

объема есть, следовательно,

$$n_e = \frac{\sqrt{2} m_e^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{\mu_e/T} \int_{\Delta}^{\infty} \sqrt{\varepsilon_e - \Delta} e^{-\varepsilon_e/T} d\varepsilon_e$$

(в виду быстрой сходимости интегрирование можно распространить до бесконечности). Вычислив интеграл, находим

$$n_e = 2 \left( \frac{m_e T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{(\mu_e - \Delta)/T}. \quad (67,3)$$

Аналогичным образом, получим

$$n_h = 2 \left( \frac{m_h T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu_h/T}. \quad (67,4)$$

Наконец, перемножив оба выражения и учтя (67,1), получим искомый результат

$$n_e n_h = \frac{(m_e m_h)^{3/2}}{2\pi^3 \hbar^6} T^3 e^{-\Delta/T}. \quad (67,5)$$

В собственном полупроводнике, где все электроны и дырки возникли парами:

$$n_e = n_h = \frac{(m_e m_h)^{3/4}}{\sqrt{2} \pi^{3/2} \hbar^3} T^{3/2} e^{-\Delta/2T}. \quad (67,6)$$

Приравняв же выражения (67,6) и (67,3), найдем химический потенциал электронов<sup>1)</sup>

$$\mu_e = \frac{\Delta}{2} + \frac{3T}{4} \ln \frac{m_h}{m_e}. \quad (67,7)$$

Что касается вклада электронов и дырок в термодинамические величины полупроводника, то при  $T \ll \Delta$  он экспоненциально мал. Учитывая, что на рождение одной пары электрон — дырка требуется энергия, близкая к  $\Delta$ , имеем для электронно-дырочного вклада во внутреннюю энергию  $E_{eh} \approx V n_e \Delta$  с  $n_e$  из (67,6). Этой величиной можно обычно пренебречь по сравнению с решеточным вкладом в энергию кристалла.

## § 68. Электронный спектр вблизи точки вырождения

В этом параграфе мы покажем на простых примерах, каким образом можно, исходя из соображений симметрии, найти вид энергетического спектра электронов или дырок в полупровод-

<sup>1)</sup> В литературе эту величину часто называют уровнем Ферми. Подчеркнем, однако, что химический потенциал электронов в полупроводнике отнюдь не имеет того смысла граничной энергии, которым он обладает в металлах.

нике (или диэлектрике) вблизи определенных точек  $\mathbf{k}$ -пространства (обратной решетки), выделенных по своей симметрии<sup>1)</sup>.

Рассмотрим решетку, относящуюся к кубическому кристаллическому классу  $O_h$ , и будем интересоваться свойствами энергетического спектра вблизи точки  $\mathbf{k}=0$ —вершины кубической ячейки обратной решетки; эта точка имеет собственную симметрию полной точечной группы  $O_h$ .

В качестве первого примера рассмотрим спектр без учета спина электрона, и пусть в самой точке  $\mathbf{k}=0$  уровень энергии в зоне двукратно вырожден, относясь к неприводимому представлению  $E_g$  группы  $O_h$ <sup>2)</sup>. При выходе из точки  $\mathbf{k}=0$  вырождение снимается; задача состоит в нахождении всех ветвей закона дисперсии  $\varepsilon(\mathbf{k})$  вблизи этой точки.

В § 59 было объяснено, каким образом можно рассматривать отклонение от некоторой точки  $\mathbf{k}=\mathbf{k}_0$  в  $\mathbf{k}$ -пространстве как возмущение. Конкретный вид оператора возмущения для нас здесь несуществен. Достаточно знать лишь структуру выражений, определяющих поправку к энергии в каждом порядке по малой величине  $\mathbf{q}=\mathbf{k}-\mathbf{k}_0$  (в данном случае  $\mathbf{k}_0=0$ , так что  $\mathbf{q}\equiv\mathbf{k}$ ). В первом порядке поправки определяются секулярным уравнением, составленным из матричных элементов (для переходов между состояниями, относящимися к одному и тому же вырожденному уровню) от оператора вида  $k\hat{\gamma}$ , где  $\hat{\gamma}$ —некоторый векторный оператор. В данном случае ввиду наличия в группе симметрии центра инверсии все матричные элементы оператора  $\hat{\gamma}$  заведомо обращаются в нуль, так что эффект первого порядка по  $\mathbf{k}$  отсутствует (ср. V § 136). Во втором порядке по  $\mathbf{k}$  поправки к энергии определяются секулярным уравнением, составленным из матричных элементов от оператора вида

$$\hat{V} = \hat{\gamma}_{ik} k_i k_k, \quad (68,1)$$

где  $\hat{\gamma}_{ik}$ —некоторый тензорный (симметричный по индексам  $i, k$ ) эрмитов оператор; сюда входят поправки от линейных по  $\mathbf{k}$  членов в гамильтониане во втором приближении теории возмущений и поправки от квадратичных по  $\mathbf{k}$  членов—в первом приближении. Среди матричных элементов оператора (68,1) заведомо существуют отличные от нуля, но требования симметрии накладывают на них определенные связи.

В смысле своего закона преобразования при операциях симметрии волновые функции, составляющие базис представления

<sup>1)</sup> Без учета спина электрона этот вопрос формально тождествен с таким же вопросом для энергетического спектра фононов в кристалле; см. V § 136.

<sup>2)</sup> Обозначение представлений точечных групп—см. III §§ 95, 99.

$E_g$ , можно выбрать в виде

$$\psi_1 \sim x^2 + \omega y^2 + \omega^2 z^2, \quad \psi_2 \sim x^2 + \omega^2 y^2 + \omega z^2,$$

где

$$\omega = e^{2\pi i/3}, \quad \omega^3 = \omega^*, \quad 1 + \omega + \omega^2 = 0,$$

знак  $\sim$  означает здесь слова «преобразуется как». Поворот  $C_3$  вокруг диагонали куба преобразует координаты согласно  $x, y, z \rightarrow z, x, y$ ; при этом функции  $\psi_1, \psi_2$  преобразуются как

$$C_3: \psi_1 \rightarrow \omega \psi_1, \quad \psi_2 \rightarrow \omega^2 \psi_2.$$

Поворот  $C_4^x$  вокруг ребра куба (преобразование  $x, y, z \rightarrow x, -z, y$ ) преобразует функции согласно

$$C_4^x: \psi_1 \rightarrow \psi_2, \quad \psi_2 \rightarrow \psi_1$$

и т. п. При инверсии координаты  $x, y, z$  меняют знак, а функции  $\psi_1, \psi_2$  не меняются.

Отсюда легко заключить, что все матричные элементы от недиагональных компонент  $\hat{\gamma}_{ik}$  обращаются в нуль, а матричные элементы от диагональных компонент сводятся к двум независимым вещественным постоянным:

$$\langle 1 | \gamma_{xx} | 1 \rangle = \langle 2 | \gamma_{xx} | 2 \rangle = \langle 1 | \gamma_{yy} | 1 \rangle = \dots \equiv A,$$

$$\langle 1 | \gamma_{xx} | 2 \rangle = \langle 2 | \gamma_{xx} | 1 \rangle \equiv B, \quad \langle 1 | \gamma_{yy} | 2 \rangle = \omega B, \quad \langle 1 | \gamma_{zz} | 2 \rangle = \omega^2 B.$$

Теперь матричные элементы оператора (68,1):

$$\langle 1 | V | 1 \rangle = \langle 2 | V | 2 \rangle = Ak^2,$$

$$\langle 1 | V | 2 \rangle = \langle 2 | V | 1 \rangle^* = B(k_x^2 + \omega k_y^2 + \omega^2 k_z^2).$$

Составив по этим матричным элементам секулярное уравнение и решив его, получим две ветви спектра:

$$\varepsilon_{1,2}(k) - \varepsilon(0) = Ak^2 \pm B[k^4 - 3(k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2)]^{1/2}. \quad (68,2)$$

Вырождение снимается при выходе из точки  $\mathbf{k}=0$  во всех направлениях, за исключением направления диагонали куба ( $k_x = k_y = k_z$ )<sup>1)</sup>.

В качестве другого примера рассмотрим спектр с учетом спина электрона; при этом уровням энергии отвечают двузнач-

<sup>1)</sup> Тот же результат (68,2) получается и для представления  $E_u$  (в точке  $\mathbf{k}=0$ ). Вообще закон дисперсии вблизи заданной точки всегда одинаков для представлений, отличающихся друг от друга лишь умножением на какое-либо из одномерных представлений группы (в данном случае  $E_u = E_g \times A_{1u}$ ). Очевидно, что в таких случаях матричные элементы для переходов между различными функциями базиса связаны друг с другом одинаковыми связями.

ные (спинорные) представления группы симметрии. Пусть в точке  $\mathbf{k}=0$  уровень четырехкратно вырожден, отвечая неприводимому представлению  $D'_u$  (или  $D'_g$ ) группы  $O_h^{(1)}$ .

Функции базиса этого представления можно выбрать так, чтобы они преобразовывались как собственные функции  $\psi_m^j$  ( $m = -j, \dots, j$ ) момента  $j=3/2$ ). Это обстоятельство позволяет применить следующий прием, существенно упрощающий решение задачи (*J. M. Luttinger, 1956*).

Для четырехмерного представления матрица оператора (68,1) будет ранга  $4 \times 4$ , с 16 элементами. Всякую такую матрицу можно представить в виде линейной комбинации 16 заданных линейно независимых матриц  $4 \times 4$ , в качестве которых выберем 15 матриц

$$\hat{j}_x, \hat{j}_x^2, \{\hat{j}_x, \hat{j}_y\}_+, \hat{j}_x^3, \{\hat{j}_x, \hat{j}_y^2 - \hat{j}_z^2\}_+$$

и получающихся из них циклическими перестановками индексов  $x, y, z$ , и матрицу  $\{\hat{j}_x, \{\hat{j}_y, \hat{j}_z\}_+\}_+$  (символ  $\{\dots\}_+$  означает антикоммутатор). Здесь  $\hat{j}_x, \hat{j}_y, \hat{j}_z$  — матрицы декартовых компонент момента  $j=3/2$ , взятые по отношению к четырем функциям  $\psi_m^{3/2}$ . С другой стороны, при таком выборе функций базиса следует считать, что сами операторы  $\hat{j}_x, \hat{j}_y, \hat{j}_z$  преобразуются при поворотах и отражениях как компоненты аксиального вектора. Это обстоятельство позволяет записать оператор  $\hat{V}$ , квадратичный по  $k_x, k_y, k_z$ , составив его из выражений, инвариантных по отношению ко всем преобразованиям группы  $O_h$ :

$$\begin{aligned} \hat{V} = & \beta_1 \mathbf{k}^2 + 4\beta_2 (k_x^2 \hat{j}_x^2 + k_y^2 \hat{j}_y^2 + k_z^2 \hat{j}_z^2) + \\ & + \beta_3 (k_x k_y \{\hat{j}_x, \hat{j}_y\}_+ + k_y k_z \{\hat{j}_y, \hat{j}_z\}_+ + k_x k_z \{\hat{j}_z, \hat{j}_x\}_+), \end{aligned} \quad (68,3)$$

где  $\beta_1, \beta_2, \beta_3$  — вещественные постоянные.

Матричные элементы оператора (68,3) по отношению к функциям

$$\psi_1 \sim \psi_{3/2}^{3/2}, \quad \psi_2 \sim \psi_{1/2}^{3/2}, \quad \psi_3 \sim \psi_{-1/2}^{3/2}, \quad \psi_4 \sim \psi_{-3/2}^{3/2}$$

легко вычисляются теперь по хорошо известным матричным элементам момента (они даются формулами III (29,7—10)). Такое

1). Такая ситуация имеет место для дна дырочной зоны в алмазе, кремнии и германии, которые все имеют решетку одинакового типа.

2) В задаче в III § 99 показано, что неприводимое представление  $D^{(3/2)}$  полной группы вращений остается неприводимым и по отношению к группе  $O$ , совпадая с ее представлением  $D'$ .

вычисление приводит к следующим выражениям:

$$\begin{aligned} V_{11} &= V_{44} = (\beta_1 + 3\beta_2)(k_x^2 + k_y^2) + (\beta_1 + 9\beta_2)k_z^2, \\ V_{22} &= V_{33} = (\beta_1 + 7\beta_2)(k_x^2 + k_y^2) + (\beta_1 + \beta_2)k_z^2, \\ V_{12} &= -V_{34} = \frac{\sqrt{3}}{2}\beta_3k_z(k_y + ik_x), \\ V_{13} &= V_{24} = 2\sqrt{3}\beta_2(k_y^2 - k_x^2) + \frac{\sqrt{3}}{2}\beta_3ik_xk_y, \\ V_{14} &= V_{23} = 0. \end{aligned} \quad (68,4)$$

Составление секулярного уравнения можно упростить, заметив, что расщепление уровня заведомо не может быть полным — должно оставаться двукратное (крамерсовское) вырождение. Это значит, что каждый корень  $\lambda \equiv \varepsilon(\mathbf{k}) - \varepsilon(0)$  секулярного уравнения (собственное значение матрицы  $\hat{V}$ ) будет двойным. Другими словами, каждому собственному значению  $\lambda$  будет соответствовать два линейно независимых набора величин  $\varphi_n$  ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) — решений уравнений

$$\sum_n V_{nm}\varphi_m = \lambda\varphi_n. \quad (68,5)$$

Комбинируя эти два набора, мы можем, следовательно, наложить на величины  $\varphi_n$  одно дополнительное условие, в частности — обратить в нуль одну из них; пусть  $\varphi_4 = 0$ . Тогда уравнение (68,5) с  $n = 4$  даст

$$V_{41}\varphi_1 + V_{42}\varphi_2 + V_{43}\varphi_3 = 0.$$

Подставив отсюда значение  $\varphi_3$  в уравнения с  $n = 1, 2$ , получим систему всего двух однородных уравнений с двумя неизвестными  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$ :

$$\begin{pmatrix} V_{11} - V_{41}V_{13}/V_{43} & V_{12} - V_{42}V_{13}/V_{43} \\ V_{21} - V_{41}V_{23}/V_{43} & V_{22} - V_{42}V_{23}/V_{43} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \end{pmatrix}$$

(уравнение же с  $n = 3$  не дает ничего нового). Таким образом, задача о собственных значениях  $4 \times 4$ -матрицы сводится к задаче для  $2 \times 2$ -матрицы. Составив для нее секулярное уравнение и решив его (со значениями  $V_{nm}$  из (68,4)), получим

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

или окончательно

$$\varepsilon_{1,2}(\mathbf{k}) - \varepsilon(0) = Ak^2 \pm [Bk^4 + C(k_x^2k_y^2 + k_x^2k_z^2 + k_y^2k_z^2)]^{1/2}, \quad (68,6)$$

где

$$A = \beta_1 + 5\beta_2, \quad B = 16\beta_2^2, \quad C = 3 \left( \frac{1}{4}\beta_3^2 - 16\beta_2^2 \right)$$

(G. Dresselhaus, A. F. Kip, Ch. Kittel, 1955). Уровень расщепляется при выходе из точки  $\mathbf{k}=0$  во всех направлениях<sup>1)</sup>.

Остановимся кратко на вопросе о виде уравнений, описывающих поведение частиц вблизи вырожденного дна зоны в магнитном поле. Для определенности будем иметь в виду второй из рассмотренных в этом параграфе случаев—спектр (68,6).

Прямое использование гамильтониана, составленного из (68,6) по общему правилу (56,7), натолкнулось бы на затруднения, связанные с неаналитическим характером спектра вблизи точки  $\mathbf{k}=0$ . Эти трудности можно обойти, если произвести замену  $\mathbf{k} \rightarrow \hat{\mathbf{k}} = \mathbf{K} - e\mathbf{A}/\hbar c$  не в (68,6), а в матричном гамильтониане (68,3) (для сохранения эрмитовости при этом должна быть произведена симметризация по компонентам  $\mathbf{k}$ ). Каждый матричный элемент гамильтониана превращается после этого в линейный дифференциальный оператор, действующий не только на спиновые индексы, но и на аргументы функций  $\varphi_n(\mathbf{K})$  в уравнениях (68,5), которые превращаются, таким образом, в систему четырех линейных дифференциальных уравнений.

Для учета спиновых эффектов при наличии магнитного поля к гамильтониану (68,3) надо еще добавить члены, непосредственно зависящие от  $\mathbf{H}$ , которые не определяются соображениями калибровочной инвариантности. Поскольку поле считается слабым, добавляемые члены должны быть линейны по  $\mathbf{H}$ ; в то же время в виду предполагаемой малости  $\mathbf{k}$  они не должны зависеть от  $\mathbf{k}$  (ср. § 59). В данном случае общий вид таких членов, инвариантных относительно всех преобразований симметрии кристалла, таков:

$$\beta_4 \hat{\mathbf{H}} \hat{\mathbf{J}} + \beta_5 (H_x \hat{J}_x^3 + H_y \hat{J}_y^3 + H_z \hat{J}_z^3). \quad (68,7)$$

В заключение этого параграфа упомянем об интересной ситуации, возникающей, если одна из соприкасающихся в точке вырождения  $\mathbf{k}_0$  зон является зоной проводимости, а другая — валентной зоной. Энергетическая щель в спектре такого типа равна нулю; для рождения электрона и дырки с импульсами, близкими к  $\mathbf{k}_0$ , достаточно сколь угодно малой энергии. Такие кристаллы являются в определенном смысле промежуточными между диэлектриком и металлом. Энергетическая щель отсутствует, но электронные и дырочные состояния не разделены только в одной точке  $\mathbf{k}$ -пространства. Можно сказать, что это

<sup>1)</sup> Напомним, что применение теории возмущений к состояниям одного только вырожденного уровня предполагает малость интервалов  $\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon(0)$  возникающего расщепления по сравнению с расстояниями до соседних зон, в том числе тех, которые отщепились из-за спин-орбитального взаимодействия.

металл, у которого поверхность Ферми «стянута» в одну точку  $k_0$ . При  $T=0$  в таком *бесщелевом полупроводнике*<sup>1)</sup> носители тока отсутствуют, но при низких температурах их число возрастает по степенному, а не экспоненциальному закону. Вид спектра вблизи точки  $k_0$  нельзя установить исходя из одних только соображений симметрии; кулоновское взаимодействие электронов и дырок приводит к появлению в этой точке особенности у матричных элементов возмущения<sup>2)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Примером является одна из модификаций олова—серое олово.

<sup>2)</sup> Подробное исследование этого вопроса см.: А. А. Абрикосов, С. Д. Бенславский, ЖЭТФ 59, 1280 (1970).