Uzbek Journal of Physics

Vol.20(№1) 2018 PP.9-17

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ КОЛЕБАНИЯМИ РЕШЕТКИ И ТЕПЛОВЫМ УШИРЕНИЕМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ

Г. Гулямов[1], А.Г. Гулямов[2], Н.Ю. Шарибаев[3], У.И. Эркабоев[3]

[1]Наманганский инженерно-строительный институт, Наманган, Узбекистан
[2]Физико-технический институт АН РУз, Ташкент, Узбекистан
[3]Наманганский инженерно-технологический институт, Наманган, Узбекистан
(Получена 30.10.2017)

Яримўтказгичлардаги энергетик тирқишларнинг температуравий боғлиқлиги кўриб чиқилган. Эффектив масса услуби яқинлашиши ёрдамида тақиқланган соҳа кенглигининг электронларнинг панжара тебранишлари билан таъсирлашиши ва кристаллнинг иссиқлик кенгайиши ҳисобига ўзгариши аниқланган. Олинган назарий натижалар экспериментал натижалар билан солиштирилган. Тақиқланган соҳа кенглигини температуравий боғлиқлигини тушунтириш учун энергетик сатхларнинг термик кенгайиш уллушларини ҳисобга олиш лозимлиги кўрсатиб берилган. Тақиқланган соҳа кенглигини тўлиқ ўзгариши электронларнинг панжара тебранишлари билан таъсирлашуви ва рухсат этилган соҳалардаги энергетик сатхларининг термик кенгайиши ҳисобига содир бўлиши аниқланган.

Рассмотрена температурная зависимость ширины запрещенной зоны в полупроводниках. В приближении метода эффективной массы определяется изменение ширины запрещенной зоны за счет взаимодействия электронов с колебаниями решетки и теплового уширения энергетических уровней. Результаты теории сравниваются с экспериментальными результатами. Показано, что для объяснения зависимости ширины запрещенной зоны необходимо учитывать вклад термического уширения энергетических уровней. Установлено, что полное изменение ширины запрещенной зоны определяется как взаимодействием электронов с колебаниями решетки, так и тепловым уширением уровней энергии в разрешенных зонах.

The temperature dependence of the energy gaps in semiconductors is considered. In the approximation of the effective mass method, a change in the width of the forbidden band due to the interaction of electrons with lattice vibrations and thermal expansion of the crystal is determined. The results of the theory are compared with the experimental results. It is shown that in order to explain the dependence of the forbidden band width, it is necessary to take into account the contribution of the thermal broadening of the energy levels. It is established that the total change in the width of the forbidden band is determined both by the interaction of electrons with the lattice vibrations and by the thermal broadening of the energy levels in the allowed bands.

I. ВВЕДЕНИЕ

Температурной зависимости зонной структуры полупроводников посвящен ряд работ [1-15].

Основной эффект от взаимодействия между электронами и решеткой состоит в том, что оно приводит к смещению равновесных положений всех атомов решетки и сдвигу энергий электронных уровней [16]. Это приводит к тому, что ширины энергетических щелей в полупроводниках зависят от температуры. Из общих термодинамических соображений следует, что температурную зависимость ширины запрещенной зоны можно представить как изменение энергии

взаимодействия электронов с колебаниями решетки и изменение энергии электронов, обусловленное тепловым расширением кристалла без учета взаимодействия электронов с колебаниями решетки [17].

В работах [18-20] экспериментально исследовано температурное расширение и температурная зависимость $E_g(T)$ монокристаллов $FeIn_2S_4$, $CuIn_5S_8$ и $MnIn_{5.0}S_{8.5}$. Для описания зависимости $E_g(T)$ было использовано соотношение, полученное Пасслером [21]. В работах [22-23] моделированием процесса термического уширения плотности состояний полупроводника исследованы температурные зависимости ширины запрещенной зоны Ge и Si. Показано, что температурное уширение энергетических состояний зоны проводимости и валентной зоны может существенно изменить ширину запрещенной зоны и вместе с другими известными механизмами объяснить температурную зависимость ширины запрещенной зоны полупроводника.

При исследовании температурной зависимости ширины запрещенной зоны пользуются соотношением Кейса [24]. В данных моделях изменение ширины запрещенной зоны прямо пропорционально теплоемкости полупроводника. Однако в этом соотношении не учитывается термическое уширение уровней плотности состояний в полупроводнике.

II. РАСЧЁТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН

Расчет энергетических уровней кристалла требует решения уравнения Шредингера. В уравнении Шредингера температура не учитывается. Для того чтобы учесть температурную зависимость, предположим, что в уравнение Шредингера температура входит как параметр. Постоянная решетки a является функцией температуры. Таким образом, период решетки содержит температуру как параметр. Собственное значение уравнения Шредингера содержит температуру через положение атомов и период решетки. Отсюда следует температурная зависимость энергии электронов (как собственное значение уравнения Шредингера) в приближении эффективной массы.

Тепловое расширение изменяет среднее расстояние между атомами. Таким образом, изменение энергии электронов, обусловленное тепловым расширением, можно учитывать через температурную зависимость периода кристаллической решетки. Взаимодействие колебаний решетки с электронами учитывается через потенциал деформации.

Разложим потенциальную энергию электронов $U(R, r)$ в ряд Тейлора по колебаниям $x = R–R_0(T)$ и ограничимся вторым членом разложения. Здесь R – координаты атомов решетки, $R_0(T)$ – среднее положение атомов. Уравнение Шредингера усредним по времени $t > \omega^{-1}$, где ω – циклическая частота колебаний атомов кристалла. Тогда в адиабатическом приближении через период решетки определяется энергия электронов. Собственное значение уравнения Шредингера зависит от периода решетки, которая зависит от температуры T, $\overline{R}(T) = \overline{R}_0(T_0) + x$. Здесь $\overline{R}_0(T_0)$ – равновесное положение атомов при температуре T_0, x – отклонение положения атома кристаллической решетки от положения равновесия. Собственное значение уравнения Шредингера, которое зависит от положения атомов, определяемого температурой, равно

$$E = E_0(T) + E_1(T), \tag{1}$$

где $E_0(T)$ – решение уравнения Шредингера без учета колебаний атомов, оно зависит от температуры через период решетки $a(T)$ при температуре T, $E_1(T)$ – поправка к энергии, обусловленная колебаниями решетки без учета расширения.

Тепловое расширение приводит к деформации кристалла в линейном приближении $l = l_0(1+\alpha T)$, где l_0 – размер кристалла при $T_0 = 0$, α – коэффициент теплового расширения. Деформация сдвигает края зоны проводимости E_c и валентной зоны E_v. В общем случае положение нижнего края зоны проводимости и верхнего края валентной зоны зависит от тензора деформации $\varepsilon = \Delta l / l$. Этот сдвиг определяется следующим выражением

$$E_c(\varepsilon) = E_c(0) + \Xi_c \varepsilon, \tag{2}$$

$$E_v(\varepsilon) = E_v(0) + \Xi_v \varepsilon, \tag{3}$$

Ξ_c, Ξ_v – константы деформационного потенциала. Энергию взаимодействия, обусловленную колебаниями решетки без учета расширения кристалла, вычислим следующим образом. Разложим потенциальную энергию в ряд по колебаниям решетки

$$V(R,r) = V(R_0,r) + \left.\frac{\partial V}{\partial R}\right|_{R_0} x + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\right|_{R_0} x^2 + \frac{1}{3}\left.\frac{\partial^3 V}{\partial R^3}\right|_{R_0} x^3 + \ldots$$

Здесь R_0 – равновесное положение атомов при температуре T, x – отклонение координат атомов из положения равновесия. Среднее значение по периоду колебаний дает поправку к энергии электрона

$$\overline{V}_1 = \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\right|_{R_0} \overline{x}^2. \tag{4}$$

Нечетные степени разложения по x превращаются в ноль.

При гармонических колебаниях средняя кинетическая и средняя потенциальная энергии равны друг другу. Поэтому полная энергия колебаний может быть найдена как удвоенная средняя потенциальная энергия $\overline{E} = 2\overline{E}_n$.

$$\overline{E}_n = kx^2/2 = E/2. \tag{5}$$

Здесь $k = \partial^2 V / \partial R^2$ – жесткость осциллятора. Отсюда следует, что энергия взаимодействия электронов с колебаниями решетки прямо пропорциональна средней энергии колебаний осциллятора.

$$\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} \approx \frac{\overline{E}_{осц}}{k}. \tag{6}$$

Энергия электрона в кристалле зависит от таких параметров, как давление, деформация и температура. В уравнении Шредингера потенциальная энергия взаимодействия зависит от межатомного расстояния, которая зависит от температуры.

Энергия электрона в кристалле E_0 в приближении эффективной массы зависит от размеров L.

$$E_0 = \frac{p^2}{2m} = \frac{\pi^2 h^2 n^2}{2mL^2} = \frac{\pi^2 h^2 n^2}{2mNa^2}. \tag{7}$$

Здесь $Na = L$ – размеры кристалла, a – постоянная решетки, N – число атомов кристалла на длине L, энергия электронов зависит от размера образца, который зависит от температуры следующим образом: $L = L_0(1+\alpha T)$, где L_0 – размер решетки при абсолютном нуле температуры $T = 0$, α – коэффициент теплового расширения кристалла. Тогда температурная зависимость $E_0(T)$ может быть записана в следующем виде

$$E_0(T) = \frac{T^2 h^2 n^2}{2mL_0^2(1+\alpha T)} = \frac{E_0(0)}{(1+\alpha T)^2}, \tag{8}$$

где

$$E_0(0) = \frac{\pi^2 h^2 n^2}{2mL_0^2}.$$

Изменение ширины запрещенной зоны, обусловленное тепловым расширением, равно

$$\Delta E_g(T) = E_g(0)\left(\frac{1}{(1+\alpha T)^2} - 1\right). \tag{9}$$

Изменение энергии краев зон, обусловленное тепловым расширением, можно учесть через потенциал деформации по формулам (2) и (3). Поскольку тепловое расширение и относительная деформация связаны соотношением $\varepsilon = \Delta L / L = \alpha T$, то изменение краев зон определяется следующими соотношениями

$$E_c(\varepsilon) = E_c(0) + \Xi_c \alpha T, \tag{10}$$

$$E_v(\varepsilon) = E_v(0) + \Xi_v \alpha T. \tag{11}$$

Тогда изменение ширины запрещенной зоны за счет сдвига краев принимает вид

$$E_g(T) = E_c(T) - E_v(T) = E_c(0) - E_v(0) + \Xi_c \alpha T - \Xi_v \alpha T = E_g(0) + (\Xi_c - \Xi_v)\alpha T, \tag{12}$$

и полное изменение ширины запрещенной зоны за счет теплового расширения равно

$$\Delta E_g(T) = (\Xi_c - \Xi_v)\alpha T - E_n\left(\frac{1}{1-\alpha T} - 1\right). \tag{13}$$

Изменение энергетической щели, обусловленное как взаимодействием электронов с колебаниями решетки, так и тепловым расширением образца, определяется суммой выражений (9) и (13) при $\alpha T << 1$

$$E_g(T) - E_g(0) = \frac{\partial^2 V}{\partial R^2}\frac{\overline{\varepsilon}}{k} + (\Xi_c + \Xi_v + 2E_n)\alpha T. \tag{14}$$

Это соотношение является достаточно общим и может быть использовано для анализа экспериментальных результатов. Средняя энергия $\overline{\varepsilon}$ колебаний и теплоемкость решетки при постоянном объеме связаны соотношением [24]

$$C_V = \partial\overline{\varepsilon} / \partial T. \tag{15}$$

Коэффициент теплового расширения α и теплоемкость связаны соотношением Грюнайзена [24]

$$\alpha = \frac{\beta}{\chi}\gamma C_V(T), \tag{16}$$

где β – термический коэффициент объемного расширения, $\chi = dV/Vdp$ – сжимаемость, γ – коэффициент Грюнайзена. При температурах $T > T_D$ средняя энергия осциллятора $\bar{E}_{осц} = C_V T$.

Тогда изменение ширины запрещенной зоны можно представить в виде:

$$\Delta E_g(T) = \frac{\partial^2 V}{\partial R^2} C(T) T + \theta \frac{\beta}{\chi}\gamma C_V(T) T = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} + \theta \frac{\beta}{\chi}\gamma\right) C_V(T) T. \tag{17}$$

При высоких температурах $T >> T_D$

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial R^2} + \theta \frac{\beta}{\chi}\gamma\right) C_V(T) T. \tag{18}$$

Это есть известное соотношение Кейса [24].

Предположим, что соотношение Кейса справедливо и при низких температурах. Считая температурную зависимость коэффициента перед $C_V(T)$ слабой, можно предположить, что температурная зависимость ширины запрещенной зоны определяется температурной зависимостью $C_V(T)$.

Расчет по формуле (14) и соотношение Кейса учитывают взаимодействие электронов с колебаниями решетки и тепловым расширением, но не учитывают уширение энергетических уровней зоны проводимости и валентной зоны. Как показано в работах [22, 23], термическое уширение энергетических уровней приводит к уменьшению ширины энергетических щелей. Термическое уширение дискретных уровней – чисто статистический эффект и не зависит от механизмов взаимодействия электронов с колебаниями решетки. Поэтому изменение ширины запрещенной зоны, обусловленное термическим уширением, не содержит параметров взаимодействия электронов и фононов, а определяется экспериментальной точностью прибора, по измерениям которого определяется ширина запрещенной зоны.

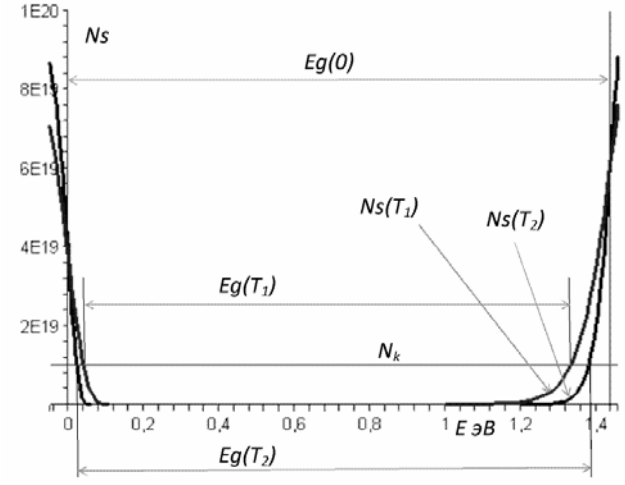


Рис. 1. График зависимости плотности энергетических состояний от энергии для температур T_1=300 К и T_2=77 К. Получен с помощью модели [25] температурного уширения энергетических уровней.

На рис. 1 приведен график зависимости плотности энергетических состояний $N_s(E, T)$ от энергии для разных температур T_1=300 К и T_2=77 К, полученный с помощью модели [25].

На графике N_k – критическая концентрация, определяющая границу между разрешённой и запрещенной зоной полупроводника. Ширина запрещенной зоны для каждой температуры определяется решением трансцендентного уравнения.

$$N_s(E_{vT}, T) = N_k ,$$
$$N_s(E_{CT}, T) = N_k ,$$
$$E_g(T) = E_{CT} - E_{vT} .$$

Таким образом, полное изменение ширины запрещенной зоны с температурой состоит из суммы, обусловленной взаимодействием электронов с колебаниями решетки и тепловым расширением уровней зоны проводимости и валентной зоны.

Изменение ширины запрещенной зоны с температурой, учитывающее только взаимодействие электронов с колебаниями решетки, недостаточно для объяснения экспериментальных результатов [18-20]. Поэтому необходимо учитывать термическое уширение плотности состояний, которое зависит от критической концентрации N_k [22, 23, 25]. Последняя определяется чувствительностью измерительного прибора и метода измерения ширины запрещенной зоны. Таким образом, термическое уширение уровней в разрешенных зонах, температурная зависимость термодинамической плотности состояний и взаимодействие электронов с колебаниями решетки приведут к температурной зависимости ширины запрещенной зоны. Для определения полного изменения ширины запрещенной зоны с ростом температуры нужно учитывать температурную зависимость плотности состояний в зоне проводимости и в валентной зоне, обусловленную тепловым уширением, а также сдвиг уровней электронов, обусловленный электрон-фононным взаимодействием и тепловым расширением кристаллической решетки.

III. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

В работах [18-20] представлена температурная зависимость ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ для новых полупроводниковых материалов (см. рис. 2 и 3). Видно, что зависимость имеет вид, характерный для полупроводников, с понижением температуры ширина запрещенной зоны возрастает [26]. Для описания зависимости $E_g(T)$ было использовано следующее соотношение [21]:

$$E_g = E_g(0) - \frac{\gamma\Theta}{2}\left(\sqrt[4]{1+\frac{\pi^2}{6}\left(\frac{2T}{\Theta}\right)^2+\left(\frac{2T}{\Theta}\right)^4}-1\right), \qquad (19)$$

где γ – константа. Значение Θ связано с температурой Дебая (Θ_D) для тройных соединений выражением $\Theta = (3/4)\Theta_D$. В расчетах мы использовали следующие величины: $\gamma = 3.70\times10^{-4}$, $E_g(0) = 1.441$ эВ, $\Theta_D = 249$ К.

Для описания зависимости $E_g(T)$ воспользуемся также соотношением Кейса

$$E_g = E_g(0) - C_V \alpha T , \qquad (20)$$

где α – коэффициент пропорциональности, C_V – теплоемкость, которая при посто-

янном объеме для модели Эйнштейна определяется выражением $C_V = \frac{\Theta^2 \exp(\Theta/T)}{T^2\left(\exp(\Theta/T)-1\right)^2}$.

При учете термического уширения уровней температурная зависимость $E_g(T)$ выглядит следующим образом:

$$E_g = E_g(0) - C_V \alpha T - \Delta E_g(T), \tag{21}$$

где последний член уравнения обусловлен тепловым уширением энергетических уровней зоны проводимости и валентной зоны.

На рис. 2 представлены температурные зависимости ширины запрещенной зоны для тройных соединений $FeIn_2S_4$ и $CuIn_5S_8$. Для каждого соединения приведены по три кривых. Сплошные кривые – эксперименты, полученные в работах [18,19], штрих-пунктирные кривые получены по соотношению Кейса, штриховые кривые также получены по соотношению Кейса, но с учетом теплового уширения.

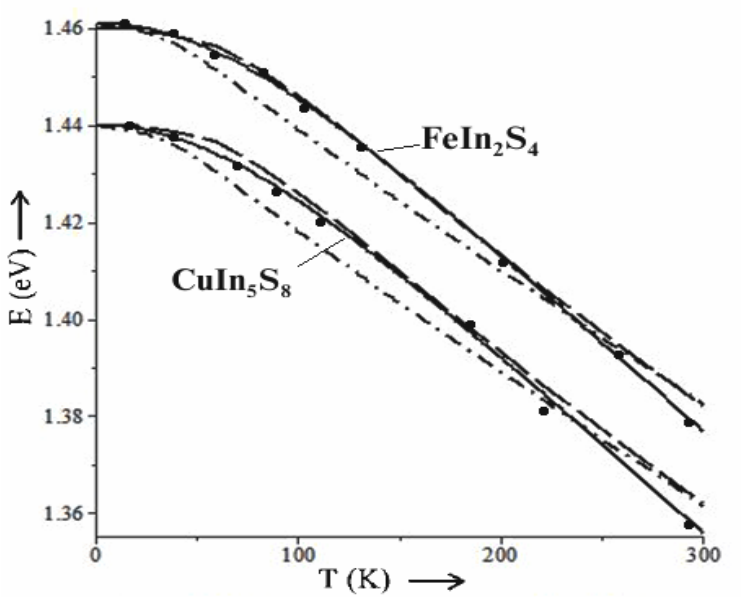


Рис. 2. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны для тройных соединений $FeIn_2S_4$ [18] и $CuIn_5S_8$ [19]. Для каждого соединения приведены по три кривых: сплошные кривые – эксперименты, полученные в работах [18, 19]; штрих-пунктирные кривые, полученные по соотношению Кейса; штриховые кривые, полученные по соотношению Кейса с учетом теплового уширения.

На рис. 3 представлена температурная зависимость ширины запрещенной зоны для монокристалла $MnIn_5S_{8.5}$. Здесь также приведены по три кривых, где сплошная кривая – эксперимент [20]; штрих-пунктирная кривая получена по соотношению Кейса; штриховая кривая также получена по соотношению Кейса, но с учетом теплового уширения.

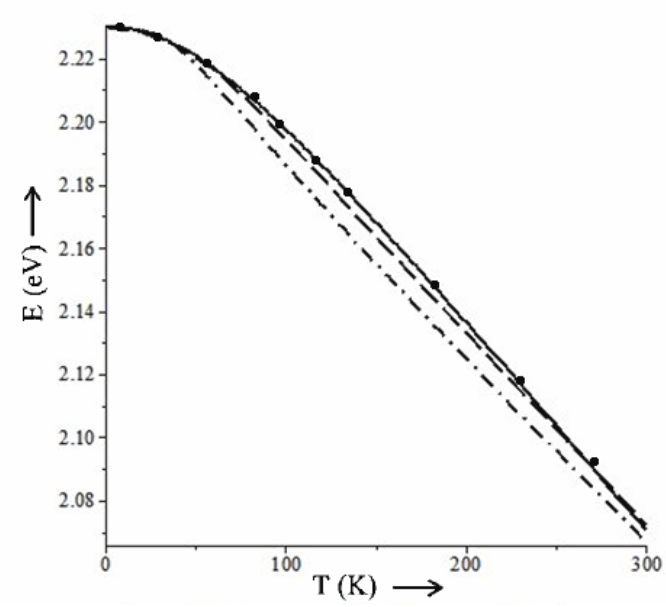


Рис. 3. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны для монокристалла $MnIn_5S_{8.5}$ [20]. Приведены три кривые; сплошная кривая – эксперимент, полученный в работе [20]; штрих-пунктирная кривая – это кривая, полученная по соотношению Кейса; штриховая кривая – это кривая, полученная по соотношению Кейса с учетом теплового уширения.

Анализ рис. 2 и 3 показывает, что учет теплового уширения энергетических зон дает более близкие к эксперименту значения температурной зависимости ширины запрещенной зоны.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе изложенного можно сделать следующее заключение. Для объяснения температурной зависимости ширины запрещенной зоны необходимо учитывать вклад термического уширения энергетических уровней. Полное изменение ширины запрещенной зоны определяется как взаимодействием электронов с колебаниями решетки, так и термическим уширением энергетических уровней в разрешенных зонах.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Raslan, P. Lafleur, W.A. Atkinson, Phys. Rev. B **95**, 054106 (2017).
2. John R. Tolsma, Alessandro Principi, Reza Asgari, Marco Polini, Allan H. MacDonald, Phys. Rev. B **93**, 045120 (2016).
3. Xurui Li, Meijie Han, Xiaolong Zhang, Chao Shan, Zhigao Hu, Ziqiang Zhu, Junhao Chu, Phys. Rev. B **90**, 035308 (2014).
4. X.R. Li, M.J. Han, P. Chang, Z.G. Hu, Y.W. Li, Z.Q. Zhu, J.H. Chu, Appl. Phys. Lett. **104**, 012103 (2014).
5. Prashant K. Sarswat, Michael L. Free, Physica B **407**, 108 (2012).
6. J. Bhosale et al., Phys. Rev. B **86**, 195208 (2012).
7. Marios Zacharias and Feliciano Giustino, Phys. Rev. B **94**, 075125 (2016).

8. Rafael Ramírez, Carlos P. Herrero, Eduardo R. Hernández, Phys. Rev. B **73**, 245202 (2006).
9. Manuel Cardona, T.A. Meyer, M.L.W. Thewalt, Phys. Rev. Lett. **92**, 196403-1 (2004).
10. M. Cardona et al., Phys. Rev. B **80**, 195204 (2009).
11. Yinchang Zhao et al., Phys. Rev. B **95**, 014307 (2017).
12. Huakun Zuo et al., Phys. Rev. B **95**, 014502 (2017).
13. Y. Aytac et al., J. Appl. Phys. **119**, 215705 (2016).
14. Y. Aytac et al., Phys. Rev. Appl. **5**, 054016 (2016).
15. Paul J. Roland, Khagendra P. Bhandari, Randy J. Ellingson, J. Appl. Phys. **119**, 094307 (2016).
16. B.K. Ridley. Quantum Processes in Semiconductors (Clarendon Press Oxford, Oxford, 1999).
17. I.M. Tsidilkovsky. Electrons and Holes in Semiconductors. Energy Spectrum and Dynamics (Nauka, Moscow, 1972), (In Russian).
18. I.V. Bodnar and S.A. Pavlukovets, Semiconductors **45**, No.11, 1395 (2011).
19. I.V. Bodnar, Semiconductors **46**, No.5, 602 (2012).
20. I.V. Bodnar, Semiconductors **48**, No.10, 1303 (2014).
21. R. Pässler, J. Appl. Phys. **90**, No.8, 3956 (2001).
22. G. Gulyamov and N. Sharibaev, PSE **10**, No.2 (2012).
23. G. Gulyamov, N. Sharibaev, U. Erkaboev, PSE **10**, No.4 (2012).
24. V.M. Fridkin. Ferroelectric Semiconductors (Nauka, Moscow, 1976), (In Russian).
25. G. Gulyamov, N.Yu. Sharibaev, U.I. Erkaboev, World Journal of Condensed Matter Physics **3**, 216 (2013).
26. Yu.I. Uhanov. Optical Properties of Semiconductors (Nauka, Moscow, 1977), (In Russian).