

**ДВОЙНАЯ ИНВЕРСИЯ ЗОННОГО СПЕКТРА В ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРАХ  $TlBi_{1-x}Sb_xC_2^6$**

Д.В.Гицу, В.Г.Канцер, Н.М.Малкова

Предсказано, что перестройка зонной структуры твердых растворов  $TlBi_{1-x}Sb_xC_2^6$  сопровождается двойной инверсией спектра, и в области промежуточных составов данные сплавы являются полуметаллическими. Обсуждается возможность реализации полуметаллического состояния в инверсном контакте из таких материалов.

Проводимый в последние годы интенсивный поиск новых узкозонных полупроводников позволил выявить новую группу материалов этого класса — анизотропные твердые растворы на основе соединений  $A^3B^5C_2^6$ <sup>1-3</sup>, являющихся тройными изоэлектронными аналогами полуметаллов группы висмута и полупроводников  $A^4B^6$ . В твердых растворах  $TlBi_{1-x}Sb_xC_2^6$  происходит замещение одного типа атомов  $B^5$  другим элементом той же группы, и они напоминают твердые растворы на основе  $A^4B^6$  типа  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  с той лишь разницей, что замещение имеет место в одной из двух катионных подрешеток. Это в сочетании с сильной анизотропией кристаллической решетки (симметрия  $D_{3d}^5$ ) может сильно разнообразить их физические свойства, а возможность выпечивания дефектов в данных сплавах из-за их локализации в различных подрешетках делает их перспективными для применения.

В данной работе в рамках модели электронной зонной структуры ромбоздрических соединений  $A^3B^5C_2^6$ <sup>4</sup>, основанной на  $p$ -модели для полупроводников  $A^4B^6$ <sup>5</sup>, и приближение виртуального кристалла изучается перестройка зонного спектра твердых растворов  $TlBi_{1-x}Sb_xC_2^6$ .

В кубической неупорядоченной фазе со структурой NaCl (ГЦК фаза) зонные экстремумы полупроводников  $A^3B^5C_2^6$  аналогично  $A^4B^6$  располагаются в точках  $L$ <sup>4</sup>. После удвоения периода решетки из-за упорядочения катионов и сопутствующих ему смещения анионных слоев и ромбоздрической деформации четыре  $L$ -точки ГЦК фазы разбиваются на две группы. Одна из  $L$ -точек, расположенная на выделенной оси  $C_3$ , совмещается с центром зоны Бриллюэна, и соответствующие ей энергетические термы вместе с уровнями  $\Gamma$ -точки ГЦК фазы порождают первую группу актуальных энергетических экстремумов в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна ромбоздрической решетки. Вторая группа из трех  $L$ -точек ГЦК фазы совмещается с  $X$ -точками, и их энергетические термы формируют зонные экстремумы в  $L$ -точке зоны Бриллюэна. Согласно результатам теоретического анализа в зависимости от того какой элемент Bi или Sb образует одну из катионных подрешеток зонная структура узкощелевых полупроводников  $TlB^5C_2^6$  является нормальной или инверсной. При этом в  $TlSbC_2^6$  инвертируют обе группы актуальных зонных экстремумов. В результате в твердых растворах  $TlBi_{1-x}Sb_xC_2^6$  имеет место двухкратная инверсия зонной структуры — новое явление в классе узкощелевых полупроводников данного типа.

Секулярное уравнение, определяющее энергетический спектр ромбоздрических полупроводников  $A^3B^5C_2^6$ , имеет вид<sup>4</sup>

$$\begin{vmatrix} \hat{\mathcal{H}}^{\text{ГЦК}}(k|\epsilon) - EI & \hat{\Sigma}(k) \\ \hat{\Sigma}^+(k) & \hat{\mathcal{H}}^{\text{ГЦК}}(k - Q/2|\epsilon) - EI \end{vmatrix} = 0, \quad (1)$$

где  $\hat{I}$  — единичная матрица двенадцатого порядка,  $\hat{\mathcal{H}}^{\text{ГЦК}}(k|\epsilon)$  — матрица гамильтониана деформированной ГЦК решетки,  $\hat{\Sigma}(k)$  — недиагональный блок, обусловленный потенциалом удвоения периода ГЦК решетки и связывающий состояния, разделенные вектором  $Q/2 = \pi/2a(1, 1, 1)$  ( $a$  — период простой кубической решетки).

Описываемый (1) энергетический спектр ромбоэдрических соединений  $A^3B^5C_2^6$  определяется набором феноменологических параметров. Общие для кубической и ромбоэдрической фаз параметры хорошо интерполируются<sup>6</sup> по данным для  $A^4B^6$ <sup>5</sup>. В ромбоэдрической фазе появляется еще один набор параметров, основные из которых можно определить, используя данные о кристаллической решетке и атомных характеристиках составляющих элементов<sup>4</sup>.

Возможность линейной интерполяции по составу основных параметров в рамках приближения виртуального кристалла позволяет использовать модель спектра  $A^3B^5C_2^6$  для исследования изменения зонной структуры твердых растворов  $TlBi_{1-x}Sb_xC_2^6$ .

Качественная картина перестройки в зависимости от состава зонного спектра твердых растворов  $TlBi_{1-x}Sb_xC_2^6$  приведена на рис. 1. Вблизи  $TlB^5C_2^6$  сплавы являются полупроводниками с непрямой щелью. С ростом  $x$  зона проводимости  $\Gamma$  и валентная зона  $L$  сближаются, и при  $x = x_L^\Gamma$  непрямая щель между ними исчезает. При  $x > x_L^\Gamma$  эти зоны начинают перекрываться, и возникает полуметаллическое состояние, сохраняющееся до  $x = x_\Gamma^L$ , когда совпадают уже экстремумы зоны проводимости  $L$  и валентной зоны  $\Gamma$ . При этом, так же, как в полуметаллах типа висмута, перекрываются зоны, локализованные в различных точках к-пространства. В области составов  $x_L^\Gamma < x < x_\Gamma^L$  при  $x = x_{inv}^L$  происходит вначале инверсия  $L$ -зон, а затем при  $x = x_{inv}^\Gamma - \Gamma$ -зона. При  $x = x_L^\Gamma$  и  $x = x_\Gamma^L$  сплавы являются бесщелевыми полупроводниками с конечными эффективными массами в зонах из-за ненулевых значений прямых зазоров  $E_{g\Gamma}$  и  $E_{gL}$ . При  $x > x_\Gamma^L$  перекрытие  $L$ - и  $\Gamma$ -зон исчезает, и твердые растворы становятся опять полупроводниковыми. Возникновение полуметаллического состояния в промежуточной области составов связано с двойной инверсией спектра и со смещением зонных  $L$ -экстремумов относительно  $\Gamma$ -экстремумов в исходных компонентах  $TlB^5C_2^6$ .

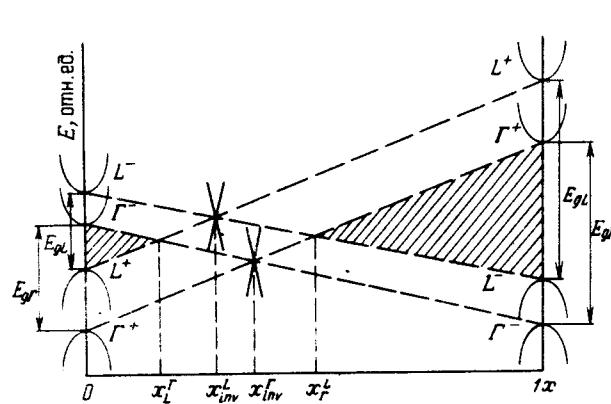


Рис. 1

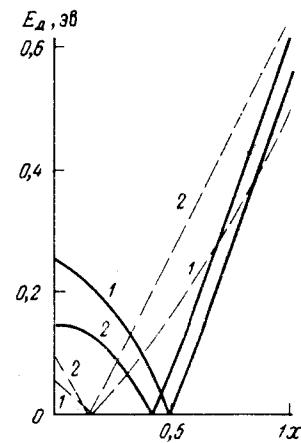


Рис. 2

Рис. 1. Качественная картина перестройки энергетического спектра с составом ромбоэдрических твердых растворов  $TlBi_{1-x}Sb_xC_2^6$

Рис. 2. Изменение энергетических щелей между  $\Gamma$  (сплошные линии) и  $L$  (штриховые линии) зонами в ромбоэдрических твердых растворах  $TlBi_{1-x}Sb_xSe_2$  – 1,  $TlBi_{1-x}Sb_xTe_2$  – 2

Таким образом, в твердых растворах  $TlBi_{1-x}Sb_xC_2^6$  реализуется перестройка зонной структуры обратная той, которая имеет место в сплавах  $Bi_{1-x}Sb_x$ . В последних вблизи  $Bi$  и  $Sb$  твердые растворы полуметаллические, а при  $0.07 < x < 0.22$  полупроводниковые.

Зависимости энергетических зазоров  $E_{g\Gamma}$  и  $E_{gL}$  от состава для сплавов  $TlBi_{1-x}Sb_xC_2^6$  ( $C^6 = Se, Te$ ) приведены на рис. 2, из которого видно, изменение обоих зазоров идет через бесщелевое состояние. Причем, так как в  $TlBiC_2^6$   $E_{gL} < E_{g\Gamma}$ , вначале инвертируют  $L$ -зоны, а затем  $\Gamma$ -зоны.

Имеющиеся к настоящему времени экспериментальные результаты косвенно подтверждают выдвинутую в работе модель перестройки спектра данных твердых растворов. В частности, зависимость магнитной восприимчивости от состава сплавов  $TlBi_{1-x}Sb_xTe_2$  характеризуется двумя максимумами <sup>7</sup>, появление которых можно связать с эффектом двойной инверсии зонного спектра. Этим же эффектом, по-видимому, обусловлены обнаруженные особенности поведения удельного сопротивления в зависимости от состава <sup>7</sup>.

В связи с эффектом двойной инверсии зонного спектра в твердых растворах  $TlBi_{1-x}Sb_xC_2$  представляется интересным изучение инверсного контакта <sup>8</sup> на их основе. Из-за наличия двух групп инвертирующих зон, смещенных по энергии друг относительно друга, в таком контакте из данных сплавов возникает полуметаллическая область электронных состояний, т.е. на границе двух узкощелевых полупроводников может появляться полуметаллический двухмерный слой. Сильная слоистость данных материалов создает хорошие предпосылки для изготовления таких контактов.

Авторы выражают благодарность Б.А.Волкову и О.А.Панкратову за обсуждение результатов работы.

#### Литература

1. Гицу Д.В., Дынту Г.М., Попович Н.С. и др. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1979, 15, 1479.
2. Гицу Д.В., Гринчешен И.Н., Попович Н.С. и др. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1980, 16, 1111.
3. Mazelsky R., Lubell M.S. J. Phys. Chem. Sol., 1962, 66, 1408.
4. Гицу Д.В., Канцер В.Г., Малкова Н.М. Препринт ИПФ 85-3, АН МССР, Кишинев, 1985, 53с.
5. Волков Б.А., Панкратов О.А., Сазонов А.В. ЖЭТФ, 1983, 85, 1395.
6. Канцер В.Г., Малкова Н.М., Сидоренко А.С. ФТП, 1985, 19, 1756.
7. Шура В.К. Автореф. дис. . . к-та ф.м.н. Кишинев, 1985, 16с.
8. Волков Б.А., Панкратов О.А. Письма в ЖЭТФ, 1985, 42, 145.