

CdTe 反常热膨胀系数和能隙的温度关系

胡东洲

(中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海, 200083)

陆 栋

(复旦大学物理系, 现代物理研究所, 上海, 200433)

摘要 采用3个特征频率的声子模型, 较好地拟合了CdTe的0~30K反常线膨胀系数 α 和0~300K能隙 E_g 的温度关系实验曲线, 结果表明TA声子是导致CdTe低温线膨胀系数反常的原因, 能隙随温度的漂移主要受电子-TA声子相互作用的影响.

关键词 CdTe, 线膨胀系数, 声子模型, TA声子.

引言

Smith 和 White^[1]在1975年用三端电容膨胀计测量了低温CdTe的热膨胀效应, 并得到CdTe线膨胀系数 α 的温度曲线(参见图1). 至今, 我们没有看到有关理论计算阐明CdTe低温热膨胀系数反常现象的报道. Piper、Johnson 和 Marple^[2]测量了CdTe能隙的温度曲线(参见图2), 与大多数金刚石结构和闪锌矿结构半导体一样, CdTe的能隙随温度增加而减小. Mahan^[3]在1964年用电子-声子相互作用的范德瓦耳斯项(自能项)^[4]估算了CdTe声子对能隙随温度漂移的影响, 得出CdTe的自能项主要由空穴与声学声子(特别是TA声子)的相互作用引起的, 但由于Mahan在计算中没有考虑到另一种电子-声子相互作用Debye-Waller项(ABY项)^[4], 估算所得的漂移值偏小, 在150K时, 估算所得的能隙漂移只有0.006eV, 而实验值有0.0375eV. Allen 和 Cardona 在1981年^[5]和1983年采用经验局域赝势计算了Ge和Si能隙的温度关系, 所用的二级微扰理论综合了电子-声子相互作用的范德瓦耳斯项和DW项, 结果与实验符合较好. 在该微扰理论中, 这两项都被包括在原子位移的两次方 u^2 引起的电子自能的微扰中^[6], Debye-Waller项是二阶微扰势的一级修正量, 范德瓦耳斯项是一阶微扰势的二级修正量, 属于同一量级的能量修正. 后来, 用这一理论计算GaAs^[7]和InP、InAs、InSb、GaSb^[8]的能隙温度关系, 都符合较好.

本文采用3个特征频率的声子模型, 以Grüneisen参数 γ_i 及导带与价带电子-声子耦合强度之差 $\Delta(g^2F)_i$ 为参数, 拟合了CdTe的线热膨胀系数和能隙的温度曲线, 得出下列结

果:(1) CdTe 的 TA 声子的负 Grüneisen 参数是引起低温热膨胀系数反常的原因;(2) 电子-TA 声子相互作用在 CdTe 能隙随温度的漂移中起主要作用.

1 理论

1.1 声子模型

Rowe 等人^[9]在 1974 年用中子非弹性散射测量了常温下 CdTe 的声子色散关系,并采用 Raubenheimer^[10]方法及壳模型参数得出 CdTe 的声子谱,有 4 个特征频率峰,分别对应于横声学波 TA(1.165 THz)、纵声学波 LA(3.082 THz)、纵光学波 LO(4.318 THz)和横光学波 TO(4.647 THz). 两支光学波频率靠得比较近,在计算中看成一支,频率为 4.435 THz. 本文利用 3 个特征频率的声子模型来描述 CdTe 的晶格振动对热膨胀和电子-声子相互作用的影响.

1.2 线膨胀系数 α

热膨胀是一个等压过程,由热力学关系可以导出

$$\alpha_T B = P\beta, \quad (1)$$

其中 $\alpha_T = 3\alpha = V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$ 是晶体的体膨胀系数, $B = -V(\partial P/\partial V)_T$ 是晶体的体变模量, $\beta = P^{-1}(\partial P/\partial T)_V$ 是晶体的压强温度系数. 常温下,半导体的能隙 $E_g \geq k_B T$, 电子系统近似处于基态,本文的计算只需考虑晶格部分的自由能和内能,而不必计及电子系统的自由能和内能. 采用前面所述的 3 个特征频率的声子模型,即认为晶体中所有的原子都以这 3 个特征频率 $\omega_i (i=1, 2, 3)$ 振动,简并度分别为 $g_i (i=1, 2, 3)$, 晶格部分的自由能和内能分别为

$$F^{\text{lat}}(T, V) = k_B T \sum_{i=1}^3 g_i \left[\frac{x_i}{2} + \ln(1 - e^{-x_i}) \right], \quad (2)$$

$$U^{\text{lat}}(T, V) = k_B T \sum_{i=1}^3 g_i x_i \left[\frac{1}{2} + (e^{x_i} - 1)^{-1} \right], \quad (3)$$

其中 $x_i = \hbar\omega_i/k_B T$. 晶体的线膨胀系数和定容摩尔比热,分别为

$$\alpha = \frac{R}{3BV} \sum_{i=1}^3 g_i \gamma_i F(x_i), \quad (4)$$

$$C_V = \sum_{i=1}^3 C_i = R \sum_{i=1}^3 g_i F(x_i). \quad (5)$$

其中 $F(x_i) = x_i^2 e^{x_i} / (e^{x_i} - 1)^2$, $\gamma_i = -d(\ln\omega_i)/d(\ln V)$ 为相应格波的 Grüneisen 参数, C_i 为应格波的定容摩尔比热. 对于 II-VI 族半导体,当 $T \rightarrow \infty$ 时, $C_V \rightarrow 6R$, 另一方面, $T \rightarrow \infty$ 时, $\lim_{x \rightarrow 0} F(x_i) = 1$, 由式(5)可推得

$$\sum_{i=1}^3 g_i = 6. \quad (6)$$

晶格热振动对于 α 总的影晌可以由平均 Grüneisen 参数 γ 表示为

$$\alpha = \frac{C_V}{3BV} \gamma, \quad (7)$$

其中 $\gamma = \sum_i \gamma_i C_i / \sum_i C_i$.

1.3 能隙的温度关系

常压下测得的半导体能带随温度的漂移部分起因于热膨胀,部分起因于电子-声子相互作用引起的能带重整化效应^[11],有^[5]

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_{\text{exp}}. \quad (8)$$

热膨胀所引起的能隙漂移可以通过计算下式得到^[5]:

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T} \right)_{\text{exp}} = -3B\alpha \left(\frac{\partial E_g}{\partial P} \right) V, \quad (9)$$

在此不再赘述.

声子对于第 n 个能带波矢空间 \vec{k} 态电子的散射,可以表示成^[4]

$$\begin{aligned} \Delta E_{\vec{k}n}(T) &= \sum_{\vec{q},i} \left(\frac{\partial E_{\vec{k}n}}{\partial n_{\vec{q},i}} \right) \left(n_{\vec{q},i} + \frac{1}{2} \right) \\ &= \int_0^{\omega_{max}} d\Omega g^2 F(\vec{k}, n, \Omega) \times \left[\left(e^{\frac{k\Omega}{kT}} - 1 \right)^{-1} + \frac{1}{2} \right], \end{aligned} \quad (10)$$

其中 $n_{\vec{q},i}$ 是模式为 q, i 的声子数, $g^2 F(\vec{k}, n, \Omega) \equiv \sum_{q,i} \left(\frac{\partial E_{\vec{k}n}}{\partial n_{\vec{q},i}} \right) \delta(\Omega - \omega_{\vec{q},i})$ 为电子-声子耦合强度. 模式为 \vec{q}, i 的声子对电子能量漂移的贡献 $\partial E_{\vec{k}n} / \partial n_{\vec{q},i}$ 是 Debye-Waller 项和范德瓦耳斯项的总和^[5]. 如采用 3 个特征频率的声子模型,则

$$\Delta E_{\vec{k}n}(T) = \sum_{i=1}^3 g_i (g^2 F)_i \left[\left(e^{\epsilon_i} - 1 \right)^{-1} + \frac{1}{2} \right]. \quad (11)$$

如采用爱因斯坦模型,能隙 E_g 的漂移可以表示成

$$\Delta E_g(T) = C \left[\left(e^{Q_E/T} - 1 \right)^{-1} + \frac{1}{2} \right], \quad (12)$$

其中 Q_E 为特征频率所对应的温度. 这与 Vina^[12], Lautenschlager^[13] 和 Cardona 所用能隙经验公式

$$E = a - b \left[1 + \frac{2}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (13)$$

可以相互转换.

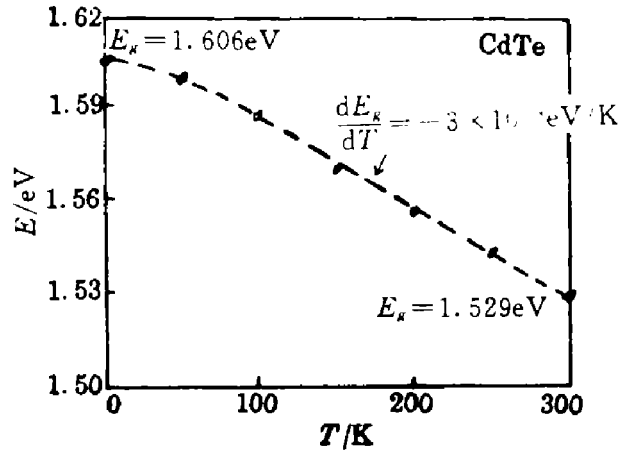
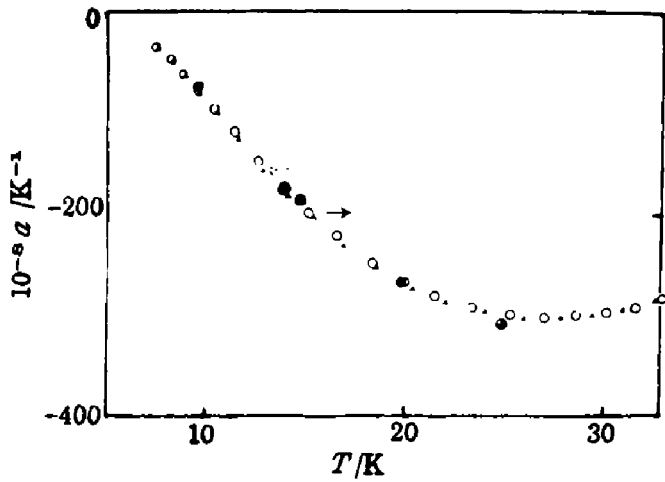


图 1 CdTe 的线膨胀系数 α 的温度关系,
(\circ, \blacktriangle ; Smith 结果^[1], \oplus : 拟合结果)

图 2 CdTe 的能隙 E_g 的温度关系
(--: Piper 测量的 CdTe 能隙, \oplus 拟合结果)

Fig. 1 The temperature dependence of linear expansion coefficient α of CdTe

Fig. 2 The temperature dependence of direct band gap E_g of CdTe

(\circ, \blacktriangle ; α for CdTe of Smith, \oplus ; fitting results)

(--: E_g of CdTe of Piper^[2], \oplus ; fitting results)

2 结果和讨论

2.1 CdTe 的线膨胀系数 α 的温度关系

拟合 CdTe 的 C_v 和 α ^[1] 的温度曲线, 我们得到 3 支格波的简并度 $g_i (i=1, 2, 3)$ 和 Grüneiser) 参数 $\gamma_i (i=1, 2, 3)$, 列于表 1. 拟合的 α 值标在图 1 中, 与实验值符合很好.

表 1 表明 TA 声子的 Grüneisen 参数为负值, 而 LA 声子、TO 及 LO 声子的 Grüneisen 参数为正值. 因此可以认为: TA 声子负的 Grüneisen 参数是低温时 CdTe 热膨胀系数反常的原因, 随着温度的增加, LA、TO 及 LO 声子的影响逐渐占据主要地位, α 转为正值.

2.2 CdTe 的能隙温度关系

对于 CdTe 能隙的温度关系, 热膨胀的影响比电子-声子相互作用的影响要小 3~5 个数量级, 可以忽略不计. 在消除了热膨胀的影响之后, 拟合 CdTe 的能隙温度关系 (参见图 2), 我们得到三支格波引起的导带与价带的电子-声子耦合强度的差值, 列于表 2. 拟合的 E_g 值标在图 2 中, 与实验曲线符合很好.

表 1 CdTe 的拟合参数 g_i 和 γ_i
Table 1 The fitting parameters g_i and γ_i for CdTe

	g_1	g_2	g_3	γ_1	γ_2	γ_3
CdTe	2.09	1.21	2.70	-1.45	0.70	0.38

表 2 CdTe 的 $E_g(T)$ 曲线的拟合参数
Table 2 The fitting parameters of the temperature dependence of the band gap for CdTe

	声子能量 hw_i (meV)	$\Delta(g^2F)$ (meV)
	4.8	-7.2
CdTe	12.7	-5.0×10^{-2}
	18.3	-6.0×10^{-2}

表 2 表明 TA 声子引起的 $\Delta(g^2 F)$ 的绝对值比其它声子高 2 个数量级, 由于在相同温度下, TA 声子的 $[(e^{\gamma} - 1)^{-1} + \frac{1}{2}]$ 因子也比较大, 由式(11)可知: 对于 CdTe 能隙随温度的漂移, 电子-声子相互作用的影响最大。

致谢 我们感谢中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室对本工作的支持。

参考文献

1. Smith T F, White G K. *J Phys.*, 1975, **C8**:2031
2. Piper W W, Johnson P D, Marple D T F. *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, **8**:457
3. Mahan G D. *J. Phys. Chem. Solids*, 1964, **26**:751
4. Allen P B, Cardona M. *Phys. Rev.*, 1981, **B23**:1495
5. Allen P B, Cardona M. *Phys. Rev.*, 1983, **B27**:4760
6. Lautenschlager P, Allen P B, Cardona M. *Phys. Rev.*, 1986, **B33**:5501
7. Gopalan S, Lautenschlager P, Cardona M. *Phys. Rev.*, 1987, **B35**:5577
8. Zollner S, Gopalan S, Cardona M. *Solid State Communication*, 1991, **77**:485
9. Rowe J M, Nicklow R M, Price D L, *et al.* *Phys. Rev.*, 1974, **B10**:671
10. Gilat G, Raubenheimer L J. *Phys. Rev.*, 1966, **144**:390
11. Cohen M L, Chadi D J. *Semiconductor Handbook* Vol. 2, ed. by M Balkanski, Amsterdam; North-Holland Publishing Company, 1980
12. Vina L, Logothetidis S, Cardona M. *Phys. Rev.*, 1984, **B30**:1979
13. Lautenschlager P, Carriga M, Vina L, *et al.* *Phys. Rev.*, 1987, **B36**:4821
14. Rusakov A P, Vekilov Y K, Kadyshevich A E. *Sov. Phys. Solid State*, 1971, **12**:2619

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ABNORMAL THERMAL EXPANSION COEFFICIENT AND THE BAND GAP IN CdTe

Hu Dongzhou

(National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Lu Dong

(Institute of Modern Physics, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract With the three-frequency phonon model, the experimental curves of the temperature dependence of low temperature abnormal thermal linear expansion coefficient α (10~30K) and direct band gap E_g (10~300k) of CdTe were successfully fitted. The results indicate that the low temperature abnormal thermal expansion coefficient of CdTe is due to TA phonon, and the band gap shift is mainly influenced by the electron-TA phonon interaction.

Key words CdTe, linear thermal expansion coefficient, phonon model, TA phonon.