

闪锌矿结构 CdTe 和 ZnTe 能带结构和有效质量的第一性原理计算*

段 鹤 陈效双[†] 孙立忠 周孝好 陆 卫

(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)

(2005 年 1 月 25 日收到, 2005 年 4 月 25 日收到修改稿)

基于第一性原理全电子势线性缀加平面波方法(FPLAPW), 计算了闪锌矿结构半导体材料 ZnTe, CdTe 的能带结构. 结合闪锌矿对称化合物的有效质量近似理论, 对第一性原理的计算结果进行拟合后, 得到了 ZnTe, CdTe 在带隙附近的电子结构. 此外还讨论了晶体场分裂能、自旋-轨道相互作用的分裂能和电子、空穴的有效质量及相应的 Luttinger 参数. 结果与实验值相符合.

关键词: FLAPW, 电子结构, 有效质量

PACC: 7115B, 7125J

1. 引 言

闪锌矿结构的半导体材料 ZnTe, CdTe 因其禁带宽、直接跃迁等物理特性, 在光电子及太阳能电池材料等领域有着广阔的应用前景^[1, 2]. 目前对不同结构的 ZnTe, CdTe 材料进行的能带理论的研究^[3-6], 如电子结构、电荷分布及弹性模量与带隙的依赖关系等, 定量地解释了材料的光电转换效率、电子输运以及与价带顶简并态相关的受主杂质、激发态能级等物理现象^[7-10], 从而为材料的应用提供了理论上的支持. 此外, ZnTe, CdTe 等光电子材料的光传输、量子点和量子阱材料和器件的性能与布里渊区中心的电子结构密切相关, 因此获取布里渊区中心附近区域的电子结构信息对光电子器件的设计有着重要意义. 有效质量近似理论是获取材料电子结构信息的有利工具之一. 本文基于第一性原理计算了闪锌矿结构半导体材料 ZnTe, CdTe 价带顶(VBM)及导带底(CBM)附近的能带结构, 并将计算结果与有效质量近似理论相结合, 得到了布里渊区中心附近的电子、空穴有效质量, 以及相应的 Luttinger 参数^[11]等.

2. 模型与计算方法

我们从第一性原理出发, 在密度泛函(DFT)^[12, 13]框架下, 采用 FPLAPW 方法^[14, 15], 利用文献[16]中的广义梯度近似(GGA)构造单电子势中的交换关联项^[17, 18], 自洽求解了 Kohn-Sham 方程, 得到了闪锌矿结构的半导体材料 ZnTe 和 CdTe 的能带结构.

考虑到阳离子最外层 d 电子能量高、相对局域的特点, 我们将 Zn 的 $3d^{10}4s^2$, Cd 的 $4d^{10}5s^2$ 和 Te 的 $5p^4$ 电子态作为价态; Zn 的 $3p^6$, Cd 的 $4p^6$ 和 Te 的 $4d^{10}5s^2$ 电子态作为半芯态; 其余电子作为芯态电子. 在计算中, 对芯态采用原子球近似(ASA). 各原子的 Muffin-tin 球半径分别取为 $R_{MT}(\text{Zn}) = 2.3532$ a. u., $R_{MT}(\text{Cd}) = 2.6742$ a. u., $R_{MT}(\text{Te}) = 2.5137$ a. u. 对不同的化合物, 选取不同的芯态、半芯态分裂能距, 以此减少 Muffin-tin 球的外泄电荷. ZnTe 和 CdTe 的晶格常数都采用实验值, 分别为 0.6089 nm 和 0.6477 nm. 在计算中, 体系 Hamiltonian 在 Muffin-tin 球间区域平面波展开数目判据是 $R_{MT} K_{MAX} = 9.0$,

* 中国科学院“百人计划”基金(批准号: 200112), 国家自然科学基金重点项目(批准号: 10234040), 国家自然科学基金(批准号: 60476040, 60221502), 上海市科学技术委员会重点基金(批准号: 02DJ14066), 上海市信息化专项资金项目(批准号: 2003F012)和国家重点基础研究发展规划项目(批准号: 2001CB610407)资助的课题.

[†]E-mail: xschen@mail.sitp.ac.cn

这大约对应 358 个 LAPW 基函数. Muffin-tin 球内基函数球谐函数对应的最大角量子数 $l_{\max} = 10$, 对球间区域相应的 $l_{\max} = 4$. 电荷密度采用四面体积分的方法来计算, 对应的积分区域为第一布里渊区边界按 $11 \times 11 \times 11$ 划分的空间网格. 电荷密度及 Muffin-tin 球内势场用球谐函数展开对应的最大角量子数 $l_{\max} = 6$. 此外, 由于 ZnTe 和 CdTe 组成原子的质量较大, 因此, 在计算中对芯态作相对论效应处理是很有必要的, 而非芯态则分别采用非相对论和半相对论^[19]处理. 这种自洽计算一直重复直至体系总能

收敛精度小于 10^{-5} Ry 为止. 本文的计算由 WIEN2k 软件包完成.

3. 结果与讨论

3.1. 第一性原理的计算结果

图 1 和图 2 分别为 ZnTe, CdTe 沿着第一布里渊区高对称方向的色散关系曲线, 并对考虑自旋-轨道相互作用前后的两种计算结果作了比较.

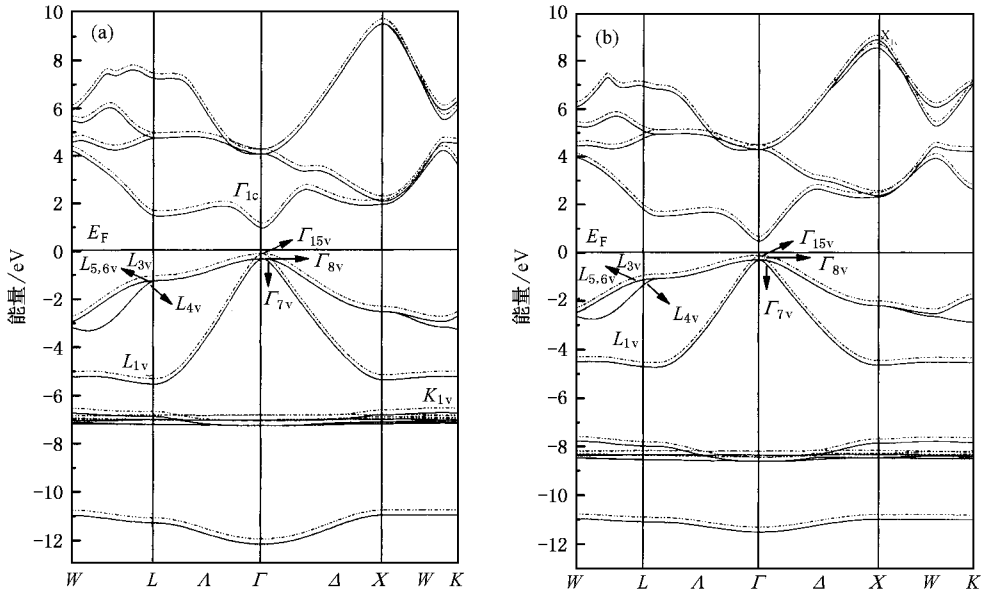


图 1 ZnTe(a) 和 CdTe(b) 的色散关系曲线 (实线为对半芯态和价态采用非相对论处理的结果, 虚线为半相对论处理的结果)

不难发现, 两种化合物的填充带 (p_1-p_4) 和导带底 (p_5 和 p_6) 的特征有很大程度的相似性. 为了分析各电子态的特征, 我们以 ZnTe 为例, 分别计算了考虑自旋-轨道相互作用后 ZnTe 总的态密度 (见图 2) 以及分态态密度 (见图 3). 分析发现, ZnTe 的能带由四部分组成, 即能量最高的非电子填充带 (导带) 和三个电子填充带 (价带). 能量范围在 -12 至 -10.8 eV 之间的能带能量最低, 对应于 p_1 峰, 主要表现为 Te 的 $5s$ 电子态特征. 因此, 在该能量区间内, 电荷主要在 Te 原子附近集中. 该能带的高能量区域还表现出 Zn 的 $3d$ 电子态的特征, 它们与 Te 的 $5s$ 电子态发生 d^3s 杂化, 这对价带的延展影响较大 (见表 1), 能量稍高的能带分布于 -8.7 至 -6.6 eV 之间, 对应于 p_2 峰, 该能带区域明显地表现出 Zn 的 $3d$ 电子态的局域特征, 说明 Zn 原子成为负电中心; 在能带的中部, 有一能量分布较宽的区域, VBM 是

该能带的顶点. 该能带中的低能量区域对应于 p_3 峰, 主要由 Te 的 $5p$ 电子态和 Zn 的 $4s$ 电子态填充, 它们发生 sp^3 杂化, 并且电荷分布于 Te-Zn 的成键方向. 而该能带的高能量区域对应于 p_4 峰, 表现出 Te

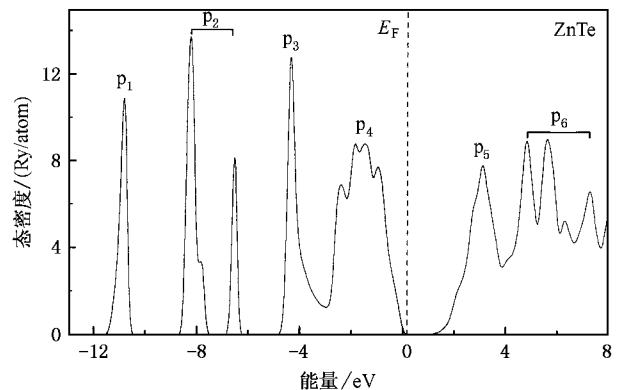


图 2 ZnTe 总的态密度曲线

的 5p 电子态和 Zn 的 3p 电子态的特征, 能量最高的能带称为导带, CBM 也位于 Γ 点. 其中, 低能量区域对应于 p_5 峰, 与 p_3 峰类似, 主要由 Te 的 5p 电子态和 Zn 的 4s 电子填充. 但能量高于 p_3 峰对应能量, 说明空间电荷分布于 Te-Zn 的反键方向. 对应于 p_6 峰的该能带的高能量区域, 也表现出与 p_4 峰类似的 Te 的 5p 电子态和 Zn 的 3p 电子态的特征. 此外, 性质较活泼的阳离子最外层 d 电子在 ZnTe (CdTe) 能

带结构中起着不可忽视的作用^[20]. 表 1 为 ZnTe, CdTe 的禁带宽度 E_g 及价带顶延展宽度 ΔE_v 的计算值. 由于局域密度近似理论框架中忽略了交换关联势的非局域的特性^[21], 得到的 ZnTe, CdTe 的禁带宽度低于实验值, 但本文关注的体系局部结构的性质并不会受这一误差的影响. 此外, 与采用线性缀加平面波方法 (LAPW)^[20] 和线性原子轨道叠加法 (LMTO)^[22] 计算的结果相比, 本工作的计算结果 (见

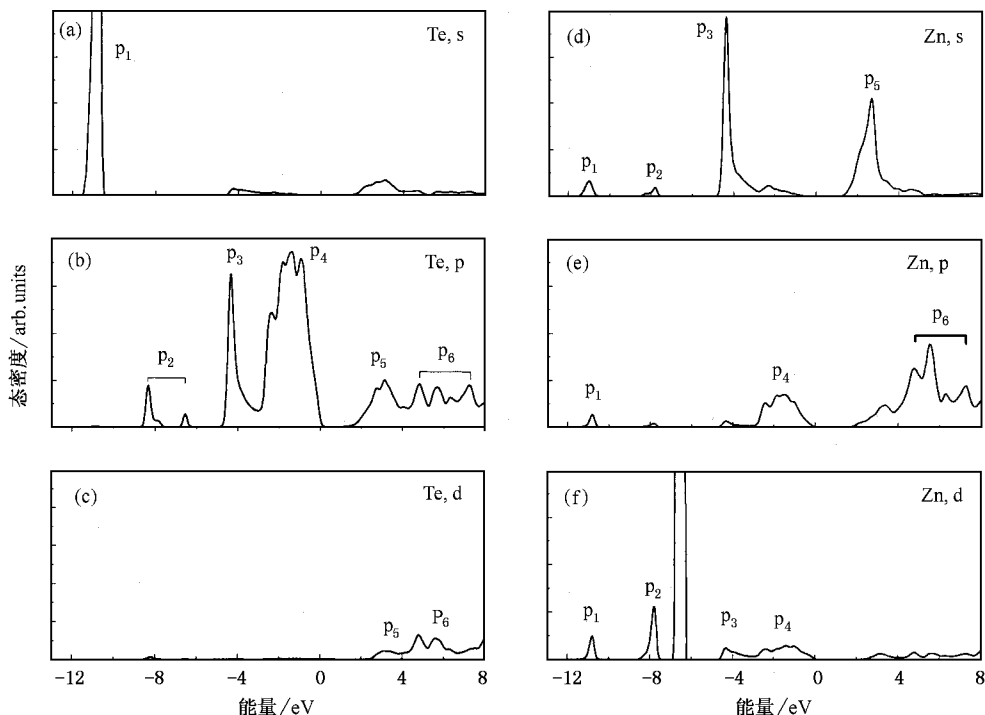


图 3 ZnTe 的分态态密度曲线

表 1) 更接近实验值.

表 1 价带顶延展宽度 ΔE_v (eV) 及禁带宽度 E_g (eV) 的 FLAPW 计算结果、以及 E_g 的实验值及与其他方法的计算结果

	ZnTe		CdTe	
	非相对论	半相对论	非相对论	半相对论
对半芯态和价态的处理				
E_g 计算值	1.26	0.98	0.81	0.78
E_g 实验值	2.39	2.39	1.59	1.59
E_g 计算参考值 (LMTO)	0.96	0.63	0.51	0.29
E_g 计算参考值 (LAPW)	1.02	0.72	0.47	0.18
ΔE_v	5.23	5.13	4.44	4.42

利用第一性原理的计算结果, 我们分析了 ZnTe, CdTe 的布里渊区的 Γ 点和 L 点的简并态在自旋-轨道相互作用下的分裂情况 (见图 4). 在不考虑自旋-轨道相互作用的情形下, VBM 对应的 Γ_{15v} 态波

函数具有类 p 态对称性, 而在 L 点, 类 p 带受到晶体场的作用 (Δ_{cf}), 分裂为类 x, y, z 带, 分别对应于 L_{1v} 和 L_{3v} 态. 计入自旋-轨道相互作用后, 从图 4 中可以看出, VBM 对应的 Γ_{15v} 态分裂为四重简并的 Γ_{8v} 态和二重简并的 Γ_{7v} 态, 二者的能级裂距则是由自旋-轨道相互作用 (Δ_{so}) 引起的.

根据我们的计算, 自旋-轨道分裂能 Δ_{so} 远小于晶体场分裂能 Δ_{cf} , 计算结果见表 2. 对比 ZnTe 和 CdTe 的 $\Delta L_3, \Delta_{so}$ 的结果, 可以发现, 二者的差别不大. 这说明 Γ_{15v} 态的分裂主要受阳离子的影响. 此外, 我们得到的 $\Delta L_3/\Delta_{so}$ 的值相对理论值 $2/3$ ^[23, 24] 有所偏高, 这可能是阳离子对 ΔL_3 的影响比对 Δ_{so} 大的结果; 较轻的阳离子对 ΔL_3 的影响较小, 因此, ZnTe 对应的 $\Delta L_3/\Delta_{so}$ 值较小.

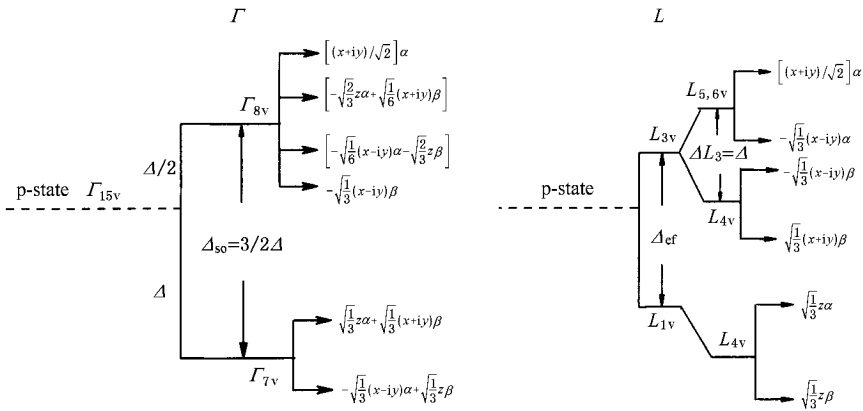


图 4 闪锌矿对称的化合物价带顶 p 态在 Γ 点和 L 点的能级分裂及相应的波函数示意图

表 2 ZnTe 和 CdTe 的晶体场分裂能 Δ_c (eV) 及自旋-轨道分裂能 Δ_{so} (eV) 的计算值和实验值的比较

	计算值	实验值	计算参考值 ^[25]	计算参考值 ^[26]
ZnTe				
Δ_{L_3}	0.57	0.5	0.54	0.5
Δ_{so}	0.93	0.88	0.93	0.85
Δ_{L_3}/Δ_{so}	0.61	0.57	0.58	0.59
Δ_{cf}	—	—	—	3.66
CdTe				
Δ_{L_3}	0.57	0.51	0.54	0.52
Δ_{so}	0.81	0.86	0.9	0.82
Δ_{L_3}/Δ_{so}	0.7	0.59	0.6	0.63
Δ_{cf}	—	—	—	4.29

3.2. ZnTe 和 CdTe 的有效质量及 Luttinger 参数

研究表明, 半导体材料的光现象及电子的输运仅与 k 空间很小区域的电子结构有关, 更确切地说, 仅依赖于布里渊区中心附近区域的电子结构. 因此, 有效质量理论无疑成为了解材料光、电性能的直接途径之一. 有效质量近似理论认为, 具有闪锌矿对称的半导体材料在 CBM 附近的能带近似为抛物面, 而对 VBM 附近的电子结构可以采用 Luttinger-Kohn Hamiltonian 来描述.

根据第一性原理的计算, 具有类 s 态特征的 CBM 附近的能带结构呈现略微的各向异性. 利用有效质量近似理论, 可以得到 CBM 附近满足的色散关系

$$E_c(\mathbf{k}) = E_c + \frac{\hbar^2}{2m_e^*} k^2, \quad (1)$$

因此可取不同 k 方向的电子有效质量 m_e^* 的平均值

作为 CBM 附近电子的有效质量. 由前面的讨论可知, 计入自旋-轨道相互作用后, VBM 由原来六重简并的 Γ_{15v} 态 (计入自旋) 分裂为四重简并的 Γ_{8v} 态和二重简并的 Γ_{7v} 态. 这 6 个本征态的有效质量张量满足 Luttinger-Kohn Hamiltonian^[11]:

$$H = H_{so} + H_{k \cdot p} = \frac{1}{3} \Delta_0 \mathbf{L} \cdot \boldsymbol{\sigma} + Ak^2 - (A - B) (L_x^2 k_x^2 + L_y^2 k_y^2 + L_z^2 k_z^2) - 2C [L_x, L_y] k_x k_y + [L_y, L_z] k_y k_z + [L_z, L_x] k_z k_x, \quad (2)$$

其中, $\boldsymbol{\sigma}$ 为 Pauli 自旋角动量算符, \mathbf{L} 为轨道角动量算符, A, B, C 为无量纲参数, 可由实验确定. 我们采取自旋轨道总角动量和它在 z 轴的投影的共同本征态作为 O_h 双群的 Γ_8 和 Γ_7 表示的基函数, 构成 $|J, m_j\rangle$ 表象, 具体可以写成

$$|j, m_j\rangle \quad \varphi_{lm} \quad E|_{k=0}$$

$$\Gamma_8 \left| \begin{matrix} 3 \\ 2 \end{matrix}, \begin{matrix} 3 \\ 2 \end{matrix} \right\rangle \quad \sqrt{\frac{1}{2}}(x + iy)\alpha$$

$$\left| \begin{matrix} 3 \\ 2 \end{matrix}, \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix} \right\rangle \quad -\sqrt{\frac{2}{3}}z\alpha + \sqrt{\frac{1}{6}}(x + iy)\beta$$

$$\left| \begin{matrix} 3 \\ 2 \end{matrix}, \begin{matrix} -1 \\ 2 \end{matrix} \right\rangle \quad -\sqrt{\frac{2}{3}}z\beta - \sqrt{\frac{1}{6}}(x - iy)\alpha$$

$$\left| \begin{matrix} 3 \\ 2 \end{matrix}, \begin{matrix} -3 \\ 2 \end{matrix} \right\rangle \quad -\sqrt{\frac{1}{3}}(x - iy)\beta$$

$$\Gamma_7 \left| \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix}, \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix} \right\rangle \quad \sqrt{\frac{1}{3}}z\alpha + \sqrt{\frac{1}{3}}(x + iy)\beta$$

$$\left| \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix}, \begin{matrix} -1 \\ 2 \end{matrix} \right\rangle \quad \sqrt{\frac{1}{3}}z\beta - \sqrt{\frac{1}{3}}(x - iy)\alpha$$

在该表象中, H 的矩阵形式可表示为

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} Q & S & R & 0 & \frac{i}{\sqrt{2}}S & -i\sqrt{2}R \\ S^* & T & 0 & R & -\frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) & i\sqrt{\frac{3}{2}}S \\ R^* & 0 & T & -S & -i\sqrt{\frac{3}{2}}S^* & -\frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) \\ 0 & R^* & -S^* & Q & -i\sqrt{2}R^* & -\frac{i}{\sqrt{2}}S^* \\ -\frac{i}{\sqrt{2}}S^* & \frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) & i\sqrt{\frac{3}{2}}S & i\sqrt{2}R & \frac{1}{2}(Q+T) - \Delta_{so} & 0 \\ i\sqrt{2}R^* & -i\sqrt{\frac{3}{2}}S^* & \frac{i}{\sqrt{2}}(Q-T) & \frac{i}{\sqrt{2}}S & 0 & \frac{1}{2}(Q+T) - \Delta_{so} \end{pmatrix}, \quad (3)$$

其中

$$Q = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\left(A + \frac{B}{2} \right) (k_x^2 + k_y^2) + (A - B)k_z^2 \right],$$

$$S = i\sqrt{\frac{3}{2}}\frac{\hbar^2}{2m_0} \left(B^2 + \frac{C^2}{3} \right)^{1/2} (k_x - ik_y)k_z,$$

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\left(A - \frac{B}{2} \right) (k_x^2 + k_y^2) + (A + B)k_z^2 \right],$$

$$R = -\frac{\sqrt{3}\hbar^2}{2m_0} \left[\frac{B}{2}(k_x^2 - k_y^2) - i \left(B^2 + \frac{C^2}{3} \right)^{1/2} k_x k_y \right],$$

m_0 为自由电子的静止质量. 通过求解方程

$$D(\mathbf{k}) = \det | H(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})I | = 0, \quad (4)$$

就可以得到 Γ 点附近 $\mathbf{k} \neq 0$ 的能量本征值的解析解, 具体形式为

$$E_{V1, V2}(\mathbf{k}) = E_v - \frac{\hbar^2}{2m_0} Ak^2 \pm \frac{\hbar^2}{2m_0} \times [B^2 k^2 + C^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)]^{1/2},$$

E_{V1} 取“+”, 对应重空穴带, E_{V2} 取“-”, 对应轻空穴带,

$$E_{V3}(\mathbf{k}) = E_v - \Delta_{so} - \frac{\hbar^2}{2m_0} Ak^2,$$

对应自旋-轨道相互作用分裂带.

表3 ZnTe 和 CdTe 导带底 (CBM) 附近的电子有效质量的抛物线拟合值

m_e^*/m_0	[100]	[110]	[111]	平均值	实验值 ^[27, 28]
ZnTe	0.0895	0.0864	0.0969	0.0976	0.12
CdTe	0.0898	0.0873	0.0872	0.0881	0.0905

在有效质量近似理论的基础上, 我们对第一性原理的计算结果进行了拟合. 分别在第一布里渊区

高对称方向, 如 ΓX , ΓK 和 ΓL 方向取了 2000 个 \mathbf{k} 点, 利用二次函数对 CBM 附近 0.5% 的范围的色散关系进行了拟合, 从而得到了 ZnTe 和 CdTe 在 Γ 点附近的沿着 Δ 轴, Σ 轴和 Λ 轴的电子的有效质量 m_e^* , 并取其平均值作为 CBM 附近电子的有效质量, 计算结果列于表 3, 与回旋共振实验测得的数据很接近.

表4 由最小二乘法对 Γ 点附近的色散关系求得的无量纲参数 A , B , C 的拟合值

	A	B	C
ZnTe	4.42	2.52	1.33
CdTe	4.34	2.65	1.03

为了得到布里渊区中心附近空穴的有效质量, 我们采用最小二乘法对 VBM 附近的色散关系进行了拟合, 使得 $|D(\mathbf{k}_i)|^2$ 取最小值 ($D(\mathbf{k}_i)$ 的定义见 (4) 式), 表 4 是由此计算得到的结果. 利用拟合得到的 A , B , C 的值, 我们给出 VBM 附近的色散关系. 图 5 和图 6 给出回归曲线和第一性原理计算结果的对比, 可以看出二者的一致性. 因此, 可以根据由 E_{V1} , E_{V2} 和 E_{V3} 的解析式及 A , B , C 的拟合值, 求解 Γ 点附近的沿着 [100] [110] 和 [111] 方向的重空穴有效质量 m_{lh}^* , 轻空穴有效质量 m_{lh}^* 和自旋-轨道相互作用分裂带有效质量 m_{so}^* , 计算结果列于表 5 中. 对比表 5 中的数据可以发现, 由 A , B , C 的拟合值求得的 ZnTe 和 CdTe 的空穴有效质量是可以与实验值及其他方法计算的相比较的.

对 ZnTe 的计算结果可知 [110] 方向的重空穴有效质量仅为 [100] 和 [111] 方向的值的 86% [100]

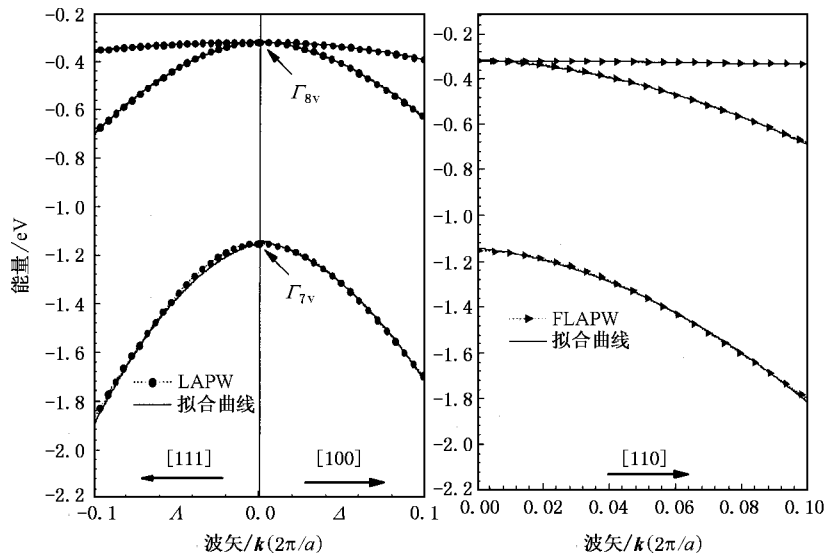


图 5 由 FLAPW 得到的 ZnTe 在 VBM 附近的色散关系及其回归曲线

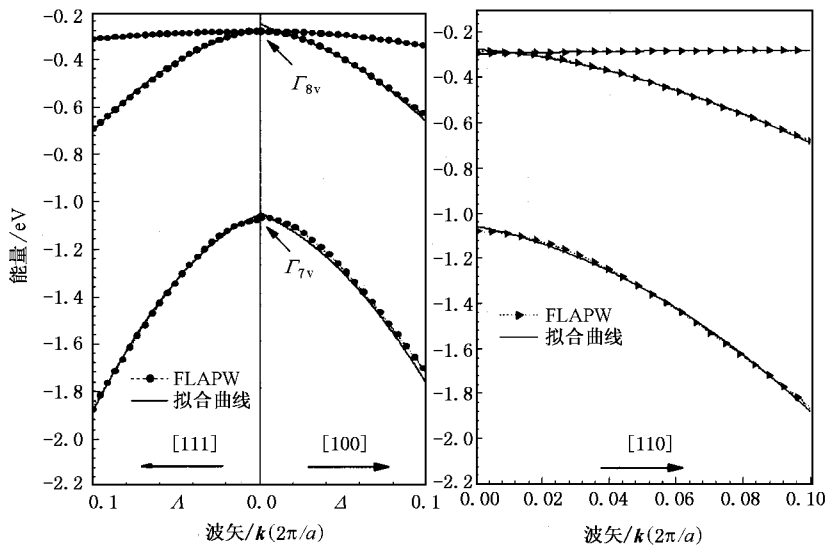


图 6 由 FLAPW 得到的 CdTe 在 VBM 附近的色散关系及其回归曲线

表 5 根据 A, B, C 的拟合值求得的 ZnTe 和 CdTe 价带顶 (VBM) 附近的空穴有效质量

		ZnTe		CdTe		
		计算值	LAPW 计算值 ^[29]	计算值	实验值 ^[30]	赝势法计算值 ^[31]
[100]	m_{hh}^*/m_0	0.525	0.419	0.594	0.60	0.60
	m_{lh}^*/m_0	0.144	0.139	0.143	0.12	0.18
	m_{so}^*/m_0	0.226	—	0.231	—	—
[110]	m_{hh}^*/m_0	0.481	0.365	0.612	—	0.35
	m_{lh}^*/m_0	0.143	0.098	0.142	—	—
	m_{so}^*/m_0	0.226	—	0.231	—	—
[111]	m_{hh}^*/m_0	0.558	0.960	0.618	0.69	0.69
	m_{lh}^*/m_0	0.142	0.102	0.142	0.11	0.21
	m_{so}^*/m_0	0.226	—	0.231	—	—

方向轻空穴的有效质量比 $[110]$ 和 $[111]$ 方向的值大 1% 左右; 而对 CdTe 来说, $m_{\text{lh}}^{*100} < m_{\text{lh}}^{*110} < m_{\text{lh}}^{*111}$, $m_{\text{lh}}^{*100} \approx m_{\text{lh}}^{*110} = m_{\text{lh}}^{*111}$, $m_{\text{so}}^{*100} = m_{\text{so}}^{*110} = m_{\text{so}}^{*111}$. 此外, 与电子的有效质量不同的是, 空穴的有效质量在 k 空间是各向异性的. 可以推测, VBM 附近的等能面呈现明显的非抛物面性; 并且在布里渊区中心附近, 重空穴的等能面的各向异性比较严重, 轻空穴的等能面呈现轻微的各向异性, 而自旋-轨道相互作用分裂带的等能面则接近各向同性. 我们将经拟合求得的空穴有效质量代入 Luttinger 参数的表达式^[32]

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{1}{2} [m_{\text{lh}}^{-1}(100) + m_{\text{lh}}^{-1}(110)], \\ \gamma_2 &= \frac{1}{4} [m_{\text{lh}}^{-1}(100) - m_{\text{lh}}^{-1}(110)], \\ \gamma_3 &= \frac{1}{4} [m_{\text{lh}}^{-1}(111) - m_{\text{lh}}^{-1}(111)], \end{aligned} \quad (5)$$

就可以得到参数 γ_1 , γ_2 和 γ_3 (见表 6), 它们是低维半导体结构, 如量子阱、超晶格及器件模拟等体系重要的输入参数. 从表 6 中可看出, 本工作的计算结果与文献^[29] 很接近.

表 6 ZnTe 和 CdTe 的 Luttinger 参数的计算值

		γ_1	γ_2	γ_3
ZnTe	计算值	4.42	2.52	1.31
	计算参考值 ^[29]	4.78	1.20	1.87
CdTe	计算值	4.34	2.65	2.71
	计算参考值 ^[29]	4.67	1.31	1.88

4. 结 论

1. 采用 FPLAPW 方法分别计算了闪锌矿结构

化合物 ZnTe, CdTe 的能带结构. 结果表明, 二者的填充带特征很相似, 表明其性质的可比性较强; 相当区域的阳离子最外层的 d 电子性质较活跃, 与 Te 的 5s 电子态发生杂化, 将其作为价电子处理是合理的; 具有类 p 态特征的 VBM 和具有类 s 态特征的 CBM 均位于布里渊区中心 Γ 点, 从理论上表明 ZnTe, CdTe 是直接带隙半导体.

2. 计算中借助对半芯态和价态的半相对论处理引入自旋-轨道相互作用, 发现自旋-轨道分裂能 Δ_{so} 远小于晶体场分裂能 Δ_{cf} ; ZnTe 和 CdTe 的在 Γ 点和 L 点能级的分裂主要受阳离子的影响; $\Delta_{L_3}/\Delta_{\text{so}}$ 的值相对于理论值 2/3 基本符合, 稍许的偏离可能是由于阳离子对 Δ_{L_3} 的影响比对 Δ_{so} 大造成的.

3. 在有效质量近似理论的基础上, 对 CBM 附近、VBM 附近的色散关系进行了拟合, 得到了一些对光电子材料颇有价值的重要参数, 如 ZnTe 和 CdTe 在 CBM 附近电子的有效质量, 以及 Γ 点附近的沿 $[100]$, $[110]$ 和 $[111]$ 方向的重空穴有效质量 m_{lh}^* , 轻空穴有效质量 m_{lh}^* 和自旋-轨道相互作用分裂带有效质量 m_{so}^* . 由此可推测, CBM 附近的等能面为抛物面, 而 VBM 附近的等能面呈现明显的非抛物面性; 与电子的有效质量在 k 空间呈现各向同性, 而重空穴有效质量的各向异性比较严重, 轻空穴有效质量呈现轻微的各向异性, 而自旋-轨道相互作用分裂带有效质量则接近各向同性. 此外, 我们得到的电子、空穴的有效质量以及由空穴有效质量求得的 Luttinger 参数与实验值、计算参考值很接近.

[1] Dornhaus R, Nimitz G 1983 *Narrow-Gap Semiconductors* (Berlin: Springer) D119 (in English)

[2] Faurie J P, Reno J and Boukerche M 1985 *J. Cryst. Growth.* **72** 111

[3] Gundel S, Fleszar A, Faschinger W and Hanke W 1999 *Phys. Rev.* **B 59** 15261

[4] Oley Zakharov, Angel Rubo, Blasé X et al 1994 *Phys. Rev.* **B 50** 10780

[5] Continenza A and Massidda S 1994 *Phys. Rev.* **B 50** 11949

[6] Wei S H and Zunger A 1991 *Phys. Rev.* **B 43** 1662

[7] Lipari N O and Altarelli M 1977 *Phys. Rev.* **B 15** 4883

[8] Tao X M, Tan M Q and Ye G X 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 943 (in Chinese) [陶向明、谭明秋、叶高翔 2000 物理学报 **49** 943]

[9] Shen Y W and Kang J Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 646 (in Chinese) [沈耀文、康俊勇 2002 物理学报 **51** 646]

[10] Tang C H, Cai M Q, Yin Z and Zhang M S 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2931 (in Chinese) [唐春秋、蔡孟秋、尹真、张明生 2004 物理学报 **53** 2931]

[11] Luttinger J M and Kohn W 1955 *Phys. Rev.* **B 97** 869

[12] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **B 136** 864

[13] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **B 40** A1133

[14] Blaha P, Schwarz K, Luitz J 1990 *Comput. Phys. Commun.* **59** 399

[15] Singh D J 1991 *Phys. Rev.* **B 3** 6588

[16] Perdew J. P., Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Letters* **7** 865

[17] Xie X D, Lu D 1998 *Energy band theory of solid* (Shanghai: Fudan University Press D87 (in Chinese) [谢希德、陆栋 1998 固体能带理论 (上海: 复旦大学出版社) D87]

- [18] Gunnarson O and Lundqvist I 1976 *Phys. Rev. B* **13** 274
 [19] Koelling D D and Harmon B N 1977 *J. Phys. C* **10** 3107
 [20] Wei S H and Zunger A 1988 *Phys. Rev. B* **37** 8958
 [21] Sun L Z , Chen X S , Guo X G , Sun Y L , Zhou X H and Lu W 2004 *J. Infrared Millim. Waves* . **23** 271 (in Chinese)[孙立志、陈效双、郭旭光、孙沿林、周孝好、陆 卫 2004 红外与毫米波学报 **23** 271]
 [22] Christensen N E and Christensen O B 1986 *Phys. Rev. B* **33** 4739
 [23] Roth L M and Lax B 1959 *Phys. Rev. Lett.* **3** 217
 [24] Wepfer G G , Collins T C and Euwema R N 1971 *Phys. Rev. B* **4** 1296
 [25] Herman F , Kortum R L and Kuglin C D 1968 *Methods in Computational Physics* (New York : Academic) D193 (in English)
 [26] Eckelt P 1968 *Solid State Commun.* **6** 89
 [27] Kanazawa K and Brown K K 1963 *Phys. Rev. A* **135** 1757.
 [28] Helm M , Knap W , Seidenbusch W , Lassnig *et al* 1985 *Solid State Commun.* **53** 547
 [29] de Paiva R , Nogueira R A , de Oliveira C *et al* 2002 *Braz J. Phys.* **32** 405
 [30] Le S D , Neu G and Romestain R 1982 *Solid State Commun.* **6** 1187
 [31] Fei L , Hegston W E , Harrison P and Stirmer T 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 3413
 [32] Rosa A L , Scolfaro L M R , Enderlein R , Sipahi G M and Leite J R 1998 *Phys. Rev. B* **58** 675

First-principle calculations of structural properties and effective-mass of zinc-blende ZnTe and CdTe *

Duan He Chen Xiao-Shuang[†] Sun Li-Zhong Zhou Xiao-Hao Lu Wei

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

(Received 25 January 2005 ; revised manuscript received 25 April 2005)

Abstract

The electronic band structures of zinc-blende ZnTe and CdTe are calculated by using a self-consistent full-potential linearized augmented plane-wave method within the first-principle formalism. In order to clarify the electronic properties near the Brillouin-zone (BZ) center and give an effective guideline on the material design for electronic and optical devices , we link the first-principle band calculations with the effective-mass approximation. The electronic properties are analytically studied on the basis of the effective-mass Hamiltonian for zinc-blende symmetry. The effective-mass parameters , such as crystal-field splitting , spin-orbit splitting , electronic effective mass , and the hole effective mass and the corresponding Luttinger-like parameters , are determined by reproducing the calculated band structures near the BZ center. The obtained results are in good agreement with available experimental and theoretical values.

Keywords : FLAPW , electronic properties , effective masses

PACC : 7115B , 7125J

* Project supported in part by the Hundred Talents Project of Chinese Academy of Science (Grant No. 200112) , Key fund of Chinese National Natural Science Foundation (Grant No. 10234040) , the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60476040 , 60221502) , Key Fund of Committee of Science and Technology of Shanghai (Grant No. 02DJ 14066) , Special Fund for the Information Technology of Shanghai (Grant No. 2003F012) and State Key Program for Technology Foundation (Grant No. 2001CB610407).

[†]E-mail : xschen@mail. sip. ac . cn