.5682	5.3340	5.5450	1.8021	3.8512	3.3407	4.6465	5.4177	5.8477

Примечание. Все значения приведены в эВ.

В рассмотренных нами кристаллах уровни по степени увеличения подвижности с ростом температуры располагаются по-разному. Так,

для ZnS — $A_{1,3c}$, M_{1c} , $L_{1,3c}$, H_{3c} , Γ_{1c} , K_{2c} , K_{3v} , $L_{1,3v}$, H_{3v} , M_{4v} , $A_{5,6v}$, Γ_{6v} ,

для ZnSe — $A_{1,3c}$, Γ_{1c} , M_{1c} , H_{3c} , $L_{1,3c}$, K_{2c} , K_{3v} , $L_{1,3v}$, M_{4v} , H_{3v} , $A_{5,6v}$, Γ_{6v} ,

для ZnTe — $A_{1,3c}$, Γ_{1c} , $L_{1,3c}$, M_{1c} , H_{3c} , K_{2c} , K_{3v} , $L_{1,3v}$, H_{3v} , M_{4v} , $A_{5,6v}$, Γ_{6v} ,

для CdTe — $L_{1,3c}$, K_{2c} , H_{3c} , M_{1c} , Γ_{1c} , $A_{1,3c}$, K_{3v} , $L_{1,3v}$, M_{4v} , H_{3v} , $A_{5,6v}$, Γ_{6v} .

Однако, как и в случае нитридов галлия и алюминия, самым подвижным уровнем является вершина валентной зоны, что согласуется с литературными данными по влиянию температуры на электронную структуру кристаллов типа цинковой обманки [4].

Детальный анализ данных табл. 6 и 7 показал, что коэффициенты α_T^v и α_T^c в разных кристаллах для уровней верхней валентной зоны и для уровней нижней зоны проводимости с ростом температуры ведут себя по-разному (см. табл. 8).

Таким образом, с ростом температуры уровни зон проводимости и валентной сближаются и энергетиче-

ские интервалы между нижней зоной проводимости и верхней валентной зоной уменьшаются (табл. 9). Средние скорости этого изменения приведены в табл. 10 для прямой (E_g^{dir}) и не прямой (E_g^{ind}) запрещенных зон, а также для трех прямых переходов $E_1(L_{1,3c}-L_{1,3v})$, $E_2(H_{3c}-H_{3v})$, $E_3(K_{2c}-K_{3v})$ в температурных интервалах 0–300 К и 300–600 К для гексагональных кристаллов ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe. Здесь для сравнения приведены скорости изменения прямой запрещенной зоны для кубической модификации этих кристаллов, полученные экспериментально [14].

4. Заключение

Мы провели теоретический расчет влияния температуры на электронный энергетический спектр полупроводниковых соединений типа вюрцита ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe. Влияние температурной зависимости электрон-фононного взаимодействия на зонную структуру кристалла учитывалось через факторы Дебая–Валлера, а вклад линейного расширения решетки — через температурную зависимость коэффициента линейного расширения.

Таблица 10. Средние скорости изменения с температурой прямой (E_g^{dir}), не прямой (E_g^{ind}) запрещенных зон и энергий переходов $E_1(L_{1,3c}-L_{1,3v})$, $E_2(H_{3c}-H_{3v})$ и $E_3(K_{2c}-K_{3v})$ в кристаллах ZnS, ZnSe, ZnTe и CdTe в температурном интервале 0–600 К по результатам данной работы и [14]

Вещество	dE_g^{dir}/dT		dE_g^{ind}/dT		dE_1/dT		dE_2/dT		dE_3/dT	
	0–300 К	300–600 К	0–300 К	300–600 К	0–300 К	300–600 К	0–300 К	300–600 К	0–300 К	300–600 К
ZnS (ц.о.)	–4.7 [14]									
ZnS (гекс.)	–6.90	–8.28	–6.99	–8.40	–5.87	–6.93	–6.39	–7.61	–5.97	–7.07
ZnSe (ц.о.)	–4.5 [14]									
ZnSe (гекс.)	–6.46	–8.35	–7.17	–9.50	–6.18	–8.26	–6.74	–9.09	–6.48	–8.73
ZnTe (ц.о.)	–4.1 [14]									
ZnTe (гекс.)	–6.30	–7.34	–6.68	–7.91	–5.74	–6.73	–6.22	–7.37	–5.73	–6.75
CdTe (ц.о.)	–2.9 [14]									
CdTe (гекс.)	–6.04	–6.66	–7.20	–8.05	–6.24	–6.92	–6.56	–7.35	–7.01	–7.99

Примечание. Все значения приведены в 10^{-4} эВ/К. Обозначения: ц.о. — структура цинковой обманки, гекс. — гексагональная структура.

Расчет показал, что энергии всех межзонных переходов между верхней валентной зоной и нижней зоной проводимости уменьшаются с ростом температуры. Наиболее чувствительным к температуре оказался уровень, соответствующий вершине валентной зоны. Он дает основной вклад в скорость изменения с температурой фундаментальной щели. Интересные особенности обнаружены в зависимости от температуры температурных коэффициентов изменения энергий уровней валентной зоны и уровней зоны проводимости в различных кристаллах (табл. 8). Возможно, они связаны с тонкими эффектами взаимодействия электронов с оптическими и акустическими фононами, а также с учетом нами термов собственной энергии Фана [4,5].

Как видно из табл. 10, ширина фундаментальной щели в гексагональных кристаллах почти в 1.5–2 раза более чувствительна к увеличению температуры по сравнению с кристаллами кубической модификации. Таким образом, структура решетки заметно влияет на зависимость от температуры зонной структуры исследованных кристаллов. С увеличением массового числа температурный коэффициент существенно уменьшается.

Полученная информация полезна, например, при конструировании оптических устройств на базе рассмотренных кристаллов, для понимания процессов, сопровождающих фотохимические реакции в фотокатализаторах, основанных на этих материалах.

Список литературы

- [1] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Chen, T. Goto. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2230 (1997).
- [2] L. Chen, W. Gu, X. Zhu, F. Wang, Y. Song, J. Hu. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **74**, 85 (1993).
- [3] H.W. Shock. *Sol. Energy Mater. Soc. Cells*, **34**, 19 (1994).
- [4] В.В. Соболев, В.В. Немощкаленко. *Электронная структура твердых тел в области фундаментального поглощения* (Киев, Наук. думка, 1992).
- [5] Т.В. Горкавенко, С.М. Зубкова, Л.Н. Русина. *ФТП*, **6**, 661 (2007).
- [6] T.K. Bergstresser, M.L. Cohen. *Phys. Rev.*, **164**, 1069 (1967).
- [7] M.L. Cohen, T.K. Bergstresser. *Phys. Rev.*, **141**, 789 (1966).

- [8] O. Zakharov, A. Rubio, X. Blase, M.L. Cohen, S.G. Louie. *Phys. Rev. B*, **50**, 10780 (1994).
- [9] *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, ed. by K.-H. Hellwege, O. Madelung [Landolt–Bornstein, New Series, Group III, vols. 17a and 22a (Springer, N.Y., 1982)].
- [10] A. Kobayashi, O.F. Sankey, S.M. Volz, J.D. Dow. *Phys. Rev. B*, **28**, 935 (1983).
- [11] M. Oshikiri, F. Aryasetiawan. *J. Phys. Soc. Jap.*, **69**, 2113 (2000).
- [12] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел* (М., Наука, 1974).
- [13] J.F. Vetelino, S.P. Gaur, S.S. Mitra. *Phys. Rev. B*, **5**, 2360 (1972).
- [14] J. Camassel, D. Auvergne. *Phys. Rev. B*, **12**, 3258 (1975).

Редактор Л.В. Шаронова

Temperature dependence of the band structure of wurtzite type semiconductor compounds: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdTe

T.V. Gorkavenko, S.M. Zubkova*, V.A. Makara, L.N. Rusina*

T. Shevchenko National University of Kiev,
Department of Physics,
03022 Kiev, Ukraine

* Frantzevich Institute for Problems of Material Science,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03680 Kiev, Ukraine

Abstract Temperature dependences of energies of some actual energy extrema and the principal interband transitions in hexagonal modifications of ZnS, ZnSe, ZnTe and CdTe have been calculated by the empirical pseudopotential method. Electron–phonon interaction temperature dependence effect on the crystal band structure has been taken into account using the Debye–Waller factors as well as a lattice expansion effect has been taken into consideration using the temperature dependence of the linear expansion coefficient. The peculiarities of the temperature dependences of electron levels, interband transitions and temperature coefficients are discussed in details. The possible applications of the obtained data are discussed.