

## Полупроводниковые кристаллы.

### I. Энергетические зоны, циклотронный резонанс и примесные состояния

В этой и следующей главах мы изучим зонную структуру нескольких важнейших полупроводников; затем мы рассмотрим явления, в которых существенна структура зоны вблизи ее края, а именно: циклотронный резонанс, спиновый резонанс, примесные состояния, оптические переходы, осцилляции поглощения в магнитном поле и экситоны.

#### Энергетические зоны

Наиболее важные полупроводниковые кристаллы имеют структуру алмаза или очень сходную с ней. Структура алмаза строится на основе гранецентрированной кубической решетки Браве [1] с базисом из двух атомов, расположенных в точках 000 и  $1/4, 1/4, 1/4$ , как показано на рис. 14.1. Валентные зоны алмаза, кремния и германия имеют между собой много общего — у всех у них максимум энергии находится в точке  $\mathbf{k}=0$ . Этот максимум называют *краем зоны*. В отсутствие спина и спин-орбитального взаимодействия у названных кристаллов состояние, соответствующее краю валентной зоны, трехкратно вырождено (подобно атомным  $p$ -состояниям). Ниже будет показано, что при наличии спин-орбитального взаимодействия это шестикратно ( $3 \times 2$ ) вырожденное состояние расщепляется на четырехкратно и двукратно вырожденные состояния типа  $p_{3/2}$  и  $p_{1/2}$ .

В основном состоянии свободного атома валентные электроны имеют конфигурацию  $ns^2np^2$ , где  $n=2, 3, 4$  для алмаза, кремния и германия соответственно. В кристалле основное состояние образуется из конфигурации  $nsnp^3$ . Пользуясь языком химии, можно сказать, что валентные электроны образуют направленные тетраэдрические связывающие  $sp^3$ -орбиты вида

$$\begin{aligned} s + p_x + p_y + p_z, & \quad s + p_x - p_y - p_z, \\ s - p_x + p_y - p_z, & \quad s - p_x - p_y + p_z. \end{aligned}$$

В структуре алмаза каждый атом служит центром тетраэдра, в вершинах которого расположены ближайшие соседние атомы. Каждая из указанных орбит вытянута вдоль одной из осей тетраэдра. Соответствующие волновые функции образуют базис приводимого представления точечной группы тетраэдра  $\bar{4}3m$ ;

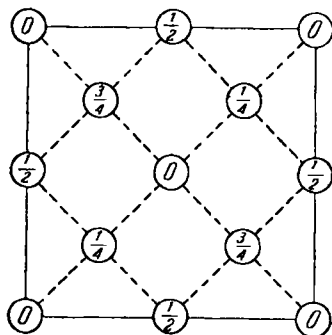


Рис. 14.1. Расположение атомов в элементарной ячейке структуры типа алмаза (проекция на грань куба).

Значения дробей указывают высоту атома над базисной плоскостью в единицах длины ребра куба. Точки типа 0 и  $\frac{1}{2}$  образуют гранецентрированную решетку, точки  $\frac{1}{4}$  и  $\frac{3}{4}$  — такую же решетку, смещенную вдоль пространственной диагонали куба на четверть его длины.

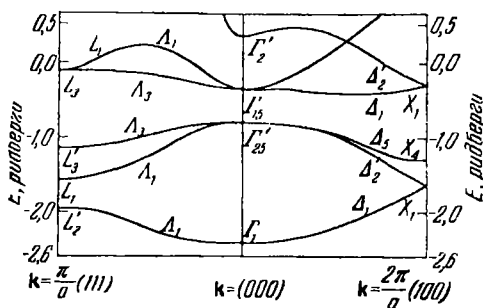


Рис. 14.2. Энергетические зоны алмаза вдоль осей [100] и [111] зоны Бриллюэна [6]. Край валентной зоны находится в точке  $k=0$  и принадлежит представлению  $\Gamma'_{25}$ ; край зоны проводимости, видимо, лежит на оси  $\Delta$ .

это представление можно разложить на единичное представление  $\Gamma_1$  и векторное  $\Gamma_{15}$ . Принято считать, что представление  $\Gamma_1$  осуществляется у дна валентной зоны (рис. 14.2) в центре зоны Бриллюэна. Состояние, соответствующее этому представлению, относится к  $s$ -типу и выражается в виде суммы перечисленных выше  $sp^3$ -орбит. Каждый из двух атомов, расположенных в примитивной ячейке структуры алмаза, отдает один электрон в наименьшую энергетическую зону. В точках  $\Gamma$ ,  $X$  и  $L$  (см. гл. 10) состояния в этой зоне принадлежат к  $s$ -типу.

Край валентной зоны лежит в центре зоны Бриллюэна. Соответствующие волновые функции принадлежат трехкратному представлению  $\Gamma'_{25}$  и преобразуются как произведения  $xu$ ,  $uz$  и  $xz$ , причем координаты отсчитываются от середины прямой линии, соединяющей два атома в примитивной ячейке. Состояния, отвечающие данному представлению, можно изобразить в виде линейной комбинации  $p$ -орбит отдельных атомов, симмет-

ричной относительно инверсии с центром в середине линии, соединяющей два атома в ячейке; такая симметричная комбинация называется *связывающей*. *Антисвязывающая* комбинация волновых функций осуществляет представление  $\Gamma_{15}$ ; соответствующий уровень в алмазе лежит на 5,7 эв выше уровня  $\Gamma'_{25}$ .

Полезно рассмотреть вид волновых функций в точках  $\Gamma$  в приближении сильной связи (называемом также методом линейных комбинаций атомных орбит). Как уже было сказано, две взаимопроникающие гранецентрированные кубические решетки структуры алмаза смещены друг относительно друга на некоторый вектор; в координатной системе, образованной ребрами кубической элементарной ячейки (см. рис. 14.1), этот вектор смещения запишется в виде

$$\mathbf{t} = \frac{1}{4} \mathbf{a} (1, 1, 1). \quad (14.1)$$

При  $\mathbf{k} = 0$  волновые функции в приближении сильной связи имеют вид

$$\Psi_j^\pm(\mathbf{x}) = (2N)^{-1/2} \sum_n [\varphi_j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) \pm \varphi_j(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n - \mathbf{t})], \quad (14.2)$$

где  $\mathbf{x}_n$  пробегает все узлы одной из гранецентрированных кубических решеток;  $\varphi_j$  — атомные функции, или функции Ванье,  $j = s, p_x, p_y, p_z$ . Знак  $\pm$  указывает на существование двух независимых способов, которыми можно скомбинировать атомные функции двух решеток. Функции в приближении сильной связи нельзя считать хорошим приближением для действительных волновых функций, но они позволяют судить о свойствах симметрии точных решений. Исходя из этих свойств, легко показать, что функция  $\Psi_s^+$  осуществляет представление  $\Gamma_1$ , а функции  $\Psi_s^-$ ,  $\Psi_{x,y,z}^-$  и  $\Psi_{x,y,z}^+$  — соответственно представления  $\Gamma'_2$ ,  $\Gamma'_{25}$  и  $\Gamma_{15}$ .

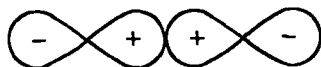
Можно качественно понять некоторые особенности зонной структуры алмаза, рассматривая энергетические зоны в модели свободных электронов в гранецентрированной кубической решетке Браве (см. рис. 10.8). Мы исключим из рассмотрения электроны оболочки  $1s^2$ , поскольку они находятся в узких низколежащих зонах  $\Gamma_1$  и  $\Gamma'_2$ . Чтобы получить волновую функцию состояния, соответствующего низшей точке  $\Gamma_1$  на рис. 10.8, нужно в волновой функции (14.2) взять для каждой решетки  $2s$ -функции и выбрать знак плюс; при этом имеем

$$\Psi(\Gamma_1) = (2N)^{-1/2} \sum_n [\varphi_s(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n) + \varphi_s(\mathbf{x} - \mathbf{x}_n - \mathbf{t})]; \quad (14.3)$$

здесь  $\mathbf{x}_n$  пробегает все узлы любой из гранецентрированных кубических решеток. Такая комбинация, как было сказано выше, называется связывающей. Пока нет другого удовлетворительного способа построения низколежащего состояния  $\Gamma_1$ .

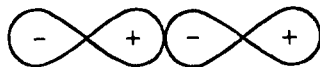
Если исходить из модели свободных электронов и располагать состояния, соответствующие точке  $\Gamma$ , по их энергии, то следующими после состояния  $\Gamma_1$  будут восемь состояний, соответствующих одному и тому же значению энергии и разным значениям вектора обратной решетки:  $\mathbf{G} = 2\pi/a (\pm 1; \pm 1; \pm 1)$ . Эти состояния принадлежат четырем различным представлениям группы куба. В кристалле восьмикратное вырождение снимается, и получаются два трехкратно вырожденных уровня  $\Gamma'_{25}$  и  $\Gamma_{15}$  и два невырожденных уровня  $\Gamma_1$  и  $\Gamma'_2$ . Волновая функция состояния  $\Gamma_1$  должна строиться из  $3s$ -орбит и, следовательно, этому состоянию будет соответствовать весьма большая энергия.

Следует ожидать, что уровень  $\Gamma'_{25}$  лежит ниже уровня  $\Gamma_{15}$ . Для  $\Gamma'_{25}$  расположение  $p$ -орбит вдоль кратчайшей линии, соединяющей два атома в ячейке, схематически можно представить в виде



*Связывающие  $p$ -орбиты*

Эта конфигурация четна при инверсии относительно середины линии. Для  $\Gamma_{15}$  конфигурация орбит должна быть нечетной относительно инверсии, т. е. иметь вид



*Антисвязывающие  $p$ -орбиты*

Соответствующая волновая функция должна содержать фурье-компоненты с волновыми векторами, вдвое большими, чем в случае  $\Gamma'_{25}$ . Это качественное рассмотрение позволяет предположить, что уровень  $\Gamma'_{25}$  лежит ниже  $\Gamma_{15}$ ; так, по-видимому, и обстоит дело в действительности во всех кристаллах со структурой алмаза и цинковой обманки.

Руководствуясь теми же соображениями, нельзя определить положение антисвязывающего  $s$ -уровня для  $\Gamma'_2$ . В алмазе и кремнии  $\varepsilon(\Gamma_{15}) < \varepsilon(\Gamma'_2)$ ; в более тяжелых элементах порядок уровней оказывается обратным, видимо, из-за того, что большой

потенциал ионного остова понижает  $s$ -уровень относительно  $p$ -уровней.

**Структура края валентной зоны.** В кристаллах типа алмаза краю валентной зоны соответствует состояние с трехкратным орбитальным вырождением; если принять во внимание спин, то вырождение оказывается шестикратным. Спин-орбитальное взаимодействие частично снимает вырождение, расщепляя  $p$ -уровни на  $p_{3/2}$ - и  $p_{1/2}$ -уровни. В алмазе спин-орбитальное расщепление  $\Delta$  оценивается в 0,006 эв (табл. 14.1), что значительно

Таблица 14.1

**Характеристика энергетических зон некоторых полупроводниковых кристаллов \*)**

Характеристики зонной структуры	Алмаз	Si	Ge	InSb
Минимальная ширина запрещенной зоны $E_g$ , эв . . . . .	5,33	1,14	0,744	0,23
Расстояние между зонами по вертикали при $k=0$ , эв . . . . .		(2,5)	0,898	$0,23 \cdot 10^{-4}$
Ширина валентной зоны, эв . . . . .	(20)	17	7,0	
Спин-орбитальное расщепление валентной зоны $\Delta$ , эв . . . . .	0,006	0,04	0,29	(0,9)
$m_l/m$ на краю зоны проводимости . .		0,98	1,64	0,014
$m_t/m$ на краю зоны проводимости . .		0,19	0,082	0,014
Параметры края валентной зоны				
		$\begin{cases} 2mA'/\hbar^2 \\ 2m B /\hbar^2 \\ 2m C /\hbar^2 \end{cases}$	$\begin{cases} -4,0 \\ 1,1 \\ 4,1 \end{cases}$	$\begin{cases} -13,1 \\ 8,3 \\ 12,5 \end{cases}$

\*) Все характеристики получены при гелиевой температуре, за исключением данных о минимальной ширине запрещенной зоны в алмазе, определенных при комнатной температуре.

меньше ширины запрещенной зоны, равной 5,3 эв. При переходе к элементам с большими атомными номерами спин-орбитальное взаимодействие значительно увеличивается, тогда как ширина запрещенной зоны может уменьшаться. Например, в InSb спин-орбитальное расщепление составляет 0,9 эв, а ширина запрещенной зоны равна 0,23 эв.

Таким образом, спин-орбитальное расщепление может превышать энергетическое расстояние между зонами; в тяжелых элементах это расщепление является одним из основных факторов, определяющих ширину запрещенной зоны. Даже в ал-

мазе расщепление играет существенную роль в экспериментах с дырками, если эффективная температура последних не превышает 50° К. Однако в математическом отношении удобнее сначала развить  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -теорию возмущений для края валентной зоны, пренебрегая спин-орбитальным взаимодействием, а затем учесть и его.

Мы произвольно выберем базис представления  $\Gamma'_{25}$  при  $\mathbf{k}=0$ , предположив, что три вырожденных орбитальных состояния преобразуются следующим образом:

$$\epsilon'_1 \sim yz, \quad \epsilon'_2 \sim zx, \quad \epsilon'_3 \sim xy. \quad (14.4)$$

Во втором порядке матричные элементы энергии возмущения имеют вид [2]

$$\langle \epsilon'_r | H'' | \epsilon'_s \rangle = \frac{1}{m^2} \sum_{\delta} \frac{\langle r | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | \delta \rangle \langle \delta | \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | s \rangle}{\epsilon_s - \epsilon_{\delta}}, \quad (14.5)$$

где  $r, s$  принимают значения 1, 2, 3, а суммирование ведется по всем состояниям с  $\mathbf{k}=0$ , за исключением рассматриваемых нами состояний на краю валентной зоны. Зависимость матричных элементов  $\langle r | H'' | s \rangle$  от компонент вектора  $\mathbf{k}$  находят, положив все энергетические знаменатели в правой части (14.5) равными друг другу. Тогда из условия полноты следует, что

$$\langle r | H'' | s \rangle \sim \langle r | (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p})^2 | s \rangle. \quad (14.6)$$

Используя (14.4) и вычисляя производные, получим

$$\langle 1 | H'' | 2 \rangle = 2k_x k_y \langle 1 | p_y p_x | 2 \rangle \quad (14.7)$$

и аналогичные выражения для других матричных элементов.

Секулярное уравнение будет иметь вид

$$\begin{vmatrix} D_x - \lambda & Nk_x k_y & Nk_x k_z \\ Nk_x k_y & D_y - \lambda & Nk_y k_z \\ Nk_x k_z & Nk_y k_z & D_z - \lambda \end{vmatrix} = 0, \quad (14.8)$$

где

$$D_x = Lk_x^2 + M(k_y^2 + k_z^2), \quad D_y = Lk_y^2 + M(k_x^2 + k_z^2), \\ D_z = Lk_z^2 + M(k_x^2 + k_y^2).$$

Кубическая симметрия кристалла позволяет нам выразить все коэффициенты через три постоянные  $L, M, N$ . Собственные значения энергии определяются формулой  $\epsilon(\mathbf{k}) = \epsilon(0) + k^2/2m + \lambda$ . Выражения для  $L, M, N$ , упрощенные из соображений симметрии, приведены в работе Дрессельхауза, Кипа и Киттеля [3].

Чтобы учесть спин-орбитальные эффекты, возьмем в качестве базиса шесть функций  $\epsilon'_1\alpha$ ,  $\epsilon'_2\alpha$ ,  $\epsilon'_3\alpha$ ,  $\epsilon'_1\beta$ ,  $\epsilon'_2\beta$ ,  $\epsilon'_3\beta$ , где  $\alpha$  и  $\beta$  — спинные функции. Учтем в операторе возмущения спин-орбитальное взаимодействие в виде

$$H_{so} = \frac{1}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V) \cdot \mathbf{p}, \quad (14.9)$$

и отбросим член, который получается при замене  $\mathbf{p}$  в (14.9) на  $\mathbf{k}$ . Предположим, что мы переходим от указанного базиса к такому, в котором величины  $J$ ,  $m_J$  диагональны; здесь  $\mathbf{J}$  — оператор полного момента количества движения. Тогда в новом (6×6)-секулярном уравнении учет спин-орбитального взаимодействия приведет просто к вычитанию величины расщепления  $\Delta$  из двух диагональных членов, соответствующих состояниям  $|1/2; 1/2\rangle$  и  $|1/2; -1/2\rangle$ .

Если мы ограничимся такими энергиями, что  $k^2/2m\Delta \ll 1$ , то (6×6)-секулярное уравнение будет иметь приближенные собственные значения<sup>1)</sup>

$$\epsilon(\mathbf{k}) = Ak^2 \pm [B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_x^2k_z^2)]^{1/2}, \quad (14.10)$$

$$\epsilon(\mathbf{k}) = -\Delta + Ak^2. \quad (14.11)$$

Имеются, таким образом, три корня, определяемые (14.10) и (14.11); каждый из корней является двойным, как этого требует инвариантность гамильтониана относительно обращения времени и пространственной инверсии. При  $\mathbf{k}=0$  решения (14.10) отвечают четырехкратно вырожденному состоянию, которое принадлежит представлению  $\Gamma_8$  группы куба; это представление может быть осуществлено атомными  $p_{3/2}$ -функциями каждого атома. Решение (14.11) при  $\mathbf{k}=0$  отвечает двукратно вырожденному состоянию, которое принадлежит представлению  $\Gamma_7$ ; последнее может быть реализовано атомными  $p_{1/2}$ -функциями. Зона  $\Gamma_7$  называется отщепленной зоной и лежит энергетически ниже, чем зона  $\Gamma_8$ . Наличие зоны  $\Gamma_7$  впервые было установлено из анализа экспериментов по оптическому поглощению в германии  $p$ -типа. Значения величин  $A$ ,  $B$  и  $C$ , определенные методом циклотронного резонанса, приведены в табл. 14.1. Запись (14.10) в явном виде будет приведена в конце этой главы.

*Алмаз.* обстоятельный теоретический расчет зонной структуры алмаза приведен в работах [5, 6]. Найденные результаты показаны на рис. 14.2. Краю валентной зоны отвечает точка  $\Gamma_{25}'$ . Край зоны проводимости лежит, по-видимому, на оси  $\Delta$ ; элек-

<sup>1)</sup> Решения, справедливые в более широкой области значений  $\mathbf{k}$ , были получены в работе [4].

тронные энергетические поверхности имеют вид шести эквивалентных сфероидов, по одному вдоль каждой оси типа [100]. Вычисленная ширина запрещенной зоны, равная 5,4 эв, хорошо согласуется с наблюдаемым значением 5,33 эв. Из эксперимента известно, что края зон не прямые, т. е. края валентной зоны и

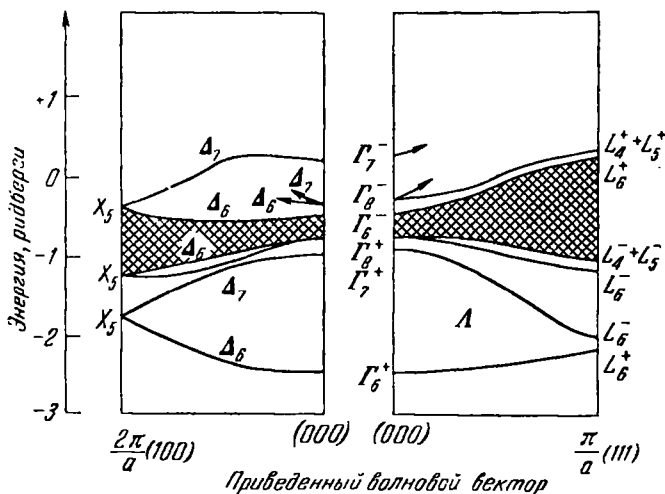


Рис. 14.3. Схематическое изображение энергетических зон алмаза с учетом спин-орбитальных эффектов [5].

зоны проводимости соединяются отличным от нуля вектором  $k$ . Опыты по циклотронному резонансу в алмазе  $p$ -типа дают  $m^* \approx 0,7 m$  и  $2,2 m$  соответственно для легких и тяжелых дырок на краю зоны и  $m^* \approx 1,06 m$  для зоны, отщепленной в результате спин-орбитального взаимодействия. Расщепление, вызванное спин-орбитальным взаимодействием, показано на рис. 14.3.

**Кремний.** Энергетические зоны в кремнии без учета спин-орбитального взаимодействия изображены на рис. 14.4. Зонная структура кремния аналогична зонной структуре алмаза: край валентной зоны принадлежит представлению  $\Gamma'_{25}$ , а край зоны проводимости — представлению  $\Delta_1$ ; он находится в некоторой неособой точке на прямой, соединяющей точки  $\Gamma$  и  $X$ . Ряд данных указывает на то, что минимум зоны проводимости лежит в точке  $2\pi/a(0,86; 0; 0)$ ; имеется шесть эквивалентных минимумов — по одному на каждое направление ребер куба. Поперечная и продольная эффективные массы имеют значения

$$m_t = 0,19 m, \quad m_l = 0,98 m.$$



Минимальная ширина запрещенной зоны составляет 1,14 эв; на диаграмме энергетических зон в  $k$ -пространстве соответствующий отрезок расположен не вертикально. В центре зоны Бриллюэна расстояние между точками  $\Gamma_{15}$  и  $\Gamma'_{25}$  составляет, по-видимому, около 2,5 эв. Значения констант валентной зоны  $A$ ,  $B$  и  $C$ ,

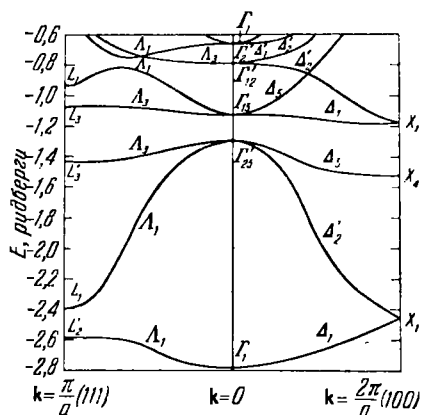


Рис. 14.4. Структура энергетических зон кремния [7, 8].

Спин-орбитальное взаимодействие здесь не учитывается.

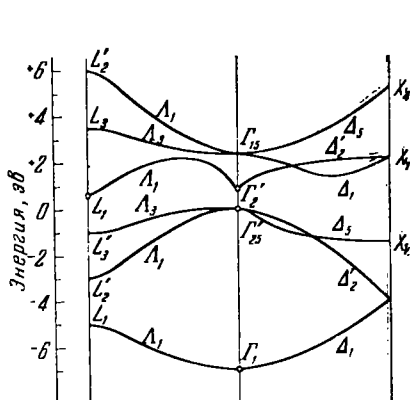


Рис. 14.5. Энергетические зоны германия вдоль осей [100] и [111] (согласно экспериментальным данным и расчетам Германа [5]).

Спин-орбитальное взаимодействие не учитывается. Уровни, полученные из эксперимента, обозначены кружками.

вычисленные Клейнманом и Филлипсом [7], находятся в прекрасном согласии со значениями, полученными из опытов по циклотронному резонансу.

**Германий.** Зонная структура без спин-орбитального взаимодействия показана на рис. 14.5. Край валентной зоны находится в точке  $\Gamma'_{25}$ ; спин-орбитальное расщепление составляет 0,29 эв. Минимумы зоны проводимости лежат в направлениях [111] на границе зоны Бриллюэна, т. е. край зоны проводимости находится в точке  $L$  и считается, что он соответствует представлению  $L_1$ . Эффективная масса электронов на вытянутых сфероидальных энергетических поверхностях резко анизотропна:  $m_l = 1,64 m$ ,  $m_t = 0,082 m$ . В состоянии  $\Gamma'_2$  при  $k=0$  эффективная масса изотропна и  $m^* = 0,036 m$ . Это состояние обычно не занято, но можно определить эффективную массу электронов по расщеплению линий поглощения в магнитном поле. Основное различие, появляющееся при переходе от кремния к германию, состоит

в том, что в кремнии низшим состоянием в зоне проводимости при  $k=0$  является вырожденное состояние  $\Gamma_{15}$ , а в германии — невырожденное состояние  $\Gamma'_2$ . В сером олове (олово расположено в периодической таблице после германия) состояние  $\Gamma'_2$ , по-видимому, остается ниже  $\Gamma_{15}$ .

*Антимонид индия.* Кристаллы InSb и цинковой обманки имеют одинаковую структуру, которая существенно отличается от структуры алмаза. Можно считать, что кристаллическая решетка алмаза состоит из двух одинаковых взаимопроникающих гранцентрированных кубических решеток, тогда как в InSb одна из решеток содержит атомы индия, а другая — атомы сурьмы. Их валентности равны 3 и 5, так что InSb служит примером соединения типа  $A^{III}B^V$ . Симметрия кристалла остается той же, что и у алмаза, но центра симметрии уже нет. Поэтому теперь мы уже не можем говорить, что при заданном  $k$  энергетические уровни остаются неизменными, если подвергнуть волновые функции операции комплексного сопряжения. Оператор обращения времени  $K$  по-прежнему коммутирует с гамильтонианом, так что уровни  $\epsilon_{k\lambda}$  и  $\epsilon_{-k\lambda}$  совпадают. В зонной структуре возникает ряд изменений по сравнению с соответствующими кристаллами типа  $A^{IV}B^{IV}$ , так как среди элементов симметрии теперь уже нет центра симметрии. По этой причине появляется компонента потенциального поля кристалла, антисимметричная относительно точки, лежащей посередине между двумя атомами примитивной ячейки.

Можно ожидать, что в кристаллах  $A^{III}B^V$ , где низшее состояние в зоне проводимости при  $k=0$  принадлежит представлению  $\Gamma_{15}$ , наличие антисимметричного потенциала вызовет «перемешивание» представления  $\Gamma_{15}$  и представления  $\Gamma'_{25}$ , которое в отсутствие антисимметричного потенциала соответствовало бы краю валентной зоны<sup>1)</sup>. Если указанные представления вырождены (как в случае свободных электронов), то наличие антисимметричного потенциала приведет к расщеплению соответствующих уровней; если же уровни и так расщеплены, то антисимметричный потенциал вызовет увеличение этого расщепления. В VN вычисленное расстояние между зонами при  $k=0$  оказалось равным примерно 10 эВ [8], т. е. почти вдвое большей величине, чем у алмаза. Отметим, что в AlP измеренная ширина запрещенной зоны составляет 3,0 эВ, а в кремнии она равна 1,1 эВ. В InSb и сером олове зона проводимости при

---

<sup>1)</sup> Другими словами, волновые функции, осуществляющие одно из этих представлений, будут линейными комбинациями функций, осуществляющих другое представление. (Прим. перев.)

$k=0$  принадлежит представлению  $\Gamma'_2$ ; наличие антисимметричного потенциала увеличивает ширину запрещенной зоны у InSb до 0,23 эв (у серого олова всего лишь 0,07 эв). В обоих этих кристаллах край зоны проводимости находится в точке  $k=0$ <sup>1)</sup>.

Спин-орбитальное расщепление  $\Delta$  края валентной зоны в InSb считается равным 0,9 эв, что примерно в четыре раза больше расстояния между зонами. В этой ситуации не имеет смысла рассматривать задачу, пренебрегая спином. Если учесть спин, то край валентной зоны будет принадлежать четырехкратному представлению  $\Gamma_8$  группы куба, а отщепленная зона — представлению  $\Gamma_7$ . Край зоны проводимости может принадлежать представлениям  $\Gamma_6$  или  $\Gamma_7$ ; оба соответствуют двукратно вырожденным уровням.

Применяя  $k \cdot p$ -теорию возмущений (в первом порядке по  $k$ ), мы не получим вклада в энергию для любого из этих двукратных представлений. Это следует из того, что вектор  $p$  преобразуется так же, как векторное представление  $\Gamma_V$ , а в прямое произведение  $\Gamma_V \times \Gamma_6$  не входит  $\Gamma_6$ ; аналогично, в прямое произведение  $\Gamma_V \times \Gamma_7$  не входит  $\Gamma_7$ . Таким образом, в первом порядке матричные элементы тождественно равны нулю, т. е.  $k \cdot \langle \Gamma_6 | p | \Gamma_6 \rangle = 0$ ,  $k \cdot \langle \Gamma_7 | p | \Gamma_7 \rangle = 0$ . Во втором порядке вклад в энергию не равен нулю, но вырождение в этом порядке не снимается. В третьем порядке теории возмущений мы получаем расщепление уровней  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_7$ ; исключение составляет тот случай, когда вектор  $k$  имеет направление [100] или [111], т. е.

$$\varepsilon(k) = C_0 k^2 \pm C_1 [k^2 (k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2) - 9 k_x^2 k_y^2 k_z^2]^{1/2}. \quad (14.12)$$

Из опытов по циклотронному резонансу известно, что

$$m^* = \frac{1}{2C_0} = 0,014m.$$

В первом порядке по  $k$  четырехкратное представление  $\Gamma_8$  дает вклад в энергию, поскольку

$$\Gamma_V \times \Gamma_8 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8,$$

т. е. прямое произведение  $\Gamma_V \times \Gamma_8$  содержит  $\Gamma_8$ . Поэтому в первом порядке будут существовать матричные элементы, отличные от нуля, т. е.  $k \cdot \langle \Gamma_8 | p | \Gamma_8 \rangle \neq 0$ .

В непосредственной близости от точки  $k=0$  четыре зоны вблизи края в первом порядке по  $k$  можно описать следующим образом:

$$\varepsilon(k) = \pm C \{ k^2 \pm [3(k_x^2 k_y^2 + k_y^2 k_z^2 + k_z^2 k_x^2)]^{1/2} \}^{1/2}. \quad (14.13)$$

<sup>1)</sup> Подробное теоретическое рассмотрение зонной структуры InSb см. в работах Дрессельхауза [9] и Кэйна [10].

Здесь знаки плюс и минус выбираются независимо, что и дает четыре зоны. Расщепление уровней показано на рис. 14.6. Постоянная  $C$  очень мала, и при увеличении вектора  $\mathbf{k}$  обычные квадратичные члены (как и в (14.10)) начинают вскоре преобладать над линейными. Члены с  $C$  слегка смещают край зоны из точки  $\mathbf{k}=0$ ; есть основания полагать, что в случае  $\text{InSb}$  появляется «гнездо», образуемое краями зон и лежащее в направлении  $[111]$  на расстоянии, равном  $0,003$  расстояния от центра зоны Бриллюэна до ее границы. При этом энергия в точке максимума на  $10^{-4}$  эв превышает энергию при  $\mathbf{k}=0$ . Для дырок с энергиями, значительно большими  $10^{-4}$  эв, валентная зона в  $\text{InSb}$  остается такой же, как в германии.

Циклотронный и спиновый резонансы в полупроводниках (с учетом спин-орбитального взаимодействия). Рассмотрим край зоны проводимости в кристалле ромбической системы и предположим, что зона имеет только двукратное вырождение, связанное с инвариантностью относительно обращения времени. Пусть также кристалл обладает центром симметрии. В отсутствие магнитного поля получим для энергии во втором порядке по  $\mathbf{k}$

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sum D_{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta \quad (14.14)$$

$(\alpha, \beta = x, y, z).$

При наличии магнитного поля двухкомпонентное эффективное волновое уравнение Ванье (см. гл. 9) можно записать, рассматривая  $\mathbf{k} = \mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}$  как оператор, в виде

$$\left[ \sum D_{\alpha\beta} \left( p_\alpha - \frac{e}{c} A_\alpha \right) \left( p_\beta - \frac{e}{c} A_\beta \right) - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H} \right] \psi(\mathbf{x}, s) = \varepsilon \psi(\mathbf{x}, s), \quad (14.15)$$

где  $s$  — спиновая координата; оператор спинового магнитного момента записан в виде  $\mu_B \boldsymbol{\sigma}$ .

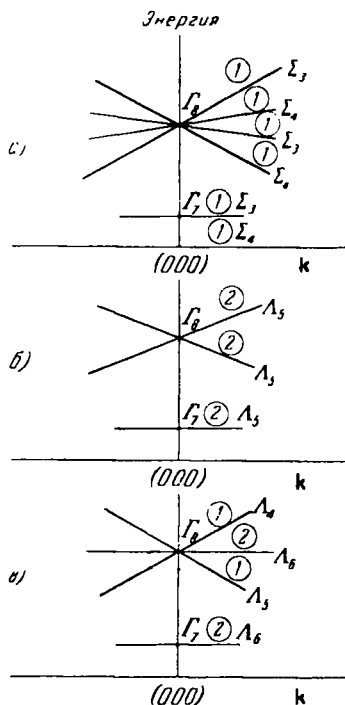


Рис. 14.6. Зависимость энергии от волнового вектора в антимониде индия.

Показано в первом приближении для энергии спин-орбитальное расщепление уровня  $\Gamma'_{25}$  в направлениях  $[110]$  (а),  $[100]$  (б) и  $[111]$  (в). Цифры в кружках указывают кратность вырождения соответствующих состояний.

При использовании выражений вида (14.15) обычно неявно предполагают, что компоненты  $\mathbf{k}$  коммутируют. В отсутствие магнитного поля это действительно так, т. е.

$$[k_\alpha, k_\beta] = [p_\alpha, p_\beta] = 0, \quad (14.16)$$

но при наличии магнитного поля в коммутаторы для компонент  $\mathbf{k}$  войдут величины  $[p_\alpha, A_\beta]$ , вообще говоря, не равные нулю. При калибровке  $\mathbf{A} = H(0, x, 0)$  имеем

$$[k_x, k_z] = 0, \quad [k_y, k_z] = 0, \quad (14.17)$$

$$[k_x, k_y] = \frac{eH}{c} [x, p_x] = i \frac{eH}{c}. \quad (14.18)$$

Поэтому нам нужно записать (14.14) в таком виде, который позволил бы учесть возможный вклад от антисимметричной формы  $[k_x, k_y]$ . Для этого возьмем (14.14) в виде

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sum (D_{\alpha\beta}^S \{k_\alpha, k_\beta\} + D_{\alpha\beta}^A [k_\alpha, k_\beta]), \quad (14.19)$$

где при суммировании каждая пара  $\alpha\beta$  берется только один раз, т. е. если учтено  $\alpha\beta$ , то  $\beta\alpha$  учитывать уже не нужно. Здесь

$$\{k_\alpha, k_\beta\} = k_\alpha k_\beta + k_\beta k_\alpha, \quad (14.20)$$

а  $D_{\alpha\beta}^S$  и  $D_{\alpha\beta}^A$  — соответственно симметричные и антисимметричные коэффициенты. В отсутствие магнитного поля вклад в (14.19) вносит только симметричный член, так как в этом случае  $[k_\alpha, k_\beta] = 0$ .

Коэффициенты  $D_{\alpha\beta}$  получаются из  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -теории возмущений в виде

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{2m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m^2} \sum'_\delta \frac{\langle \gamma | p_\alpha | \delta \rangle \langle \delta | p_\beta | \gamma \rangle}{\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\delta} \equiv \equiv \frac{1}{2m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m^2} \langle \gamma | p_\alpha \frac{1}{\varepsilon_\gamma - H_0} p_\beta | \gamma \rangle, \quad (14.21)$$

где  $\gamma$  означает рассматриваемое состояние при  $\mathbf{k} = 0$ . Тогда для  $D_{\alpha\beta}^S$  и  $D_{\alpha\beta}^A$  находим

$$D_{\alpha\beta}^S = \frac{1}{2} (D_{\alpha\beta} + D_{\beta\alpha}), \quad D_{\alpha\beta}^A = \frac{1}{2} (D_{\alpha\beta} - D_{\beta\alpha}), \quad (14.22)$$

$$D_{\alpha\beta}^A = \frac{1}{4m^2} \sum'_\delta \frac{\langle \gamma | p_\alpha | \delta \rangle \langle \delta | p_\beta | \gamma \rangle - \langle \gamma | p_\beta | \delta \rangle \langle \delta | p_\alpha | \gamma \rangle}{\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\delta} = -D_{\beta\alpha}^A. \quad (14.23)$$

При нашей калибровке в системе координат с осями вдоль осей кристалла имеем

$$D_{\alpha\beta}^S = D_{\alpha\alpha} \delta_{\alpha\beta} \quad (14.24)$$

и, используя (14.18), для полного антисимметричного вклада в  $\varepsilon(\mathbf{k})$ , получим

$$D_{xy}^A [k_x, k_y] = D_{xy}^A \frac{ie}{c} H. \quad (14.25)$$

Таким образом,

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = D_{\alpha\alpha} k_\alpha k_\alpha + i D_{xy}^A \frac{e}{c} H - \mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H}. \quad (14.26)$$

Теперь выразим  $D_{xy}^A$  через компоненту  $L_z$  орбитального момента количества движения.

В нулевом магнитном поле уравнение движения ( $x$ -компонента) имеет вид

$$i\dot{x} = [x, H] = i \left( \frac{1}{m} p_x + \frac{1}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V)_x \right) \equiv i \frac{\Pi_x}{m}. \quad (14.27)$$

Член с  $(\boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V)_x$  возникает из-за спин-орбитального члена в гамильтониане

$$H_{so} = \frac{1}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V) \cdot \mathbf{p}, \quad (14.28)$$

где  $V(\mathbf{x})$  есть периодический потенциал внутрикристаллического поля; составив коммутатор  $[x, H_{so}]$ , получим

$$[x, H_{so}] = \frac{i}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V)_x. \quad (14.29)$$

Оператор  $\Pi$  определяется равенством (14.27), совпадающим с (9.29); в большинстве случаев член с  $\boldsymbol{\sigma} \times \text{grad } V$  является лишь малой поправкой к члену с  $\mathbf{p}$ . При наличии спин-орбитального взаимодействия вектор  $\Pi$  обладает в сущности теми же свойствами, что и  $\mathbf{p}$  в отсутствие этого взаимодействия.

Запишем теперь (14.27) для нулевого магнитного поля в представлении, в котором гамильтониан  $H$  диагонален

$$\frac{i}{m} \langle \gamma | \Pi_x | \delta \rangle = \langle \gamma | x | \delta \rangle \varepsilon_\delta - \varepsilon_\gamma \langle \gamma | x | \delta \rangle. \quad (14.30)$$

Если пренебречь различием между  $\mathbf{p}$  и  $\Pi$ , то

$$\begin{aligned} \sum_{\delta} \frac{\langle \gamma | p_\alpha | \delta \rangle \langle \delta | p_\beta | \gamma \rangle - \langle \gamma | p_\beta | \delta \rangle \langle \delta | p_\alpha | \gamma \rangle}{\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\delta} &= \\ &= im \sum_{\delta} (\langle \gamma | x_\alpha | \delta \rangle \langle \delta | p_\beta | \gamma \rangle - \\ &- \langle \gamma | x_\beta | \delta \rangle \langle \delta | p_\alpha | \gamma \rangle) = im \langle \gamma | L_{\alpha \times \beta} | \gamma \rangle. \end{aligned} \quad (14.31)$$

Здесь мы воспользовались соотношением  $\langle 0 | x | 0 \rangle = 0$ , которое при  $\mathbf{k} = 0$  следует из соображений четности, если кристалл

обладает центром симметрии. Если  $\alpha \equiv x$ ,  $\beta \equiv y$ , то  $L_z$  в (14.31) есть компонента орбитального момента количества движения  $L$ .

Из (14.23) и (14.31) имеем

$$iD_{xy}^A = -\frac{1}{2m} \langle \gamma | L_z | \gamma \rangle. \quad (14.32)$$

Если  $|C\gamma\rangle$  есть состояние, сопряженное  $|\gamma\rangle$  в смысле (9.44), то

$$\begin{aligned} \langle C\gamma | L_z | C\gamma \rangle &= \langle \gamma | C^{-1} L_z C | \gamma \rangle = \\ &= -\langle \gamma | L_z C^{-1} C | \gamma \rangle = -\langle \gamma | L_z | \gamma \rangle, \end{aligned} \quad (14.33)$$

так как, согласно (9.135),  $CL_z = -L_z$ ,  $C^{-1}L_z = -L_z$ . Поэтому можно написать

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = D_{\alpha\alpha} k_\alpha k_\alpha - \frac{e}{2mc} \langle \gamma | L_z | \gamma \rangle \sigma_z H - \mu_B \sigma_z H, \quad (14.34)$$

поскольку в состояниях  $\gamma$  и  $C\gamma$  спины противоположны. Таким образом,

$$\boxed{\varepsilon(\mathbf{k}) = D_{\alpha\alpha} k_\alpha k_\alpha - \mu^* \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H}.} \quad (14.35)$$

Здесь аномальный магнитный момент  $\mu^*$  определяется соотношением

$$\begin{aligned} \frac{\mu^*}{\mu_B} &= \langle \gamma | L_z | \gamma \rangle + 1 = 1 + \\ &+ \frac{1}{im} \sum_{\delta}' \frac{\langle \gamma | p_x | \delta \rangle \langle \delta | p_y | \gamma \rangle - \langle \gamma | p_y | \delta \rangle \langle \delta | p_x | \gamma \rangle}{\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\delta}, \end{aligned} \quad (14.36)$$

$$\frac{\mu^*}{\mu_B} = 1 + \frac{1}{2im} \text{Im} \sum_{\delta}' \frac{\langle \gamma | p_x | \delta \rangle \langle \delta | p_y | \gamma \rangle}{\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\delta}, \quad (14.37)$$

где символ  $\text{Im}$  означает мнимую часть соответствующего выражения; мы использовали здесь эрмитовость оператора  $\mathbf{p}$ . Члены  $D_{\alpha\alpha} k_\alpha k_\alpha$  в (14.35) ответственны за расщепление, наблюдаемое в циклотронном резонансе; член  $-\mu^* \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H}$  — за расщепление, наблюдаемое в спиновом резонансе.

Рассмотрим теперь аномальный магнитный момент для частной модели, вполне типичной для многих полупроводников. В этой модели мы определим  $g$ -фактор и магнитный момент в состоянии  $|0\gamma\rangle$ , предполагая, что оно относится к состояниям  $s$ -типа, соответствует краю зоны проводимости и его спин направлен вдоль оси  $z$ . Энергия этого состояния выше края валентной зоны (уровень  $p_{3/2}$ ) на  $E_g$ . Край валентной зоны тоже относится к точке  $\mathbf{k}=0$ ; под этим состоянием на расстоянии  $\Delta$  лежит уровень  $p_{1/2}$ , отщепленный в результате спин-орбитального

взаимодействия. Предположим, что взаимодействие существует только между этими зонами. В отсутствие спин-орбитального взаимодействия энергия  $\Delta$  равна нулю, и тогда матричный элемент  $\langle 0|L_z|0\rangle$  тоже обращается в нуль, поскольку представление можно выбрать так, что для любого состояния  $\delta$  в данном представлении либо  $\langle \psi|\rho_x|\delta\rangle=0$ , либо  $\langle \psi|\rho_y|\delta\rangle=0$ . Чтобы убедиться в этом, достаточно положить  $\delta=x, y, z$ .

Состояния  $|J; m_J\rangle$  схематически можно представить в виде

$$\left. \begin{aligned} \left| \frac{3}{2}; \frac{3}{2} \right\rangle &= 2^{-1/2} (x + iy) \alpha, \\ \left| \frac{3}{2}; -\frac{3}{2} \right\rangle &= 2^{-1/2} (x - iy) \beta, \\ \left| \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right\rangle &= 3^{-1/2} [z\alpha - (x + iy) \beta], \\ \left| \frac{3}{2}; \frac{1}{2} \right\rangle &= 6^{-1/2} [2z\alpha + (x + iy) \beta], \\ \left| \frac{3}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= 6^{-1/2} [2z\beta - (x - iy) \alpha], \\ \left| \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= 3^{-1/2} [z\beta + (x - iy) \alpha]. \end{aligned} \right\} \quad (14.38)$$

Фазы этих состояний удовлетворяют соотношению  $K|J; m_J\rangle = |J; -m_J\rangle$ , где  $K = -i\sigma_y K_0$  — кramerсовский оператор обращения времени. Отметим, что они отличны от фаз, которые получаются при неоднократном применении оператора  $J$ . Далее,

$$\left. \begin{aligned} p_x \left| \frac{3}{2}; \frac{3}{2} \right\rangle &= -i2^{-1/2} \alpha, \\ p_x \left| \frac{3}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= -i6^{-1/2} \beta, \\ p_x \left| \frac{3}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= i6^{-1/2} \alpha, \\ p_x \left| \frac{3}{2}; -\frac{3}{2} \right\rangle &= -i2^{-1/2} \beta, \\ p_y \left| \frac{3}{2}; \frac{3}{2} \right\rangle &= 2^{-1/2} \alpha, \\ p_y \left| \frac{3}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= 6^{-1/2} \beta, \\ p_y \left| \frac{3}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= 6^{-1/2} \alpha, \\ p_y \left| \frac{3}{2}; -\frac{3}{2} \right\rangle &= -2^{-1/2} \beta. \end{aligned} \right\} \quad (14.39)$$



Рассматривая соответствующие матричные элементы с состояниями  $\langle \gamma |$ , мы видим, что вклад в  $\langle \gamma | L_z | \gamma \rangle$ , вносимый состоянием с  $J=3/2$ , равен  $-2/3mE_g$ . Вклад, вносимый состоянием с  $J=1/2$ , найдем, используя равенства

$$\left. \begin{aligned} p_x \left| \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right\rangle &= i3^{-1/2}\beta, & p_y \left| \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \right\rangle &= -3^{-1/2}\beta, \\ p_x \left| \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= -i3^{-1/2}\alpha, & p_y \left| \frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right\rangle &= -3^{-1/2}\alpha. \end{aligned} \right\} \quad (14.40)$$

Отсюда вклад от состояний с  $J=1/2$  равен  $2/3m(E_g + \Delta)$ . Таким образом,

$$\langle \gamma | L_z | \mu \rangle = \frac{2}{3m} \left( \frac{1}{E_g + \Delta} - \frac{1}{E_g} \right) |\langle 0 | p_x | X \rangle|^2, \quad (14.41)$$

где  $X$  символически обозначает состояние  $x\alpha$  в  $(x, y, z; \alpha, \beta)$ -представлении состояния, соответствующего краю валентной зоны.

При  $m^* \ll m$  тензор эффективной массы для края зоны проводимости дается соотношением

$$\begin{aligned} \frac{m}{m^*} &\approx \frac{2}{m} \sum_{\delta} \frac{|\langle \gamma | p_x | \delta \rangle|^2}{\varepsilon_{\gamma} - \varepsilon_{\delta}} = \\ &= \frac{2}{m} \left[ \frac{2}{3E_g} + \frac{1}{3(E_g + \Delta)} \right] |\langle 0 | p_x | X \rangle|^2; \end{aligned} \quad (14.42)$$

матричные элементы здесь те же, что и в (14.41). Таким образом, мы получаем для  $m^* \ll m$  соотношение

$$\langle 0 | L_z | 0 \rangle \approx \frac{m}{m^*} \left( \frac{\Delta}{3E_g + 2\Delta} \right). \quad (14.43)$$

Для антимонида индия  $m^* \approx (1/70)m$ ,  $E_g \approx 0,2$  эв,  $\Delta \approx 0,9$  эв, так что  $\langle 0 | L_z | 0 \rangle \approx 25$ . В германии и кремнии орбитальные моменты значительно меньше.

Для электронов проводимости  $g$ -фактор при спиновом резонансе определяется выражением

$$g = \frac{2\mu^*}{\mu_B} \approx -\frac{m}{m^*} \left( \frac{2\Delta}{3E_g + 2\Delta} \right) + 2. \quad (14.44)$$

В случае InSb эта формула приводит к численному значению  $g \approx -50$ , что хорошо согласуется с экспериментом. При вычислении  $g$ -фактора эффективный гамилтониан берется в виде

$$H = \frac{1}{2m^*} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \mu^* \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{H}. \quad (14.45)$$

Из известных в настоящее время кристаллов наиболее узкую запрещенную зону имеет  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  [11]. У этого кристалла при

$x=0,136$  расстояние между валентной зоной и зоной проводимости, по-видимому, не превышает 0,006 эв, эффективная масса  $m^* \leq 0,0004m$  и  $g \geq 2500$  (у дна зоны проводимости). Малая величина эффективной массы и большое значение  $g$ -фактора являются, согласно  $k \cdot p$ -теории возмущений, прямым следствием малой ширины запрещенной зоны.

Тщательное и подробное изучение  $g$ -фактора электронов проводимости было проведено Яфетом [12]. Метод, который привел нас к формуле (14.35), был развит Латтинджером [13] для более сложной задачи, а именно для изучения поведения электронов, находящихся вблизи края зоны  $p_{3/2}$ , в магнитном поле (при этом рассматривались полупроводники типа алмаза). Он показал, что при наличии магнитного поля можно записать гамильтониан, ограничиваясь членами, квадратичными по  $k$ , в виде

$$H = \beta_1 k_\alpha k_\alpha + \beta_2 k_\alpha k_\alpha J_\alpha J_\alpha + 4\beta_3 (\{k_x, k_y\} \{J_x, J_y\} + \{k_y, k_z\} \{J_y, J_z\} + \{k_z, k_x\} \{J_z, J_x\}) + \beta_4 H_\alpha J_\alpha + \beta_5 H_\alpha J_\alpha J_\alpha J_\alpha, \quad (14.46)$$

где  $J_x, J_y, J_z$  —  $4 \times 4$ -матрицы, удовлетворяющие соотношению  $\mathbf{J} \times \mathbf{J} = i\mathbf{J}$ . Скобки  $\{ \}$  в (14.46), как обычно, означают антикоммутатор.

*Край валентной зоны при наличии спин-орбитального взаимодействия.* Мы хотим теперь установить явный вид выражения для энергии (14.10) вблизи края валентной зоны  $\Gamma_8$  кристалла со структурой алмаза. В отсутствие магнитного поля гамильтониан во втором порядке по  $k$  имеет, согласно (14.46), вид  $4 \times 4$ -матрицы, т. е.

$$H = \beta_1 k^2 + \beta_2 (k_x^2 J_x^2 + k_y^2 J_y^2 + k_z^2 J_z^2) + 4\beta_3 (\{k_x, k_y\} \{J_x, J_y\} + \{k_y, k_z\} \{J_y, J_z\} + \{k_z, k_x\} \{J_z, J_x\}). \quad (14.47)$$

Здесь  $\mathbf{J}$  есть  $4 \times 4$ -матрица, удовлетворяющая перестановочным соотношениям для момента импульса  $\mathbf{J} \times \mathbf{J} = i\mathbf{J}$ . Выражение (14.47) содержит все формы, квадратичные по  $k$  и  $\mathbf{J}$  и инвариантные относительно точечных групп преобразований кубической системы. Порядок матрицы, представляющей  $\mathbf{J}$ , равен  $4 \times 4$ , поскольку состояние  $\Gamma_8$  четырехкратно вырождено.

Нам известно, что гамильтониан  $H$  инвариантен относительно операции сопряжения, и следовательно, каждый корень в задаче о собственных значениях будет двойным. Мы сейчас изложим предложенный Хопфилдом прием для сведения выражения (14.47) к  $2 \times 2$ -матрице (поскольку независимых корней всего два).

При  $J = \frac{3}{2}$  в базисе  $|Jm_J\rangle$ , определяемом соотношениями (14.38), оператор обращения времени имеет следующее матричное представление:

$$K = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} K_0, \quad (14.48)$$

где  $K_0$  — оператор комплексного сопряжения. Равенство (14.48) легко проверить. Если

$$\varphi = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} \quad (14.49)$$

есть собственный вектор гамильтониана  $H$ , то

$$K\varphi = K \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d^* \\ c^* \\ -b^* \\ -a^* \end{pmatrix} \quad (14.50)$$

есть собственный вектор, соответствующий той же энергии, поскольку  $K$  коммутирует с гамильтонианом. Однако состояния  $\varphi$  и  $K\varphi$  взаимно независимы, поскольку

$$\overline{d \ c \ -b \ -a} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} = 0. \quad (14.51)$$

Мы можем поэтому скомбинировать из  $\varphi$  и  $K\varphi$  состояние с той же энергией, но с одним коэффициентом, скажем  $d$ , равным нулю:

$$\varphi' = (1 + \rho e^{i\alpha} K)\varphi, \quad (14.52)$$

где  $\rho$  и  $\alpha$  — постоянные. Здесь введено обозначение

$$\varphi' = \begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (14.53)$$

Таким образом, поскольку

$$H_{\mu\nu}\varphi_\nu = \lambda\varphi_\mu, \quad (14.54)$$

имеем

$$H_{41}a' + H_{42}b' + H_{43}c' = 0,$$

откуда

$$c' = -\frac{H_{41}}{H_{43}}a' - \frac{H_{42}}{H_{43}}b'. \quad (14.55)$$

Подставляя в (14.53) значение  $c'$ , можно переписать (14.54) в виде системы уравнений, в которой число уравнений превышает число неизвестных:

$$\begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a' \\ b' \\ -\frac{H_{41}}{H_{43}}a' - \frac{H_{42}}{H_{43}}b' \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{pmatrix}. \quad (14.56)$$

Нам достаточно первых двух компонент этого матричного уравнения. Их можно написать в виде

$$\begin{pmatrix} H_{11} - \frac{H_{41}}{H_{43}}H_{13} & H_{12} - \frac{H_{42}}{H_{43}}H_{13} \\ H_{21} - \frac{H_{41}}{H_{43}}H_{23} & H_{22} - \frac{H_{42}}{H_{43}}H_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix}. \quad (14.57)$$

В представлении (14.38)

$$H_{41} = H_{23} = 0, \quad H_{21} = -H_{43}, \quad H_{42} = -H_{13}^*, \quad (14.58)$$

так что уравнение (14.57) имеет решения

$$\lambda = \frac{1}{2}(H_{11} + H_{22}) \pm \left[ \frac{1}{4}(H_{11} - H_{22})^2 + |H_{12}|^2 + |H_{13}|^2 \right]^{1/2}, \quad (14.59)$$

эквивалентные стандартной форме (14.10).

### Примесные состояния и уровни Ландау в полупроводниках

Теперь займемся теорией мелких донорных и акцепторных уровней, связанных с примесями в полупроводниках, в частности, с трех- и пятивалентными примесями в германии и кремнии. Энергии ионизации этих примесей примерно равны 0,04 эв в кремнии и 0,01 эв в германии. Такие энергии значительно меньше ширины запрещенной зоны; поэтому естественно ожидать, что примесные состояния будут формироваться из одночастичных состояний соответствующей зоны — зоны проводимости или валентной зоны. Примесные состояния будут в некотором смысле водородоподобными, но более слабо связанными, в основном вследствие высокой диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  среды.

В константу Ридберга входит  $1/\epsilon^2$ ; при  $\epsilon = 15$  энергия связи, соответствующая такому состоянию, в 225 раз меньше, чем у водорода. При  $m^* < m$  энергия связи оказывается еще меньше.

Теорема Ванье дает нам эффективный гамильтониан для нашей задачи. Рассмотрим сначала упрощенную модель пятивалентной примеси в кремнии; в качестве зоны проводимости возьмем одну сфероидальную энергетическую поверхность в виде

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2m_l} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{1}{2m_l} k_z^2. \quad (14.60)$$

Для реального кристалла существует шесть эквивалентных сфероидов, каждый из которых расположен вдоль осей типа [100]. В отсутствие магнитного поля связанное с (14.60) уравнение Ванье имеет вид

$$\left[ \frac{1}{2m_l} (p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2m_l} p_z^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} \right] F(\mathbf{x}) = EF(\mathbf{x}). \quad (14.61)$$

Проверим справедливость уравнения (14.61). Прежде всего, встает вопрос о диэлектрической проницаемости. Вполне очевидно, что мы должны пользоваться диэлектрической проницаемостью  $\epsilon(\omega)$  или, еще лучше,  $\epsilon(\omega, \mathbf{q})$ , взятой при частоте  $\omega$ , которая соответствует энергии  $E$  примесного уровня, отсчитанной от края зоны. В интересующей нас ситуации эта энергия меньше ширины запрещенной зоны, так что электронная поляризуемость будет полностью вносить свой вклад в  $\epsilon(\omega)$ . Ионная поляризуемость будет давать вклад лишь в том случае, когда энергия связи примесного уровня мала по сравнению с частотой оптического фонов вблизи  $\mathbf{k} = 0$ .

Рассмотрим теперь применимость самого приближения эффективной массы. Уравнение Шредингера для одного электрона в возмущенной периодической решетке имеет вид

$$(H_0 + V)\Psi = E\Psi, \quad (14.62)$$

где  $H_0$  относится к идеальной решетке, а  $V$  — к примеси;  $\Psi$  — одноэлектронная волновая функция. Рассмотрим решение невозмущенной задачи

$$H_0\varphi_{kl} = \epsilon_l(\mathbf{k})\varphi_{kl}, \quad (14.63)$$

где

$$\varphi_{kl} \equiv |k l\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} u_{kl}(\mathbf{x}) \quad (14.64)$$

есть блоховская функция с волновым вектором  $\mathbf{k}$  и зонным индексом  $l$ . Предположим, что зона не вырождена. Решение  $\Psi(\mathbf{x})$  возмущенной задачи можно записать в виде

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}' l'} |k' l'\rangle \langle l' k'|. \quad (14.65)$$

Подставим (14.65) в уравнение Шредингера (14.62) и умножим его скалярно на  $\langle l\mathbf{k} |$ ; тогда мы сразу получим секулярное уравнение

$$\varepsilon_l(\mathbf{k})\langle l\mathbf{k} | \rangle + \sum \langle l\mathbf{k} | V | \mathbf{k}'l' \rangle \langle l'\mathbf{k}' | \rangle = E \langle l\mathbf{k} | \rangle. \quad (14.66)$$

Разложив возмущение  $V$  в ряд Фурье, получим

$$V = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{x}}; \quad (14.67)$$

отсюда

$$\langle l\mathbf{k} | V | \mathbf{k}'l' \rangle = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} \int d^3x \exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{x}] u_{\mathbf{k}l}^* u_{\mathbf{k}'l'}. \quad (14.68)$$

Поскольку  $u_{\mathbf{k}l}(\mathbf{x})$  имеет период прямой решетки, интеграл равен нулю, если

$$\mathbf{k} \neq \mathbf{k}' + \mathbf{K} + \mathbf{G}. \quad (14.69)$$

Мы рассматриваем только малые  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  и  $\mathbf{K}$ , и, следовательно, для представляющих интерес матричных элементов  $\mathbf{G} = 0$ . Заметим, что для кулоновского потенциала  $V_{\mathbf{K}} \sim 1/K^2$ . Секулярное уравнение можно написать в виде

$$\varepsilon_l(\mathbf{k})\langle l\mathbf{k} | \rangle + \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{K}} \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{K}, \mathbf{k}}^{ll'} \langle l', \mathbf{k} + \mathbf{K} | \rangle = E \langle l\mathbf{k} | \rangle, \quad (14.70)$$

где

$$\Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{K}, \mathbf{k}}^{ll'} = \int d^3x u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}, l}^*(\mathbf{x}) u_{\mathbf{k}l'}(\mathbf{x}). \quad (14.71)$$

При  $|\mathbf{K}| \rightarrow 0$  находим

$$\Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{K}, \mathbf{k}}^{ll'} \rightarrow \delta_{ll'}. \quad (14.72)$$

В этом предельном случае наше секулярное уравнение сводится к

$$\varepsilon_l(\mathbf{k})\langle l\mathbf{k} | \rangle + \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} \langle l, \mathbf{k} + \mathbf{K} | \rangle = E \langle l\mathbf{k} | \rangle. \quad (14.73)$$

Наша основная аппроксимация состоит в использовании (14.72). В этой аппроксимации различные зоны полностью независимы. Секулярное уравнение (14.73) совпадает с уравнением Шредингера в импульсном представлении, соответствующим следующей задаче Ванье в координатном представлении:

$$[\varepsilon_l(\mathbf{p}) + V(\mathbf{x})] F_l(\mathbf{x}) = E F_l(\mathbf{x}), \quad (14.74)$$

где

$$F_l(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \langle l\mathbf{k} | \rangle. \quad (14.75)$$

Предположим, что мы решили уравнение (14.74) относительно  $F_l(\mathbf{x})$ . В образце единичного объема

$$\langle l\mathbf{k} | \rangle = \int d^3x F_l(\mathbf{x}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}}; \quad (14.76)$$

тогда решения  $\Psi_l(\mathbf{x})$  нашей исходной задачи имеют вид

$$\Psi_l(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}l}(\mathbf{x}) \int d^3\xi F_l(\xi) e^{i\mathbf{k} \cdot \xi}, \quad (14.77)$$

где  $F_l$  — собственные функции задачи Ванье (14.74).

При медленно меняющемся возмущении в решение для низлежащих состояний данной зоны будет вносить вклад лишь малая область значений  $\mathbf{k}$ . Если мы предположим, что в (14.77)  $u_{\mathbf{k}l}$  (входящие в  $\varphi_{\mathbf{k}l}$ ) можно заменить на  $u_{0l}(\mathbf{x})$ , то

$$\Psi_l(\mathbf{x}) \approx u_{0l}(\mathbf{x}) \int d^3\xi F_l(\xi) \sum_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \xi)] = u_{0l}(\mathbf{x}) F_l(\mathbf{x}), \quad (14.78)$$

поскольку

$$\sum_{\mathbf{k}} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \xi)] \approx \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x} - \xi)] = \delta(\mathbf{x} - \xi). \quad (14.79)$$

Здесь становится ясным смысл величины  $F_l(\mathbf{x})$  — функции, характеризующей медленную модуляцию  $u_0(\mathbf{x})$ . Замену  $u_{\mathbf{k}l}(\mathbf{x})$  на  $u_{0l}(\mathbf{x})$  нельзя считать существенной аппроксимацией по сравнению с той, которую мы уже сделали, когда пренебрегли в (14.72) смешанными междузонными членами.

Уравнение Ванье (14.74) справедливо во вполне определенном приближении, а именно в случае, когда выполняется (14.73). Киттель и Митчелл [14] показали, что при  $l' \neq l$

$$\Delta^{l'l} \approx \left( \frac{\text{энергия ионизации примеси}}{\text{ширина запрещенной зоны}} \right)^{1/2}; \quad (14.80)$$

эта величина может быть порядка 0,1 для кремния и, возможно, несколько меньше для германия.

Изложенный метод легко обобщить на случай вырожденных зон; при этом мы будем иметь дело с системой уравнений Ванье для нескольких вырожденных компонент  $F_l(\mathbf{x})$ . Рассмотрение акцепторных уровней в кремнии и германии, а также эффектов ближнего порядка внутри оболочки примесного атома можно найти в обзоре Кона [15].

Обратимся к решению уравнения (14.61). Для сферической энергетической поверхности  $m_l = m_t = m^*$ , и мы имеем в точности задачу об атоме водорода с  $e^2/\epsilon$  вместо  $e^2$  и  $m^*$  вместо  $m$ . Анизотропный гамильтониан (14.61) не допускает точного решения в замкнутой форме. Пользуясь вариационным принципом, можно определить верхний предел для энергии основного состояния, отсчитанной от края зоны. Введем обозначения  $m_l = \alpha_1 m$ ,  $m_t = \alpha_2 m$  и  $r_0 = \epsilon/m_e^2$  и возьмем пробную функцию в виде

$$F(x) = \left(\frac{ab^2}{\pi r_0^3}\right)^{1/2} \exp\left\{\frac{-(a^2 z^2 + b^2(x^2 + y^2))^{1/2}}{r_0}\right\}. \quad (14.81)$$

Применение вариационного принципа приводит к следующим результатам. Для германия  $n$ -типа при  $\alpha_1 = 1,58$ ,  $\alpha_2 = 0,082$ ,  $\epsilon = 16$

$$E_0 = -0,00905 \text{ эв}, \quad a^2 = 0,135, \quad b^2 = 0,0174; \quad (14.82)$$

для кремния  $n$ -типа при  $\alpha_1 = 1$ ,  $\alpha_2 = 0,2$ ,  $\epsilon = 12$

$$E_0 = -0,0298 \text{ эв}, \quad a^2 = 0,216, \quad b^2 = 0,0729. \quad (14.83)$$

Изложенную теорию можно непосредственно обобщить на случай вырожденного края зоны. Уравнение Ванье становится при этом уравнением для многокомпонентной волновой функции  $\overline{F}$ , т. е.

$$(\overline{H}(p) + V)\overline{F}(x) = E\overline{F}(x), \quad (14.84)$$

где  $\overline{H}(p)$  — квадратная матрица, получающаяся во втором порядке  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -теории возмущений,  $\overline{F}(x)$  — матрица-столбец.

### Уровни Ландау

Под уровнями Ландау мы понимаем уровни, соответствующие квантованным орбитам свободной частицы в кристалле, помещенном в магнитное поле. В главе о динамике электрона в магнитном поле мы привели решение Ландау для свободной частицы в вакууме, находящейся в магнитном поле, и рассмотрели полуклассическую теорию магнитных орбит на поверхностях Ферми. Здесь же мы рассмотрим только квантование бесспинового электрона вблизи невырожденного края зоны проводимости в полупроводнике, обладающем в отсутствие магнитного поля сфероидальными энергетическими поверхностями вида

$$\epsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{2m_t} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{1}{2m_l} k_z^2. \quad (14.84a)$$



При наличии магнитного поля гамильтониан запишется следующим образом:

$$H = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{x}). \quad (14.85)$$

В калибровке Ландау векторный потенциал однородного магнитного поля  $\mathcal{H}$ , направленного вдоль оси  $z$ , имеет вид

$$\mathbf{A} = (0, \mathcal{H}x, 0). \quad (14.86)$$

Если ввести обозначение

$$s = \frac{e\mathcal{H}}{c}, \quad (14.87)$$

то наш гамильтониан примет вид

$$H = H_0 - \frac{s}{m} x p_y + \frac{s^2}{2m} x^2. \quad (14.88)$$

Собственными функциями  $H_0$  являются блоховские функции  $|k, l\rangle$ , собственными значениями — энергии  $\varepsilon_l(k)$ .

Из-за наличия членов с  $x$  и  $x^2$  анализ применимости приближения эффективной массы в случае однородного магнитного поля становится трудной задачей, связанной с громоздкими выкладками. Чтобы избежать опасных особенностей в поведении матричных элементов, рассмотрим статический векторный потенциал вида

$$\mathbf{A}(\mathbf{x}) = i\mathbf{A}_q (e^{iq \cdot \mathbf{x}} - e^{-iq \cdot \mathbf{x}}). \quad (14.89)$$

В пределе  $q \rightarrow 0$  магнитное поле в рассматриваемой области будет постоянным. Члены в гамильтониане, соответствующие возмущению, имеют вид

$$U = U_1 + U_2 = -\frac{e}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2(\mathbf{x}). \quad (14.90)$$

Как и ранее (см. (14.65)), запишем одноэлектронное решение  $\Psi(\mathbf{x})$  возмущенной задачи следующим образом:

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum |k'l'\rangle \langle l'k'| \rangle; \quad (14.91)$$

секулярное уравнение (14.66) имеет вид

$$[\varepsilon_l(k) - E] \langle lk| \rangle + \sum_{l''k''} \langle lk| U |k''l''\rangle \langle l''k''| \rangle = 0. \quad (14.92)$$

Предположим, что  $\langle l'k'| \rangle \ll \langle lk| \rangle$  для всех  $l' \neq l$ ; тогда в первом порядке по  $\mathbf{A}$  для энергии  $E$ , соответствующей зоне  $l$ , приближенное решение секулярного уравнения (14.92) при  $l' \neq l$  равно

$$\langle l'k'| \rangle = \frac{1}{\varepsilon_l(k') - \varepsilon_{l'}(k')} \sum_{k''} \langle l'k''| U_1 |k''l\rangle \langle lk''| \rangle. \quad (14.93)$$

Подставляя это решение в (14.92), получим во втором приближении по  $\mathbf{A}$  для  $\langle l\mathbf{k} | \rangle$

$$[\varepsilon_l(\mathbf{k}) - E] \langle l\mathbf{k} | \rangle + \sum_{\substack{l' \neq l \\ \mathbf{k}', \mathbf{k}''}} \frac{\langle l\mathbf{k} | U_1 | \mathbf{k}' l' \rangle \langle l' \mathbf{k}' | U_1 | \mathbf{k}'' l \rangle}{\varepsilon_l(\mathbf{k}') - \varepsilon_{l'}(\mathbf{k}'')} \langle l\mathbf{k}'' | \rangle + \\ + \sum_{\mathbf{k}''} \langle l\mathbf{k} | U | \mathbf{k}'' l \rangle \langle l\mathbf{k}'' | \rangle = 0. \quad (14.94)$$

Меняя местами  $\mathbf{k}'$  и  $\mathbf{k}''$ , можно переписать это уравнение в виде

$$[\varepsilon_l(\mathbf{k}) - E] \langle l\mathbf{k} | \rangle + \sum_{\mathbf{k}'} \langle l\mathbf{k} | \mathcal{P} | \mathbf{k}' l \rangle \langle l\mathbf{k}' | \rangle = 0, \quad (14.95)$$

где

$$\langle l\mathbf{k} | \mathcal{P} | \mathbf{k}' l \rangle = \sum_{\substack{l' \neq l \\ \mathbf{k}''}} \frac{\langle l\mathbf{k} | U_1 | \mathbf{k}'' l' \rangle \langle l' \mathbf{k}'' | U_1 | \mathbf{k}' l \rangle}{\varepsilon_l(\mathbf{k}'') - \varepsilon_{l'}(\mathbf{k}'')} + \langle l\mathbf{k} | U | \mathbf{k}' l \rangle.$$

Далее,

$$\langle l\mathbf{k} | U_1 | \mathbf{k}' l \rangle \approx -i \frac{e}{mc} \mathbf{A}_q \cdot (\langle l\mathbf{k} | e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \mathbf{p} | \mathbf{k}' l \rangle \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - \\ - \langle l\mathbf{k} | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \mathbf{p} | \mathbf{k}' l \rangle \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}-\mathbf{q}}). \quad (14.96)$$

В пределе  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  имеем

$$\langle l\mathbf{k} | e^{\mp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \mathbf{p} | \mathbf{k} \pm \mathbf{q}; l \rangle \rightarrow \langle l\mathbf{k} | \mathbf{p} | \mathbf{k} l \rangle. \quad (14.97)$$

Однако в гл. 9 мы видели, что в первом порядке по  $\mathbf{k}$  можно написать

$$\langle l\mathbf{k} | \mathbf{p}_\mu | \mathbf{k} l \rangle \approx \hbar \alpha \left( \frac{m}{m^*} \right)_{\alpha\mu}.$$

Следовательно, для сферической энергетической поверхности получим

$$\langle l\mathbf{k} | U_1 | \mathbf{k}' l \rangle \approx - \frac{ie}{m^*c} \mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_q (\delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}-\mathbf{q}}). \quad (14.98)$$

Нам нужно еще определить

$$\langle l\mathbf{k} | U_2 | \mathbf{k}' l \rangle = - \frac{e^2}{2mc^2} |\mathbf{A}_q|^2 \langle l\mathbf{k} | e^{2i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} + e^{-2i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} - 2 | \mathbf{k}' l \rangle. \quad (14.99)$$

В пределе  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  находим

$$\langle l\mathbf{k} | U_2 | \mathbf{k}' l \rangle \approx - \frac{e^2}{2mc^2} |\mathbf{A}_q|^2 (\delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+2\mathbf{q}} + \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}-2\mathbf{q}} - 2\delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}). \quad (14.100)$$

Аналогично, используя правило  $f$ -сумм, получим,

$$\begin{aligned} \sum' \frac{\langle l\mathbf{k} | U_1 | \mathbf{k}'l' \rangle \langle l'\mathbf{k}' | U_1 | \mathbf{k}''l \rangle}{\varepsilon_l(\mathbf{k}') - \varepsilon_{l'}(\mathbf{k}'')} &= \\ &= -\frac{e^2}{m^*c^2} \sum' \frac{|\mathbf{A}_q \cdot \langle l\mathbf{k} | \mathbf{p} | \mathbf{k}'l' \rangle|^2}{\varepsilon_l(\mathbf{k}) - \varepsilon_{l'}(\mathbf{k})} (\delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}+2\mathbf{q}} + \delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}-2\mathbf{q}} - 2\delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}) = \\ &= -\frac{e^2}{2m^*c^2} \left( \frac{m}{m^*} - 1 \right) |\mathbf{A}_q|^2 (\delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}+2\mathbf{q}} + \delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}-2\mathbf{q}} - 2\delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (14.101)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \langle l\mathbf{k} | \mathcal{P} | \mathbf{k}'l' \rangle &= -\frac{ie}{m^*c} \mathbf{A}_q \cdot \mathbf{k} (\delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}+\mathbf{q}} - \delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}-\mathbf{q}}) + \\ &+ \frac{e^2}{2m^*c^2} |\mathbf{A}_q|^2 (2\delta_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} - \delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}-2\mathbf{q}} - \delta_{\mathbf{k}'; \mathbf{k}+2\mathbf{q}}), \end{aligned} \quad (14.102)$$

и (14.95) совпадает с волновым уравнением в приближении эффективной массы, написанным в представлении плоских волн. Функция

$$F_l(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \langle l\mathbf{k} | \rangle \quad (14.103)$$

будет удовлетворять уравнению Ванье

$$\frac{1}{2m^*} \left( \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 F_l(\mathbf{x}) = E F_l(\mathbf{x}). \quad (14.104)$$

Приведенный здесь вывод принадлежит Аргиресу (не опубликовано); в выводе Латтинжера и Кона [16] рассматриваются сингулярные матричные элементы, и поэтому необходимость в предельном переходе  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  исчезает.

### ЗАДАЧИ

14.1. Для гамильтониана гармонического осциллятора

$$H = p^2 + x^2$$

решить задачу на собственные значения в представлении плоских волн

$$\Psi = \int dx e^{ikx} \langle k | \rangle,$$

где

$$\langle k' | x^2 | k \rangle = -\frac{\partial^2}{\partial k^2} \delta(k - k'),$$

и показать, что получаются правильные собственные значения энергии. Это может служить упражнением в вычислении матричных элементов координат.

14.2. Показать, что уровни, волновые функции которых преобразуются как состояния с  $J=3/2$ , расщепляются в аксиальном внутрикристаллическом поле на два двукратно вырожденных уровня. Вычислить расщепление, обусловленное потенциалом внутрикристаллического поля

$$V = a(x^2 + y^2 - z^2),$$

и спин-орбитальное расщепление  $\lambda$ , обусловленное взаимодействием между состояниями с  $J=3/2$  и  $J=1/2$ , в отсутствие внутрикристаллического поля.

14.3. а) Используя определения (14.21) и (14.22), показать, что в кубическом кристалле при  $k=0$

$$D_{xy}^S = 0, \quad D_{xy}^A \neq 0$$

(оси координат направлены вдоль ребер куба).

Указание. Рассмотреть влияние на величину  $D_{xy}^S$  поворота на угол  $\pi/2$  вокруг оси  $z$ .

б) Показать, что в отсутствие спин-орбитального взаимодействия  $D_{xy}^A = 0$ .

14.4. С точностью до  $O(k^2)$  край зоны проводимости в CdS можно представить в виде

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = [A(k_x^2 + k_y^2) + Bk_z^2] \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + C(k_x \sigma_y - k_y \sigma_x),$$

где  $z$  — направление, параллельное оси симметрии кристалла,  $\sigma_x, \sigma_y$  — матрицы Паули. Начертить сечение поверхности постоянной энергии плоскостью  $k_y=0$  для зоны со спином, ориентированным вдоль положительной полуоси  $y$ . Будет ли эта зона, заполненная при  $0^\circ \text{K}$  до уровня  $\epsilon_F$ , давать вклад в ток, если рассматривать только это направление спина?

14.5. Проверить сделанное для кристаллов  $A^{III}BV$  утверждение, что антисимметричная компонента потенциала внутрикристаллического поля приводит к увеличению расщепления между уровнями  $\Gamma_{25}$  и  $\Gamma_{15}$ .

### Литература

1. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1963.
2. Шифф Л., Квантовая механика, ИЛ, 1959.
3. Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C., Phys. Rev. **98**, 368 (1955).
4. Kane E. O., Phys. Chem. Solids **1**, 82 (1956).
5. Herman F., Phys. Rev. **93**, 1214 (1954).
6. Phillips J. C., Kleinman L., Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
7. Kleinman L., Phillips J. C., Phys. Rev. **118**, 1153 (1960).
8. Kleinman L., Phillips J. C., Phys. Rev. **117**, 460 (1960).
9. Dresselhaus G., Phys. Rev. **100**, 580 (1955).
10. Kane E. O., Phys. Chem. Solids **1**, 249 (1956).
11. Harman T. C. a. o., Bull. Am. Phys. Soc. **7**, 203 (1962).
12. Yafet Y., в сб. «Solid State Physics», vol. 14, N. Y., 1963, p. 1.
13. Luttinger J. M., Phys. Rev. **102**, 1030 (1956).
14. Киттель Ч., Митчелл А., в сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, 1957.
15. Kohn W., в сб. «Solid State Physics», vol. 5, N. Y., 1957, p. 258.
16. Латтинджер Дж., Кон У., в сб. «Проблемы физики полупроводников», ИЛ, 1957.