

## ВПЛИВ НЕПАРАБОЛІЧНОСТІ ЗАКОНУ ДИСПЕРСІЇ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ ВЮРЦИТУ

П. М. Горлей<sup>1</sup>, О. О. Галочкіна<sup>1</sup>, П. П. Горлей<sup>1,4</sup>, Ю. В. Воробйов<sup>2</sup>, Х. Гонзалез-Ернандез<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2, 58012, Чернівці, Україна

<sup>2</sup> Керетарське відділення наукового центру "СИНВЕСТАВ", Норпоніенте 2000, 76230, Керетаро, Мексика

<sup>3</sup>Науковий центр "СІМАВ", проспект Мігеля Сервантеса 120, Індустріальний район Чічуачуа, 31109, Чічуачуа,  
Мексика

<sup>4</sup>Центр фізики фундаментальних взаємодій, Вищий технічний інститут,  
просп. Ровіско Піас, 1049-001, Лісабон, Португалія  
(Отримано 13 березня 2008 р.)

У статті наведено результати впливу лінійного за  $\mathbf{k}$  доданком у законі дисперсії енергії носіїв  $E(\mathbf{k})$  на величину й характер температурних залежностей концентрацій і рухливостей дірок трьох валентних зон кристалів зі структурою вюрциту. При розрахунках використовували наближення невиродженої статистики газу носіїв і часу релаксації та враховували одночасне розсіювання дірок на акустичних й оптичних коливаннях кристалічної ґратки. За модельну вибрано напівпровідникову сполуку  $p$ -CdSe, для якої достовірно встановлено параметри енергетичної структури в околі екстремумів валентних зон. Порівняння результатів розрахунків із наявними експериментальними даними, засвідчило, що нижня спін-відщеплена зона  $\Gamma_7^+$  у температурному інтервалі  $300\text{ K} < T < 400\text{ K}$  практично не впливає на величини сумарних концентрацій і рухливостей дірок у  $p$ -CdSe, тоді як внесок непараболічності  $E(\mathbf{k})$  зони  $\Gamma_7^-$  у ці величини є помітним і зростає з підвищенням температури від 20 до 30 відсотків.

**Ключові слова:** кристалічна структура вюрциту, непараболічність закону дисперсії енергії носіїв, селенід кадмію, концентрація та рухливість дірок

PACS number(s): 71.20.Nr, 71.55.Gs

### ВСТУП

Напівпровідникові сполуки зі структурою вюрциту (наприклад, CdSe, CdS, ZnO) сьогодні широко використовують як активні елементи різноманітних оптико-акустoeлектронних приладів (див., напр., [1, 2]). Особливістю цих матеріалів є досить складна енергетична структура в центрі зони Бріллюена, яка описується анізотропними непараболічними законами дисперсії енергій  $E(\mathbf{k})$  електронів і дірок [3, 4]. Природно, що непараболічність  $E(\mathbf{k})$  повинна впливати на величини та вигляд залежностей різних характеристик зазначених напівпровідникових матеріалів від зовнішніх чинників. У переважній більшості праць, присвячених розвитку теорії кінетичних ефектів в анізотропних напівпровідниках зі структурою вюрциту, прийнято, що закон дисперсії  $E(\mathbf{k})$  є параболічним, а симетрія потенціалу дефекту, на якому відбувається їх розсіювання, відповідає симетрії кристалічної ґратки. Зокрема в роботі [5] докладно вивчено вплив анізотропії потенціалу центрів розсіювання на величину та анізотропію кінетичних коефіцієнтів (у тім числі електропровідності та термоерс) у кристалах типу CdSe та CdS. Такий підхід цілком закономірний, оскільки на ту пору не було відомо величин параметрів, які визначають непараболічність  $E(\mathbf{k})$  у кристалах зі структурою вюрциту. У недавніх публікаціях [6–7] достовірно встановлено числові значення коефіцієнтів, які характеризують лінійне за  $\mathbf{k}$  відхилення в залежності  $E(\mathbf{k})$  для кристалів CdSe, CdS та ZnO обох типів провідності, що дає змогу розрахувати вне-

сок від непараболічності  $E(\mathbf{k})$  у величини кінетичних коефіцієнтів цих матеріалів і так узагальнити існуючі уявлення про вплив анізотропії та непараболічності закону дисперсії енергії носіїв і симетрії кристалічної ґратки та механізмів розсіювання на значення параметрів анізотропних кристалів. Ця стаття присвячена дослідженню ступеня впливу непараболічності й анізотропії  $E(\mathbf{k})$  на величину та характер температурних залежностей концентрацій і рухливостей дірок трьох валентних зон  $p$ -CdSe за умови, коли справедливе наближення часу релаксації, а домінуючими механізмами розсіювання носіїв є акустичні й оптичні фонони.

### ТЕОРІЯ

Розглянемо напівпровідник з енергетичною зонною структурою вюрциту, яка в центрі зони Бріллюена має вигляд, зображений на рис. 1 (на прикладі сполуки  $p$ -CdSe). При цьому верхня валентна зона  $\Gamma_9$  описується анізотропним параболічним законом дисперсії

$$E_{\Gamma_9}(\mathbf{k}) = E_0^A + \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_{\perp}^2}{m_{\perp}^A} + \frac{k_{\parallel}^2}{m_{\parallel}^A} \right) \quad (1)$$

з ефективними масами  $m_{\perp, \parallel}^A$ . Символи  $\parallel$  і  $\perp$  в (1) позначають поздовжню й поперечну компоненти хвильового вектора ( $k_{\parallel} = k_z$  та  $k_{\perp} = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$ ) стосовно високосиметричної вісі кристала, а верхні індекси вказують на відповідну валентну підзону, зокрема: А –  $\Gamma_9$ , В –  $\Gamma_7^-$  і С –  $\Gamma_7^+$ . Для валентних зон  $\Gamma_7^{\pm}$  при

врахуванні спін-орбітальної взаємодії закон дисперсії енергії носіїв має вигляд [3, 4]:

$$E_{\Gamma_{\mp}}(\mathbf{k}) = E_0^{B,C} + \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^{B,C}} \left( k_{\perp} \mp m_{\perp}^{B,C} C_{B,C} / \hbar^2 \right)^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_{\parallel}^{B,C}}, \quad (2)$$

де коефіцієнти  $C_{B,C}$  характеризують ступінь відхилення  $E(\mathbf{k})$  від параболічного закону дисперсії й залежать від матеріалу напівпровідника та типу валентної зони [6,7]. У формулах (1) і (2) величини  $E_0^{A,B,C}$  представляють енергетичні положення екстремумів відповідних зон.

Густини станів  $g(E)$ , що відповідають законам дисперсії (1) та (2), описуємо такими виразами:

$$g_{\Gamma_9}(E) = 4\pi \left( \frac{2m_p^A}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

$$g_{\Gamma_7^-}(E) = \begin{cases} 0, & E < E_0^B \\ \frac{\sqrt{2(m_p^B)^3 E_0^B}}{\pi^2 \hbar^3} \pi, & E_0^B \leq E \leq E_0^B + E_0^B \\ \frac{\sqrt{2(m_p^B)^3 E_0^B}}{\pi^2 \hbar^3} \left( \pi + \sqrt{\frac{E-E_0^B}{E_0^B}} - 1 - \frac{1}{2} \arccos \left( \frac{2E_0^B}{E-E_0^B} - 1 \right) \right), & E \geq E_0^B + E_0^B \end{cases} \quad (3)$$

$$g_{\Gamma_7^+}(E) = \begin{cases} 0, & E \leq E_0^C \\ \frac{\sqrt{2(m_p^C)^3 (E-E_0^C)}}{\pi^2 \hbar^3} \left( 1 - \sqrt{\frac{E_0^C}{E-E_0^C}} \arcsin \left( \frac{E-E_0^C}{E-E_0^C+E_0^C} \right) \right), & E > E_0^C \end{cases}$$

де  $m_p^{A,B,C} = \sqrt[3]{(m_{\perp}^{A,B,C})^2 m_{\parallel}^{A,B,C}}$ ,  $E_{B,C}^0 = m_{\perp}^{B,C} \cdot C_{B,C}^2 / (2\hbar^2)$ , а всі інші позначення є загальноприйнятими.

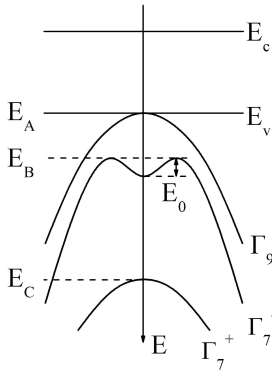


Рис. 1. Енергетична зонна структура для  $p$ -CdSe. Зміст позначень наведено в тексті.

Складні енергетичні залежності для густин станів  $g_{\Gamma_{\mp}}(E)$  не дають змоги стандартно [8] знайти аналітичні вирази для концентрацій дірок у відповідних валентних підзонах для високих температур, коли виправдані є наближення невиродженої статистики носіїв газу. Тому загальну концентрацію дірок

$$p_{\Sigma} = \sum_{i=\Gamma_9, \Gamma_7^-, \Gamma_7^+} p_i \quad (4)$$

ми визначали на основі розв'язку чисельними методами рівняння електронейтральності, яке враховувало наявність однократно йонізованого акцепторного рівня із загальною концентрацією центрів  $N_a$ :

$$p_{\Sigma} + p_a = N_a, \quad (5)$$

де  $p_a$  — концентрація дірок на цьому рівні. Вирази для  $p_i$  ( $i = \Gamma_9, \Gamma_7^-, \Gamma_7^+$ ) у (4) при відомих густинах станів (3) та для  $p_a$  (з фактором виродження  $g = 2$ ) вибирали згідно з [8].

Використовуючи (1)–(3) та класичні формули для  $ij$ -ої компоненти тензора електропровідності в окремій долині в наближенні часу релаксації [9]:

$$\sigma_{ij} = \frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int \tau_{ij}^{rj}(E) \nu_i \nu_j \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d^3\mathbf{k}, \quad (6)$$

де  $f_0(E, \mu, T)$  — рівноважна функція розподілу Фермі-Дірака,  $\nu_i = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_i}$  і  $\tau_{ij}^{rj}(E)$  — відповідно,  $i$ -та компонента дрейфової швидкості носіїв і  $ij$ -та компонента тензора часу релаксації (для  $r_j$ -го механізму розсіювання), ми отримали аналітичні вирази для компонент тензора електропровідності  $\sigma_i$  ( $i = \perp, \parallel$ ) кристалів зі структурою вюрциту, які мають досить громіздкий вигляд і тому їх тут не наводимо. Компоненти сумарної електропровідності дірок  $p$ -CdSe знаходили сумуванням виразів  $\sigma_i$  по всіх валентних підзонах:

$$\sigma_{\Sigma} = \sum_{i=\Gamma_9, \Gamma_7^-, \Gamma_7^+} \sigma_i. \quad (7)$$

При цьому приймалося, що залежність часу релаксації від енергії має вигляд [9]:

$$\tau_i^j(E) = \tau_i^{0j} \left( \frac{E}{k_0 T} \right)^{r_j}, \quad (8)$$

де коефіцієнт  $\tau_i^{0j}$  залежить від параметрів матеріалу, температури або/та концентрації дефектів, а значення показника  $r_j$  визначаються видом домінуючого механізму розсіювання носіїв:  $r_a = -1/2$  відповідає їх розсіюванню на акустичних фонах, а  $r_o = 1/2$  — на оптичних коливаннях кристалічної ґратки для температур, які значно перевищують температуру Дебая ( $T \gg \Theta_D$ ). Температурні залежності компонент тензора дрейфової рухливості дірок у кожній з  $\Gamma_9$  і  $\Gamma_7^\mp$  підзон розраховували за відомими концентраціями дірок та величинами компонент тензора електропровідності з використанням виразу [9]:

$$\mu_i(\Gamma_9, \Gamma_7^\mp) = \sigma_i / (e \cdot p_{\Gamma_9, \Gamma_7^\mp}). \quad (9)$$

Сумарний обернений час релаксації з урахуванням одночасного розсіювання дірок на акустичних і оптичних коливаннях кристалічної ґратки в межах однієї ізоенергетичної долини знаходили додаванням обернених часів релаксації для окремих механізмів розсіювання [9].

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержані аналітичні вирази дають змогу для невідомої статистики носіїв досліджувати залежності сумарних концентрацій і рухливостей дірок у кристалах зі структурою вюрциту від температури та концентрації домішки. Числові значення параметрів дисперсійних співвідношень (1) та (2) для валентних зон модельного напівпровідника *p*-CdSe, взяті з [6,10], наведено в таблиці 1. Зауважимо, що оскільки для кристалів CdSe температура Дебая  $\Theta_D = 181.7$  K [11], то використання наближення часу релаксації в інтервалі температур 300–400 K для проведення якісних оцінок щодо ступеня впливу непараболічності  $E(\mathbf{k})$  на величини сумарних концентрацій та рухливості дірок у цьому матеріалі є цілком виправданим. Використання коректнішого при непружному розсіюванні носіїв на оптичних фонах варіаційного методу розв'язку кінетичного рівняння Больцмана при  $T > 1.5\Theta_D$  уточнить числові значення дрейфової рухливості, але не змінить характеру її залежності від температури [12].

$E_0^A$	$E_0^B$	$E_0^C$	$C_A$	$C_B$	$C_C$	$\frac{m_\perp^A}{m_0}$	$\frac{m_\parallel^A}{m_0}$	$\frac{m_\perp^B}{m_0}$	$\frac{m_\parallel^B}{m_0}$	$\frac{m_\perp^C}{m_0}$	$\frac{m_\parallel^C}{m_0}$
0	26	429	0	230	114	0.44	1.17	0.72	0.38	0.64	0.52

Таблиця 1. Енергії  $E_0^{A,B,C}$  (в меВ) [6], коефіцієнти лінійного спінового розщеплення  $C_{A,B,C}$  (в меВÅ) [6] і ефективні маси дірок (в одиницях  $m_0$ ) [12] для *p*-CdSe.

Порівняння результатів розрахунків температурної залежності сумарної концентрації дірок із дослідними даними [13–14] дало змогу на основі (5) з урахуванням енергії залягання акцепторного рівня  $E_V + 0.67$  eВ [13], який спричинений вакансіями кадмію або його комплексами, з концентрацію акцепторів  $N_a = 1.48 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  визначити температурну залежність рівня Фермі і, таким чином, розрахувати внески

кожної з валентних підзон і їх зміни з температурою в загальну концентрацію носіїв. Зокрема встановлено, що нижня спін-відщеплена зона  $\Gamma_7^\pm$  в температурному інтервалі  $300 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$  практично не впливає на величину сумарних концентрації та рухливості дірок у *p*-CdSe.

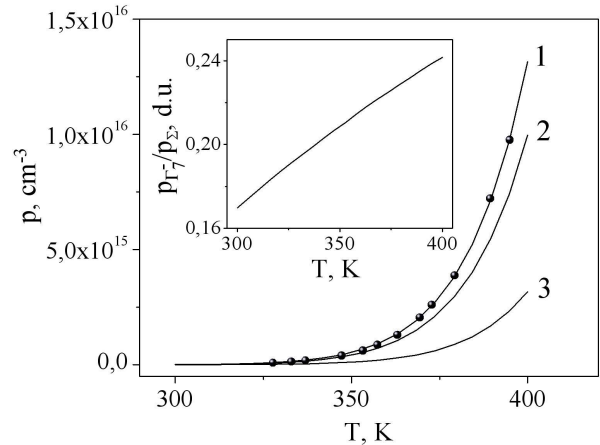


Рис. 2. Температурні залежності сумарної концентрації дірок у кристалі *p*-CdSe (кружечки — дослідні дані [14], крива 1 — результати розрахунків) та у верхніх валентних зонах ( $\Gamma_9$  — крива 2,  $\Gamma_7^-$  — крива 3). На вставці — температурна залежність відношення концентрацій  $p_{\Gamma_7^-} / p_\Sigma$ .

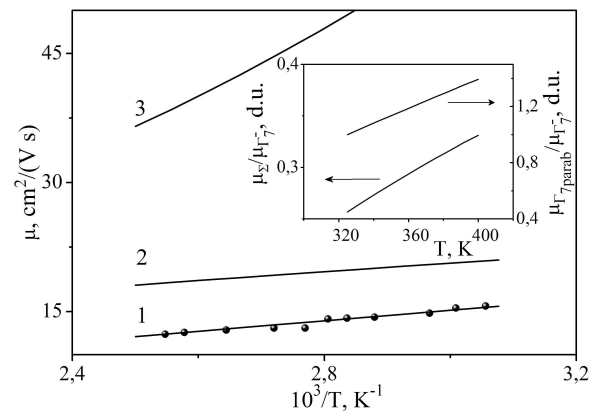


Рис. 3. Температурні залежності сумарної рухливості дірок у кристалі *p*-CdSe (кружечки — дослідні дані [14], крива 1 — результати розрахунків) та у верхніх валентних зонах ( $\Gamma_9$  — крива 2,  $\Gamma_7^-$  — крива 3). На вставці — температурні залежності відношень рухливостей  $\mu_\Sigma / \mu_{\Gamma_7^-}$  (крива 1) та  $\mu_{\Gamma_7^{\text{parab}}} / \mu_{\Gamma_7^-}$  (крива 2).

Тому на рис. 2 зображено залежності від температури сумарної концентрації дірок (крива 1 — результати теоретичних розрахунків, кружечки — дослідні дані [14]), а також тільки для двох парціальних концентрацій дірок верхніх валентних зон (для  $\Gamma_9$  — крива 2 і для  $\Gamma_7^-$  — крива 3). На вставці до цього рисунка наведено температурну залежність відношення концентрацій  $p_{\Gamma_7^-} / p_\Sigma$ , з якої видно, що при зроблених наближеннях і вибраних величинах параметрів матеріалу з підвищенням температури внесок концентрації підзони  $\Gamma_7^-$  у загальну концентрацію носіїв збільшується

від 17 відсотків при 300 К до 25 відсотків при 400 К. Аналогічно зростає внесок носіїв зони  $\Gamma_7^-$  у температурну залежність сумарної рухливості дірок від 20 до 30 відсотків при підвищенні температури від 300 до 400 К (вставка до рис. 3, крива 1). Характерно, що в зазначеному температурному інтервалі основним механізмом розсіювання дірок у зоні  $\Gamma_9$  (рис. 3, крива 2) є полярні оптичні коливання кристалічної ґратки, для яких рухливість носіїв змінюється з температурою, як  $\mu_{\text{opt}} \sim T^{-1}$ , тоді як для зони  $\Gamma_7^-$  (рис. 3, крива 3), окрім оптичних фононів, суттєвим є також розсіювання носіїв на акустичних коливаннях ґратки з  $\mu_{\text{ac}} \sim T^{-1.5}$  при параболічній залежності  $E(\mathbf{k})$ . Важливо, що в температурну залежність сумарної рухливості дірок (на рис. 3, кружечки — експериментальні дані [14], крива 1 — теоретичні результати) помітний внесок робить непараболічність енергетичного спектра дірок  $\Gamma_7^-$ -зони (вставка до рис. 3, крива 2), яка також зумовлює відхилення  $\mu_{\Sigma}$  від залежності  $\mu_{\Sigma} \sim T^{-1}$ , що була б при параболічному законі  $E(\mathbf{k})$   $\Gamma_7^-$ -зони для домінуючого розсіювання носіїв на оптичних фонах.

## ВИСНОВОК

У роботі з урахуванням непараболічності закону дисперсії дірок валентних зон  $\Gamma_7^{\pm}$ , характерних для кристалів зі структурою вюрциту, у наближенні не-виродженої статистики отримано аналітичні вирази, які в загальному випадку дають змогу розраховувати залежності концентрацій і дрейфових рухливостей носіїв при їх пружному розсіюванні на дефектах кристалічної ґратки від температури та концентрації домішки. Установлено, що для напівпровідника з параметрами *p*-CdSe нижня спин-відщеплена зона  $\Gamma_7^+$  в температурному інтервалі 300 К < *T* < 400 К практично не впливає на величини сумарних концентрацій і рухливостей дірок, тоді як внесок зони  $\Gamma_7^-$  у ці величини є помітним і зростає з підвищенням температури від 20 до 30 відсотків. При цьому в зазначеному температурному інтервалі основним механізмом розсіювання дірок у зоні  $\Gamma_9$  є полярні оптичні коливання кристалічної ґратки, а для зони  $\Gamma_7^-$  — як оптичні, так і акустичні фонони.

- 
- [1] U. Ozgur *et al.*, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).  
 [2] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer, NY, 2005).  
 [3] G. Dresselhaus, Phys. Rev. **100**, 580 (1955).  
 [4] Е. И. Рашба, Физ. тверд. тела **1**, 407 (1959).  
 [5] Л. П. Булат, дисерт. канд. фіз.-мат. наук, Чернівецький державний університет, Чернівці, (1973).  
 [6] L. C. Lew Yan Voon, M. Willatzen, M. Cardona, Phys. Rev. B **53**, 10703 (1996).  
 [7] M. Cardona, N. E. Christensen, G. Fasol, Phys. Rev. Lett. **56**, 2831 (1986).  
 [8] J. Gonzalez-Hernandez, P. M. Gorley, P. P. Horley, O. M. Vartsabyuk, Yu. V. Vorobiev, Thin Solid Films **403**, 471 (2002).  
 [9] С. В. Вонсовский, М. И. Кацнельсон, *Квантовая физика твердого состояния* (Мир, Москва, 1983).  
 [10] P. P. Horley, V. V. Gorley, P. M. Gorley, J. Gonzalez-Hernandez, Yu. V. Vorobiev, Thin Solid Films **480–481**, 373 (2005).  
 [11] B. Bonello, B. Fernandez, J. Phys. Chem. Solids **54**, 209 (1993).  
 [12] П. Н. Горлей, В. А. Шендеровский, *Вариационный метод в кинетической теории* (Киев, Наукова думка, 1981).  
 [13] R. Baubinas, Z. Januskevicius, A. Sakalas, J. Viscakas, Solid State Commun. **15**, 1731 (1974).  
 [14] А. Сакалас, З. Якушкявичус, *Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях* (Мокслас, Вильнюс, 1988).

## INFLUENCE OF NON-PARABOLIC DISPERSION RELATION ON THE CHARACTERISTICS OF WURTZITE-STRUCTURE CRYSTALS

P. M. Gorley<sup>1</sup>, O. O. Galochkina<sup>1</sup>, P. P. Horley<sup>1,4</sup>, Yu. V. Vorobiev<sup>2</sup>, J. Gonzalez-Hernandez<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Chernivtsi National University, 2 Kotsyubynsky St., Chernivtsi, Ukraine, 58012

<sup>2</sup>CINVESTAV Unidad Queretaro, Libramiento Norponiente 2000, 76230, Queretaro, Mexico

<sup>3</sup>CIMAV, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, 31109, Chihuahua, Mexico

<sup>4</sup>CFIF, Instituto Superior Tecnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001, Lisbon, Portugal

The paper reports the investigation results concerning the influence of  $\mathbf{k}$ -linear term in dispersion relation  $E(\mathbf{k})$  on the magnitude and temperature dependence of concentration and hole mobility for three valence bands of wurtzite-structure crystals. The calculations were performed for the non-degenerated carrier gas statistics under relaxation time approximation, also accounting for the simultaneous scattering of holes over the acoustic and optical oscillations of the crystalline lattice. *p*-CdSe was chosen as a model material due to its well-determined parameters of energy bands in the vicinity of the valence band extrema. A comparison of the calculated results and experimental data proved that the lower spin-split band  $\Gamma_7^+$  has almost no influence on the total hole concentration of *p*-CdSe at the temperatures 300 К < *T* < 400 К, while the contribution of  $E(\mathbf{k})$  non-parabolicity to the  $\Gamma_7^-$  band is significant and increases with temperature by 20–30%.