

**ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА
МОНОСЛОЙНЫХ СВЕРХРЕШЕТОК (111)
ИЗ УЗКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ A^{IV}B^{VI}**

Канцер В. Г., Малкова Н. М., Тофан В. А.

На основе симметрийного анализа и p -модели зонного спектра для полупроводников A^{IV}B^{VI} развита теория электронного спектра монослойных сверхрешеток (МСР) (IVAVIA)₁ (IVBVI_B)₁, ориентированных вдоль оси [111]. Установлено, что сверхрешетки (IVAVIA)_m (IVBVI_B)_n, при $m+n=3l$ (m, n, l — целые числа) имеют пространственную группу D_{3d}^1 и гексагональную структуру, а при $m+n\neq3l$ — группу D_{3d}^5 и ромбоэдрическую решетку. Предсказано, что актуальные зонные экстремумы МСР расположены в точках L и Γ зоны Бриллюзена. Рассчитан ряд зонных параметров для МСР типа (PbTe)₁(SnTe)₁ и (PbS)₁(PbTe)₁ и показано, что энергетический спектр первых МСР является инверсным, а спектр вторых — нормальным. Изучена картина перестройки спектра сверхрешеток (PbTe)₁(SnTe)₁ и (PbS)₁(PbTe)₁ в зависимости от фактора деформации и установлено, что в этих МСР возможен ряд переходов от полупроводникового спектра к полуметаллическому. Показано, что разупорядочение в сверхрешетке (PbTe)₁(SnTe)₁ приводит к уменьшению энергетических зазоров в спектре, а в (PbS)₁(PbTe)₁ — к их росту.

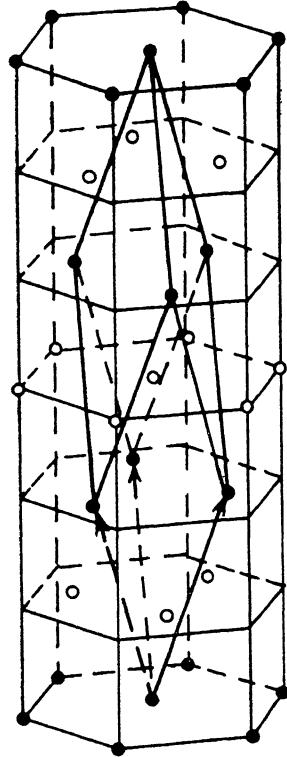
1. На передние рубежи физики полупроводников в последние годы выдвинулись исследования сверхрешеток (СР) и структур с квантовыми ямами. Наиболее интенсивно ведется изучение таких объектов на основе соединений A^{III}B^V, прежде всего системы GaAs—AlAs [1]. Быстрый прогресс в разработке технологических методов получения СР из этих материалов, обеспечивающих прецизионное управление процессами роста и контроль качества получаемых структур, открыл пути создания СР с ультратонкими слоями [2, 3], включая и монослойные СР типа (GaAs)₁(AlAs)₁. Целый набор отличительных особенностей этих СР по сравнению с традиционными длинопериодическими СР дают основание рассматривать их как новые искусственные полупроводниковые материалы [4].

Успехи, достигнутые в изучении СР на основе соединений A^{III}B^V, стимулируют поиск и изучение новых полупроводниковых СР. В частности, активно ведется исследование СР на основе узкозонных полупроводников типа A^{IV}B^{VI} и A^{IV}B^{VI}. Одна из побудительных причин их изучения связана с тем, что СР типа HgTe—CdTe и PbTe—SnTe рассматриваются как новый материал ИК оптоэлектроники, альтернативный твердым растворам Cd_xHg_{1-x}Te и Pb_{1-x}Sn_xTe [5, 6]. Наряду с этим экспериментальные исследования свойств таких СР показали, что, обладая основными особенностями, ранее изученными на СР на основе A^{III}B^V, они имеют и ряд уникальных свойств, связанных с эффектом взаимной инверсии зонного спектра в исходных компонентах [5]. С учетом специфики узкозонных полупроводников большой интерес представляют изучение СР с ультратонкими слоями. Первые исследования таких систем начаты в работах [7, 8].

Интерес к электронным свойствам СР с ультратонкими слоями связан с уникальной возможностью управлять их зонной структурой, придавая ей ряд специфических черт, недостижимых в естественных кристаллах. Рассмотрены электронной структуры длинопериодических СР в окрестности зонных экстремумов основано на концепции квантово-механического ограничения движения носителей заряда и их туннелирования и ведется в рамках метода эффективной

массы. В СР с ультратонкими слоями взаимодействие между электронами в квантовых ямах является значительным, и в данном случае необходимо разрабатывать новые методы расчета, основанные на рассмотрении кристалла как целого. Для СР на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{II}B^{VI}$ такие методы разработаны [7, 8]. Что же касается СР с ультратонкими слоями из полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, то изучение их зонного спектра пока не проводилось.

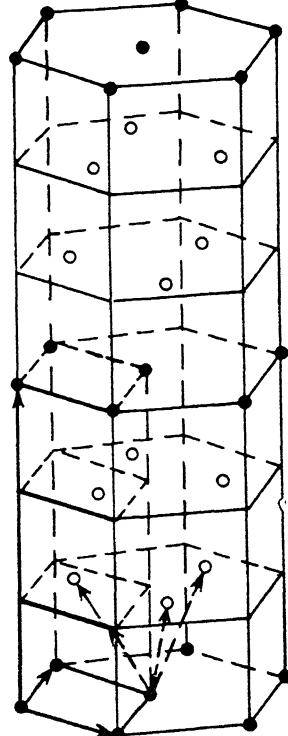
В настоящей работе развивается теория электронного энергетического спектра монослойных СР из узкозонных полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, ориенти-



• 1 ○ 2

Рис. 1. Решетка Браве монослойных СР $(IV_A VI_A)_1(IV_B VI_B)_1$.

Жирными линиями выделена элементарная ячейка.
1 – элемент VI_A , 2 – элемент IV_B .



• 1 ○ 2

Рис. 2. Решетка Браве монослойных СР $(IV_A VI_A)_1(IV_B VI_A)_2$.

Жирные стрелки – векторы примитивных трансляций, для сравнения векторы примитивных трансляций ГЦК решетки показаны прерывистыми линиями.
1 – элемент IV_A , 2 – элемент IV_B .

рованных вдоль тригональной оси [111]. Подход основан на симметрийном анализе СР $(IV_A VI_A)_m(IV_B VI_B)_n$ и p -модели зонного спектра для полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ [9]. В рамках данного метода были проведены численные расчеты ряда зонных параметров монослойных СР $(PbTe)_1(SnTe)_1$ и $(PbS)_1(PbTe)_1$.

2. Прежде чем перейти к изложению модели энергетического спектра монослойных СР, проведем симметрийный анализ кристаллической структуры СР $(IV_A VI_A)_m(IV_B VI_B)_n$, ориентированных вдоль тригональной оси [111] при произвольных значениях m и n , где m, n – целые числа, обозначающие количество слоев каждого материала. Кристаллическая решетка полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ состоит из двух гранецентрированных кубических (ГЦК) подрешеток, вставленных одна в другую и сдвинутых друг относительно друга на вектор $\tau = a(1, 1, 1)$, где a – постоянная решетки. Одна из ГЦК подрешеток сформирована из атомов металла, вторая – из атомов халькогена. Вдоль направления [111] происходит чередование атомных слоев с двумерными треугольными

решетками из металла и халькогена. При этом в каждой из ГЦК подрешеток полное совмещение атомных слоев вдоль [111] происходит через каждые три слоя.

Рассмотрим вначале элементарную ячейку (рис. 1) сверхрешетки типа $(IV_A VI_A)_1 (IV_B VI_A)_1$, которая имеет ту же пространственную группу симметрии, что и СР $(IV_A VI_A)_1 (IV_B VI_B)_1$. Как видно из рис. 1, период СР вдоль [111] в 2 раза больше периода решетки $A^{IV}B^{VI}$, и решетка Браве имеет ромбозадрическую структуру, причем точечная группа симметрии элементарной ячейки D_{3d} . Другой является структура СР типа $(IV_A VI_A)_1 (IV_B VI_B)_2$. В этом случае (рис. 2) вдоль направления [111] происходит утройство периода решетки $A^{IV}B^{VI}$, вследствие полного совмещения слоев вдоль [111] через каждые три слоя решетка Браве имеет гексагональную структуру. При этом, однако, точечная группа симметрии остается D_{3d} , т. е. та же, что и для монослоистых СР.

Анализ показывает, что при произвольных комбинациях числа слоев m и n существуют только эти два типа структур. При $m+n=3l$ структура СР $(IV_A VI_A)_m (IV_B VI_B)_n$ является гексагональной, а при $m+n \neq 3l$ — ромбозадрической (l — целое число). Однако при любых комбинациях m и n точечная группа симметрии элементарной ячейки D_{3d} . К точечной группе D_{3d} относятся шесть пространственных групп [10]. Четыре из них ($D_{3d}^1, i=1-4$) соответствуют гексагональным решеткам Браве, а остальные две (D_{3d}^5 и D_{3d}^6) — ромбозадрическим. Однако если учесть, что пространственная группа O_h^5 полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ симморфна, т. е. не содержит операций симметрии в виде плоскостей скольжения и винтовых осей, то из шести перечисленных групп остаются только две: D_{3d}^1 и D_{3d}^5 . Таким образом, пространственная группа для СР $(IV_A VI_A)_m (IV_B VI_B)_n$ с $m+n=3l-D_{3d}^1$, а для СР с $m+n \neq 3l-D_{3d}^5$.

3. Основой рассмотрения электронного энергетического спектра монослоистых СР является p -модель [9] для полупроводников $A^{IV}B^{VI}$. Построение энергетического спектра веществ в рамках p -модели [9] начинается с рассмотрения «прафазы» с простой кубической решеткой, спектр которой является металлическим и описывается гамильтонианом \hat{H}_0 . Диэлектризация металлического спектра прафазы, сопровождаемая возникновением полупроводникового состояния в соединениях $A^{IV}B^{VI}$, связана в p -модели [9] с наложением на простую кубическую решетку так называемого потенциала ионности $\Delta(\mathbf{r})$, имеющего период ГЦК решетки и учитывающего химическое различие атомов металла и халькогена. При этом предпосылкой для диэлектризации спектра является почти полная конгруэнтность поверхности Ферми прафазы, а панимельные зазоры в спектре соединений $A^{IV}B^{VI}$ возникают в точках L зоны Бриллюэна, т. е. в точках наибольшего вырождения.

В соответствии с приведенным выше анализом кристаллической структуры монослоистых сверхрешеток (МСР) налагаемое на простую кубическую решетку прафазы возмущение должно состоять из нескольких частей. Первая часть возмущения $\Delta(\mathbf{r})$, которую назовем первым потенциалом ионности, полностью эквивалентна возмущению для полупроводников $A^{IV}B^{VI}$. Она имеет периодичность ГЦК решетки и учитывает химическое различие между атомами халькогена (металла) и усредненными в рамках приближения виртуального кристалла псевдоатомами металла (халькогена). В качестве второй части возмущения вводится второй потенциал ионности $\Sigma(\mathbf{r})$, связанный с химическим различием двух типов упорядоченных атомов металла (халькогена) и имеющей трансляционную периодичность МСР. В этот же потенциал $\Sigma(\mathbf{r})$ включается возмущение, связанное со смещением слоев, так как проведенный нами ранее анализ для тройных соединений $A^{III}B^{V}C_2$ [11] показал, что это возмущение имеет симметрийные свойства, аналогичные $\Sigma(\mathbf{r})$. Наконец, для учета акустической деформации вводится слагаемое $\varepsilon(\mathbf{r})$, которое имеет период простой кубической решетки. Поскольку в состав соединений $A^{IV}B^{VI}$ входят тяжелые элементы, то необходимо учитывать и спин-орбитальное взаимодействие, которое из соображений симметрии также удобно разбить на три части: $\Lambda(\mathbf{r})$, $\Lambda^A(\mathbf{r})$ и $\Lambda^S(\mathbf{r})$, имеющие трансляционные периоды потенциалов простой кубической решетки, $\Delta(\mathbf{r})$ и $\Sigma(\mathbf{r})$ соответственно. Таким образом, полный гамильтониан задачи имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{\Delta} + \hat{\varepsilon} + \hat{\Delta} + \hat{\Lambda}^A + \hat{\Sigma} + \hat{\Lambda}^S. \quad (1)$$

Согласно p -модели [9], решение уравнения Шредингера $\hat{H}\psi = E\psi$ ищется с помощью разложения ψ по базису блоховских функций простой кубической решетки, построенных из p -орбиталей. Секулярное уравнение для определения спектра MCP в этом базисе принимает вид

$$\left| \begin{array}{cc} \mathcal{H}_{\text{ГЦК}}(k|\varepsilon) - EI & \hat{\Sigma}(k) \\ S^+(k) & \mathcal{H}_{\text{ГЦК}}(k - Q/2|\varepsilon) - E\hat{\Sigma} \end{array} \right| = 0, \quad (2)$$

где I — единичная матрица 12-го ранга, $\mathcal{H}_{\text{ГЦК}}(k|\varepsilon)$ — матрица гамильтониана деформированной ГЦК решетки, $\hat{\Sigma}(k)$ — недиагональный блок, связанный с удвоением периода MCP по сравнению с $A^{IV}B^{VI}$ и связывающий состояния, разделенные вектором $Q/2 = (\pi/2a, 1, 1, 1)$.

Энергетический спектр MCP на основе полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, описываемый уравнением (2), в рамках предлагаемой интерполяционной модели определяется набором феноменологических параметров. Параметры, входящие в $\mathcal{H}_{\text{ГЦК}}$ (без учета слагаемых, связанных с деформацией), определяют зонный спектр твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xTe$ и хорошо известны [9]. К ним добавляется еще один набор параметров, главные из которых определяются следующим образом [12]. Параметр ε_0 , связанный с потенциалом ромбоэдрической деформации, вычисляется по величине ε_{xy} тензора деформации (ось z вдоль тригональной оси) и константам деформационного потенциала для $A^{IV}B^{VI}$. Поскольку величина ε_{xy} для MCP из полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ пока неизвестна, расчеты будут выполнены при

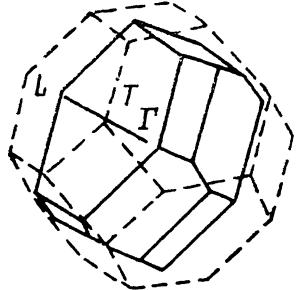


Рис. 3. Зоны Бриллюэна полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ (штриховые линии) и СР $(IV_A VI_A)_1 (IV_B VI_A)_1$ (сплошные).

различных значениях ε_0 . Параметр Σ_0 , описывающий химическое различие атомов металла (халькогена), можно определить по формуле $\Sigma_0 = \Delta_1 - \Delta_2$, где Δ_1 и Δ_2 — потенциалы ионности в p -модели [9] для составляющих MCP полупроводников $A^{IV}B^{VI}$. Наконец, параметр λ^2 определяется как полуразность констант спин-орбитального расщепления атомов металла (халькогена).

4. В кубических полупроводниках $A^{IV}B^{VI}$ и их твердых растворах зонные экстремумы расположены в L -точках зоны Бриллюэна (рис. 3). В результате удвоения периода MCP объем зоны Бриллюэна уменьшается в 2 раза (рис. 3). При этом L -точки, расположенные на выделенном тригональном направлении [111], совмещаются с Γ -точкой зоны Бриллюэна, а остальные три L -точки совмещаются с X -точками и превращаются в L -точки зоны Бриллюэна MCP с малой группой симметрии C_{2h} (рис. 3). Следовательно, в MCP (111) из полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ наиболее вероятными точками локализации зонных экстремумов [по крайней мере, при малых величинах потенциалов $\Sigma(\mathbf{r})$ и $\Delta(\mathbf{r})$] являются L - и Γ -точки зоны Бриллюэна. Поэтому в первую очередь необходимо определить энергетические параметры MCP в этих точках. Однако следует подчеркнуть, что развитая в работе модель позволяет анализировать ход энергетических ветвей по всей зоне Бриллюэна.

5. Численные расчеты выполнялись на ЭВМ для двух типов СР $(PbTe)_1(SnTe)_1$ и $(PbS)_1(PbTe)_1$. На рис. 4 приведена картина смещения зонных экстремумов в СР $(PbTe)_1(SnTe)_1$ в зависимости от параметра деформации ε_0 . Отметим, что положительные значения ε_0 соответствуют растяжению вдоль плоскости СР и сжатию вдоль тригональной оси, а отрицательные — обратному случаю. Как видно из рис. 4, при $\varepsilon_0 > 0$ спектр $(PbTe)_1(SnTe)_1$ является полупроводниковым с двумя группами экстремумов в зоне проводимости и в валентной зоне, причем абсолютная щель в спектре возникает в L -точке. Порядок следования термов, так же как и в твердом растворе $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$, является инверсным. При $\varepsilon_0 < 0$ картина энергетического спектра иная. В этом случае уже при не-

большом значении параметра ε_0 возникает перекрытие между Г-зоной проводимости и валентной L-зоной и СР $(\text{PbTe})_1(\text{SnTe})_1$ становится полуметаллической. На вставке рис. 4 приведены зависимости энергетических зазоров E_g и $E_{g\Gamma}$ от параметра Σ_0 для СР $(\text{PbTe})_1(\text{SnTe})_1$ при $\varepsilon_0=0$. Эти кривые отражают изменение щелевых параметров в зависимости от меры разупорядочения СР. Точка $\Sigma_0=-0.203$ эВ соответствует упорядоченной структуре, а точка $\Sigma_0=0$ — неупорядоченной, т. е. твердому раствору $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$. Ход кривых E_{gL} и $E_{g\Gamma}(\Sigma_0)$ показывает, что по мере роста степени разупорядочения (уменьшение Σ_0) эти энергетические зазоры уменьшаются.

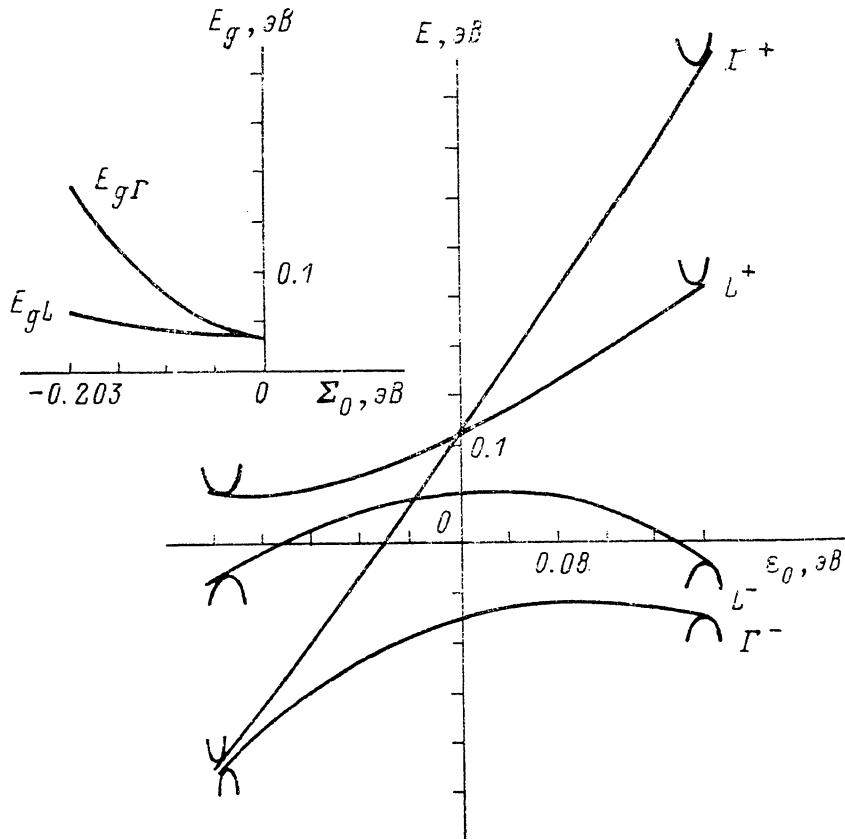


Рис. 4. Смещение зонных экстремумов в СР $(\text{PbTe})_1(\text{SnTe})_1$ в зависимости от параметра деформации.

На вставке — зависимости энергетических зазоров в точках Γ и L от параметра Σ_0 .

Аналогичные расчеты проведены для СР $(\text{PbS})_1(\text{PbTe})_1$. Как видно из рис. 5, картина смещения зонных экстремумов в зависимости от параметра деформации ε_0 является иной, чем в СР $(\text{PbTe})_1(\text{SnTe})_1$. В первую очередь следует обратить внимание на то, что в зависимости от ε_0 зонные экстремумы в L - и Г-точках смещаются в противоположные стороны. Это приводит к тому, что уже при небольших положительных значениях параметра ε_0 происходит существенная перестройка энергетического спектра. В интервале значений $0 < \varepsilon_0 < \varepsilon_0$ СР $(\text{PbTe})_1(\text{PbS})_1$ является полупроводником с непрямой энергетической щелью, которая уменьшается с ростом ε_0 . После прохождения точки $\varepsilon_0=\varepsilon_0$ возникает перекрытие между валентной зоной Γ^+ и зоной проводимости L^- , и система $(\text{PbS})_1(\text{PbTe})_1$ переходит в полуметаллическое состояние, которое сохраняется и после инверсии Г-термов при $\varepsilon_0=\varepsilon_{02}$. Но в этом случае зона проводимости L^- перекрывается уже с валентной зоной Γ^- . При $\varepsilon_0 < 0$ система $(\text{PbS})_1(\text{PbTe})_1$ остается полупроводниковой в сравнительно большом интервале значений $|\varepsilon_0|$, причем при $0 > \varepsilon_0 > \varepsilon_{03}$ абсолютная щель в спектре прямая.

а при $\varepsilon_{03} > \varepsilon_0 > \varepsilon_{04}$ — вепрямая. В области больших значений параметра деформации $|\varepsilon_0| > |\varepsilon_{04}|$ возникает перекрытие между зоной проводимости Γ - и валентной зоной L^+ , и СР $(\text{PbS})_1(\text{PbTe})_1$ становится полуметаллической.

На вставке рис. 5 приведены кривые зависимостей щелевых параметров E_{gL} и $E_{g\Gamma}$ от Σ_0 для СР $(\text{PbS})_1(\text{PbTe})_1$ при $\varepsilon_0=0$. Их сопоставление с аналогичными зависимостями для СР $(\text{PbTe})_1(\text{SnTe})_1$ (рис. 4) показывает, что влияние фактора разупорядочения (изменение Σ_0) на щелевые параметры E_{gL} и $E_{g\Gamma}$

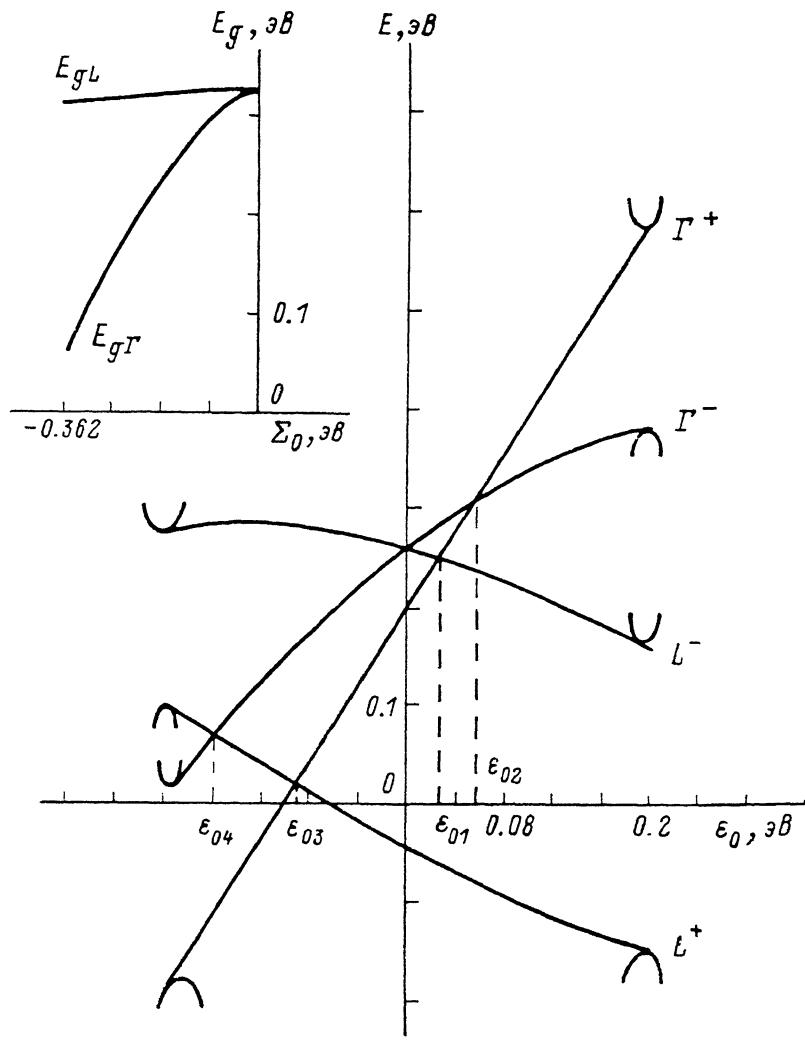


Рис. 5.

То же, что и на рис. 4, но для СР $(\text{PbS})_1(\text{PbTe})_1$.

в СР $(\text{PbS})_1(\text{PbTe})_1$ является обратным по сравнению с $(\text{PbTe})_1(\text{SnTe})_1$. Это обусловлено тем, что при $\varepsilon_0=0$ зонный спектр $(\text{PbS})_1(\text{PbTe})_1$ нормальный, а $(\text{PbTe})_1(\text{SnTe})_1$ — инверсный. Следует также подчеркнуть, что для обоих типов СР влияние фактора разупорядочения намного сильнее сказывается на энергетическом зазоре в точке Γ . Это связано с тем обстоятельством, что в узкозонных полупроводниках $\text{Al}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ энергетические уровни в точке L расположены намного ближе к уровням в точке Γ , чем к уровням в точке X [13]. Поэтому влияние потенциала $\Sigma(r)$ на энергетический зазор E_{gL} сильно подавлено.

Таким образом, проведенный нами анализ энергетического спектра МСР (111) из узкозонных полупроводников $\text{Al}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ показывает, что наиболее вероятными точками локализации зонных экстремумов являются L - и Γ -точки зоны Бриллюэна. Результаты численных расчетов энергетических характери-

стик в окрестности этих точек для СР $(\text{PbTe})_1(\text{SnTe})_1$ и $(\text{PbS})_1(\text{PbTe})_1$ дают основания для вывода о том, что данные искусственные материалы открывают новые широкие возможности для модификации электронного энергетического спектра многослойных структур на основе полупроводников $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. Более детальный анализ зонного спектра таких СР, включающий, в частности, рассмотрение структуры краев зон и расчет энергетических ветвей по всей зоне Бриллюэна, будет проведен в другой работе. В заключение отметим, что сейчас нет возможности сопоставления полученных теоретических результатов с экспериментальными данными, так как создание и изучение таких объектов на основе полупроводников $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ только начинается [6]. Авторы надеются, что полученные результаты будут хорошим стимулом для подключения новых групп экспериментов к изучению сверхрешеток с ультраузкими слоями из полупроводников $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$.

Список литературы

- [1] Силин А. П. // УФН. 1985. Т. 147. В. 3. С. 385—522.
- [2] Isibashi A., Mori Y., Itabashi M., Watanabe N. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. № 11. P. 2691—2695.
- [3] Isu T., De-sheng Jiang, Ploog K. // J. Appl. Phys. 1987. V. A43. N 1. P. 75—79.
- [4] Cardona M., Suemoto T., Christensen N. E., Isu T., Ploog K. // Phys. Rev. 1987. V. B36. N 11. Pt 1. P. 5906—5913.
- [5] Voos M. // Surf. Sci. Rep. 1987. V. 7. N 5. P. 189—209.
- [6] Tamor M. A., Holloway H., Davis L. C., Baird M. J., Chase R. E. // Superlat. Microstructur. 1988. V. 4. N 4/5. P. 497—501.
- [7] Schulman J. N., McGill M. // Phys. Rev. 1986. V. B33. N 4. P. 2594—2601.
- [8] Heremans J., Partin D. L. // Phys. Rev. 1988. V. B37. N 11. P. 6311—6314.
- [9] Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. В. // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. В. 4. С. 1395—1908.
- [10] Bradley C. J., Cracknell D. The mathematical theory of symmetry in solids. Oxford, 1977. 480 p.
- [11] Гицу Д. В., Капцер В. Г., Попович Н. С. Тройные узкозонные полупроводники $\text{A}^3\text{B}^5\text{C}$. Кишинев, 1986. 306 с.
- [12] Капцер В. Г., Малкова Н. М. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 11. С. 2034—2041.
- [13] Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. В. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 10. С. 1734—1742.

Институт прикладной физики АН МССР
Кишинев

Получена 18.05.1989
Принята к печати 5.07.1989