

**Физика полупроводников.
Несколько лекций для студентов МФТИ**

М.М. Глазов

6 марта 2026 г.

Оглавление

Оглавление	1
1 Электронный спектр кристаллов	6
1.1 Постановка задачи	6
1.1.1 Адиабатическое приближение	7
1.1.2 Одноэлектронное приближение	9
1.2 Функции Блоха	10
1.3 Методы решения одночастичного уравнения Шредингера	12
1.3.1 Метод слабо связанных электронов	12
1.3.2 Метод сильно связанных электронов	14
1.4 Иллюстрация метода сильной связи: спектр двумерных полупроводников	17
2 Метод эффективной массы	20
2.1 Эффективный гамильтониан	20
2.2 Эффективная масса	24
2.3 Движение электрона во внешних полях. Теоремы о скорости и ускорении	26
2.3.1 Иллюстрация: осцилляции Блоха	28
2.4 Метод плавных огибающих	29
2.4.1 Иллюстрация: размерное квантование электронных состояний в нанокристалле	31
2.5 Оператор координаты электрона в кристалле	32
3 Спин-орбитальное взаимодействие и модели зонной структу- ры	35
3.1 Спин-орбитальное взаимодействие	35
3.2 Гамильтониан Латтинжера	39
3.3 Модель Кейна	42

<i>ОГЛАВЛЕНИЕ</i>	2
3.4 Модель Берневига-Хьюза-Жанга	46
3.5 Модель Вейля	48
3.6 Модель Дирака	48
4 Эффекты спин-орбитального взаимодействия в полупроводниках	50
4.1 Фактор Ланде электрона в кристалле и роль спин-орбитальной связи	50
4.2 Спиновые расщепления энергетических зон. Феноменологический анализ	53
4.3 Взаимодействие поляризованного света с носителями заряда в полупроводниках	58
4.3.1 Напоминание о поляризации света	58
4.3.2 Междузонные переходы под действием циркулярно поляризованного света	60
4.4 Оптическая ориентация и поляризованная люминесценция	62
4.5 Спиновые биения в магнитном поле	63
4.6 Эффект Ханле	65
4.7 Механизм спиновой релаксации Дьяконова-Переля. Качественное описание	67
5 Размерное квантование и граничные условия для плавных огибающих	70
5.1 Граничные условия	70
5.2 Структуры с квантовыми ямами	72
5.3 Квантовые проволоки и квантовые точки	75
5.4 Локализация электронов на флуктуациях ширины квантовых ям и проволок	76
5.5 Энергетическая плотность состояний	77
6 Поверхностные и краевые состояния в топологических изоляторах	79
6.1 Плавный гетеропереход	80
6.2 Состояния на поверхности объемного топологического изолятора	81
6.3 Краевые состояния в двумерных системах	84
6.4 Числа Черна и топологические инварианты	84
7 Электрон-фононное взаимодействие	88
7.1 Изгибные колебания двумерных и одномерных кристаллов	88

<i>ОГЛАВЛЕНИЕ</i>	3
7.1.1 Изгибные флуктуации двумерных систем	91
7.2 Теория деформационного потенциала	92
7.3 Пьезоэлектрическое взаимодействие	95
7.4 Фрелиховский механизм взаимодействия с оптическими фононами	96
8 Оптические переходы в полупроводниках	100
8.1 Прямые междузонные переходы	100
8.1.1 Разрешенный переход	103
8.1.2 Запрещенный переход	104
8.2 Непрямые оптические переходы	105
9 Кое-что об экситонах	108
9.1 Еще раз об электронах и дырках	108
9.2 Экситоны Ванье-Мотта	110
9.3 Оптический отклик экситонов	114
9.4 Обменное взаимодействие электрона и дырки	115
Приложение. Матрицы углового момента 3/2	118
Список литературы	121

План лекций 2026 г.

Лекция 1.

Напоминание: зонная теория твердых тел. Адиабатическое и одноэлектронное приближения, теорема Блоха. Понятия о микроскопических методах расчета зонной структуры (метод сильной связи, метод слабо связанных электронов, метод псевдопотенциала и т.п.). По конспекту разделы 1.1 и 1.2, частично 1.3.

Метод плавных огибающих. кр-метод теории возмущений. Метод эффективного гамильтониана. Движение электрона во внешних полях в полупроводниковом кристалле. По конспекту раздел 2 до 2.4 и элементы модели Кейна из 3.3 (без спин-орбитального взаимодействия).

Лекция 2.

кр-метод теории возмущений – продолжение.

Модели зонной структуры полупроводников и полуметаллов. Спин-орбитальное взаимодействие и гамильтониан Латтинжера. Модель Кейна. Модель Берневига-Хьюза-Жанга. Модель Вейля. По конспекту разделы 3.1 и 3.2, а также 3.3 – 3.6 (кратко).

Лекция 3.

Эффекты спин-орбитального взаимодействия в полупроводниках. g-фактор электрона. Спиновые расщепления электронных зон. Оптическая ориентация электронных спинов. По конспекту разделы 4.1 – 4.3.2 (с сокращениями), раздел 4.2.

Эффект размерного квантования. Граничные условия в методе плавных огибающих. Нульмерные, одномерные и двумерные полупроводниковых наносистемы. По конспекту раздел 5.

Поверхностные и краевые состояния в топологических изоляторах. Иллюстрация в рамках одномерной модели (Волков-Панкратов). По конспекту раздел 6.

Лекция 4.

Топологические инварианты – числа Черна в полупроводниках (завершение начатого ранее). Оператор координаты в кристалле (и аналогия с релятивистской физикой). По конспекту раздел 2.5, конец разд. 6.

Поглощение света в полупроводниках. Постановка задачи. Прямые разрешенные и запрещенные переходы. По конспекту раздел 8 (без не прямых переходов).

Кулоновское взаимодействие в полупроводниках. Экситоны. По конспекту раздел 9 (без обменного взаимодействия).

Параграф 1

Электронный спектр кристаллов

1.1 Постановка задачи

В самом общем случае задача об исследовании электронных свойств кристалла состоит в нахождении волновых функций

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)$$

и энергий E системы, состоящей из n электронов и N ядер. Здесь \mathbf{r}_i ($i = 1, \dots, n$) – координаты электронов, \mathbf{R}_j ($j = 1, \dots, N$) – координаты ядер, спиновые индексы электронов и ядер мы опускаем. Для этого нужно решить уравнение Шредингера¹

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi, \quad \text{где} \quad \mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_i \Delta_{\mathbf{r}_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{M_j} \Delta_{\mathbf{R}_j} + V(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}). \quad (1.1)$$

Здесь m_0 – масса свободного электрона, M_j масса j -ого ядра, потенциальная энергия системы “электроны+ядра” записывается в виде

$$V(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} \frac{Z_j Z_l e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|} - \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (1.2)$$

индексы i, k нумеруют электроны, j, l – ядра, $e < 0$ – заряд электрона, $Z_j |e|$ – заряд ядра.

¹Мы пренебрегаем спин-орбитальным и сверхтонким взаимодействиями для простоты изложения.

Даже при $n, N \sim 10$ “лобовое” решение (хоть численное, хоть аналитическое) уравнения (1.1) невозможно из-за гигантского числа степеней свободы системы, а для характерных $n, N \sim 10^{23}$ такой подход становится бессмысленным. Поэтому в теории твердого тела делают ряд важных приближений.

1.1.1 Адиабатическое приближение

Ядра значительно (в тысячи раз) тяжелее электронов

$$M_j \gg m_0,$$

поэтому масштаб энергий электронных возбуждений (из физики атомов и общих соображений ~ 1 эВ) значительно превосходит масштаб энергий атомного движения (энергии фононов, как известно, $\lesssim 10 \dots 100$ мэВ). Поэтому электроны быстро подстраиваются под текущее положение ядер и при расчете энергий электронов можно пренебречь движением ядер. В соответствии с этим волновую функцию можно записать как

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = \Psi_{\{\mathbf{R}_j\}}^{(e)}(\{\mathbf{r}_i\}) \Psi^{(n)}(\{\mathbf{R}_j\}), \quad (1.3)$$

где электронная волновая функция $\Psi_{\{\mathbf{R}_j\}}^{(e)}(\{\mathbf{r}_i\})$ зависит от ядерных координат как от параметров. Такое представление волновой функции соответствует *адиабатическому приближению*.

Электронная волновая функция удовлетворяет уравнению

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \sum_i \Delta_{\mathbf{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} - \sum_{ij} \frac{Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \right) \Psi_{\{\mathbf{R}_j\}}^{(e)}(\{\mathbf{r}_i\}) = E_{\{\mathbf{R}_j\}}^{(e)} \Psi_{\{\mathbf{R}_j\}}^{(e)}(\{\mathbf{r}_i\}), \quad (1.4a)$$

а ядерная (в нулевом порядке по m_0/M_j) –

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_j \frac{1}{M_j} \Delta_{\mathbf{R}_j} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} \frac{Z_j Z_l e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|} + E_{\{\mathbf{R}_j\}}^{(e)} \right) \Psi^{(n)}(\{\mathbf{R}_j\}) = E \Psi^{(n)}(\{\mathbf{R}_j\}). \quad (1.4b)$$

В уравнение (1.4b) входит энергия электронов в зависимости от координат ядер. По существу дела уравнение (1.4b) есть квантовый аналог динамиче-

ских уравнений для движения ядер решетки. Потенциальная энергия

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{j \neq l} \frac{Z_j Z_l e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l|} + E_{\{\mathbf{R}_j\}}^{(e)}$$

дает равновесные положения ядер (соответствуют минимуму Φ), а выраженная через смещения атомов относительно положений равновесия потенциальная энергия определяет энергию в колебаний решетки.

Адиабатическое приближение работает вполне хорошо во всех “непатологических” системах. Электронное уравнение Шредингера (1.4a) по-прежнему очень сложное. Для нахождения основного состояния, тем не менее, есть способ, основанный на **теореме** Кона и Хоэнберга (Kohn, Hohenberg, 1964 [1]): основное состояние гамильтониана (1.4a) определяется лишь (одночастичной) плотностью электронов $n(\mathbf{r})$ (ядерные координаты опускаем, n в формуле ниже – средняя плотность, т.е. число электронов в единице объема кристалла)

$$n(\mathbf{r}) = n \int d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_n |\Psi_{\{\mathbf{R}_j\}}^{(e)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2. \quad (1.5)$$

Доказательство теоремы Кона и Хоэнберга очень простое и опирается на вариационный принцип. Для начала сформулируем теорему строго: пусть электроны находятся во внешнем поле – в нашем случае в поле фиксированных ядер решетки – с потенциальной энергией $\mathcal{V}(\mathbf{r})$. Тогда утверждается, что существует универсальный функционал плотности электронов $\mathcal{E}[n(\mathbf{r})]$, который не зависит от $\mathcal{V}(\mathbf{r})$, такой, что полная энергия электронов

$$E^{(e)}[n(\mathbf{r})] = \int \mathcal{V}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \mathcal{E}[n(\mathbf{r})], \quad (1.6)$$

достигает минимума на точной энергии основного состояния.

Докажем это утверждение от противного, а именно предположим, что для двух разных потенциалов (их отличие на константу не играет роли) $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ и $\mathcal{V}'(\mathbf{r})$ точные многочастичные волновые функции $\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$ и $\Psi'(\{\mathbf{r}_i\})$ отличаются,² а одночастичная плотность (1.5) для разных функций совпадает. Пусть энергия основного состояния для потенциала $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ есть E , а для $\mathcal{V}'(\mathbf{r})$ – E' . Тогда

$$E' = \langle \Psi' | \mathcal{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \mathcal{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \mathcal{H} + \sum_i [\mathcal{V}'(\mathbf{r}_i) - \mathcal{V}(\mathbf{r}_i)] | \Psi \rangle, \quad (1.7a)$$

²Волновые функции не могут совпасть, они удовлетворяют уравнениям Шредингера с разными гамильтонианами \mathcal{H} и \mathcal{H}' , соответственно.

поэтому

$$E' < E + \int [\mathcal{V}'(\mathbf{r}) - \mathcal{V}(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.7b)$$

Аналогичная выкладка для энергии E дает неравенство:

$$E < E' + \int [\mathcal{V}(\mathbf{r}) - \mathcal{V}'(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (1.7c)$$

Подчеркнем, что неравенства здесь строгие и напомним, что по нашему предположению плотность $n(\mathbf{r})$ одна и та же. Сложив формулы (1.7b) и (1.7c) получаем противоречие $E' + E < E + E'$. Таким образом, одночастичная плотность электронов определяет основное состояние системы. Аналогичные рассуждения доказывают вариационный принцип – минимум энергии (1.6) по всем распределениям плотности $n(\mathbf{r})$ есть точная энергия основного состояния системы. Отметим, что эти рассуждения не дают возможности определить вид функционала $\mathcal{E}[n(\mathbf{r})]$.

Существуют относительно эффективные численные методы (основанные на дополнительных приближениях, т.к. вид функционала $E^{(e)}[n(\mathbf{r})]$ в общем случае неизвестен), позволяющие найти $n(\mathbf{r})$ и основное состояние многоэлектронной системы. Такой подход известен как *метод (теория) функционала плотности* (DFT, density functional theory).

Такие расчеты очень сложны, зачастую неинформативны и не позволяют напрямую находить возбужденные состояния. Поэтому часто используется еще одно приближение.

1.1.2 Одноэлектронное приближение

Многочастичную волновую функцию $\Psi^{(e)}(\{\mathbf{r}_i\})$ выражают через набор некоторых одночастичных функций, например, в виде детерминанта Слетера

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_n) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_n(\mathbf{r}_1) & \psi_n(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix}. \quad (1.8)$$

Одночастичные функции удовлетворяют уравнению Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi(\mathbf{r}) + \hat{V}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (1.9)$$

где $\hat{V}(\mathbf{r})$ – некоторый эффективный потенциал, который зависит от вида всех функций $\psi_k(\mathbf{r}_i)$. Строго говоря, $\hat{V}(\mathbf{r})$ – нелокальный в \mathbf{r} -пространстве

и нелинейный оператор. О. Такой метод называется *методом Хартри-Фока*. Задача решается итерационно (находят функции, пересчитывают \hat{V} , потом снова находят функции и т.д.), но и такой итерационный подход очень трудоемок.

Далее мы будем активно пользоваться одноэлектронным приближением.

1.2 Функции Блоха

Часто вид потенциала $V(\mathbf{r})$ неизвестен, однако этот потенциал должен быть совместим с симметрией кристаллической решетки, а именно, для любого элемента пространственной группы кристалла g

$$V(g\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}).$$

В частности, наличие трансляций на базисные векторы \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 и их комбинаций с целочисленными коэффициентами приводит к тому, что решение (1.9) можно представить в виде функции Блоха [доказательство следует из абелевости группы трансляций – блоховские функции являются базисными функциями неприводимых представлений этой группы, соответствующие представления одномерны, поэтому при трансляциях умножаются на фазовый множитель]

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{\mathcal{V}}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.10)$$

где \mathbf{k} – квазиволновой вектор (он нумерует представления группы трансляций), $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ – периодическая амплитуда, \mathcal{V} – нормировочный объем, (мы считаем, что на волновые функции $\psi(\mathbf{r})$ наложены условия Борна-Кармана). Добавление любого вектора обратной решетки

$$\mathbf{b}_{m_1, m_2, m_3} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z}, \quad (1.11a)$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{v_0} [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3], \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{v_0} [\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1], \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{v_0} [\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]. \quad (1.11b)$$

к \mathbf{k} не меняет представление группы трансляций, поэтому выбор \mathbf{k} неоднозначен. Мы будем считать, что

$$-\pi \leq (\mathbf{k}\mathbf{a}_i) < \pi, \quad (1.12)$$

т.е. волновой вектор лежит в *основной ячейке* \mathbf{k} -пространства.

Напомним, что в идеальном кристалле имеется трансляционная инвариантность: точки (в “прямом” – реальном, физическом пространстве) r_1 и r_2 , связанные вектором трансляции a_n , т.е. такие, что $r_2 = r_1 + a_n$, эквивалентны. В кристаллической решетке выделяют элементарную ячейку, грубо говоря, минимальный элемент кристалла. В обратном пространстве, как мы видим, тоже есть трансляционная инвариантность: волновые векторы k_1 и k_2 , отличающиеся на вектор обратной решетки b_m : $k_2 = k_1 + b_m$, являются эквивалентными. Соответственно, по аналогии с элементарной ячейкой, вводят *основную ячейку обратной решетки*. А именно, направив оси по трем базисным векторам обратной решетки b_1, b_2 и b_3 , основную ячейку обратной решетки задают как параллелограмм в k -пространстве следующими неравенствами:

$$-\frac{b_1}{2} < k_1 \leq \frac{b_1}{2}, \quad -\frac{b_2}{2} < k_2 \leq \frac{b_2}{2}, \quad -\frac{b_3}{2} < k_3 \leq \frac{b_3}{2}. \quad (1.13)$$

Для многих задач работать с основной ячейкой в обратном пространстве неудобно (хотя мы так и будем делать для простоты). Дело в том, что эта ячейка может обладать более низкой, чем обратная решетка, симметрией. Поэтому используют понятие зоны Бриллюэна – многогранника в обратном пространстве, центр которого находится в точке $k = 0$, и симметрия которого по отношению к поворотам и отражениям совпадает с симметрией обратной решетки. Внутренние точки зоны Бриллюэна и часть точек на поверхности соответствуют всем неэквивалентным волновым векторам k (т.е. всем k , не связанным трансляцией на вектор обратной решетки).

Нормировка блоховских функций:

$$1 = \int_{\mathcal{V}} d^3r |\psi(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{\mathcal{V}} \int d^3r |u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{V}} \int_{v_0} d\rho |u_{\mathbf{k}}(\rho)|^2. \quad (1.14)$$

В последнем интеграле мы интегрируем по объему элементарной ячейки v_0 , $\mathcal{N} = \mathcal{V}/v_0$ – число элементарных ячеек в нормировочном объеме. Таким образом из (1.14) имеем нормировку периодической амплитуды Блоха

$$\int_{v_0} d\rho |u_{\mathbf{k}}(\rho)|^2 = v_0. \quad (1.15)$$

Отметим, что важная симметрия – симметрия к обращению хода времени – накладывает определенные условия на спектр электронов. Если спин исключен из рассмотрения, то $E_{\mathbf{k}} = E_{-\mathbf{k}}$: энергетический спектр четный. Если мы учтем спиновый индекс s , то так как при инверсии времени не только $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$, но и $s \rightarrow -s$ имеем $E_{s,\mathbf{k}} = E_{-s,-\mathbf{k}}$, подробнее об этом в разд. 4.2.

1.3 Методы решения одночастичного уравнения Шредингера

Предположим, что потенциал $V(\mathbf{r})$ в одночастичном уравнении (1.9)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

задан. Так как он периодический, то можно записать

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b}} V_{\mathbf{b}} e^{i\mathbf{b}\mathbf{r}}, \quad (1.16)$$

где $\mathbf{b} \equiv \mathbf{b}_{m_1, m_2, m_3}$ векторы обратной решетки (1.11) (ср. с лекцией 4). Периодическую амплитуду также раскладываем в ряд Фурье по обратным векторам решетки

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{b}} U_{\mathbf{b}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{b}\mathbf{r}}, \quad (1.17)$$

где зависимость от \mathbf{k} остается как зависимость от параметра. Подставляя эти выражения в (1.9) имеем

$$\sum_{\mathbf{b}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{b})\mathbf{r}} \left[\frac{\hbar^2}{2m_0} (\mathbf{k} + \mathbf{b})^2 U_{\mathbf{b}} + \sum_{\mathbf{b}'} V_{\mathbf{b}'} U_{\mathbf{b}-\mathbf{b}'} \right] = E_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{b}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{b})\mathbf{r}} U_{\mathbf{b}}.$$

Полученная формула должна быть верной для любого \mathbf{b} , поэтому (умножая на $\exp[-i(\mathbf{b} + \mathbf{k})\mathbf{r}]$ и интегрируя по координате) получаем

$$\frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{b})^2}{2m_0} U_{\mathbf{b}} + \sum_{\mathbf{b}'} V_{\mathbf{b}'} U_{\mathbf{b}-\mathbf{b}'} = E_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{b}}. \quad (1.18)$$

Это бесконечная система линейных уравнений на коэффициенты разложения $U_{\mathbf{b}}$. О. Такой метод перехода от уравнения в частных производных к алгебраическим уравнениям называется *методом плоских волн*.

1.3.1 Метод слабо связанных электронов

Во многих практически важных случаях удается обойтись знанием лишь малого числа фурье-компонент потенциальной энергии $V_{\mathbf{b}}$ (их определяют, как правило, из сопоставления рассчитанного спектра с экспериментом – эмпирический метод псевдопотенциала). В методе *слабо связанных*

электронов (метод почти свободных электронов, nearly free electron model) считается, что

$$|V_{\mathbf{b}'}| \ll \frac{\hbar^2 \mathbf{b}^2}{2m_0},$$

для любых векторов обратной решетки \mathbf{b}, \mathbf{b}' . Тогда потенциал можно учитывать по теории возмущений. Алгоритм расчета:

1. Для начала приведем все значения \mathbf{k} к первой зоне Бриллюэна, при этом спектр “сложится”, см. рис. (1.1).
2. Затем учтем смешивание состояний там, где есть точки пересечения.

Такой подход аналогичен первому борновскому приближению в теории рассеяния.

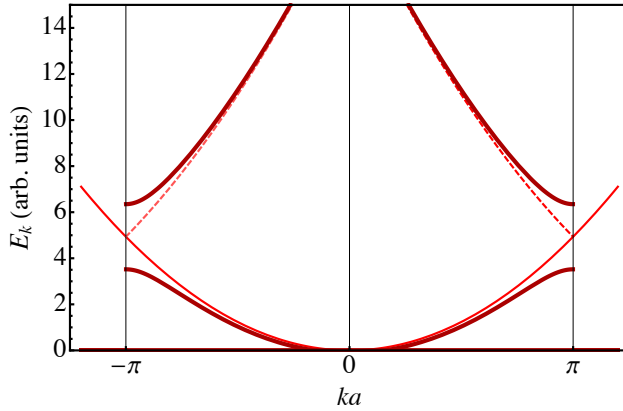


Рис. 1.1: Схематическое изображение энергетического спектра в приближении слабо связанных электронов.

Пример. Для примера рассмотрим одномерную систему и учтем лишь одну компоненту Фурье потенциальной энергии

$$V_{2\pi/a} = V_{-2\pi/a}^*,$$

соответствующую вектору одномерной обратной решетки $\mathbf{b} = 2\pi/a$. Вблизи $k = \pi/a$ имеем в рамках теории возмущений для вырожденного спектра систему уравнений на коэффициенты разложения волновой функции U_0 и $U_{-2\pi/a}$ (аналогично рассматривается окрестность $k = -\pi/a$)

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} & V_{2\pi/a}^* \\ V_{2\pi/a} & \frac{\hbar^2 (k-2\pi/a)^2}{2m_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U_0 \\ U_{-2\pi/a} \end{pmatrix} = E_k \begin{pmatrix} U_0 \\ U_{-2\pi/a} \end{pmatrix}.$$

Обращение в нуль ее определителя дает дисперсию:

$$E_k = \frac{1}{2} \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2 (k - 2\pi/a)^2}{2m_0} \right] \pm \sqrt{|V_{2\pi/a}|^2 + \frac{1}{4} \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} - \frac{\hbar^2 (k - 2\pi/a)^2}{2m_0} \right]^2}. \quad (1.19)$$

Видно, что вблизи $k = \pm\pi/a$ (а в более высоких порядках теории возмущений или с учетом большего числа фурье-гармоник потенциала вблизи $k = 0$) в спектра открываются щели.

О. Разрешенная зона – полоса энергий, в которой допустимы блоховские решения уравнения Шредингера для электрона в периодическом потенциале (1.9).

О. Запрещенная зона – полоса энергий, в которой нет блоховских решений уравнения Шредингера для электрона в периодическом потенциале (1.9).

Специфика спектра в модели слабо связанных электронов: узкие запрещенные зоны и широкие разрешенные. Такая ситуация характерна для металлов.

1.3.2 Метод сильно связанных электронов

В литературе также используется название *метод сильной связи* (tight-binding method, метод линейной комбинации атомных орбиталей). В этом подходе предполагается, что электроны сильно связаны с соответствующими ядрами, см. рис. 1.2, а наличие соседних ядер учитывается по теории возмущений.

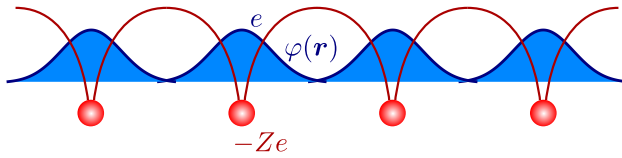


Рис. 1.2: Одномерная модель кристалла в методе сильной связи, $\varphi(\mathbf{r})$ – волновая функция электрона на данном атоме.

Рассмотрим простую решетку (один атом в элементарной ячейке). В простейшей реализации метода на каждом узле решетки (грубо говоря, на каждом атоме) учитывается лишь одна орбиталь – одна электронная волновая функция $\varphi(\mathbf{r})$. Предполагается, что энергетическое расстояние

до других орбиталей большое и орбитали не смешиваются (в реальности учитывают целый набор близко расположенных состояний). Блоховскую функцию ищем в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{n_1, n_2, n_3} C_{n_1, n_2, n_3} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{n_1, n_2, n_3}),$$

где $\mathbf{a}_{n_1, n_2, n_3} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$, $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$ – положение атома в решетке. Пользуясь теоремой Блоха можно найти коэффициенты C_{n_1, n_2, n_3} :

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathcal{N} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_{\mathbf{n}}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}}). \quad (1.20)$$

Здесь, как и на прошлых лекциях, $\mathbf{n} = n_1, n_2, n_3$, \mathcal{N} – нормировочная константа. Легко проверить, что периодическая амплитуда записывается как

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathcal{N} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_{\mathbf{n}} - \mathbf{r})} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}}). \quad (1.21)$$

Действительно,

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) = \mathcal{N} \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_{\mathbf{n}} - \mathbf{r} - \mathbf{a}_i)} \varphi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i - \mathbf{a}_{\mathbf{n}}) = \mathcal{N} \sum_{\mathbf{n}'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_{\mathbf{n}'} - \mathbf{r})} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}'}).$$

Представим одночастичный потенциал в виде суммы потенциалов отдельных узлов решетки

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} V_0(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}}), \quad (1.22)$$

пусть функция $\varphi(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению Шредингера на узле

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \varphi(\mathbf{r}) + V_0(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_0 \varphi(\mathbf{r}), \quad (1.23)$$

\mathcal{E}_0 – соответствующая энергия. Подставляем блоховскую функцию (1.20) в уравнение Шредингера (1.9) и вычисляем квантовомеханическое среднее от энергии (для простоты считаем $\varphi(\mathbf{r})$ вещественной):

$$E_{\mathbf{k}} = \mathcal{E}_0 + \frac{\sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_{\mathbf{n}} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}'})} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}'}) \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{n}} V_0(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{m}}) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}})}{\sum_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_{\mathbf{n}} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}'})} \int d\mathbf{r} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}'}) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}})}. \quad (1.24)$$

Вклад узла \mathbf{n} уже был учтен в \mathcal{E}_0 , поэтому в потенциальной энергии это слагаемое ($\mathbf{m} = \mathbf{n}$) исключено. Действительно,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + \sum_{\mathbf{m}} V_0(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{m}}) \right] \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_{\mathbf{n}}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}})$$

$$= \varepsilon_0 \sum_{\mathbf{n}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_n} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n) + \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{m} \neq \mathbf{n}} V_0(\mathbf{r} - \mathbf{a}_m) e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_n} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n).$$

Удобно вовсе пренебречь перекрытием волновых функций на различных узлах

$$\int d\mathbf{r} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}'}) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}}) = \delta_{\mathbf{n}, \mathbf{n}'},$$

и ввести

$$\mathcal{T}_{\mathbf{n}', \mathbf{n}} \equiv \mathcal{T}_{\mathbf{n}' - \mathbf{n}} = \int d\mathbf{r} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}'}) \sum_{\mathbf{m} \neq \mathbf{n}} V_0(\mathbf{r} - \mathbf{a}_m) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_n). \quad (1.25)$$

О. $\mathcal{T}_{\mathbf{n}' - \mathbf{n}}$ – интеграл переноса.

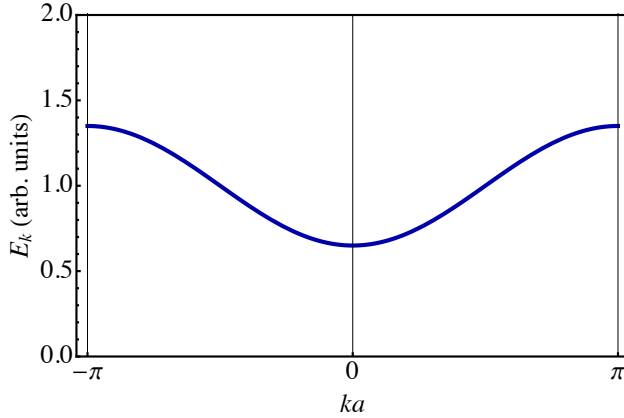


Рис. 1.3: Дисперсия в модели сильной связи, $\mathcal{T}_1 < 0$.

Тогда дисперсия принимает вид

$$E_{\mathbf{k}} = \varepsilon_0 + \sum_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_m} \mathcal{T}_{\mathbf{m}}. \quad (1.26)$$

Часто оставляют лишь вклад от ближайших соседей, учитывая лишь $\mathbf{m} = (\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), (0, 0, \pm 1)$ ($\mathbf{m} = (0, 0, 0)$ – это сдвиг энергии на данном узле, он может быть включен в ε_0).

Пример. Одномерная решетка

$$E_{\mathbf{k}} = \varepsilon_0 + 2\mathcal{T}_1 \cos ka. \quad (1.27)$$

Дисперсия схематически показана на рис. 1.3.

В методе сильной связи разрешенные зоны узкие, а запрещенные – широкие ($|\mathcal{T}_{\mathbf{m}}| \ll \Delta\varepsilon$, $\Delta\varepsilon$ – характерные расстояния между уровнями в

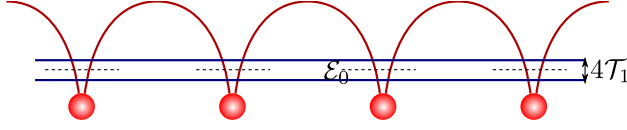


Рис. 1.4: Схема зон в методе сильной связи.

атоме). Можно сказать, что изолированные атомные уровни расплываются в зону, рис. 1.4.

Очень часто метод сильной связи формулируют в подходе вторичного квантования, записывая гамильтониан электронов через операторы рождения и уничтожения электрона на узлах решетки $\hat{a}_n^\dagger, \hat{a}_n$:³

$$\mathcal{H} = \sum_n \varepsilon_0 \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n + \frac{1}{2} \sum_{n \neq n'} \mathcal{T}_{nn'} \left(\hat{a}_n^\dagger \hat{a}_{n'} + \hat{a}_{n'}^\dagger \hat{a}_n \right). \quad (1.28)$$

Соответственно, волновая функция записывается в виде $\Psi = \sum_n C_n \hat{a}_n^\dagger |0\rangle$, где $|0\rangle$ – основное или, как говорят, “вакуумное” состояние системы.

В таком упрощенном виде метод сильной связи применим для диэлектриков. Часто используется эмпирический метод сильной связи, где интегралы переноса выбираются из сравнения рассчитанной дисперсии с данными эксперимента или результатами DFT-расчета. Кроме того, учитываются несколько орбиталей на узле. Например $sp^3d^5s^*$ модификация метода (учитываются s, p, d и еще одна вспомогательная s орбиталь) описывает спектр в полупроводниках типа GaAs, Si, . . . Дисперсия электронов в GaAs показана на рис. 1.5.

1.4 Иллюстрация метода сильной связи: спектр двумерных полупроводников

Многие двумерные полупроводники: графен, гексагональный нитрид бора, дихалькогениды переходных металлов, обладают гексагональной решеткой с базисными векторами (a – абсолютная величина вектора трансляции)

$$\mathbf{a}_1 = a(1, 0), \quad \mathbf{a}_2 = a \left(-1/2, \sqrt{3}/2 \right). \quad (1.29)$$

Начнем с графена. Решетка сложная, в элементарной ячейке два атома, условно обозначаемых А и В (это атомы одного и того же сорта – углерода).

³Эти операторы удовлетворяют антикоммутиационным соотношениям $\hat{a}_n \hat{a}_{n'}^\dagger + \hat{a}_{n'}^\dagger \hat{a}_n = \delta_{n,n'}$, т.к. электроны – фермионы.

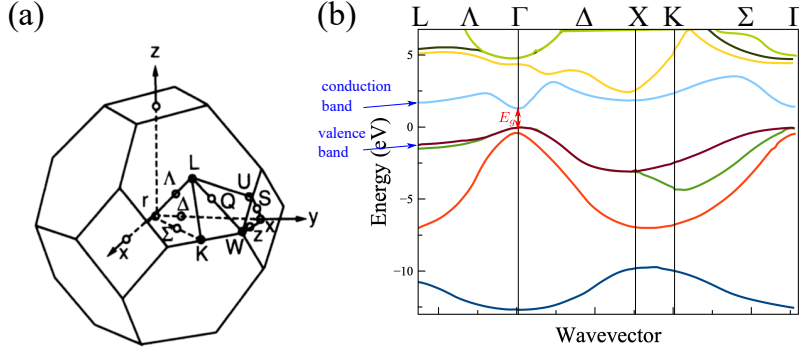


Рис. 1.5: Зона Бриллюэна (a) и дисперсия зон (b) в GaAs. Из [2].

Зафиксируем атом В в начале координат. Выберем координаты трех атомов А – ближайших соседей в виде

$$\mathbf{R}_1 = \frac{a}{\sqrt{3}}(0, -1), \quad \mathbf{R}_2 = \frac{a}{\sqrt{3}}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}, 1/2\right), \quad \mathbf{R}_3 = \frac{a}{\sqrt{3}}\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}, 1/2\right). \quad (1.30)$$

Волновую функцию записываем в виде комбинации независимых волновых функций $\varphi(\mathbf{r})$, локализованных на данном атоме – орбиталей (на каждом атоме углерода учитывается одна p_z или, как ее еще называют в квантовой химии, π орбиталь),

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathcal{N} \sum_{\mathbf{n}} C_{\Lambda}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{a}_{\mathbf{n}} + \mathbf{R}_1)} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}} - \mathbf{R}_1) + C_{\text{B}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}_{\mathbf{n}}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{a}_{\mathbf{n}}), \quad (1.31)$$

где $\mathbf{a}_{\mathbf{n}} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$ – векторы кристаллической решетки. Легко проверить (см. выше), что функция (1.31) удовлетворяет теореме Блоха. Пусть \mathcal{T} – интеграл переноса между ближайшими соседями. Тогда коэффициенты $C_{\Lambda, \text{B}}$ подчиняются матричному уравнению

$$\hat{\mathcal{H}} \hat{C} = E \hat{C}, \quad \hat{\mathcal{H}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\Lambda} & \mathcal{T} \sum_{i=1,2,3} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} \\ \mathcal{T} \sum_{i=1,2,3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} & \varepsilon_{\text{B}} \end{pmatrix}. \quad (1.32)$$

В графене энергии на узлах типа А и В совпадают, $\varepsilon_{\Lambda} = \varepsilon_{\text{B}}$ – атомы в элементарной ячейке тождественны.

Введем

$$h(\mathbf{k}) \equiv \sum_{i=1,2,3} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}_i} = \mathcal{T} \left(e^{-ik_y a/\sqrt{3}} + 2e^{ik_y a/2\sqrt{3}} \cos \frac{k_x a}{2} \right). \quad (1.33)$$

При $\mathcal{E}_A = \mathcal{E}_B \equiv 0$ (последнего всегда можно добиться выбором начала отсчета энергии) дисперсия

$$E = \pm |\mathfrak{h}(\mathbf{k})|, \quad (1.34)$$

причем в точках $\mathbf{k} = \mathbf{K}$ или \mathbf{K}' , где

$$\mathbf{K} = \frac{4\pi}{3a}(-1, 0), \quad \mathbf{K}' = \frac{4\pi}{3a}(0, 1), \quad (1.35)$$

$\mathfrak{h}(\mathbf{k}) = 0$, а вблизи этих точек $|\mathfrak{h}(\mathbf{k} - \mathbf{K})| \approx |\mathbf{k} - \mathbf{K}|$ и дисперсия электронов оказывается линейной.

Для общего случая $\mathcal{E}_A \neq \mathcal{E}_B$ (графен на подложке, hBN, дихалькогениды переходных металлов – с оговорками) в точках \mathbf{K}, \mathbf{K}' открывается щель, равная $|\mathcal{E}_A - \mathcal{E}_B|$, а для волновых векторов вблизи точек \mathbf{K} или \mathbf{K}' дисперсия оказывается параболической.

Задача. Разложив функцию $\mathfrak{h}(\mathbf{k})$ вблизи точек \mathbf{K} и \mathbf{K}' получите эффективные гамильтонианы 2×2 , описывающие двумерные “дираковские” электроны.

Параграф 2

Метод эффективной массы

2.1 Эффективный гамильтониан

При исследовании полупроводников во многих важных с точки зрения теории (и сопоставления с экспериментами) случаях нас будет интересовать не все дисперсионные зависимости электронов, а лишь дисперсия вблизи определенных точек зоны Бриллюэна и определенных энергий. Это связано с заполнением энергетических зон электронами. Напомним, что электроны являются фермионами, поэтому заполнение энергетических уровней идет последовательно, от состояний с низшей энергией, к состояниям с более высокой энергией. При нулевой температуре есть отсечка – *энергия Ферми* – разделяющая занятые и свободные состояния.

О. Полностью заполненные зоны (при $T = 0$) называются *валентными зонами* (valence bands).

О. Пустые или частично заполненные зоны (при $T = 0$) называются *зонами проводимости* (conduction bands).

В металлах энергия Ферми лежит в разрешенной зоне, а в диэлектриках (полупроводники – подкласс диэлектриков с, условно, не слишком широкой запрещенной зоной) – в запрещенной зоне.

Типичные ширины зон по грубым оценкам составляют ~ 1 eV, а тепловая энергия при комнатной температуре 25 meV. Поэтому часто важны лишь состояния вблизи дна зоны проводимости или потолка валентной зоны (ситуация оказывается несколько иной в металлах, об этом пойдет речь на следующем семестре). На рис. 2.1 показана схема зон в объемном GaAs вблизи центра зоны Бриллюэна. Эта точка обозначается греческой буквой Γ . На прошлой лекции (рис. 1.5) была приведена зона Бриллюэна с обозначением основных точек и расчетные дисперсионные кривые в этом

полупроводнике.

О. Γ -точка – центр зоны Бриллюэна.

Например, ширина запрещенной зоны, разделяющей зону проводимости и валентную зону составляет в GaAs около 1.5 eV.

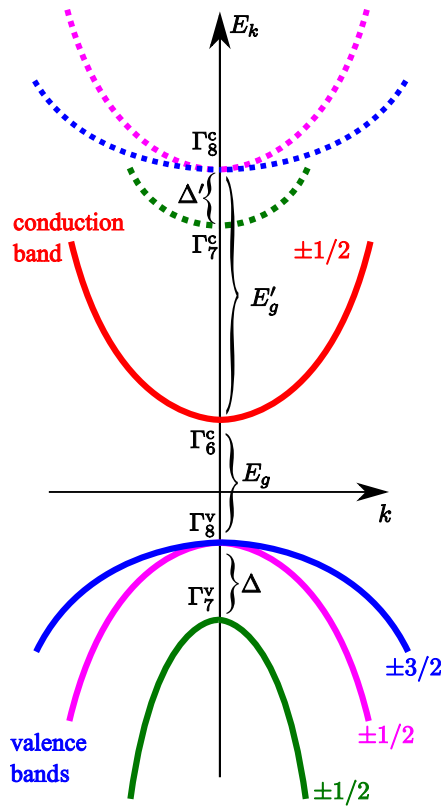


Рис. 2.1: Примерная схема зон в кристалле GaAs. Зоны маркированы неприводимыми представлениями в Γ -точке. $E_g \approx 1.5$ eV, $\Delta \approx 0.3$ eV.

Наша задача – развить аналитическое описание зон в небольшой области k -пространства, как правило, вблизи точек экстремума зон. Обычно экстремумы реализуются в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна (например, при $\mathbf{k} = 0$). Этот же метод позволит описывать влияние внешних полей на электроны в кристаллах.

Мы сосредоточимся на исследовании спектра вблизи точки $\mathbf{k} = 0$ – центра зоны Бриллюэна (Γ -точки). Напомним, что электронная волновая

функция – функция Блоха – записывается в виде

$$\psi_{n,\mathbf{k}} = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{\mathcal{V}}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.1)$$

где $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ – периодическая амплитуда, и удовлетворяет одноэлектронному уравнению Шредингера [ср. с (1.9)]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

с периодическим потенциалом $V(\mathbf{r})$. Мы добавили в качестве нижнего индекса блоховской функции, амплитуды, а также энергии число n – номер зоны.

Заметим, что блоховские амплитуды $u_{n,\mathbf{k}=\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \equiv u_{n,\mathbf{0}}(\mathbf{r})$ образуют полный набор (в пространстве функций, периодических с периодом решетки). Доказательство: при $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ функции $\psi_{n,\mathbf{0}}$ и $u_{n,\mathbf{0}}$ отличаются лишь постоянным (нормировочным) множителем, а набор решений уравнения Шредингера при заданных граничных условиях – полный.

Тогда произвольную блоховскую амплитуду можно разложить как

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{n'} C_{n'}^{(n)}(\mathbf{k}) u_{n',\mathbf{0}}(\mathbf{r}). \quad (2.3)$$

Здесь $C_{n'}^{(n)}(\mathbf{k})$ – коэффициенты, они зависят от квазиволнового вектора \mathbf{k} и номера зоны n , амплитуда Блоха которой нас интересует, суммирование в (2.3) идет по всем зонам. Далее n и \mathbf{k} мы будем опускать для краткости. Поэтому,

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{\mathcal{V}}} \sum_{n'} C_{n'} u_{n',\mathbf{0}}(\mathbf{r}). \quad (2.4)$$

Получим уравнения на коэффициенты $C_n(\mathbf{k})$. Для этого подставим (2.4) в (2.2)

$$\begin{aligned} \sum_{n'} \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} C_{n'} u_{n',\mathbf{0}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} C_{n'} u_{n',\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \right] \\ = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} E_n(\mathbf{k}) \sum_{n'} C_{n'} u_{n',\mathbf{0}}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Комбинация

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta u_{n',\mathbf{0}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) u_{n',\mathbf{0}}(\mathbf{r}) = E_{n'}(\mathbf{0}) u_{n',\mathbf{0}}(\mathbf{r}),$$

поэтому

$$\sum_{n'} \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} u_{n',\mathbf{0}}(\mathbf{r}) + E_{n'}(\mathbf{0}) u_{n',\mathbf{0}}(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}} u_{n',\mathbf{0}}(\mathbf{r}) \right] C_{n'} = E_n(\mathbf{k}) \sum_{n'} C_{n'} u_{n',\mathbf{0}}(\mathbf{r}).$$

Для сокращения записи ввели оператор импульса (он действует на блоховские амплитуды)

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla. \quad (2.5)$$

Умножая на $u_{n,\mathbf{0}}^*(\mathbf{r})$ и интегрируя по \mathbf{r} (в пределах элементарной ячейки) и пользуясь условием [ср. с (1.15)]

$$\int_{v_0} d\mathbf{r} u_{n,\mathbf{0}}^*(\mathbf{r}) u_{n',\mathbf{0}}(\mathbf{r}) = v_0 \delta_{nn'}, \quad (2.6)$$

получаем систему уравнений на коэффициенты

$$\sum_{n'} \left[\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + E_{n'}(\mathbf{0}) \right) \delta_{nn'} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{nn'} \right] C_{n'} = E_n(\mathbf{k}) C_n, \quad (2.7)$$

$$\mathbf{p}_{nn'} = \frac{1}{v_0} \int_{v_0} d\mathbf{r} u_{n,\mathbf{0}}^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} u_{n',\mathbf{0}} = \frac{1}{v_0} \int_{v_0} d\mathbf{r} u_{n,\mathbf{0}}^*(\mathbf{r}) (-i\hbar \nabla) u_{n',\mathbf{0}}$$

– матричные элементы оператора импульса.

Уравнения (2.7) можно переписать в удобном матричном виде, введя столбец коэффициентов

$$\hat{\mathbf{C}} \equiv \hat{\mathbf{C}}^{(n)}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} C_1^{(n)} \\ C_2^{(n)} \\ \dots \\ C_n^{(n)} \\ \dots \end{pmatrix}, \quad (2.8)$$

и матрицу эффективного гамильтониана $\hat{\mathcal{H}} \equiv \mathcal{H}(\mathbf{k})$ с элементами

$$\mathcal{H}_{nn'} = \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + E_{n'}(\mathbf{0}) \right) \delta_{nn'} + \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{nn'}. \quad (2.9)$$

Тогда систему (2.7) можно записать в виде

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k}) \hat{\mathbf{C}} = E(\mathbf{k}) \hat{\mathbf{C}}. \quad (2.10)$$

О. Матрица $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k})$ называется *эффективным гамильтонианом* или $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -гамильтонианом.

Изложенный метод называется $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -методом теории возмущений (или методом эффективного гамильтониана). Отметим, что в экстремуме $\mathbf{p}_{n\mathbf{n}} \equiv 0$, поэтому матричные элементы $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{n\mathbf{n}'}$ являются недиагональными и в некотором смысле “возмущением”.

Уравнения (2.7) и (2.10) – точные, если в них учитывать все бесконечное число зон. Обычно далее действуют одним из двух способов или комбинируя их. В первом подходе учитывают только те зоны, которые нас интересуют, например, рассматривая близкие зону проводимости и валентную зону (“обрезая” матрицу), после чего точно (численно, а иногда и аналитически) диагонализуют матрицу уже небольшого размера (2, 3, 4, . . . зоны). Во втором подходе недиагональные слагаемые учитывают по теории возмущений (как правило второго или третьего порядка).

2.2 Эффективная масса

Пусть точка $\mathbf{k} = 0$ – экстремум для зоны n . Найдем дисперсию в этой зоне с учетом квадратичных по волновому вектору членов. Для этого достаточно учесть все недиагональные слагаемые $(\hbar/m_0)\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{n\mathbf{n}'}$ во втором порядке теории возмущений. Дисперсия принимает вид

$$\begin{aligned} E_n(\mathbf{k}) &= E_n(\mathbf{0}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \left(\frac{\hbar}{m_0}\right)^2 \sum_{n' \neq n} \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{n\mathbf{n}'}) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{n'\mathbf{n}})}{E_n(\mathbf{0}) - E_{n'}(\mathbf{0})} \\ &= E_n(\mathbf{0}) + \sum_{\alpha\beta} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha\beta}} k_\alpha k_\beta, \end{aligned} \quad (2.11)$$

где $\alpha, \beta = x, y, z$ – декартовы индексы. **О.** Здесь введен *тензор обратных эффективных масс*

$$\frac{1}{m_{\alpha\beta}} \equiv (m^{-1})_{\alpha\beta} = \frac{1}{m_0} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m_0^2} \sum_{n' \neq n} \frac{p_{\alpha, n\mathbf{n}'} p_{\beta, \mathbf{n}'n} + p_{\beta, n\mathbf{n}'} p_{\alpha, \mathbf{n}'n}}{E_n(\mathbf{0}) - E_{n'}(\mathbf{0})}. \quad (2.12)$$

Кубический кристалл

$$(m^{-1})_{\alpha\beta} = \frac{1}{m^*} \delta_{\alpha\beta}.$$

В общем случае тензор обратных эффективных масс можно привести к главным осям $m_{x'x'}$, $m_{y'y'}$, $m_{z'z'}$. Величины $m_{\alpha\beta}$ могут быть положи-

тельными и отрицательными, больше или меньше массы свободного электрона.

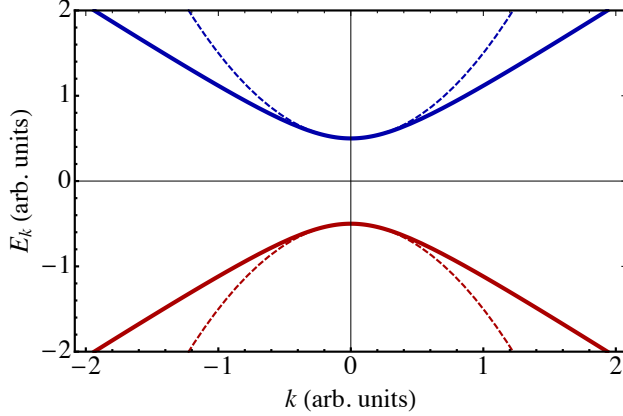


Рис. 2.2: Двухзонная модель. Сплошные кривые – результат точной диагонализации гамильтониана (2.13), штриховые кривые – дисперсия в приближении эффективной массы (2.14).

Часто в сумме (2.12) оставляют вклады лишь ближайших зон, где энергетические знаменатели малы. Есть простейшая двухзонная модель (дисперсия приведена на рис. 2.2), гамильтониан которой записывают в виде

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} E_g/2 & \hbar p_{cv} k_\alpha \\ \hbar p_{cv}^* k_\alpha & -E_g/2 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

где p_{cv} – междузонный матричный элемент импульса, E_g – ширина запрещенной зоны, $k_\alpha = k_x, k_y$ или k_z – одна из компонент волнового вектора. Обратная эффективная масса на дне зоны проводимости

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_0^2} \frac{|p_{cv}|^2}{E_g}, \quad (2.14)$$

Величина p_{cv} во многих подобных системах близка, например, в полупроводниковых кристаллах III-V: GaAs, InAs, InSb, GaSb, ..., поэтому в полупроводниках с меньшей E_g эффективная масса меньше (а дисперсия более крутая), см. таблицу 2.1.

Валентная зона в этих полупроводниковых кристаллах сложная, есть несколько ветвей, дисперсия анизотропная даже в кубическом кристалле (ср. с фононами!).

Таблица 2.1: Параметры некоторых кристаллов

Кристалл	E_g (eV)	m^*/m_0
GaAs	1.52	0.067
InAs	0.42	0.027
InSb	0.26	0.013

Параметры эффективного гамильтониана либо определяют из атомистических расчетов, либо из сопоставления с экспериментом. Вид гамильтониана, т.е. ненулевые $p_{\alpha, n, n'}$ или $m_{\alpha\beta}$, устанавливаются из соображений симметрии.

2.3 Движение электрона во внешних полях. Теоремы о скорости и ускорении

Вычислим среднее значение скорости для электрона в кристалле, описываемого блоховской функцией (2.1). Оператор скорости формально записываем как

$$\hat{v} = \frac{\hat{p}}{m_0} = -i \frac{\hbar}{m_0} \nabla,$$

поэтому

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{n\mathbf{k}} &= \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \hat{v} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_0} + \frac{1}{v_0} \frac{1}{m_0} \int_{v_0} d\mathbf{r} u_{n,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) (-i\hbar \nabla) u_{n,\mathbf{k}} \\ &= \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_0} + \sum_{n''n'''} C_{n''}^* C_{n'''} \frac{\mathbf{p}_{n'',n'''}}{m_0}. \end{aligned}$$

Это выражение можно представить в виде

$$\mathbf{v}_{n\mathbf{k}} = \hbar^{-1} \sum_{n''n'''} C_{n''}^{(n),*} \frac{\partial \mathcal{H}_{n''n'''}}{\partial \mathbf{k}} C_{n'''}^{(n)} = \hbar^{-1} \hat{C}^\dagger \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \mathbf{k}} \hat{C},$$

где $\mathcal{H}_{n''n'''}$ – матричные элементы $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -гамильтониана (2.9). С другой стороны, перепишем (2.7) в виде (умножив на $C_{n''}^*$ и просуммировав по n'')

$$\sum_{n''n'''} C_{n''}^{(n),*} \mathcal{H}_{n''n'''} C_{n'''}^{(n)} = \hat{C}^\dagger \mathcal{H} \hat{C} = E_n(\mathbf{k}). \quad (2.15)$$

Пользуясь известной теоремой о дифференцировании гамильтониана по параметру,¹ мы видим, что верна **теорема** о скорости

$$\mathbf{v}_{n\mathbf{k}} = \langle \psi_{n,\mathbf{k}} | \hat{\mathbf{v}} | \psi_{n,\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \quad (2.16)$$

Если энергия записана в приближении эффективной массы $E_{\mathbf{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m^*$, то $\mathbf{v} = \hbar \mathbf{k} / m^*$.

По своему физическому смыслу скорость (2.16) – групповая скорость. Эта скорость описывает распространение волнового пакета.

Пусть к кристаллу приложены внешние поля, удовлетворяющие следующим условиям:

1. Характерная величина потенциальной энергии электрона в поле мала по сравнению с ширинами разрешенных и запрещенных зон

$$|U(\mathbf{r}, t)| \ll E_g;$$

2. Поля меняются плавно на масштабе постоянной решетки

$$\left| \frac{1}{U(\mathbf{r}, t)} \frac{\partial U(\mathbf{r}, t)}{\partial \mathbf{r}} \right| \ll a_0^{-1};$$

3. Частоты изменения полей $\omega \sim |U^{-1} \partial U / \partial t|$ малы по сравнению с энергетическими зазорами, выраженными в единицах частоты

$$\omega \ll E_g / \hbar.$$

Тогда имеет место **теорема** об ускорении. Пусть $\mathbf{P} = \hbar \mathbf{k}$ – квазиимпульс (здесь мы используем заглавный \mathbf{P} , чтобы не спутать с импульсом $\mathbf{p} = -i\hbar \nabla$, действующим на блоховские амплитуды, формула (2.5)), тогда

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = -\nabla U(\mathbf{r}, t). \quad (2.17)$$

Эту теорему можно доказать, рассматривая классическую функцию Гамильтона $H(\mathbf{r}, \mathbf{P}) = E_n(\mathbf{P}/\hbar) + U(\mathbf{r}, t)$ и выписывая соответствующие уравнения движения. При этом компоненты \mathbf{r} и \mathbf{P} играют роль канонических координат и импульсов, соответственно. Скорость $\mathbf{v}(\mathbf{P}) = \partial H / \partial \mathbf{P} =$

¹Известно, что для любого стационарного состояния $\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \rangle = \frac{\partial E}{\partial \lambda}$. Тогда среднее значение от $\partial \mathcal{H} / \partial \mathbf{k}$ равно $\partial E(\mathbf{k}) / \partial \mathbf{k}$.

$\hbar^{-1} \partial E_n / \partial \mathbf{k}$ получается естественным образом из уравнений механики, в качестве напоминания см. в том 1 курса Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [3].

Подход, основанный на теоремах о скорости и ускорении, позволяет квазиклассически решать задачу о движении электрона в кристалле. Нам эти теоремы пригодятся в следующем семестре при исследовании транспортных эффектов в кристаллах.

2.3.1 Иллюстрация: осцилляции Блоха

Рассмотрим одномерный кристалл в приближении сильной связи. Энергетический спектр электрона записывается в виде (см. (1.27) и подробности на лекции 1)

$$E_k = \varepsilon_0 + 2\mathcal{T}_1 \cos ka. \quad (2.18)$$

Напомним, что ε_0 – начало отсчета энергии, a – постоянная решетки, \mathcal{T}_1 – интеграл переноса между ближайшими соседями. Пусть к такому кристаллу приложено электрическое поле $\mathbf{F} \parallel x$, тогда согласно теоремам о скорости и ускорении уравнения движения электрона имеют вид (x – координата электрона вдоль оси одноименной кристалла)

$$\frac{dx}{dt} \equiv v_k = -\frac{2\mathcal{T}_1 a}{\hbar} \sin ka, \quad (2.19a)$$

$$\frac{dk}{dt} = \frac{eF}{\hbar}. \quad (2.19b)$$

Решение этих уравнений записать несложно: квазиволновой вектор линейно растет со временем (начальные условия $k(0) = 0$, $x(0) = 0$)

$$k(t) = \frac{eF}{\hbar} t, \quad (2.20)$$

а координата

$$\begin{aligned} x(t) &= \int_0^t v(t') dt' = \int_0^t v_{k(t')} dt' = -\frac{2\mathcal{T}_1 a}{\hbar} \int_0^t \sin\left(\frac{eFa}{\hbar} t'\right) dt' \\ &= \frac{2\mathcal{T}_1}{eF} \left[\cos\left(\frac{eFa}{\hbar} t\right) - 1 \right]. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Видно, что электрон совершает периодическое по времени движение, называемое *блоховскими осцилляциями*, частота блоховских осцилляций

$$\Omega_B = \frac{|eF|a}{\hbar}. \quad (2.22)$$

Вопрос. Мы на прошлой лекции (и не только на ней) договаривались, что значения квазиволнового вектора \mathbf{k} должны лежать в первой зоне Бриллюэна, однако в формуле (2.20) это не так. Почему, тем не менее, ответ получился верным?

Качественно эффект осцилляций понятен: скорость электрона сонаправлена с \mathbf{k} (при $\mathcal{T}_1 < 0$) при малых \mathbf{k} и противонаправлена – при \mathbf{k} близких к краю зоны Бриллюэна. Поэтому направление движение электрона меняется на противоположное, когда волновой вектор пробегает всю зону Бриллюэна.

Отметим, что в объемных кристаллах осцилляции Блоха наблюдать практически невозможно, наличие дефектов приводит к рассеянию электронов и сбивает осцилляции. Кроме того, для достижения разумных частот Ω_B требуются гигантские поля, сравнимые с атомными. Блоховские осцилляции наблюдаются (и используются для создания терагерцовых лазеров) в структурах с искусственными кристаллами – полупроводниковыми сверхрешетками.

2.4 Метод плавных огибающих

Перейдем теперь к квантовомеханическому решению задачи о движении электрона в кристалле во внешних полях. Для начала рассмотрим однозонное приближение, в рамках которого мы будем рассматривать лишь одну энергетическую зону (с номером n), а наличием всех остальных – пренебрежем. Будем считать, что выполнены условия 1 – 3, сформулированные выше. Волновую функцию электрона ищем в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}, t) u_{n,0}(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

О. Функция $\varphi(\mathbf{r})$ называется *плавной огибающей*. Характерный пространственный масштаб изменения плавной огибающей значительно превосходит постоянную решетки.

Иными словами, мы заменили плоскую волну $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})/\sqrt{V}$ в функции Блоха (2.1) на некоторую плавную функцию. Ее вид определяется из решения уравнения Шредингера с эффективным гамильтонианом

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \mathcal{H} \varphi(\mathbf{r}, t), \quad \mathcal{H} = E_n \left[-i\nabla - \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right] + U(\mathbf{r}, t). \quad (2.24)$$

Таким образом в законе дисперсии $E_n(\mathbf{k})$, полученном из (2.7), делается замена

$$\mathbf{k} \rightarrow -i\nabla - \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t),$$

где $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ – векторный потенциал электромагнитного поля, т.е. теперь \mathbf{k} – оператор, действующий на плавную огибающую.

Если в законе дисперсии ограничиться лишь квадратичными по \mathbf{k} вкладами, то получаем уравнение Шредингера на плавную огибающую в простом виде²

$$i\hbar \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left[-i\nabla - \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right]^2 \varphi(\mathbf{r}, t) + U(\mathbf{r}, t) \varphi(\mathbf{r}, t). \quad (2.25)$$

Здесь хорошо видна аналогия с задачей о свободном электроны во внешних полях: вместо плоской волны возникает волновая функция $\psi(\mathbf{r}, t)$, которая подчиняется соответствующему уравнению Шредингера.

В таком однозонном приближении метод плавных огибающих (или в еще более простом виде – метод эффективной массы) используется для анализа многих эффектов, например, описания примесных состояний (мелкие водородоподобные примеси описываются потенциальной энергией $U = -e^2/\varkappa r$, \varkappa – статическая диэлектрическая проницаемость), исследования эффектов внешнего магнитного поля (циклотронный резонанс, уровни Ландау), исследования экситонов (связанных состояний электрона и дырки – незанятого состояния в валентной зоне) и т.п.

Однако, бывают ситуации, когда однозонного приближения недостаточно. Например, для описания переходов электрона из одной энергетической зоны в другую необходимо учесть по крайней мере две зоны. В общем случае действуют так: ищут волновую функцию в виде

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_n \varphi_n(\mathbf{r}, t) u_{n,0}(\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

где $\varphi_1(\mathbf{r}, t), \dots, \varphi_n(\mathbf{r}, t), \dots$ – плавные огибающие. Таким образом, от столбца коэффициентов (2.8) (умноженных на плоские волны) переходят к набору плавных огибающих. Соответственно, если ввести столбец

$$\hat{\Phi}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}, t) \\ \varphi_2(\mathbf{r}, t) \\ \dots \\ \varphi_n(\mathbf{r}, t) \\ \dots \end{pmatrix},$$

то он будет удовлетворять матричному уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\Phi}}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \left[-i\nabla - \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \right] \hat{\Phi} + U(\mathbf{r}, t) \hat{\Phi}, \quad (2.27)$$

²Рассматриваем для простоты и краткости записи кубический кристалл.

где $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k})$ – матрица $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -гамильтониана, введенная в (2.9):

$$\mathcal{H}_{nn'}(-i\nabla) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta + E_{n'}(\mathbf{0}) \right) \delta_{nn'} - i\frac{\hbar}{m_0}\mathbf{p}_{nn'} \cdot \nabla. \quad (2.28)$$

Опять же, мы заменяем \mathbf{k} на оператор дифференцирования, действующий на плавную огибающую. Как упоминалось раньше, обычно в $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -гамильтониане оставляют лишь несколько близких по энергии зон, а далекими зонами пренебрегается. Соответственно, характерные энергии возмущений должны быть малы по сравнению с зазорами до далеких зон (которыми мы пренебрегли), а частоты изменения полей также должны быть малы по сравнению с энергетическими расстояниями до далеких зон, разделенных на \hbar . Более того, потенциал должен быть по-прежнему плавным на масштабе постоянной решетки, иначе выражение (2.26) с плавными огибающими теряет смысл.

Строгое обоснование метода плавных огибающих приведено, например, в книге Г.Л. Бира и Г.Е. Пикуса [4].

2.4.1 Иллюстрация: размерное квантование электронных состояний в нанокристалле

Рассмотрим *нанокристалл* (также используется термин *квантовая точка*): частицу из некоторого кристаллического материала (как правило полупроводника), окруженную другим материалом или вакуумом. Приставка “нано-” подчеркивает, что речь идет об объекте нанометрового размера, обычно от единиц до сотен нм.

Пусть для простоты нанокристалл обладает сферической формой. Это, конечно, модельное приближение – в реальности форма кристалла определяется его огранкой, кристаллическими плоскостями, но если размер нанокристалла, его характерный радиус R значительно превышает постоянную решетки a , то в нулевом приближении в теории форму можно брать любой, а детали поверхности не очень важны.³ В приближении эффективной массы электронные состояния в нанокристалле описываются уравнением Шредингера на плавную огибающую

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\varphi(\mathbf{r}) = E\varphi(\mathbf{r}), \quad r < R. \quad (2.29a)$$

Здесь (и часто далее) мы будем использовать m (без звездочки) в качестве эффективной массы. Пусть снаружи нанокристалла вакуум. Тогда будем

³На самом деле, во многих случаях физика и химия поверхности очень важны.

считать, что потенциальный барьер для электрона на поверхности нанокристалла (грубо говоря, величина этого барьера порядка работы выхода электрона из материала) столь высок, что проникновением волновой функции в вакуум можно пренебречь. Тогда уравнение (2.29a) следует дополнить граничным условием⁴

$$\varphi(R) = 0. \quad (2.29b)$$

Уравнения (2.29), как известно из курса квантовой механики [5], описывают состояния электрона в сферически-симметричной потенциальной яме с бесконечным барьером. Возникает серия дискретных уровней, характеризующихся угловым моментом $l = 0, 1, \dots$, его проекцией на данную ось m (по $m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l$ имеется вырождение спектра, так как задача сферически симметричная, это, опять же приближение – в реальности уровни расщепятся за счет поверхностных эффектов и за счет анизотропии спектра в объемном материале), а также главным квантовым числом n . **О.** Появление дискретного спектра называют эффектом *размерного квантования*.

Для примера, основное состояние описывается плавной огибающей функцией

$$\varphi(r) \propto \begin{cases} \frac{\sin\left(\frac{\pi r}{R}\right)}{r}, & r < R \\ 0, & r \geq R. \end{cases}$$

Энергия основного состояния

$$E_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2}.$$

Критерии применимости модели: $R \gg a$, $E_0 \ll E_g$.

2.5 Оператор координаты электрона в кристалле

В $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -методе (и в методе плавных огибающих) мы имеем дело с огибающими волновыми функциями $\varphi_n(\mathbf{r})$ и часто “забываем” о наличии в полной волновой функции (2.26) блоховских амплитуд. Проиллюстрируем важность учета блоховских амплитуд на примере фундаментальной задачи об определении вида оператора координаты электрона в кристаллической решетке (и, соответственно, среднего значения координаты для волнового пакета).

⁴Вопрос о граничных условиях в таких системах очень тонкий, здесь мы хотим разобраться в ситуации лишь на качественном уровне. На следующих лекциях мы поговорим о граничных условиях более подробно.

Произвольную волновую функцию – волновой пакет – можно представить в виде суперпозиции блоховских функций (2.1) с коэффициентами разложения $a_{n,k}$ (их временную зависимость опускаем)

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n,k} a_{n,k} \psi_{n,k}(\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

Напомним, что $\sum_{\mathbf{k}} \dots = \mathcal{V}/(2\pi)^3 \int d^3\mathbf{k} \dots$ (\mathcal{V} – соответствующий нормировочный объем).⁵ Для определения вида оператора координаты запишем

$$\mathbf{r}\psi(\mathbf{r}) = \sum_{n,k} a_{n,k} \mathbf{r}\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{n,k} a_{n,k} \mathbf{r} \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{\mathcal{V}}} u_{n,k}(\mathbf{r}). \quad (2.31)$$

Так как $\mathbf{r} = -i\partial e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}/\partial\mathbf{k}$, то

$$\begin{aligned} \mathbf{r}\psi(\mathbf{r}) &= \sum_{n,k} a_{n,k} (-i) \frac{u_{n,k}(\mathbf{r})}{\sqrt{\mathcal{V}}} \frac{\partial}{\partial\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} = \sum_{n,k} \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{\mathcal{V}}} i \frac{\partial}{\partial\mathbf{k}} (a_{n,k} u_{n,k}) \\ &= \sum_{n,k} \left[i \left(\frac{\partial}{\partial\mathbf{k}} a_{n,k} \right) \psi_{n,k} + a_{n,k} i \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{\mathcal{V}}} \frac{\partial u_{n,k}}{\partial\mathbf{k}} \right]. \end{aligned}$$

Первый член в этой формуле вполне соответствует тому, что известно для свободного электрона, где в \mathbf{k} -представлении $\mathbf{r} = i\partial/\partial\mathbf{k}$. Второй член описывает специфику кристалла. Запишем, пользуясь полнотой блоховских амплитуд,

$$\frac{\partial u_{n,k}}{\partial\mathbf{k}} = -i \sum_{n'} \Omega_{n'n}(\mathbf{k}) u_{n',k}. \quad (2.32)$$

Здесь мы воспользовались тем, что блоховские амплитуды периодические в реальном пространстве, поэтому их производные по параметру \mathbf{k} формально можно тоже сделать периодическими, вычисляя производную в данной элементарной ячейке (любой) и доопределяя ее до периодической,

$$\Omega_{n'n}(\mathbf{k}) = \frac{i}{v_0} \int_{v_0} d\mathbf{r} u_{n',k}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial u_{n,k}}{\partial\mathbf{k}} \quad (2.33)$$

– коэффициенты разложения (а интегрирование ведется по объему эле-

⁵Такое правило преобразования суммы в интеграл следует из граничных условий Борна-Кармана.

ментарной ячейки). Тогда для $\mathbf{r}\psi(\mathbf{r})$ имеем

$$\begin{aligned} \mathbf{r}\psi(\mathbf{r}) &= \sum_{n,\mathbf{k}} \left[i \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} a_{n,\mathbf{k}} \right) \psi_{n,\mathbf{k}} + a_{n,\mathbf{k}} \sum_{n'} \Omega_{n'n}(\mathbf{k}) \psi_{n',\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right] \\ &= \sum_{n,\mathbf{k}} \left[i \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} a_{n,\mathbf{k}} \right) + \sum_{n'} \Omega_{nn'}(\mathbf{k}) a_{n',\mathbf{k}} \right] \psi_{n,\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Из (2.34) видно, что матричные элементы оператора координаты электрона в кристалле содержат два вклада и записываются как

$$\mathbf{r}_{nn'} = \delta_{nn'} i \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} + \Omega_{nn'}(\mathbf{k}). \quad (2.35)$$

Первое слагаемое в этой формуле диагонально по номеру зон, а второе – диагонально по \mathbf{k} . В рамках топологического подхода к описанию зонной структуры величины $\Omega_{nn'}(\mathbf{k})$ называют *связностями Берри*. Наличие связностей Берри в (2.35) “напоминает” нам о том, что волновая функция электрона в кристалле не есть только плавная огибающая. Можно сказать, что вклады $\Omega_{nn'}(\mathbf{k})$ обусловлены матричной структурой $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -гамильтониана. Учет членов $\Omega_{nn'}(\mathbf{k})$ может быть важен и для описания квазиклассической динамики электронов и позволяет уточнить формулы, полученные в рамках теорем о скорости и ускорении, разд. 2.3. Аналогичная ситуация имеет место и в релятивистской теории, в качестве обзора можно посмотреть в статью [6] и многочисленные ссылки, приведенные в ней.

Задача. Убедитесь, что определение оператора координаты $\hat{\mathbf{r}}$ выражением (2.35) совместимо с выражением оператора скорости $\hat{\mathbf{v}}$ как производной по $\hbar\mathbf{k}$ от $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -гамильтониана (2.9). Можно воспользоваться общим квантовомеханическим соотношением

$$\hat{\mathbf{v}} = \frac{d\mathbf{r}}{dt} = (i/\hbar)[\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k}), \hat{\mathbf{r}}]. \quad (2.36)$$

Параграф 3

Спин-орбитальное взаимодействие и модели зонной структуры

3.1 Спин-орбитальное взаимодействие

Во многих полупроводниках важную роль в формировании электронного спектра играет спин-орбитальное взаимодействие. В $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -модели этот эффект описывается в рамках уравнения Шредингера-Паули, причем вклад в гамильтониан, отвечающий за спин-орбитальное взаимодействие, можно представить для свободного электрона в виде

$$-\frac{e\hbar}{4m_0^2c^2}\boldsymbol{\sigma}[\mathbf{F} \times \mathbf{p}], \quad (3.1)$$

где m_0 – масса свободного электрона, c – скорость света в вакууме, $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ вектор, составленный из матриц Паули (оператор спина электрона $\hat{\mathbf{s}} = \boldsymbol{\sigma}/2$):

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$\mathbf{F} = -\nabla V(\mathbf{r})/e$ – электрическое поле, действующее на электрон, а $V(\mathbf{r})$ – одноэлектронная потенциальная энергия в кристалле. Таким образом, блоховские функции удовлетворяют уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - \frac{e\hbar}{4m_0^2c^2}\boldsymbol{\sigma}[\mathbf{F} \times \mathbf{p}]\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{n,\mathbf{k}}\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

ср. с (2.2). Здесь $\psi_{n,\mathbf{k}}$ – двухкомпонентный спинор. Отметим, что с учетом спин-орбитального взаимодействия при построении $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -модели следует заменить оператор импульса $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$ на оператор

$$\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} + \frac{\hbar}{4m_0c^2}[\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V]. \quad (3.3)$$

Соответственно, в качестве возмущения выступает произведение $(\hbar/m_0)\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi}$, а в качестве блоховских амплитуд при $\mathbf{k} = 0$ (или в другой точке зоны Бриллюэна, окрестность которой нас интересует) амплитуды, найденные с учетом спин-орбитального взаимодействия (3.1).

Классическим примером систем, где требуется учесть спин-орбитальную связь являются наиболее распространенных кубические полупроводники (Si, Ge, GaAs, InAs, InSb и т.п.), где состояния вершины валентной зоны формируются из атомных орбиталей p -типа. Соответствующие блоховские амплитуды в Γ -точке зоны Бриллюэна мы будем обозначать $\mathcal{X} \equiv \mathcal{X}(\mathbf{r})$, $\mathcal{Y} \equiv \mathcal{Y}(\mathbf{r})$, $\mathcal{Z} \equiv \mathcal{Z}(\mathbf{r})$. Для удобства вводится вектор \mathbf{R} с компонентами \mathcal{X} , \mathcal{Y} и \mathcal{Z} . С учетом спина, но в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием состояния в центре зоны Бриллюэна шестикратно вырождены, соответствующие базисные функции запишем в виде $\mathbf{R}_i | \uparrow \rangle = \alpha \mathbf{R}_i$, $\mathbf{R}_i | \downarrow \rangle = \beta \mathbf{R}_i$ ($i = x, y, z$). Спиновые столбцы $\alpha = | \uparrow \rangle$, $\beta = | \downarrow \rangle$. Как хорошо известно из атомной физики шестикратное вырождение p состояний снимается при учете спин-орбитальной связи.

Расчет для электронов в полупроводниках довольно громоздкий (он приведен, например, в книгах [4, 7]). Оказывается, однако, что для полупроводников с решеткой алмаза и цинковой обманки структура уровней вполне аналогична структуре уровней для центрально-симметричного поля. Соответственно, в кубических полупроводниках гамильтониан спин-орбитального взаимодействия, действующий на блоховские амплитуды $\alpha \mathbf{R}_i$, $\beta \mathbf{R}_j$, можно представить в виде

$$\mathcal{H}_{\text{SO}} = \frac{2\Delta}{3}(\mathbf{s} \cdot \hat{\mathbf{L}}) = \frac{\Delta}{3}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{L}}), \quad (3.4)$$

где Δ – некоторая константа, а оператор $\hat{\mathbf{L}}$ действует на функции \mathcal{X} , \mathcal{Y} и \mathcal{Z} также как оператор орбитального момента на функции x , y и z . Как можно увидеть из непосредственной диагонализации гамильтониана (3.4) константа Δ равна расщеплению состояний с различным значением полного момента.

Собственные функции вершины валентной зоны можно установить не прибегая к диагонализации гамильтониана (3.4). Действительно, нетрудно

Таблица 3.1: Неприводимые представления точечной группы T_d . Используются кубические оси $x \parallel [100]$, $y \parallel [010]$, $z \parallel [001]$.

Представления (общие)	Название в Γ точке	Базисные функции
A_1 (скаляр)	Γ_1	$1; x^2 + y^2 + z^2; xyz$ $\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}$
A_2 (псевдоскаляр)	Γ_2	$x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)$ $\mathbf{A} \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{D})$
E	$\Gamma_{12} (\Gamma_3)$	$\sqrt{3}(x^2 - y^2), 2z^2 - x^2 - y^2$
F_1 (псевдовектор)	$\Gamma_{25} (\Gamma_4)$	$x(y^2 - z^2), y(z^2 - x^2), z(x^2 - y^2)$ $(J_x, J_y, J_z); \mathbf{A} \times \mathbf{C}$
F_2 (вектор)	$\Gamma_{15} (\Gamma_5)$	$(x, y, z); (yz, zx, xy)$ (A_x, A_y, A_z)
(спин-1/2)	Γ_6	$ \uparrow\rangle, \downarrow\rangle$
	Γ_7	
(спин-3/2)	Γ_8	

провести полную аналогию между состояниями вершины валентной зоны и состояниями частицы, описываемой орбитальным моментом $L = 1$ и спиновым $S = 1/2$. При учете спин-орбитальной связи состояния системы должны характеризоваться полным моментом системы $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ и его проекцией на данную ось, которую обозначим z . По правилу сложения моментов имеем четыре вырожденных состояния с полным моментом $J = 3/2$ и его проекцией на ось z $J_z = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$. Эти состояния относятся к представлению Γ_8 группы симметрии T_d , см. таблицу 3.1.¹ Кроме этого, есть еще два вырожденных состояния, описываемых полным моментом $J = 1/2$ и его проекцией $J_z = \pm 1/2$. Эти состояния относятся к представлению Γ_7 . Расщепление между квартетом и дублетом и есть константа Δ .

Теперь легко записать волновые функции электрона в вершине валентной зоны. Как известно из квантовой механики

$$\Psi_{J, J_z} = \sum_{l_z, s_z} C_{l_z, s_z}^{J J_z} \Psi_{l_z}^{(1)} \Psi_{s_z}^{(2)}. \quad (3.5)$$

¹Рассматривается кристалл с решеткой цинковой обманки, например, GaAs. Для кристаллов с решеткой алмаза (точечная группа O_h) рассуждения аналогичны. Здесь и далее, если не оговорено особо представления обозначаются согласно книге George F. Koster, Robert G. Wheeler, John O. Dimmock, and Hermann Statz, *Properties of the thirty-two point groups*, MIT Press (1963) [8].

Здесь функции $\Psi_{ll_z}^{(1)}$ и $\Psi_{ss_z}^{(2)}$ описывают орбитальную и спиновые части полной волновой функции, а $C_{ll_z, ss_z}^{JJ_z}$ – коэффициенты Клебша-Гордана. В нашем случае спиновые функции есть столбцы $\alpha = \Psi_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{(2)}$, $\beta = \Psi_{\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{(2)}$, а орбитальные функции соответствующие заданным проекциям момента выбираются в виде (канонический базис):

$$\Psi_{1,1}^{(1)} = -\frac{x + iy}{\sqrt{2}}, \quad \Psi_{1,-1}^{(1)} = \frac{x - iy}{\sqrt{2}}, \quad \Psi_{1,0}^{(1)} = z. \quad (3.6)$$

Удобные формулы для нахождения коэффициентов Клебша-Гордана есть в книге Д.А. Варшаловича, А.Н. Москалева, В.К. Херсонского, *Квантовая теория углового момента* [9], а значения коэффициентов есть во многих математических пакетах. Для нашего случая ненулевые коэффициенты $C_{ll_z, ss_z}^{JJ_z}$ таковы:

$$\begin{aligned} C_{1,1;\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2},\frac{3}{2}} &= 1, & C_{1,-1;\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2},-\frac{3}{2}} &= 1, & (3.7) \\ C_{1,1;\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2},\frac{1}{2}} &= \frac{1}{\sqrt{3}}, & C_{1,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2},\frac{1}{2}} &= \sqrt{\frac{2}{3}}, \\ C_{1,-1;\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2},-\frac{1}{2}} &= \frac{1}{\sqrt{3}}, & C_{1,0;\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2},-\frac{1}{2}} &= \sqrt{\frac{2}{3}}, \\ C_{1,1;\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} &= \sqrt{\frac{2}{3}}, & C_{1,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} &= -\frac{1}{\sqrt{3}}, \\ C_{1,-1;\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} &= -\sqrt{\frac{2}{3}}, & C_{1,0;\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2},-\frac{1}{2}} &= \frac{1}{\sqrt{3}}. \end{aligned}$$

С использованием этих коэффициентов и общей формулы (3.5) можно получить явный вид блоховских амплитуд в Γ -точке зоны Бриллюэна.

Строгий симметричный анализ показывает, что в группах симметрии T_d и O_h тонкая структура состояния вершины валентной зоны в точности такая же, как получена выше из “наивных” соображений. Орбитальные функции преобразуются по представлению F_2 (или Γ_{15} , в таблицах Костера – Γ_5), а спиновые столбцы по Γ_6 . Прямое произведение

$$\Gamma_{15} \times \Gamma_6 = \Gamma_7 + \Gamma_8,$$

что и подтверждает наш вывод.

Отметим, что в кристаллах типа GaAs зона проводимости “простая”. Ее орбитальная блоховская амплитуда составлена из атомных орбиталей s-типа, она в Γ -точке преобразуется по представлению Γ_1 (см. таблицу 3.1),

а произведение $\Gamma_1 \times \Gamma_6 = \Gamma_6$, т.е. в центре зоны Бриллюэна сохраняется двукратное вырождение спектра. При $\mathbf{k} \neq 0$ ситуация иная, как мы узнаем чуть позже.

3.2 Гамильтониан Латтинжера

Формализм углового момента удобно использовать и для исследования спектра дырок вблизи вершины валентной зоны. Сосредоточимся на случае, когда Δ превосходит все остальные энергии в системе, тогда состояния Γ_8 и Γ_7 можно рассматривать независимо. Особый интерес представляют четырехкратно вырожденные состояния Γ_8 . Их эффективный гамильтониан можно построить, комбинируя компоненты волнового вектора \mathbf{k} и матрицы J_x, J_y, J_z [$\mathbf{J} = (J_x, J_y, J_z)$] момента $3/2$. Явный вид матриц J_α ($\alpha = x, y, z$) и их произведений и степеней приведен в приложении.

В дальнейшем будем рассматривать сферически-симметричную модель. Тогда допустимы две инвариантные комбинации $k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ и $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{J})^2$. Эффективный гамильтониан (*гамильтониан Латтинжера в сферическом приближении*) записывается в виде:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left(\gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma_2 \right) + \frac{\hbar^2 \gamma_2}{m_0} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{J})^2, \quad (3.8)$$

где γ_1, γ_2 – параметры (называемые параметрами или константами Латтинжера), m_0 – масса свободного электрона. Можно переписать этот гамильтониан в виде, содержащем комбинации $k_x^2 J_x^2 + \dots$ и $k_x k_y \{J_x, J_y\}_s + \dots$, чтобы сравнить с общим случаем, в котором учитывается гофрировка спектра валентной зоны, где $\{A, B\}_s = (AB + BA)/2$. Действительно, анализ показывает, что в группах симметрии T_d и O_h допустимы три вклада в эффективный гамильтониан:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \left(\gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma_2 \right) + \frac{\hbar^2 \gamma_2}{m_0} (k_x^2 J_x^2 + \dots) + \frac{2\hbar^2 \gamma_3}{m_0} (k_x k_y \{J_x, J_y\}_s + \dots), \quad (3.9)$$

где γ_3 – третий параметр Латтинжера. Случай $\gamma_2 = \gamma_3$ отвечает сферической симметрии.

Гамильтониан (3.8) исключительно удобно диагонализировать при \mathbf{k} направленном по оси z (при этом матрица J_z диагональна). Легко увидеть, что есть две зоны, каждая из которых двукратно вырождена. Эти зоны характеризуются определенной спиральностью – проекцией полного момента на

направление \mathbf{k} :

$$E_{hh} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{hh}}, \quad \frac{m_0}{m_{hh}} = \gamma_1 - 2|\gamma_2| \quad - \text{тяжелые дырки, спиральность } \pm 3/2, \quad (3.10)$$

$$E_{lh} = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_{lh}}, \quad \frac{m_0}{m_{lh}} = \gamma_1 + 2|\gamma_2| \quad - \text{легкие дырки, спиральность } \pm 1/2. \quad (3.11)$$

Волновые функции суть столбцы, соответствующие заданной проекции J_z .² Для того, чтобы определить волновые функции при произвольном направлении \mathbf{k} снова воспользуемся формализмом углового момента. Введем матрицу конечных вращений $\mathcal{D}_{m\mu}^{(3/2)}(\varphi, \vartheta, \psi)$, преобразующую блоховские амплитуды краев зон в системе координат, связанной с \mathbf{k} : u'_μ ($\mu = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$), в блоховские амплитуды лабораторной системы координат (связанной с кристаллографическими осями), u_μ :

$$u'_\mu = \sum_m u_m \mathcal{D}_{m\mu}^{(3/2)}(\varphi, \vartheta, \psi).$$

Углы φ, ϑ, ψ – углы Эйлера (φ, ϑ – сферические углы вектора \mathbf{k} в лабораторной системе). Удобно ввести $\mathcal{D}_{m\mu}^{(J)}(\vartheta)$ согласно

$$\mathcal{D}_{m\mu}^{(J)}(\varphi, \vartheta, \psi) = e^{-im\varphi} \mathcal{D}_{m\mu}^{(J)}(\vartheta) e^{-i\mu\psi}.$$

Матрицы $\mathcal{D}_{m\mu}^{(J)}(\varphi, \vartheta, \psi)$, называемые также D-функциями Вигнера приведены в [9]. Таким образом, компоненты волновой функции частицы с определенной спиральностью μ при произвольном направлении \mathbf{k} имеют вид

$$\chi_m^{(\mu)} = \mathcal{D}_{m\mu}^{(3/2)}(\varphi, \vartheta, \psi). \quad (3.12)$$

Эти рассуждения, очевидно, относятся к сферически-симметричной модели.

Гамильтониан Латтинжера в матричном виде с учетом гофрировки валентной зоны ($\gamma_2 \neq \gamma_3$) записывают в виде

$$\begin{bmatrix} F & H & I & 0 \\ H^* & G & 0 & I \\ I^* & 0 & G & -H \\ 0 & I^* & -H^* & F \end{bmatrix}, \quad (3.13)$$

²Уравнения (3.8), (3.10) и (3.11) приведены в электронном представлении. Считается, что $\gamma_1 > 0$, приведенная здесь классификация по проекции момента соответствует случаю $\gamma_2 > 0$.

где

$$F = (A - B)k_z^2 + \left(A + \frac{B}{2}\right)(k_x^2 + k_y^2),$$

$$G = (A + B)k_z^2 + \left(A - \frac{B}{2}\right)(k_x^2 + k_y^2),$$

$$I = -\frac{\sqrt{3}}{2} \left[B(k_x^2 - k_y^2) - 2i\frac{D}{\sqrt{3}}k_x k_y \right],$$

$$H = -Dk_z(k_x - ik_y).$$

Параметры A , B и D (отрицательные) связаны с константами γ_1 , γ_2 , γ_3 согласно

$$A = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\gamma_1, \quad B = -\frac{\hbar^2}{m_0}\gamma_2, \quad D = -\frac{\sqrt{3}\hbar^2}{m_0}\gamma_3.$$

Задача. Рассчитать дисперсию электронов в валентной зоне путем численной диагонализации гамильтониана (3.13) с параметрами GaAs: $\gamma_1 = 6.98$, $\gamma_2 = 2.06$, $\gamma_3 = 2.93$. Сравнить с результатами аналитического расчета по формулам (3.10), (3.11).

Дисперсия валентной зоны в кристалле GaAs представлена на рис. 3.3

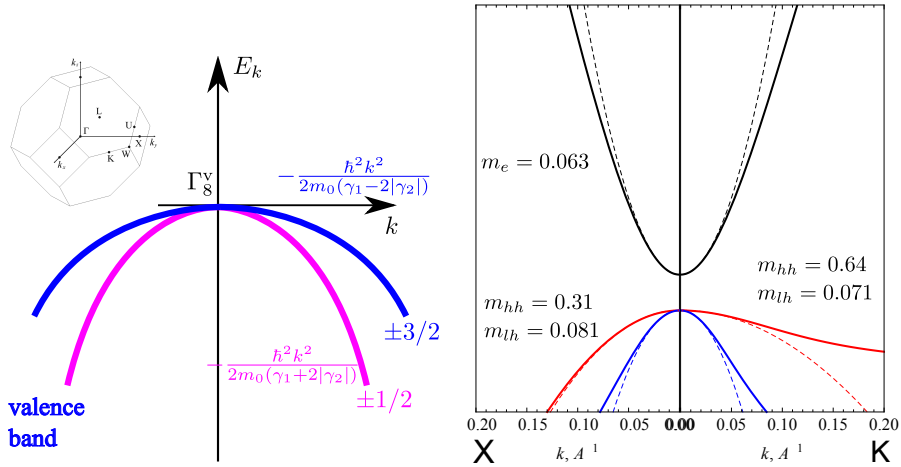


Рис. 3.1: Схематическая дисперсия тяжелых и легких дырок в сферическом приближении (левая панель), результаты расчета в рамках 14-зонной модели с учетом гофрировки (правая панель), величины масс носителей заряда (в единицах массы свободного электрона m_0) немного отличаются от общепринятых, например, в эксперименте $m_e = 0.067m_0$.

3.3 Модель Кейна

При исследовании многих явлений в полупроводниках типа GaAs, InAs и многих других удобно использовать модель, в которой $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -взаимодействие между состояниями зоны проводимости и валентной зоны учитывается точно. Вклады далеких зон можно принять во внимание пользуясь теорией возмущений, однако сейчас мы указанными эффектами пренебрежем. Рассмотрим для начала приближение, в котором спин-орбитальное расщепление валентной зоны несущественно. Поэтому спин мы не будем учитывать, а рассматриваемый базис блоховских амплитуд в Γ -точке состоит из S -функции (инвариант, дно зоны проводимости) и трех функций p -типа X , Y и Z , описывающих потолок валентной зоны, про которые речь шла выше.

В рамках $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ теории возмущений эффективный гамильтониан зависит от двух параметров: ширины запрещенной зоны E_g и междузонного матричного элемента импульса:

$$\langle S|p_x|X \rangle = \langle S|p_y|Y \rangle = \langle S|p_z|Z \rangle = -iP \frac{m_0}{\hbar}, \quad (3.14)$$

где P – вещественная константа (параметр Кейна). Отметим, что равенство указанных матричных элементов с точностью до фазовых множителей связано с требованиями симметрии, а выполнение соответствующих равенств (3.14) можно достичь выбором фаз волновых функций.

Гамильтониан системы можно записать в матричном виде (порядок базисных функций таков: S , X , Y , Z):

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} 0 & -iPk_x & -iPk_y & -iPk_z \\ iPk_x & -E_g & 0 & 0 \\ iPk_y & 0 & -E_g & 0 \\ iPk_z & 0 & 0 & -E_g \end{bmatrix}. \quad (3.15)$$

Диагональный вклад $\hbar^2 k^2 / (2m_0)$ опущен (его нужно учитывать наряду с вкладами далеких зон). Собственные состояния и закон дисперсии электронов и дырок легко определить при любом направлении \mathbf{k} , воспользовавшись сферической симметрией задачи. Направим волновой вектор по z , тогда состояния валентной зоны X и Y вообще не смешиваются с зоной проводимости, и их дисперсия есть константа

$$E_{v,1,2} = -E_g. \quad (3.16)$$

Энергетические спектры зоны проводимости и валентной зоны, смешанных компонентой волнового вектора k_z , симметричны:

$$E_c = -\frac{E_g}{2} + \sqrt{\left(\frac{E_g}{2}\right)^2 + P^2 k^2}, \quad (3.17)$$

$$E_{v,3} = -\frac{E_g}{2} - \sqrt{\left(\frac{E_g}{2}\right)^2 + P^2 k^2}.$$

Эта модель иногда называется двухзонной. Отметим, что учет членов $\hbar^2 k^2 / (2m_0)$ формально приводит к росту энергии вырожденных подзон валентной зоны, ср. с уравнением (3.16), однако эти члены всегда одного порядка с опущенными здесь квадратичными по k вкладами от далеких зон. Поэтому в данной модели их учет есть превышение точности.

Задача: чему равна эффективная масса электрона на дне зоны проводимости в рамках рассматриваемой модели?

Ответ:

$$m = \frac{\hbar^2 E_g}{2P^2}.$$

Удобно воспользоваться несколько иным представлением двухзонной модели. Запишем волновую функцию электрона в виде (нормировочный множитель опущен)

$$\Psi = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} [u\mathbf{S} + \mathbf{v}\mathbf{R}], \quad (3.18)$$

где $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$ – вектор составленный из блоховских амплитуд вершины валентной зоны, $u, \mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ – коэффициенты. Уравнение Шредингера можно представить как

$$E u = -iP\mathbf{k}\mathbf{v}, \quad (3.19a)$$

$$(E + E_g)\mathbf{v} = iP\mathbf{k}u. \quad (3.19b)$$

В полной модели Кейна учитывается спин и спин-орбитальное расщепление валентной зоны. Волновую функцию носителей заряда тогда записывают в форме, аналогичной (3.18):

$$\Psi = u\mathbf{S} + \mathbf{v}\mathbf{R}, \quad (3.20)$$

где $u = [u_{1/2}, u_{-1/2}]$ – спинор, а $\mathbf{v} = [v_x, v_y, v_z]$ – вектор, составленный из спиноров (например, $v_x = [v_{1/2}^x, v_{-1/2}^x]$). Уравнения на u и \mathbf{v} принимают вид

$$E u = -iP\mathbf{k}\mathbf{v}, \quad (3.21a)$$

$$\left(E + E_g + \frac{\Delta}{3} \right) \mathbf{v} = i\mathbf{P}\mathbf{k}\mathbf{u} + i\frac{\Delta}{3}\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{v}, \quad (3.21b)$$

где мы воспользовались тем, что затравочная ширина запрещенной зоны, $E'_g = E_g + \Delta/3$ (будет проверено ниже). Вид спин-орбитального члена можно установить из соображений симметрии ($[\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{v}]$ – вектор!), наличие множителя i связано с симметрией к обращению хода времени и требованию эрмитовости гамильтониана.

Аналитический расчет спектра и волновых функций в рамках модели Кейна со спин-орбитальным взаимодействием приведен ниже и может быть выполнен в качестве упражнения. Отметим, что вид связи между \mathbf{v} и \mathbf{u} в рамках данной модели можно установить из соображений симметрии в виде

$$\mathbf{v} = i\mathbf{P}\mathbf{A}\mathbf{k} + \mathbf{P}\mathbf{B}[\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{k}],$$

с неизвестными константами A и B , которые находятся в результате решения алгебраических уравнений.

Вычислительное задание: Построить гамильтониан 8×8 в базисе функций $S \uparrow, S \downarrow, X \uparrow, \dots$, пользуясь материалом лекций, рассчитать его спектр в математическом пакете (или запрограммировав на известном вам языке) и сравнить с формулой (3.27).

Результаты расчета энергетического спектра представлены на рис. 3.2.

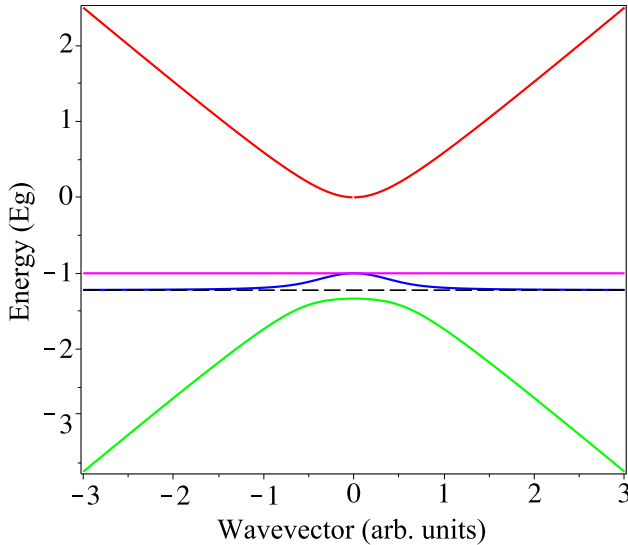


Рис. 3.2: Спектр состояний в модели Кейна с учетом спин-орбитального взаимодействия ($\Delta = E_g/3$).

Спектр модели Кейна с учетом спин-орбитального взаимодействия

Умножим уравнение (3.21b) векторно на $\boldsymbol{\sigma}$ и воспользуемся соотношением

$$\boldsymbol{\sigma} \times [\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{v}] = -2\mathbf{v} + i\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{v}, \quad (3.22)$$

которое легко установить покомпонентно:

$$[\boldsymbol{\sigma} \times [\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{v}]]_x = \sigma_y [\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{v}]_z - \sigma_z [\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{v}]_y = \sigma_y (\sigma_x v_y - \sigma_y v_x) - \sigma_z (\sigma_z v_x - \sigma_x v_z),$$

приняв во внимание, что

$$\sigma_x \sigma_y = i\sigma_z, \dots$$

Важно помнить, что применение известного правила 'bac - cab' в данном случае необосновано, т.к. матрицы Паули не коммутируют между собой.

Из (3.21b) имеем

$$\left(E + E_g + \frac{\Delta}{3} \right) \boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{v} = iP \boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{k}u - i \frac{2\Delta}{3} \mathbf{v} - \frac{\Delta}{3} \boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{v}, \quad (3.23)$$

или

$$\left(E + E_g + \frac{2\Delta}{3} \right) \boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{v} = iP \boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{k}u - i \frac{2\Delta}{3} \mathbf{v}. \quad (3.24)$$

Умножим (3.21b) на $E + E_g + 2\Delta/3$:

$$\begin{aligned} & \left(E + E_g + \frac{\Delta}{3} \right) \left(E + E_g + \frac{2\Delta}{3} \right) \mathbf{v} \\ &= iP \left(E + E_g + \frac{2\Delta}{3} \right) \mathbf{k}u + i \frac{\Delta}{3} \left(E + E_g + \frac{2\Delta}{3} \right) \boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{v}, \end{aligned}$$

и подставим $\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{v}$ из уравнения (3.24). В результате имеем

$$\begin{aligned} & \left(E + E_g + \frac{\Delta}{3} \right) \left(E + E_g + \frac{2\Delta}{3} \right) \mathbf{v} \\ &= iP \left(E + E_g + \frac{2\Delta}{3} \right) \mathbf{k}u + i \frac{\Delta}{3} \left[iP \boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{k}u - i \frac{2\Delta}{3} \mathbf{v} \right], \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} & \left[\left(E + E_g + \frac{\Delta}{3} \right) \left(E + E_g + \frac{2\Delta}{3} \right) - \frac{2\Delta^2}{9} \right] \mathbf{v} \\ &= iP \left(E + E_g + \frac{2\Delta}{3} \right) \mathbf{k}u - \frac{\Delta}{3} P \boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{k}u. \quad (3.25) \end{aligned}$$

Несложно убедиться в том, что

$$\left(E + E_g + \frac{\Delta}{3} \right) \left(E + E_g + \frac{2\Delta}{3} \right) - \frac{2\Delta^2}{9} = (E + E_g)(E + E_g + \Delta),$$

а также

$$\frac{E + E_g + \frac{2\Delta}{3}}{(E + E_g)(E + E_g + \Delta)} = \frac{1}{3} \left[\frac{2}{E + E_g} + \frac{1}{E + E_g + \Delta} \right],$$

$$\frac{\Delta}{(E + E_g)(E + E_g + \Delta)} = \frac{1}{E + E_g} - \frac{1}{E + E_g + \Delta}.$$

Таким образом получаем для \mathbf{v} :

$$\mathbf{v} = \frac{iP\mathbf{k}u}{3} \left[\frac{2}{E + E_g} + \frac{1}{E + E_g + \Delta} \right] - P\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{k}u \left[\frac{1}{E + E_g} - \frac{1}{E + E_g + \Delta} \right]. \quad (3.26)$$

Подстановка уравнения (3.26) в уравнение (3.21a) дает

$$Eu = \frac{P^2 k^2}{3} \left[\frac{2}{E + E_g} + \frac{1}{E + E_g + \Delta} \right] u.$$

Для спектра имеем

$$E(E + E_g)(E + E_g + \Delta) = P^2 k^2 \left(E + E_g + \frac{2}{3}\Delta \right). \quad (3.27)$$

Поскольку в преобразованиях мы делили на $E + E_g$, то в спектре имеется еще одна двукратно вырожденная ветка (тяжелые дырки) с $E = -E_g$.

3.4 Модель Берневига-Хьюза-Жанга

Для двумерных систем модель развита в работе B. Andrei Bernevig, Taylor L. Hughes, and Shou-Cheng Zhang, Science **314**, 1757 (2006) [10]. Здесь мы изложим трехмерную версию этой модели, сформулированную в статье [11].

Рассмотрим объемный топологический изолятор,³ например, Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , или Sb_2Te_3 . Объемные кристаллы описываются точечной группой симметрии D_{3d} . Ось z выбрана вдоль оси третьего порядка.

Для описания объемного спектра (а на следующей лекции и краевых состояний) мы используем модель, которая учитывает объемные зоны симметрии Γ_4^\pm . Блоховские амплитуды зон обозначаем как $\mathcal{Z}_\pm \uparrow, \mathcal{Z}_\pm \downarrow$. Здесь знаки \pm обозначают четность по отношению к пространственной инверсии, \uparrow, \downarrow – спиновые столбцы. Минимальная модель зонной структуры описывается следующим гамильтонианом:

$$\mathcal{H}_{\text{ВНЖ}}(\mathbf{k}) = E_0(\mathbf{k})\mathcal{J} + \begin{pmatrix} M(\mathbf{k}) & A_1 k_z & 0 & A_2 k_- \\ A_1 k_z & -M(\mathbf{k}) & A_2 k_- & 0 \\ 0 & A_2 k_+ & M(\mathbf{k}) & -A_1 k_z \\ A_2 k_+ & 0 & -A_1 k_z & -M(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (3.28)$$

³О том, что это такое мы узнаем на одной из ближайших лекций.

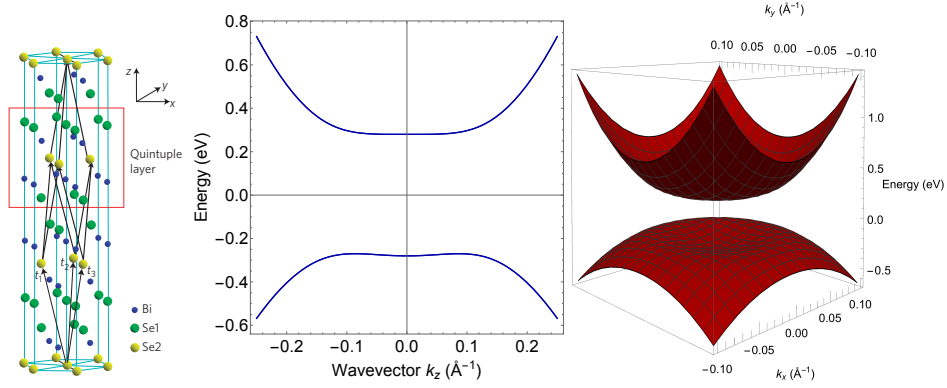


Рис. 3.3: Дисперсия объемных состояний в топологическом изоляторе Bi_2Se_3 , рассчитанная в рамках гамильтониана (3.28). Левая панель показывает кристаллическую структуру системы.

Здесь $E_0(\mathbf{k}) = D_1 k_z^2 + D_2 k_\perp^2$, $k_\perp^2 = k_x^2 + k_y^2$, J – единичная матрица 4×4 ,

$$M(\mathbf{k}) = M - B_1 k_z^2 - B_2 k_\perp^2, \quad (3.29)$$

$k_\pm = k_x \pm ik_y$. Волновой вектор $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$, энергия отсчитывается от середины запрещенной зоны, $E_g = 2|M|$, $A_1, A_2, B_1, B_2, D_1, D_2$ – некоторые константы. Параметры A_1, A_2 описывают $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ взаимодействие зон Γ_4^\pm (зоны $\mathcal{Z} \uparrow$ содержат примесь состояний $2^{-1/2}(\mathcal{X} + i\mathcal{Y}) \downarrow$ и т.д.), остальные константы описывают вклады далеких зон. В матрице (3.28) порядок базисных функций таков: $\mathcal{Z}_+ \uparrow, \mathcal{Z}_- \uparrow, \mathcal{Z}_+ \downarrow, \mathcal{Z}_- \downarrow$.⁴

При $k_x = k_y = 0$ спектр

$$E(k_z) = \pm \sqrt{(M - B_1 k_z^2)^2 + A_1 k_z^2}.$$

Задача. Выразить через зонные параметры эффективные массы электронов и дырок.

Задача. Построить дисперсионные кривые для Bi_2Se_3 , где параметры таковы: $M = 0.28 \text{ eV}$, $A_1 = 2.2 \text{ eV}\text{\AA}$, $A_2 = 4.1 \text{ eV}\text{\AA}$, $B_1 = 10 \text{ eV}\text{\AA}^2$, $B_2 = 56.6 \text{ eV}\text{\AA}^2$, $D_1 = 1.3 \text{ eV}\text{\AA}^2$, $D_2 = 19.6 \text{ eV}\text{\AA}$.

Ответ. Дисперсия показана на рис. 3.3

⁴Функции \mathcal{X} , \mathcal{Y} и \mathcal{Z} преобразуются как соответствующие координаты.

3.5 Модель Вейля

В ряде полуметаллов спектр описывается гамильтонианом Вейля

$$\mathcal{H}_W = \mathcal{J}A_\alpha k_\alpha + B_{\alpha\beta} \sigma_\alpha k_\beta. \quad (3.30)$$

Здесь \mathcal{J} – единичная матрица 2×2 , A_i и B_{ij} – параметры, $\alpha, \beta = x, y, z$ – декартовы индексы, \mathbf{k} – квазиволновой вектор, отсчитываемый от точки Вейля (точки, в которой две зоны касаются), в (3.30) и далее подразумевается суммирование по повторяющимся индексам. Выражение для спектра

$$E(\mathbf{k}) = A_\alpha k_\alpha \pm \sqrt{\Lambda_{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta}, \quad (3.31)$$

где $\hat{\Lambda} = \hat{B}^T \hat{B}$. Из формулы (3.31) видно, что спектр представляет собой конус (как говорят, конус Вейля).

Вектор \mathbf{A} описывает наклон (tilt) вейлевского конуса. Различают полуметаллы Вейля первого и второго типа. Упрощенная классификация приводится для матрицы $B_{\alpha\beta} = B\delta_{\alpha\beta}$. Тип I соответствует $|\mathbf{A}| < |B|$, а тип II – противоположному неравенству. В общем случае полуметалл Вейля относят к типу II, если имеется такое направление \mathbf{k} , что

$$\Lambda_{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta < A_\alpha A_\beta k_\alpha k_\beta.$$

Примеры полуметаллов Вейля: TaAs, TaP, NbAs, NbP, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$.

Имеются полуметаллы, называемые многократными полуметаллами (multifold semimetals) или полуметаллами Рариты-Швингера-Вейля (например, RhSi), где эффективный гамильтониан имеет вид, схожий с вейлевским, но с большей кратностью вырождения узла $\mathbf{k} = 0$:

$$\mathcal{H}_{RSW} = C_{\alpha\beta} J_\alpha k_\beta, \quad (3.32)$$

где \mathbf{J} – матрицы момента $3/2$. Такой гамильтониан естественным образом возникает в группе симметрии T .

3.6 Модель Дирака

Трехмерная изотропная система:

$$\mathcal{H}_D = \begin{pmatrix} E_g/2 & 0 & \hbar v k_z & \hbar v(k_x - ik_y) \\ 0 & E_g/2 & \hbar v(k_x + ik_y) & -\hbar v k_z \\ \hbar v k_z & \hbar v(k_x - ik_y) & -E_g/2 & 0 \\ \hbar v(k_x + ik_y) & -\hbar v k_z & 0 & -E_g/2 \end{pmatrix}. \quad (3.33)$$

Здесь E_g – ширина запрещенной зоны, v – параметр, имеющий размерность скорости. Он связан с междузонным матричным элементом импульса как $v = p_{cv}/m_0$. Соответствующий эффективный гамильтониан лишь обозначениями отличается от гамильтониана, представляющего уравнение Дирака в релятивистской физике. Отметим, что унитарным преобразованием гамильтониан (3.33) можно свести к сферически-симметричной версии гамильтониана Берневига-Хьюза-Жанга (3.28) в пренебрежении квадратичными по \mathbf{k} членами.

В двумерной системе гамильтониан в модели Дирака имеет простой вид

$$\mathcal{H}_D = \frac{E_g}{2} \sigma_z + \hbar v \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k}. \quad (3.34)$$

Здесь $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ волновой вектор в плоскости. Для графена $E_g = 0$, $v \approx c/300$.

Параграф 4

Эффекты спин-орбитального взаимодействия в полупроводниках

4.1 Фактор Ланде электрона в кристалле и роль спин-орбитальной связи

В общем случае гамильтониан взаимодействия спина электрона с магнитным полем записывают в виде

$$\mathcal{H}_B = \frac{1}{2} \mu_B \sum_{\alpha\beta} \sigma_\alpha g_{\alpha\beta} B_\beta. \quad (4.1)$$

Здесь $\mu_B = |e|\hbar/(2m_0c)$ – магнетон Бора, σ_α – матрицы Паули, $g_{\alpha\beta}$ – тензор g -факторов электрона (факторов Ланде),¹ греческие индексы α, β нумеруют декартовы координаты x, y, z . Мы будем рассматривать прямозонные полупроводники с решеткой цинковой обманки (например, GaAs) и изучать эффект Зеемана в зоне проводимости Γ_6 . Такие системы имеют кубическую симметрию, поэтому тензор g -факторов сводится к скаляру

$$g_{\alpha\beta} = g\delta_{\alpha\beta}.$$

Для свободного электрона в вакууме $g_0 = 2$. В полупроводниках (как будет показано ниже) величина g -фактора может существенно отличаться от g_0 по тем же причинам, по которым эффективная масса электрона отличается от массы свободного электрона. Для расчета g -фактора воспользуемся

¹Почему тензор, а не псевдотензор?

кp-теорией возмущений. В рамках второго порядка этого метода получаем эффективный гамильтониан

$$\mathcal{H}_{ss'}(\mathbf{K}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2m_0} \delta_{ss'} + \frac{1}{2} g_0 \mu_B \boldsymbol{\sigma}_{ss'} \cdot \mathbf{B} + \sum_{n \neq c} \frac{H_{sn} H_{ns'}}{E_c - E_n}, \quad (4.2)$$

где мы явно выделили спиновые индексы, “с” обозначает (орбитальные) состояния в зоне проводимости, n нумерует все остальные зоны (с учетом спина). Величина

$$\mathbf{K} = -i \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{c \hbar} \mathbf{A}(\mathbf{r}),$$

где \mathbf{A} – векторный потенциал внешнего магнитного поля, а

$$H_{sn} = \frac{\hbar}{m_0} \mathbf{K} \cdot \mathbf{p}_{cs,n},$$

$\mathbf{p}_{cs,n}$ – междузонные матричные элементы импульса.

В уравнении (4.2) принципиально важным оказывается порядок сомножителей в последнем слагаемом. Действительно, в присутствии внешнего магнитного поля компоненты обобщенного волнового вектора K_α , K_β не коммутируют:

$$K_\alpha K_\beta - K_\beta K_\alpha = \frac{ie}{\hbar c} \sum_\gamma \epsilon_{\alpha\beta\gamma} B_\gamma, \quad (4.3)$$

где $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ – абсолютно антисимметричный псевдотензор третьего ранга (символ Леви-Чивиты).² Выделим в уравнении (4.2) линейные по \mathbf{B} вклады и получим гамильтониан, описывающий эффект Зеемана в рамках **кp**-теории возмущений:

$$\mathcal{H}_{B,ss'} = \frac{1}{2} g_0 \mu_B \boldsymbol{\sigma}_{ss'} \cdot \mathbf{B} - \frac{i \mu_B}{m_0} \sum_{n \neq c} \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \frac{p_{cs,n}^\alpha p_{n,cs'}^\beta}{E_c - E_n} B_\gamma. \quad (4.4)$$

В этом выражении и в формулах ниже суммирование по дважды повторяющимся греческим индексам опущено. Отметим, что конструкцию $\epsilon_{\alpha\beta\gamma} p_{cs,n}^\alpha p_{n,cs'}^\beta B_\gamma$ можно представить в виде $[\mathbf{p}_{cs,n} \times \mathbf{p}_{n,cs'}] \cdot \mathbf{B}$. Ко второму члену в выражении (4.4) можно придти и другим образом, вычислив “диагональный” матричный элемент оператора $\mathbf{L} \cdot \mathbf{B}$ (где $\mathbf{L} = \hbar^{-1} [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$ – оператор углового момента) на блоховских функциях данной зоны и воспользовавшись соотношением полноты базиса и связью между матричными элементами оператора координаты \mathbf{r} и импульса $\mathbf{p} = m_0 d\mathbf{r}/dt$ (2.36).

² *Задача:* докажите это, например, явно вычислив коммутатор для калибровки поля, где $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} [\mathbf{B} \times \mathbf{r}]$.

Таблица 4.1: Матричные элементы оператора импульса $\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cs,vm}$ в единицах $p_{cv}/\sqrt{2}$, $e_{\pm} = e_x \pm ie_y$.

	$\Gamma_8, 3/2$	$\Gamma_8, 1/2$	$\Gamma_8, -1/2$	$\Gamma_8, -3/2$	$\Gamma_7, 1/2$	$\Gamma_7, -1/2$
$\Gamma_6, 1/2$	$-e_+$	$2e_z/\sqrt{3}$	$e_-/\sqrt{3}$	0	$-e_z/\sqrt{3}$	$-2e_-/\sqrt{3}$
$\Gamma_6, -1/2$	0	$-e_+/\sqrt{3}$	$2e_z/\sqrt{3}$	e_-	$-2e_+/\sqrt{3}$	$e_z/\sqrt{3}$

Поскольку, как мы уже отмечали раньше, g -фактор электронов в зоне проводимости изотропен, то магнитное поле удобно направить по оси z , и формулу (4.4) можно переписать для электронов в виде

$$g = g_0 + \frac{1}{m_0} \sum_{n \neq c} \frac{|p_{c1/2,n}^+|^2 - |p_{c1/2,n}^-|^2}{E_c - E_n}, \quad (4.5)$$

где $p_{cs,n}^{\pm} = \langle c\Gamma_6, s | p_x \pm ip_y | n \rangle$.

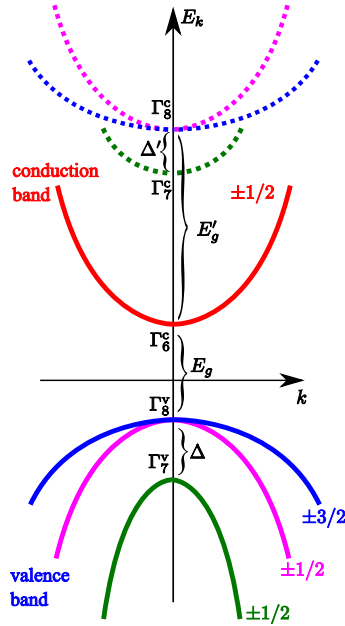


Рис. 4.1: Схема зон в объемном GaAs.

Мы будем использовать простейшую модель, учитывая только зону проводимости (состояния, относящиеся к представлению Γ_6 группы T_d) и валентную зону (Γ_8 и Γ_7), см. рис. 4.1. Воспользуемся таблицей 4.1 матричных элементов оператора импульса для расчета g -фактора электрона в

полупроводнике типа GaAs. Удобно вычислять $\mathcal{H}_{1/2,1/2}$ в поле $\mathbf{B} \parallel z$. Для $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -вклада получаем

$$\delta\mathcal{H}_{1/2,1/2} = \left(\frac{\hbar}{m_0}\right)^2 \sum_{n=|\Gamma_8, \pm 3/2\rangle, |\Gamma_8, \pm 1/2\rangle, |\Gamma_7, \pm 1/2\rangle} \frac{(\mathbf{Kp})_{1/2n}(\mathbf{Kp})_{n1/2}}{E_c - E_n}.$$

При суммировании достаточно оставить вклады $\propto K_x, K_y$, они приходят от состояний $|\Gamma_8, 3/2\rangle, |\Gamma_8, -1/2\rangle$ и $|\Gamma_7, -1/2\rangle$:

$$\delta\mathcal{H}_{1/2,1/2} = \left(\frac{\hbar}{m_0}\right)^2 |p_{cv}|^2 \left\{ \frac{1}{E_g} \left[\frac{K_+K_-}{2} + \frac{K_-K_+}{6} \right] + \frac{1}{E_g + \Delta} \frac{K_-K_+}{3} \right\}.$$

Заметим, что линейный по магнитному полю вклад в произведение K_+K_- , где $K_{\pm} = K_x \pm iK_y$ равен $eB_z/\hbar c$, а вклад K_-K_+ сводится к $-eB_z/\hbar c$. В результате получаем

$$g = g_0 - \frac{4}{3} \frac{|p_{cv}|^2}{m_0} \frac{\Delta}{E_g(E_g + \Delta)} + \Delta g. \quad (4.6)$$

Здесь E_g – ширина запрещенной зоны, Δ – спин-орбитальное расщепление валентной зоны, Δg – вклад далеких зон. Выражение (4.6) (а зачастую и (4.4)) называется формулой Лоры Рот ([Laura M. Roth, Benjamin Lax, and Solomon Zwerdling, Theory of optical magneto-absorption effects in semiconductors, Phys. Rev. 114, 90 \(1959\) \[12\]](#)).

Если вовсе пренебречь далекими зонами, то оценка по формуле (4.6) для GaAs дает $g = -0.32$ (экспериментальное значение $g = -0.44$). В InSb имеем $g \approx -50$. Такие существенные перенормировки g -фактора по сравнению с вакуумом говорят о параметрически сильном спин-орбитальном взаимодействии в полупроводниках. Действительно, как видно из формулы (4.6), безразмерным параметром, определяющим перенормировку, является Δ/E_g , который в полупроводниках порядка 1.

4.2 Спиновые расщепления энергетических зон. Феноменологический анализ

Рассмотрим ограничения, налагаемые симметрией кристалла, на закон дисперсии электрона проводимости, $E_s(\mathbf{k})$. Здесь, как и раньше, \mathbf{k} – квази-волновой вектор, s – спиновый индекс. Мы изучаем немагнитные системы, поэтому имеет место инвариантность к инверсии времени $t \rightarrow -t$. При таком преобразовании, очевидно, $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ (направление движения меняется

на противоположное), $\mathbf{s} \rightarrow -\mathbf{s}$ (спин – аналог вращения, его направление также меняется на противоположное). Таким образом, закон дисперсии удовлетворяет требованию:

$$E_s(\mathbf{k}) = E_{-s}(-\mathbf{k}). \quad (4.7)$$

Из (4.7) следует, что каждому уровню энергии соответствует по крайней мере два состояния, это явление называется крамеровым вырождением спектра. Формула (4.7) верна без магнитного поля. Если рассматриваемая система centrosymmetric, то \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$ связаны операцией пространственной инверсии, эта операция не затрагивает спин. Поэтому

$$E_s(\mathbf{k}) = E_{-s}(-\mathbf{k}) = E_{-s}(\mathbf{k}) \quad (\text{пространственная инверсия}), \quad (4.8)$$

и спектр вырожден по спину. Таким образом, спиновое вырождение электронных зон может сниматься лишь в *нецентросимметричных* средах.

Воспользуемся методом инвариантов, чтобы сконструировать эффективный гамильтониан электрона с учетом спин-орбитальной связи в нецентросимметричной системе. Такой гамильтониан есть матрица 2×2 , действующая в базисе двух спиновых состояний с $s = \pm 1/2$, компоненты которой зависят от степеней волнового вектора \mathbf{k} . Произвольную матрицу 2×2 можно представить в виде разложения по базисным матрицам – единичной и матрицам Паули $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$. Требование инвариантности к инверсии времени заключается в том, что матрицы σ не могут входить с четными степенями компонент волнового вектора \mathbf{k} (члены типа $\sigma_i k_j^{2n}$, где n – целое, $i, j = x, y, z$, запрещены). Поэтому спин-зависимые вклады могут содержать лишь нечетные степени волнового вектора \mathbf{k} . Ограничившись зоной проводимости s -типа (как, например, в GaAs) и удерживая лишь низшие степени \mathbf{k} можно записать:

$$\mathcal{H} = \beta_{ij} \sigma_i k_j + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \gamma_{ijkl} \sigma_i k_j k_k k_l. \quad (4.9)$$

Члены более высокого порядка по \mathbf{k} допустимы, но мы ими интересоваться не будем. Здесь и далее сумму по повторяющимся индексам опускаем. Гамильтониан (4.9) можно переписать в эквивалентном виде

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{so} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{2} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Omega}_k), \quad (4.10)$$

где $\boldsymbol{\Omega}_k$ некоторый псевдовектор, составленный из компонент волнового вектора \mathbf{k} , взятых в нечетных степенях. Псевдовектор $\boldsymbol{\Omega}_k$, физический

смысл которого – частота спиновой прецессии, обусловленной спин-орбитальной связью, можно записать как

$$\Omega_{\mathbf{k},i} = \frac{2}{\hbar} \beta_{ij} k_j + \frac{2}{\hbar} \gamma_{ijkl} k_j k_k k_l. \quad (4.11)$$

Конкретный вид псевдотензоров β , γ определяется точечной симметрией рассматриваемой системы.

- Кубические кристаллы типа Si, Ge. Точечная группа O_h , есть центр инверсии, $\Omega_{\mathbf{k}} \equiv 0$.
- Полупроводники с решеткой цинковой обманки (типа GaAs). Точечная группа T_d . Центр инверсии отсутствует, но нет и гиротропии,³ поэтому члены в эффективном гамильтониане, линейные по \mathbf{k} , запрещены, $\beta_{ij} \equiv 0$. Однако, комбинации $k_x(k_y^2 - k_z^2)$, и т.п. преобразуются как компоненты псевдовектора (представление F_1 , см. таблицу 3.1), поэтому допустим спин-зависимый вклад

$$\mathcal{H}_{so} = \gamma[\sigma_x k_x (k_y^2 - k_z^2) + \sigma_y k_y (k_z^2 - k_x^2) + \sigma_z k_z (k_x^2 - k_y^2)]. \quad (4.12)$$

Этот вклад был предложен Г. Дрессельхаузом (1955) и носит его имя [G. Dresselhaus, *Spin-orbit coupling effects in zinc blende structures*, *Phys. Rev.* **100**, 580 (1955)] [13].

- Структуры, симметрия которых оставляет инвариантным вектор \mathbf{n} (вюрцитные CdS, GaN, точечная группа C_{6v}). В этом случае в гамильтониане допустимы линейные по \mathbf{k} члены

$$\mathcal{H}_{so} = \beta[\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{k}] \cdot \mathbf{n}. \quad (4.13)$$

Вклад такого типа был предложен Э.И. Рашбой (1960) [Э. И. Рашба, В. И. Шека, *Симметрия энергетических зон в кристаллах типа вюрцита. II Симметрия зон учетом спин-орбитального взаимодействия*, ФТТ (сборник статей II), 162 (1959); Э. И. Рашба, *Свойства полупроводников с петлей экстремумов. I. Циклотронный и комбинационный резонанс в магнитном поле, перпендикулярном плоскости петли*, ФТТ **2**, 1224 (1960)] [14, 15].

Проанализируем причины снятия спинового вырождения в квантовых ямах.

³Вопросы: Что это такое? Какое отношение имеет оптическая активность к линейным по \mathbf{k} слагаемым?

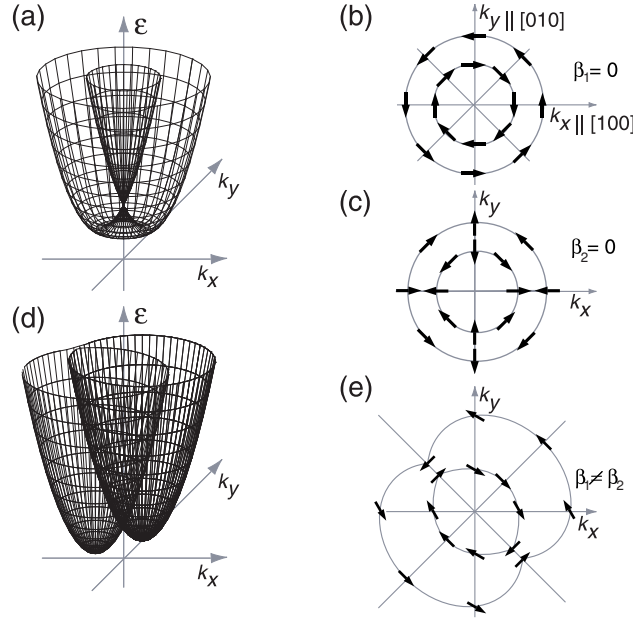


Рис. 4.2: Схематическая иллюстрация энергетического спектра в квантовой яме с решеткой цинковой обманки, выращенной вдоль оси $z \parallel [001]$. (a) спектр в случае только одного вклада в спиновое расщепление $\beta_1 \cdot \beta_2 = 0$, (b) ориентация спина в собственных состояниях в случае спинового расщепления Рашбы (c) в случае расщепления Дрессельхауза, (d) спектр в случае равных вкладов в спиновое расщепление $\beta_1 = \beta_2$, (e) ориентация спина при ненулевых β_1, β_2 . Воспроизведено из [16].

- Квантовые ямы, сделанные из нецентросимметричного материала – объемная инверсионная асимметрия, bulk inversion asymmetry (BIA). Пример: квантовая яма, выращенная из GaAs вдоль оси $z \parallel [001]$. Пусть $\varphi(z)$ – огибающая волновой функции вдоль оси z . Усредним уравнение (4.12) по движению электрона вдоль оси z :

$$\mathcal{H}_D = \beta_1 (\sigma_y k_y - \sigma_x k_x), \quad (4.14)$$

где $\beta_1 = \gamma \langle k_z^2 \rangle$, а $\langle k_z^2 \rangle = \int dz \varphi(z) \hat{k}_z^2 \varphi(z)$ – квантовомеханическое среднее z компоненты волнового вектора.

- Квантовые ямы с асимметричным гетеропотенциалом, имеется вклад Рашбы:

$$\mathcal{H}_R = \beta_2 (\sigma_x k_y - \sigma_y k_x). \quad (4.15)$$

Такая система обладает структурной инверсионной асимметрией (structure inversion asymmetry, SIA). Отметим, что основной вклад в β_2 вносят разрывы зонных параметров (P , Δ) на интерфейсах ямы.

- Интерфейсная инверсионная асимметрия (interface inversion asymmetry, ИА). Зависимость интерфейсного вклада от оператора спина и волнового вектора такая же, как и у гамильтониана Дрессельхауза (4.14).

Отметим, что вклады SIA и ИА возможны и в квантовых ямах на основе centrosymmetric полупроводников. Слагаемое SIA не зависит от выбора кристаллографических осей, а вклады ИА и ИА меняют свой вид в различных системах координат.⁴ Энергетический спектр и ориентация спина в собственных состояниях приведены на рисунке 4.2. С деталями теории спиновых расщеплений в квантовых ямах можно ознакомиться в книге R. Winkler, *Spin-Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems* [17].

Оценка вклада Дрессельхауза: квантовая яма шириной 100 \AA , $k_{\parallel} = 10^6 \text{ cm}^{-1}$.

$$\gamma \langle k_z^2 \rangle \approx \gamma \frac{\pi^2}{a^2} \approx 20 \text{ eV \AA}^3 \frac{\pi^2}{(100 \text{ \AA})^2} = 2 \times 10^{-2} \text{ eV \AA}.$$

$$\gamma \langle k_z^2 \rangle k_{\parallel} \approx 2 \times 10^{-2} \text{ eV \AA} \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1} = 0.2 \text{ meV}.$$

В структурах с квантовыми проволоками ситуация еще проще: линейные по \mathbf{k} члены в эффективном гамильтониане, если допустимы по симметрии, имеют следующий вид

$$\mathcal{H}_1 = \beta \sigma_{\lambda} k_z, \quad (4.16)$$

где z – ось роста проволоки, β – константа, а σ_{λ} – комбинация матриц Паули, соответствующая какой-то фиксированной оси в пространстве λ . Соответственно, вектор эффективного магнитного поля направлен вдоль этой же оси: $\mathbf{\Omega}_{\mathbf{k}} = (2\beta/\hbar) \mathbf{e}_{\lambda}$, где \mathbf{e}_{λ} – единичный вектор вдоль оси λ .

⁴Задача: Какой вид слагаемое Дрессельхауза примет в квантовой яме из GaAs, выращенной вдоль оси [111]? Точечная симметрия ямы C_{3v} .

4.3 Взаимодействие поляризованного света с носителями заряда в полупроводниках

4.3.1 Напоминание о поляризации света

Для начала поговорим о поляризации света, поскольку этот вопрос сопровождается путаницей даже в классических учебниках. Для определенности рассмотрим электромагнитную волну, распространяющуюся в положительном направлении оси z . Электрическое поле волны запишем в комплексном виде:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_x(\mathbf{r}, t)\mathbf{e}_x + E_y(\mathbf{r}, t)\mathbf{e}_y, \quad (4.17)$$

где

$$E_x(\mathbf{r}, t) = E_{x,0}e^{ik_z z - i\omega t} + \text{c.c.}, \quad E_y(\mathbf{r}, t) = E_{y,0}e^{ik_z z - i\omega t} + \text{c.c.},$$

где $E_{x,0}$, $E_{y,0}$ – комплексные амплитуды, $\omega > 0$ – частота света, k_z – компонента волнового вектора (в нашем случае $k_z > 0$). Здесь и далее “с.с.” обозначает комплексное сопряжение (complex conjugate). Общая формула (4.17) нам понадобится чуть позже, а сейчас перейдем к частному случаю циркулярно поляризованного света.

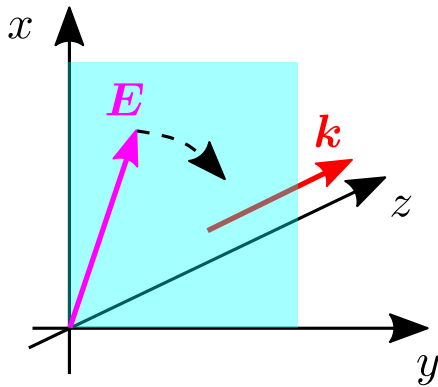


Рис. 4.3: Иллюстрация направления вращения электрического поля в волне, поляризованной по правому кругу.

Рассмотрим волну, поляризованную по *правому* кругу: если смотреть в направлении распространения волны, то поле (при фиксированной координате) вращается по часовой стрелке, см. рис. 4.3. Такой свет называется *право циркулярно поляризованным* или σ^+ светом. В нашем случае, когда

волна распространяется вдоль оси z , это означает, что компоненты поля $E_x(t)$ и $E_y(t)$ сдвинуты по фазе следующим образом:

$$E_x(t) = E_0 \cos \omega t = \frac{E_0}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \quad E_y(t) = E_0 \sin \omega t = \frac{E_0}{2i}(e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}). \quad (4.18)$$

Легко убедиться, что

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \frac{\mathbf{o}_x + i\mathbf{o}_y}{\sqrt{2}} e^{ik_z z - i\omega t} + \text{c.c.}$$

Таким образом, можно ввести орт правой циркулярной поляризации

$$\mathbf{o}_+ = -\frac{\mathbf{o}_x + i\mathbf{o}_y}{\sqrt{2}}. \quad (4.19)$$

Это состояние отвечает проекции момента на ось z (ось распространения) равной $m_z = +1$. Общий знак минус в этой формуле выбран так, чтобы орт соответствовал каноническому базису. Аналогичным образом введем орт левой циркулярной поляризации

$$\mathbf{o}_- = \frac{\mathbf{o}_x - i\mathbf{o}_y}{\sqrt{2}}. \quad (4.20)$$

У этого состояния проекция момента на ось z равна $m_z = -1$.

В общем виде поле можно представить как

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = E_{x,0} \mathbf{o}_x e^{ik_z z - i\omega t} + E_{y,0} \mathbf{o}_y e^{ik_z z - i\omega t} + \text{c.c} = \\ E_{\sigma^+} \mathbf{o}_+ e^{ik_z z - i\omega t} + E_{\sigma^-} \mathbf{o}_- e^{ik_z z - i\omega t} + \text{c.c.} \end{aligned} \quad (4.21)$$

Сравнивая среднее и правое выражения в (4.21) имеем следующие формулы преобразования компонент поля:

$$E_x = \frac{-E_{\sigma^+} + E_{\sigma^-}}{\sqrt{2}}, \quad E_y = -i \frac{E_{\sigma^+} + E_{\sigma^-}}{\sqrt{2}}. \quad (4.22a)$$

$$E_{\sigma^+} = -\frac{E_x - iE_y}{\sqrt{2}}, \quad E_{\sigma^-} = \frac{E_x + iE_y}{\sqrt{2}}. \quad (4.22b)$$

Обратите внимание на противоположные (по отношению к определению ортов) знаки.

Удобно ввести единичный вектор поляризации света $\mathbf{e} = \mathbf{E}_0/|E_0|$. Тогда степень циркулярной поляризации записывается в виде

$$P_{\text{circ}} \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} = i[\mathbf{e} \times \mathbf{e}^*], \quad P_{\text{circ}} = i(e_x e_y^* - e_y e_x^*). \quad (4.23)$$

Последнее равенство верно для волны, распространяющейся в положительном направлении оси z . Для σ^+ -поляризованного света, распространяющегося вдоль оси z , имеем $e_y = ie_x$ и $P_{\text{circ}} = 1$.

Частично поляризованный свет удобно описывать поляризационной матрицей плотности, которая (в базисе линейно поляризованных волн) имеет вид

$$\rho^{\text{lin}} = \begin{pmatrix} |e_x|^2 & e_x e_y^* \\ e_x^* e_y & |e_y|^2 \end{pmatrix}. \quad (4.24)$$

В базисе циркулярно поляризованных волн матрицу плотности можно представить как

$$\rho^{\text{circ}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + P_{\text{circ}} & P_l - iP'_l \\ P_l + iP'_l & 1 - P_{\text{circ}} \end{pmatrix}, \quad (4.25)$$

где мы ввели степень линейной поляризации $P_l = |e_x|^2 - |e_y|^2$ в осях (x, y) , а также степень линейной поляризации в осях (x', y') , повернутых относительно (x, y) на 45° , $P'_l = e_x e_y^* + e_x^* e_y$. Величины P_l , P'_l и P_{circ} называют параметрами Стокса. Параметры Стокса полностью определяют поляризацию электромагнитной волны.

4.3.2 Междзонные переходы под действием циркулярно поляризованного света

Наша задача состоит в том, чтобы связать средний спин фотовозбужденных электронов \mathbf{S} с циркулярной поляризацией падающего излучения. В общем случае такую связь (считая, что интенсивность света I достаточно мала) можно записать в виде

$$\mathbf{S} = \hat{R} P_{\text{circ}} \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} I = \hat{R} i[\mathbf{e} \times \mathbf{e}^*] I.$$

Так как величина $P_{\text{circ}} \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|}$ – псевдовектор, а спин тоже является псевдовектором, то связь осуществляется с помощью тензора второго ранга. В объемных кубических полупроводниках он сводится к скаляру.

Рассмотрим переходы между двукратно вырожденными состояниями зоны проводимости $|\Gamma_6, \pm 1/2\rangle$ и валентной зоны $|\Gamma_8, \pm 3/2\rangle$, $|\Gamma_8, \pm 1/2\rangle$ и $|\Gamma_7, \pm 1/2\rangle$ под действием поляризованного света. Ясно, что проекция момента фотона на ось распространения света передается электронной системе, поэтому под действием, например, σ^+ света возможны переходы из состояний $|\Gamma_8, -3/2\rangle$ в $|\Gamma_6, -1/2\rangle$, из $|\Gamma_8, -1/2\rangle$ в $|\Gamma_6, 1/2\rangle$, а также $|\Gamma_7, -1/2\rangle$ в $|\Gamma_6, 1/2\rangle$, см. схему на рис. 4.4. Для того, чтобы получить относительные

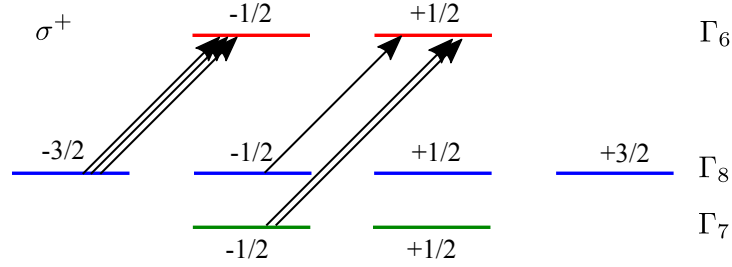


Рис. 4.4: Иллюстрация правил отбора при междузонных переходах в объемном GaAs. Количество стрелок показывает относительную интенсивность переходов, индуцированных σ^+ излучением. Схема зон показана на рис. 4.1.

скорости переходов, представим оператор взаимодействия со светом в виде⁵

$$\hat{V} = -\mathbf{E} \cdot \mathbf{d}, \quad (4.26)$$

где \mathbf{d} – оператор дипольного момента перехода. Ненулевой матричный элемент оператора \mathbf{d} можно представить в виде (фазы блоховских амплитуд \mathcal{X} , \mathcal{Y} и \mathcal{Z} выбраны согласовано, ср. с (3.14))

$$d_{cv} = \langle S | d_x | \mathcal{X} \rangle = \langle S | d_y | \mathcal{Y} \rangle = \langle S | d_z | \mathcal{Z} \rangle. \quad (4.27)$$

Волновые функции валентной зоны представим в виде разложения по базисным с помощью коэффициентов Клебша-Гордана (3.7).⁶ Для расчета скоростей переходов воспользуемся тем, что все состояния валентной зоны заселены одинаково. Тогда для переходов на краю поглощения (зона Γ_7 не работает!) и σ^+ света важны коэффициенты $C_{1,-1;\frac{1}{2},-\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2},-\frac{3}{2}}$ и $C_{1,-1;\frac{1}{2},\frac{1}{2}}^{\frac{3}{2},-\frac{1}{2}}$. Квадрат их отношения равен $1/3$, поэтому степень поляризации фотоэлектронов будет

$$P_s = \frac{N_{1/2} - N_{-1/2}}{N_{1/2} + N_{-1/2}} = \frac{-2/3}{4/3} = -\frac{1}{2}. \quad (4.28)$$

Таким образом, спин фотоэлектронов направлен противоположно направлению распространения света, а степень поляризации электронов составляет 50%. Отметим, что переходы из состояний Γ_7 идут с относительной скоростью $2/3$ и заселяют состояние с проекцией спина электрона $+1/2$, поэтому, если $\Delta = 0$, то электроны рождаются неполяризованными, рис. 4.4.

⁵Покажите, что подход с использованием векторного потенциала приведет к тому же самому ответу.

⁶В качестве альтернативы можно использовать таблицу 4.1 с матричными элементами оператора импульса.

Это связано с тем, что при $\Delta = 0$ спин-орбитальное взаимодействие не играет никакой роли, и переходы между зонами идут с сохранением спина. Похожая ситуация наблюдается и при $\hbar\omega > E_g + \Delta$.⁷ Расчет спиновой ориентации фотовозбуждаемых электронов при произвольной энергии кванта приведен в статье М. И. Дьяконов, В. И. Перель, *О спиновой ориентации электронов при межзонном поглощении света в полупроводниках*, ЖЭТФ **60**, 1954 (1971) [18].

Отметим, что в квантовых ямах состояния валентной зоны с проекциями момента $\pm 3/2$ и $\pm 1/2$ на ось роста расщеплены, это позволяет достичь степени поляризации 100% у фоторожденных электронов.

4.4 Оптическая ориентация и поляризованная люминесценция

Процесс, рассмотренный выше, заключается в генерации электронов и дырок с определенными проекциями спина. Дальше вступают в игру кинетические явления: процессы потери спина (выравнивания заселенностей спиновых состояний – *спиновая релаксация*), а также процессы рекомбинации носителей.

Как правило в объемном полупроводнике дырки за короткое время (порядка пикосекунд) теряют память о первоначальном направлении спина. Это связано с тем, что спин-орбитальная связь в валентной зоне сильная, направление спина жестко связано с направлением импульса (см. гамильтониан Латтинжера (3.8)), а импульс теряется, фактически, за одно столкновение. Тогда дырки можно считать неполяризованными.

Если спиновая релаксация электрона медленная по сравнению с процессом рекомбинации ($\tau_s \gg \tau_r$), то за время жизни фотоэлектрона его спин не теряется, а степень циркулярной поляризации фотолюминесценции составляет $P_{\text{cir}}^{\text{lum}} = 1/4$.⁸

В общем случае динамика спина \mathbf{S} и числа электронов N описывается системой кинетических уравнений

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} + \frac{\mathbf{S}}{\tau_s} + \frac{\mathbf{S}}{\tau_r} = \mathbf{G}, \quad (4.29)$$

и

$$\frac{dN}{dt} + \frac{N}{\tau_r} = G. \quad (4.30)$$

⁷Последнее утверждение не вполне верно. *Вопрос: почему?*

⁸*Вопрос: почему?*

Здесь G – темп генерации электронов, а \mathbf{G} – темп генерации электронного спина. Если речь идет о переходах из зоны Γ_8 , то

$$\mathbf{G} = -\frac{G}{4}i[\mathbf{e} \times \mathbf{e}^*].$$

Отметим, что модель рекомбинации у нас упрощена, фактически, мы рассматриваем динамику неосновных носителей заряда, предполагая, что в полупроводнике есть собственные дырки (за счет легирования). Введем полное время жизни спина

$$\frac{1}{T_s} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_r}, \quad (4.31)$$

поэтому $\mathbf{S} = \mathbf{G}T_s$, $N = G\tau_r$, и степень поляризации электронов

$$P = \frac{2S_z}{N} = -\frac{1}{2} \frac{1}{1 + \tau_r/\tau_s}, \quad P_{\text{circ}}^{\text{lum}} = -\frac{1}{2}P. \quad (4.32)$$

Если структура изначально легирована (например, n -типа), а число фотоэлектронов мало, то дырки рекомбинируют, в основном, с неполяризованными носителями, при этом в зоне проводимости остаются поляризованные электроны.

4.5 Спиновые биения в магнитном поле

Сначала изложим простейший квантовомеханический подход: пусть магнитное поле направлено по оси x , а следить мы будем за z компонентой спина. Тогда удобен базис $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ состояний с проекцией спина $\pm 1/2$ на ось z . Взаимодействие спина с магнитным полем описывается гамильтонианом:

$$\mathcal{H}_B = \frac{1}{2}g\mu_B(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \frac{\hbar}{2}(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Omega}) = \frac{\hbar\Omega}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (4.33)$$

Здесь мы ввели величину $\boldsymbol{\Omega} = g\mu_B\mathbf{B}/\hbar$, ее физический смысл обсудим чуть позже.

Собственные состояния этого гамильтониана, очевидно,

$$|x\rangle = \frac{|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle}{\sqrt{2}}, \quad E_x = \frac{\hbar\Omega}{2}, \quad (4.34a)$$

$$|\bar{x}\rangle = \frac{|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle}{\sqrt{2}}, \quad E_{\bar{x}} = -\frac{\hbar\Omega}{2}. \quad (4.34b)$$

Произвольную волновую функцию можно разложить по базису собственных состояний $|\chi\rangle$ и $|\bar{\chi}\rangle$, в результате получаем

$$\Psi(t) = C_\chi e^{-i\frac{\Omega t}{2}} |\chi\rangle + C_{\bar{\chi}} e^{i\frac{\Omega t}{2}} |\bar{\chi}\rangle.$$

Здесь комплексные константы C_χ , $C_{\bar{\chi}}$, связанные соотношением $|C_\chi|^2 + |C_{\bar{\chi}}|^2 = 1$, определяются начальными условиями. Квантовомеханическое среднее значение z компоненты спина

$$S_z = \frac{1}{2} \langle \Psi(t) | \sigma_z | \Psi(t) \rangle = \text{Re}\{C_\chi^* C_{\bar{\chi}} e^{i\Omega t}\} = S_z(0) \cos(\Omega t + \varphi). \quad (4.35)$$

Временная зависимость, описываемая уравнением (4.35), соответствует спиновым биениям (или осцилляциям) с частотой Ω . Амплитуда $S_z(0)$ и фаза биений φ определяется соотношением между коэффициентами C_χ и $C_{\bar{\chi}}$, т.е. начальными условиями.

Удобно зачастую действовать иначе. Воспользуемся методом Гейзенберга, и перенесем зависимость от времени с волновых функций на операторы. Это позволит получить уравнение, допускающее очевидную классическую интерпретацию. Итак, введем оператор спина

$$\hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}.$$

Гейзенберговское уравнение “движения” для $\hat{\mathbf{s}}$ имеет вид:

$$\frac{d\hat{\mathbf{s}}}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_B, \hat{\mathbf{s}}] = \frac{i}{4} [(\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Omega}), \boldsymbol{\sigma}] = \boldsymbol{\Omega} \times \hat{\mathbf{s}}. \quad (4.36)$$

Это уравнение – операторное, однако оно – линейное уравнение относительно $\hat{\mathbf{s}}$. Поэтому его можно легко усреднить⁹ и получить уравнение, описывающее средние значения компонент спина $\mathbf{S} = \langle \hat{\mathbf{s}} \rangle$

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{S}. \quad (4.37)$$

Это уравнение описывает классическую прецессию электронного спина во внешнем магнитном поле, $\boldsymbol{\Omega} = |\boldsymbol{\Omega}|$ – угловая частота прецессии. Такая прецессия проиллюстрирована на рисунке 4.5.

Наконец, есть еще один подход. В реальных системах мы имеем дело, как правило, с ансамблем электронов (например, порядка 10^{17} см^{-3} в объемном GaAs). Такой ансамбль следует описывать статистически – с

⁹ По какому состоянию проводится усреднение?

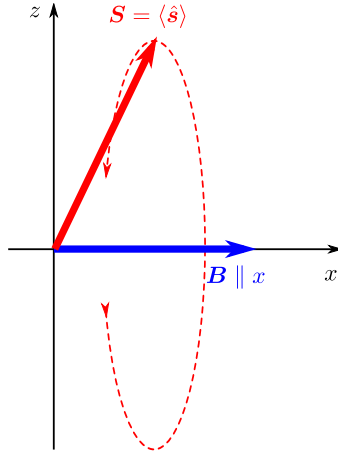


Рис. 4.5: Иллюстрация прецессии спина, синяя стрелка – магнитное поле, красная – средний псевдовектор спина.

помощью спиновой матрицы плотности. Пусть \mathbf{k} – набор всех квантовых чисел, описывающих электрон (кроме спина), например, волновой вектор, номер зоны. Спиновая матрица плотности записывается как

$$\rho_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}} \hat{1} + \mathbf{S}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} f_{\mathbf{k}} + S_{\mathbf{k},z} & S_{\mathbf{k},x} - iS_{\mathbf{k},y} \\ S_{\mathbf{k},x} + iS_{\mathbf{k},y} & f_{\mathbf{k}} - S_{\mathbf{k},z} \end{bmatrix}. \quad (4.38)$$

Здесь $\hat{1}$ – единичная матрица. Диагональная часть спиновой матрицы плотности – обычная функция распределения электронов (усредненная по спину), $f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \text{Sp}\{\rho_{\mathbf{k}}\}$. Формально, $f_{\mathbf{k}}$ – средняя заселенность двух спиновых состояний. Величина $\mathbf{S}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} \text{Sp}\{\rho_{\mathbf{k}} \boldsymbol{\sigma}\}$ – средний вектор спина электрона в состоянии \mathbf{k} . Матрица плотности удовлетворяет уравнению

$$i\hbar \frac{\partial \rho_{\mathbf{k}}}{\partial t} = [\mathcal{H}_{\mathbf{B}}, \rho_{\mathbf{k}}]. \quad (4.39)$$

Задание на дом: докажите, что уравнение на $\mathbf{S}_{\mathbf{k}}$, полученное в рамках метода матрицы плотности, совпадает с формулой (4.37).

4.6 Эффект Ханле

Наиболее эффективным экспериментальным методом изучения динамики спинов является исследование зависимости поляризации люминесценции от магнитного поля, направленного перпендикулярно лучу накачки (геометрия Фойгта – Voigt).

Во внешнем поле кинетическое уравнение для спина (4.29) принимает вид [ср. с (4.37)]

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} + \frac{\mathbf{S}}{T_s} + \mathbf{S} \times \boldsymbol{\Omega} = \mathbf{G}, \quad (4.40)$$

где $\boldsymbol{\Omega} = g\mu_B \mathbf{B}/\hbar$ – частота прецессии спина во внешнем поле, T_s – время жизни спина, введенное в (4.31). Если $\boldsymbol{\Omega} \perp \mathbf{G} \parallel z$, то для z -компоненты спина получаем

$$S_z(B) = \frac{G_z T_s}{1 + \Omega^2 T_s^2} = \frac{S_z(B=0)}{1 + \Omega^2 T_s^2}. \quad (4.41)$$

Эта зависимость приведена на рис. 4.6. Если g -фактор известен, то формула (4.41) позволяет определить время жизни спина T_s , а знание степени поляризации в нулевом поле – найти отношение τ_0/T_s , что открывает возможность измерения времен спиновой релаксации.

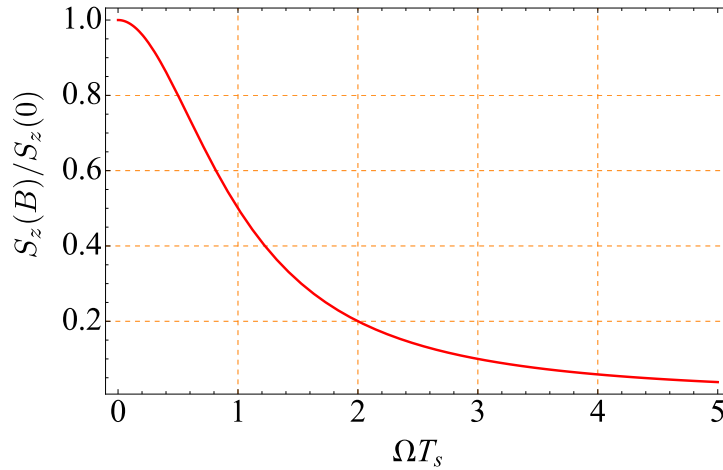


Рис. 4.6: Зависимость среднего значения z -компоненты спина электронов от поперечного магнитного поля, рассчитанная по формуле (4.41).

Оценка: В магнитном поле $B = 1$ Т для $g = -0.44$ имеем частоту спиновой прецессии

$$\Omega = \frac{|g|\mu_B B}{\hbar} = \frac{0.44 \times 0.9 \times 10^{-20} \text{ эрг/Гс} \times 10^4 \text{ Гс}}{10^{-27} \text{ эрг с}} \approx 0.4 \times 10^{11} \text{ с}^{-1},$$

и период прецессии

$$T = \frac{2\pi}{\Omega} = 0.15 \text{ нс} = 150 \text{ пс}.$$

4.7 Механизм спиновой релаксации Дьяконова-Переля. Качественное описание

Рассмотрим электрон в кристалле, пусть $\bar{E} = \hbar^2 \bar{k}^2 / 2m$ – характерная энергия электрона ($\bar{k} = k_F$ – фермиевский волновой вектор или k_T – тепловой волновой вектор). При движении электрон рассеивается на дефектах: примесях, фононах и т.п. Введем время τ – время свободного пробега (время между актами рассеяния). За время τ направление импульса данного электрона становится случайным. Пусть для простоты рассеяние упругое или квазиупругое. Будем считать, что

$$\frac{\bar{E}\tau}{\hbar} \gg 1,$$

т.е. уширение электронных уровней за счет рассеяния мало. Это соответствует делокализованным электронам, которые лишь изредка сталкиваются с дефектами, ср. с критерием применимости кинетического уравнения (??).

Важно отметить, что спиновая динамика характеризуется двумя безразмерными параметрами:

$$\frac{\hbar\Omega}{\bar{E}},$$

и

$$\Omega\tau,$$

где Ω – характерная частота спиновой прецессии. Первый параметр $\hbar\Omega/\bar{E}$ по своему физическому смыслу квантовый. В типичных структурах на основе GaAs

$$\hbar\Omega \ll 1 \text{ meV, а } \bar{E} \sim 5 \dots 10 \text{ meV.}$$

Здесь и далее считаем $\hbar\Omega/\bar{E} \ll 1$, поэтому влиянием спина на орбитальное движение электрона можно пренебречь.

В то же время параметр $\delta\varphi = \Omega\tau$ может быть как больше, так и меньше единицы (в зависимости от силы спин-орбитальной связи, качества структуры и температуры). Этот параметр – классический, он характеризует угол поворота спина между последовательными столкновениями. Рассмотрим режим *частых столкновений*:

$$\delta\varphi = \Omega\tau \ll 1. \quad (4.42)$$

В каждом акте рассеяния волновой вектор электрона k меняется случайным образом, поэтому направление Ωk также меняется случайно. Таким образом, спин совершает случайные блуждания по сфере, см. рис. 4.7.

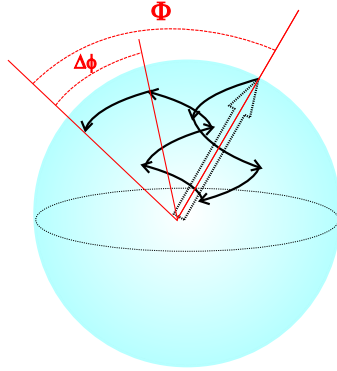


Рис. 4.7: Спиновая релаксация в механизме Дьяконова-Переля: спин совершает случайные блуждания и релаксирует.

Оценим, на какой типичный угол повернется спин электрона за N столкновений. Средний квадрат такого угла можно записать в виде¹⁰

$$\Phi^2 = (\delta\varphi)^2 N. \quad (4.43)$$

Начальное направление спина будет потеряно, если $\Phi^2 \sim 1$. Это произойдет за время спиновой релаксации τ_s . Число столкновений будет $N = \tau_s/\tau$, иными словами

$$1 \sim (\Omega\tau)^2 \frac{\tau_s}{\tau} \Rightarrow \frac{1}{\tau_s} \sim \Omega^2 \tau. \quad (4.44)$$

Этот результат принадлежит М.И. Дьяконову и В.И. Перелю [М. И. Дьяконов, В. И. Перель. *Спиновая релаксация электронов проводимости в полупроводниках без центра инверсии*, ФТТ **13**, 3581 (1972)] [19].

Важным следствием этого результата является то, что чем чище структура, т.е. чем больше τ , тем меньше τ_s , т.е. тем быстрее идет спиновая релаксация. Поэтому в механизме Дьяконова-Переля спиновая релаксация замедляется за счет столкновений.

В механизме Дьяконова-Переля магнитное поле двояко влияет на спиновую релаксацию. Пусть поле направлено вдоль оси z , и мы следим за z -компонентой спина. Тогда, во-первых, за счет эффекта Лармора ось прецессии спина прижимается к направлению внешнего магнитного поля, при этом характерный угол поворота спина между двумя столкновениями приобретает (в случае $\Omega_L \tau \gg 1$, где Ω_L – частота ларморовской прецессии

¹⁰ Почему “складываются” квадраты углов поворота спина, а не сами углы?

спина во внешнем поле) дополнительную малость:

$$(\delta\varphi)^2 \sim \frac{(\Omega\tau)^2}{(\Omega_L\tau)^2} = \left(\frac{\Omega}{\Omega_L}\right)^2.$$

Это означает, что при $\Omega_L\tau \gg 1$ для скорости спиновой релаксации имеем

$$\frac{1}{\tau_s} \sim \frac{\Omega^2}{\Omega_L^2\tau}. \quad (4.45)$$

Поэтому спиновая релаксация подавляется за счет эффекта Лармора.

Во-вторых, магнитное поле за счет циклотронного движения электронов по орбите приводит к периодическому изменению волнового вектора \mathbf{k} электрона. Если спиновое расщепление линейно по волновому вектору, то это приводит к перенормировке времени рассеяния τ согласно¹¹

$$\tau \rightarrow \frac{\tau}{1 + \omega_C^2\tau^2},$$

где $\omega_C = eB/mc$ – циклотронная частота. Тогда

$$\frac{1}{\tau_s} \sim \frac{\Omega^2\tau}{1 + \omega_C^2\tau^2}. \quad (4.46)$$

Этот результат можно получить и не анализируя траектории электрона, а перейдя во вращающуюся (с частотой ω_C) систему отсчета. В такой системе отсчета нет циклотронного движения, однако возникает эффективное магнитное поле, направленное вдоль внешнего, эффект которого описывается формулой (4.45) с $\Omega_L \rightarrow \omega_C$.

Поскольку в типичных условиях $\omega_C \gg \Omega_L$,¹² циклотронный эффект, как правило, доминирует. В структурах с квантовыми ямами циклотронный и ларморовский вклады можно разделить, исследуя зависимость τ_s от угла между магнитным полем и нормалью к структуре: циклотронный эффект определяется только нормальной компонентой магнитного поля, в то время как ларморовский (без учета анизотропии g -фактора) – полным полем.¹³

Эти эффекты были предсказаны в [Е.Л. Ивченко, *Спиновая релаксация свободных носителей в полупроводниках без центра инверсии в продольном магнитном поле*, ФТТ 15, 1566 (1973)] [20].

¹¹Этот эффект аналогичен подавлению диффузии электронов в магнитном поле.

¹²Почему?

¹³Вопрос: Какой из эффектов более важен в геометрии Фойгта: замедление спиновой релаксации в механизме Дьяконова-Переля (4.45) или эффект Ханле (4.41)?

Параграф 5

Размерное квантование и граничные условия для плавных огибающих

5.1 Граничные условия

При описании физических явлений в низкоразмерных структурах: квантовых ямах, квантовых проволоках и квантовых точках одной из ключевых проблем является сшивка волновых функций на гетерограницах.

Рассмотрим для примера структуру с квантовой ямой из материала А, окруженную материалом В. Состояния электрона будем описывать в рамках простой зоны, спином пренебрежем. Волновая функция электрона в яме и в барьерах описывается гамильтонианом эффективной массы:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_A} \frac{d^2}{dz^2} \varphi(z) = E\varphi(z), \quad (5.1a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_B} \frac{d^2}{dz^2} \varphi(z) + V_B \varphi(z) = E\varphi(z). \quad (5.1b)$$

Здесь $\varphi(z)$ – плавная огибающая, m_A и m_B – эффективные массы электрона в яме и в барьере, V_B – высота барьера, энергия отсчитывается от дна зоны проводимости в яме. Считаем, что волновой вектор в плоскости интерфейсов равен нулю.

Граничные условия, связывающие значения волновой функции и ее

производной на интерфейсе слева и справа, можно записать в общем виде

$$\begin{aligned}\varphi|_A &= t_{11}\varphi|_B + t_{12}m_B^{-1}\varphi'|_B \\ m_A^{-1}\varphi'|_A &= t_{21}\varphi|_B + t_{22}m_B^{-1}\varphi'|_B,\end{aligned}\quad (5.2)$$

где штрих обозначает дифференцирование по z , множители $1/m_A$, $1/m_B$ введены для удобства, A и B обозначают значения слева и справа от гетероинтерфейса (в слоях A и B , соответственно), а t_{ij} – некоторые коэффициенты, зависящие от микроскопических свойств границы. Матрица коэффициентов \hat{t} с элементами t_{ij} называют матрицей переноса через интерфейс. На коэффициенты в (5.2) накладывается требование сохранения потока частиц. По определению, поток в слое A

$$J = -i\frac{\hbar}{2m_A} \left[\varphi^* \frac{d\varphi}{dz} - \psi \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^* \right]_A = \frac{\hbar}{m_A} \operatorname{Im} \left[\varphi^* \frac{d\varphi}{dz} \right]_A.$$

Аналогичным выражением описывается поток в слое B . Воспользуемся условием (5.2), чтобы установить связь между коэффициентами:

$$\operatorname{Im}\{t_{11}^*t_{21}\}|\varphi|^2 + \operatorname{Im}\{t_{12}^*t_{22}\}|\dot{\varphi}|^2 + \operatorname{Im}\{t_{11}^*t_{22}\varphi^*\dot{\varphi} + t_{12}^*t_{21}\dot{\varphi}^*\varphi\} = \operatorname{Im}\{\varphi^*\dot{\varphi}\}.\quad (5.3)$$

Здесь введено обозначение $\dot{\varphi} = m^{-1}\varphi'$. Величины φ и $\dot{\varphi}$ можно считать независимыми, поэтому подставим в уравнение (5.3) последовательно $\dot{\varphi} = 0$, $\varphi = 0$, $\varphi^*\dot{\varphi}$ – вещественное:

$$\operatorname{Im}\{t_{11}^*t_{21}\} = 0, \quad \operatorname{Im}\{t_{12}^*t_{22}\} = 0, \quad \operatorname{Im}\{t_{11}^*t_{22} + t_{12}^*t_{21}\} = 0.$$

Из этих требований следует, что (с точностью до общей фазы) все коэффициенты t_{11} , t_{12} , t_{21} , t_{22} – вещественны. Тогда поставив $\varphi^*\dot{\varphi}$ чисто мнимым получим окончательно

$$\det \hat{t} = t_{11}t_{22} - t_{12}t_{21} = 1.\quad (5.4)$$

Микроскопические расчеты показывают, что, как правило, произведение $t_{12}t_{21}$ (для электронов в зоне проводимости) мало и условие сводится к $t_{11}t_{22} = 1$.

Простейшим частным случаем таких граничных условий являются условия Бастарда ($t_{11} = t_{22} = 1$, $t_{12} = t_{21} = 0$):

$$\begin{aligned}\varphi|_A &= \varphi|_B \\ m_A^{-1}\varphi'|_A &= m_B^{-1}\varphi'|_B,\end{aligned}\quad (5.5)$$

т.е. требуется непрерывность функции и её производной с множителем $1/m$. В связи с этим возникает *задача*: как изменятся условия (5.5) с учетом непараболичности спектра? Получить ответ в рамках модели Кейна без учета спин-орбитального взаимодействия.

Решение. Уравнения модели Кейна:

$$E u = -i P k v, \quad (5.6a)$$

$$(E + E_g) v = i P k u. \quad (5.6b)$$

Пусть плоскость интерфейса $-z = 0$. Потребуем непрерывности u и Pv на интерфейсе. Из (5.6b) имеем

$$v = \frac{P}{E + E_g} u' \Rightarrow \left. \frac{P^2}{E + E_g} u' \right|_A = \left. \frac{P^2}{E + E_g} u' \right|_B.$$

Запишем в рамках модели Кейна дисперсию электрона в виде

$$E = \frac{P^2 k^2}{E + E_g} \quad \text{или} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m(E)},$$

тогда граничное условие на производную u принимает вид

$$\left. \frac{1}{m(E)} u' \right|_A = \left. \frac{1}{m(E)} u' \right|_B. \quad (5.7)$$

Задача на дом. Обобщить этот вывод с учетом спин-орбитального взаимодействия.

5.2 Структуры с квантовыми ямами

Мы начнем с простейшей модели структуры с квантовой ямой, в которой барьеры считаются бесконечно высокими. Плавная огибающая волновой функции может быть представлена в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{S}} e^{i(k_x x + k_y y)} \varphi(z), \quad (5.8)$$

где $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ - двумерный волновой вектор, характеризующий движение электрона в плоскости интерфейса. В структуре с барьерами из материала В, охватывающими яму из материала А, функция $\varphi(z)$ удовлетворяет одномерному уравнению Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_A} \frac{d^2}{dz^2} \varphi(z) = E_z \varphi(z),$$

где m_A - эффективная масса электрона в материале А. Вне слоя А функция $\varphi(z)$ равна тождественно нулю. Полная энергия электрона E складывается из энергии размерного квантования E_z и кинетической энергии $E_{xy} = \hbar^2 k^2 / 2m_A$ (значения E отсчитываются от дна зоны проводимости материала А). Начало отсчета на оси z выбирается в середине слоя А. Тогда граничные условия для φ в приближении бесконечно высоких барьеров записываются в виде

$$\varphi\left(\pm \frac{a}{2}\right) = 0,$$

где a - ширина слоя А и, следовательно, $\pm a/2$ - координаты интерфейсов. Система обладает симметрией к отражению $z \rightarrow -z$. Поэтому совокупность решений уравнения Шредингера разбивается на четные и нечетные:

$$C \cos k_z z \quad \text{и} \quad C \sin k_z z,$$

где $k_z = \sqrt{2m_A E_z / \hbar^2}$, C - нормировочный коэффициент. С учетом граничных условий получаем

$$k_z = \frac{\nu\pi}{a}, \quad E_z = \frac{\hbar^2}{2m_A} \left(\frac{\nu\pi}{a}\right)^2, \quad (5.9)$$

где $\nu = 1, 3, \dots$ для четных и $\nu = 2, 4, \dots$ для нечетных решений. Соответствующие размерно-квантованные электронные или дырочные состояния будем обозначать в виде $e\nu$ или $h\nu$ соответственно. Энергетический спектр состоит из ветвей

$$E_{e\nu q} = \frac{\hbar^2}{2m_A} \left[\left(\frac{\nu\pi}{a}\right)^2 + k^2 \right],$$

называемых подзонами размерного квантования, или просто подзонами.

Барьеры конечной высоты, $k_x = k_y = 0$. При конечной высоте барьеров огибающая φ отлична от нуля в слоях В и удовлетворяет уравнению Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_B} \frac{d^2}{dz^2} + V \right) \varphi(z) = E_z \varphi(z),$$

где потенциальный барьер V равен разрыву ΔE_c зоны проводимости на интерфейсе. Как уже упоминалось, наиболее распространенными являются граничные условия Бастарда (5.5)

$$\varphi|_A = \varphi|_B, \quad \frac{1}{m_A} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_A = \frac{1}{m_B} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_B, \quad (5.10)$$

где $\varphi_{A,B}$ - значение огибающей на интерфейсе со стороны слоя А или В.

Четное решение записывается в виде

$$\varphi(z) = \begin{cases} C \cos k_z z, & \text{при } |z| \leq \frac{a}{2}, \\ D \exp[-\alpha(|z| - \frac{a}{2})], & \text{при } |z| \geq \frac{a}{2}, \end{cases} \quad (5.11)$$

где $\alpha = [2m_B(V - E_z)/\hbar^2]^{1/2}$, V - высота барьера и учтено, что для размерно-квантованных состояний энергия E_z меньше V и волновой вектор в слоях B мнимый: $k_B = i\alpha$. Из системы уравнений (5.5), которую можно записать с учетом (5.11) как

$$C \cos \frac{k_z a}{2} = D, \quad -\frac{k_z}{m_A} C \sin \frac{k_z a}{2} = -\frac{\alpha}{m_B} D, \quad (5.12)$$

получаем трансцендентное уравнение для энергии четных состояний

$$\tan \frac{k_z a}{2} = \eta \equiv \frac{m_A}{m_B} \frac{\alpha}{k_z}. \quad (5.13)$$

Аналогичное уравнение для нечетных решений имеет вид

$$\text{ctg} \frac{k_z a}{2} = -\eta. \quad (5.14)$$

Приведенные выше формулы применимы и при отличном от нуля волновом векторе \mathbf{k} , если под k_z и α понимать величины

$$k_z = \left(\frac{2m_A E}{\hbar^2} - k^2 \right)^{1/2}, \quad \alpha = \left[\frac{2m_B(V - E)}{\hbar^2} + k^2 \right]^{1/2}.$$

Известно, что в симметричной одномерной потенциальной яме всегда имеется хотя бы одно размерно-квантованное состояние. Поэтому при конечной высоте барьеров энергетический спектр электрона состоит из конечного числа подзон размерного квантования eV и континуума [состояния с $E - (\hbar^2 k^2 / 2m_B) > V$]. При совпадающих эффективных массах m_A и m_B зависимость $E_{eV\mathbf{k}}$ от \mathbf{k} параболическая, как в однородных материалах.

Особенности размерного квантования в многозонной модели. Проиллюстрируем специфику задачи на простейшей двухзонной модели с гамильтонианом (ср. с (6.1))

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \frac{E_g(z)}{2} & Pk_z \\ Pk_z & -\frac{E_g(z)}{2} \end{pmatrix}, \quad (5.15)$$

где при $-a/2 < z < a/2$ $E_g(z) = E_{g,0}$ (ширина запрещенной зоны в материале ямы), а при $|z| > a/2$ ширина запрещенной зоны бесконечно велика (модель бесконечно высокого барьера). Поскольку компоненты

плавной огибающей связаны операцией дифференцирования, то в такой модели корректно описать размерное квантование не удастся: пусть в зоне проводимости решение выбрано в виде $\propto \cos(\pi z/a)$ (эта огибающая обнуляется при $z = \pm a/2$), то в валентной зоне решение будет $\propto \sin(\pi z/a)$, и не обратится в нуль на интерфейсах.

Если учесть конечную высоту барьера V , то при достаточно высоком барьере огибающие будут существенно изменяться на малой длине $l \sim P/V$, которая при типичных параметрах оказывается сопоставимой с постоянной решетки.

Гамильтониан (5.15) можно дополнить квадратичными по k_z диагональными членами, связанными со вкладами далеких зон и дисперсией свободного электрона. При этом граничным условиям удовлетворить можно, однако среди решений могут возникать так называемые *фиктивные* (*spurious*) решения, плавные огибающие функции которых оказываются не плавными (их пространственный масштаб изменения оказывается сопоставим с постоянной решетки). Исключение таких решений оказывается непустой задачей, см., например, работу [21].

5.3 Квантовые проволоки и квантовые точки

В квантовой яме носитель может свободно перемещаться в двух измерениях. Поэтому о структуре с квантовой ямой говорят как о двумерной системе или о квазидвумерной системе, в последнем случае имея в виду, что размерно-квантованные состояния имеют конечную протяженность и в третьем направлении, т.е. в направлении оси роста. Рассмотрим теперь кратко квантование электронных состояний в квантовых проволоках (система размерности $d = 1$) и квантовых точках ($d = 0$), в которых свободное движение возможно только в одном направлении или вообще отсутствует.

Проволоки с прямоугольным сечением $a_x \times a_y$, бесконечно высокие барьеры. Огибающая волновой функции электрона имеет вид

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{e^{ik_z z}}{\sqrt{\mathcal{L}}} \varphi(x, y), \quad \varphi(x, y) = \varphi_{v_x}(x, a_x) \varphi_{v_y}(y, a_y),$$

где \mathcal{L} – нормировочная длина проволоки, k_z – волновой вектор, характеризующий свободное движение вдоль главной оси проволоки,

$$\varphi_v(x, a) = \sqrt{\frac{2}{a}} \begin{cases} \cos \frac{vx}{a} & \text{при нечетном } v, \\ \sin \frac{vx}{a} & \text{при четном } v. \end{cases} \quad (5.16)$$

Для энергии электрона в подзоне $e\nu_x\nu_y$ получаем

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_A} \left[k_z^2 + \left(\frac{\nu_x \pi}{a_x} \right)^2 + \left(\frac{\nu_y \pi}{a_y} \right)^2 \right]. \quad (5.17)$$

Цилиндрические квантовые проволоки, барьеры конечной высоты, основное состояние ($k_z = 0$). В этом случае огибающая выражается через функции Бесселя $J_0(x)$ и $K_0(x)$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \begin{cases} CJ_0(k\rho) & \text{при } r \leq R, \\ DK_0(\alpha\rho) & \text{при } r \geq R, \end{cases} \quad (5.18)$$

где $D = CJ_0(kR)/K_0(\alpha R)$.

Квантовые точки в форме прямоугольного параллелепипеда $a_x \times a_y \times a_z$, бесконечно высокие барьеры. Приведем выражения для огибающей волновой функции и энергии электрона

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi_{\nu_x}(x, a_x) \varphi_{\nu_y}(y, a_y) \varphi_{\nu_z}(z, a_z), \quad E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_A} \sum_{j=x,y,z} \left(\frac{\nu_j}{a_j} \right)^2. \quad (5.19)$$

Сферические квантовые точки радиуса R , барьеры конечной высоты, основное состояние. Основное состояние обладает сферической симметрией:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{C}{r} \begin{cases} \sin kr & \text{при } r \leq R, \\ \sin kR e^{-\alpha(r-R)} & \text{при } r \geq R, \end{cases} \quad (5.20)$$

где C – нормировочный коэффициент,

$$k = (2m_A E/\hbar^2)^{1/2}, \quad \alpha = [2m_B(V - E)/\hbar^2]^{1/2}. \quad (5.21)$$

Энергия размерного квантования E удовлетворяет уравнению

$$1 - kR \operatorname{ctg} kR = \frac{m_A}{m_B} (1 + \alpha R).$$

5.4 Локализация электронов на флуктуациях ширины квантовых ям и проволок

Интересная и распространенная возможность для формирования размерно-квантованных нульмерных состояний возникает в случае, когда ширина квантовой ямы или толщина квантовой проволоки зависит от координаты.

Рассмотрим для определенности квантовую яму ширины a , которая плавно¹ зависит от координат x, y в плоскости ямы. Пусть барьеры бесконечно высокие. Уравнение Шредингера в приближении эффективной массы имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \Delta_{x,y} \right) \psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z), \quad \psi(x, y, z = \pm a/2) = 0. \quad (5.22)$$

Искать решение будем в рамках адиабатического приближения, представив (для простоты рассматриваем основное состояние поперечного движения)

$$\psi(x, y, z) = \Phi(x, y) \cos \left(\frac{\pi z}{a(x, y)} \right). \quad (5.23)$$

Тогда эффективное уравнение Шредингера для огибающей, описывающей движение электрона в плоскости ямы, имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{x,y} \Phi(x, y) + U(x, y) \Phi(x, y) = E \Phi(x, y), \quad (5.24)$$

где эффективный потенциал

$$U(x, y) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m a^2(x, y)}. \quad (5.25)$$

Области утолщения ямы таким образом играют роль притягивающего потенциала, который может локализовать электрон. Аналогично рассматривается задача о квантовой проволоке.

5.5 Энергетическая плотность состояний

Рассмотрим энергетический спектр E_{nk} квазичастицы в пространстве размерности $d = 3, 2, 1$ и 0 , где n – дискретное квантовое число или набор таких чисел, \mathbf{k} – d -компонентный волновой вектор; при $d = 0$ волновой вектор как величина, характеризующая квантовые состояния, отсутствует. Энергетической плотностью состояний назовем число квантовомеханических состояний, приходящихся на единичный интервал энергии и на единичный объем d -мерного пространства. С помощью аппарата δ -функций плотность состояний можно представить в виде

$$\mathcal{D}_d(E) = \frac{2}{\mathcal{V}_d} \sum_{nk} \delta(E - E_{nk}), \quad (5.26)$$

¹ Вопрос: сформулируйте критерий.

где множитель 2 учитывает двукратное вырождение электронных состояний по спину, \mathcal{V}_d - обобщенный объем, который при $d = 3$ есть объем образца, понимаемый в обычном смысле, а для полупроводниковых низкоразмерных систем он равен площади образца в плоскости интерфейсов в случае квантовых ям ($d = 2$), длине квантовой проволоки ($d = 1$) и просто единице для квантовой точки ($d = 0$). Разложим $E_{n\mathbf{k}}$ в ряд по степеням \mathbf{k} и ограничимся квадратичным приближением

$$E_{n\mathbf{k}} = E_n^0 + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2M_n},$$

где имеющий размерность массы параметр M_n принимает значения между m_A и m_B . Подставляя это разложение в (5.26), получаем выражение для вклада ветви n в плотность состояний:

$$\mathcal{D}_3(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2M_n}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_n^0} \theta(E - E_n^0), \quad (5.27a)$$

$$\mathcal{D}_2(E) = \frac{M_n}{\pi\hbar^2} \theta(E - E_n^0), \quad (5.27b)$$

$$\mathcal{D}_1(E) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{2M_n}{\hbar^2(E - E_n^0)} \right]^{1/2} \theta(E - E_n^0), \quad (5.27c)$$

$$\mathcal{D}_0(E) = 2 \delta(E - E_n^0), \quad (5.27d)$$

где $\theta(x)$ - ступенчатая функция, принимающая значения 1 при положительных x и 0 при отрицательных x . Отметим, что в квантовой яме плотность состояний имеет характер горизонтальной ступеньки, в квантовой проволоке зависимость $g(E)$ аналогична плотности электронных состояний в объемном полупроводнике, помещенном в квантующее магнитное поле, а в квантовой точке функция $g(E)$ представляет собой набор изолированных пиков, уширенных с учетом конечности времени жизни электрона на уровнях размерного квантования.

Параграф 6

Поверхностные и краевые состояния в топологических изоляторах

Хорошо известно, что на поверхности многих кристаллов возникают локализованные электронные состояния. Развита модель Тамма и Шокли для описания таких состояний. Как правило, эти состояния чувствительны к характеру поверхности: ее кристаллографической ориентации, пассивации химических связей, наличию или отсутствию адатомов на поверхности. Также бывают локализованные состояния вблизи границы в структурах металл-диэлектрик-полупроводник, обусловленные эффектами перераспределения зарядов и “изгибом” зон.

Однако есть ряд систем, где поверхностные состояния формируются благодаря только объемным свойствам кристалла. В этом случае поверхностные состояния не чувствительны к характеру поверхности. Такие системы называют топологическими изоляторами.

О. Топологический изолятор – кристалл, объем которого является изолятором (имеется ненулевая запрещенная зона), а поверхность проводит электрический ток, независимо от ее характера. Наличие проводящих состояний, как говорят, защищено топологическими свойствами системы: ее симметрией к обращению хода времени и законом сохранения числа частиц.

6.1 Плавный гетеропереход

Для начала решим вспомогательную задачу. Пусть есть гетеропереход, описываемый гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \frac{E_g(z)}{2} & Pk_z \\ Pk_z & -\frac{E_g(z)}{2} \end{pmatrix}, \quad (6.1)$$

где P – константа, а $E_g(z)$ – плавная функция координаты, нечетная по отношению к $z \rightarrow -z$. Пусть при $z \rightarrow +\infty$ ширина запрещенной зоны $E_g = \Delta > 0$, а при $z \rightarrow -\infty$ $E_g = -\Delta < 0$. Покажем, что в такой системе есть связанное состояние с энергией $E = 0$, это состояние локализовано в окрестности $z = 0$, т.е. точки, где E_g меняет знак.

Будем искать собственный столбец в виде

$$\hat{\psi}(z) = \begin{pmatrix} \varphi_1(z) \\ \varphi_2(z) \end{pmatrix}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} dz (|\varphi_1(z)|^2 + |\varphi_2(z)|^2) = 1.$$

Легко проверить, что при $E = 0$

$$\varphi_2(z) = i\varphi_1(z),$$

поэтому получаем уравнение на одну из огибающих

$$\frac{E_g(z)}{2} \varphi_1(z) + P\varphi_1'(z) = 0. \quad (6.2)$$

Это уравнение тривиально решается

$$\varphi_1(z) = A \exp\left(-\frac{1}{2P} \int_0^z E_g(z') dz'\right) \rightarrow A e^{-\frac{\Delta|z|}{2P}}, \quad z \rightarrow \pm\infty,$$

постоянную A находим из условия нормировки

$$|A|^2 = \left[2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2P} \int_0^z E_g(z') dz'\right) dz \right]^{-1}.$$

Таким образом, на границе сред с разными знаками E_g образуется локализованное состояние. Зависимость $E_g(z)$ существенной роли не играет, см. рис. 6.1. Наличие такого интерфейсного состояния имеет глубокую физическую природу, связанную с топологическими свойствами зон.

Можно сказать, что знак E_g , $\mathcal{C} = \text{sign } E_g$, является топологическим инвариантом. Он отличает системы с нормальным $\mathcal{C} = +1 > 0$ и инвертированным $\mathcal{C} = -1 < 0$ энергетическим спектром. Аналогия с топологией

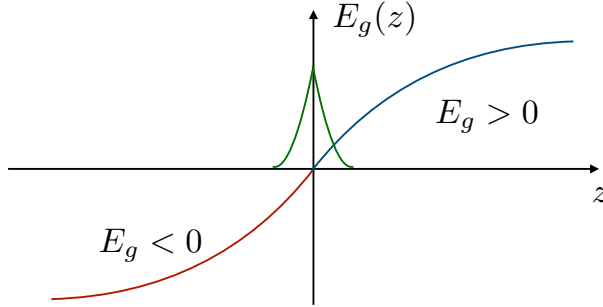


Рис. 6.1: Схематическое изображение плавного гетероперехода с изменением знака ширины запрещенной зоны и локализованное вблизи $E_g = 0$ состояние.

такова: число \mathcal{C} аналогично роду поверхности – числу, характеризующему количество “ручек” поверхности и различающему, например, сферу и тор. Чуть более подробно про это мы поговорим далее в разд. 6.4. Поскольку дискретный параметр не может плавным образом изменить свое значение, то на границе сред с разным значением \mathcal{C} должно произойти качественное изменение свойств. В данном случае формируется локализованное вблизи точки $E_g = 0$ состояние.

6.2 Состояния на поверхности объемного топологического изолятора

Исследуем формирование “топологически-защищенных” поверхностных состояний. Пусть топологический изолятор занимает полупространство $z > 0$. Для простоты мы будем использовать “симметричную” модель, введенную на прошлой лекции, в которой $E_0(\mathbf{k}) = 0$:

$$\mathcal{H}_b(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} M(\mathbf{k}) & A_1 k_z & 0 & A_2 k_- \\ A_1 k_z & -M(\mathbf{k}) & A_2 k_- & 0 \\ 0 & A_2 k_+ & M(\mathbf{k}) & -A_1 k_z \\ A_2 k_+ & 0 & -A_1 k_z & -M(\mathbf{k}) \end{pmatrix}, \quad M(\mathbf{k}) = M - B_1 k_z^2 - B_2 k_\perp^2, \quad (6.3)$$

где $k_\perp^2 = k_x^2 + k_y^2$, $k_\pm = k_x \pm ik_y$.

Положим сначала $\mathbf{k}_\perp = 0$. Объемный гамильтониан \mathcal{H}_b разобьется на два блока, связанных симметрией к обращению хода времени. Четырехкомпонентный столбец Ψ для поверхностных состояний можно представить в

виде

$$\Psi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \Psi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi_{\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (6.4)$$

где введены двухкомпонентные функции

$$\psi_{\uparrow} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \varphi(z), \quad \psi_{\downarrow} = \begin{pmatrix} -a \\ b \end{pmatrix} \varphi(z). \quad (6.5)$$

Комплексные коэффициенты a, b связаны условием нормировки $|a|^2 + |b|^2 = 1$, а плавная огибающая функция

$$\varphi(z) = \left| \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \right|^{1/2} (e^{\lambda_1 z} - e^{\lambda_2 z}). \quad (6.6)$$

Эта функция удовлетворяет граничным условиям $\Psi(0) = 0$ (простейший вариант) и $\Psi(z \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, поэтому $\text{Re } \lambda_1, \text{Re } \lambda_2 < 0$. Подчеркнем, что поверхностные состояния будут и при любом другом физическом граничном условии.

Энергию E и параметры λ_1, λ_2 (а также коэффициенты a и b) поверхностных состояний определим, поставив (6.5) в (6.3) и заменив k_z на $-i\partial/\partial z$. На a и b получим систему из двух уравнений

$$(M + B_1 \lambda^2) a - iA_1 \lambda b = E a, \quad (6.7a)$$

$$-(M + B_1 \lambda^2) b - iA_1 \lambda a = E b, \quad (6.7b)$$

где $\lambda = \lambda_1$ или λ_2 , причем a и b должны быть одними и теми же (так как $\varphi(z)$ фиксирована. Поэтому

$$\frac{a}{b} \Big|_{\lambda=\lambda_1} = \frac{iA_1 \lambda_1}{M + B_1 \lambda_1^2 - E} = \frac{iA_1 \lambda_2}{M + B_1 \lambda_2^2 - E} = \frac{a}{b} \Big|_{\lambda=\lambda_2}. \quad (6.8)$$

Кроме того, приравнявая определитель (6.7) к нулю, получаем второе уравнение, связывающее $\lambda_{1,2}$ и E :

$$[(M + B_1 \lambda^2) - E] [(M + B_1 \lambda^2) + E] = A_1^2 \lambda^2. \quad (6.9)$$

Из системы (6.8), (6.9) получаем, что $E = 0$ (это можно увидеть и из соображений симметрии), а также возможные значения $\lambda_{1,2}$:

$$\lambda_{1,2} = \frac{-A_1 \pm \sqrt{A_1^2 - 4B_1 M}}{2B_1}. \quad (6.10)$$

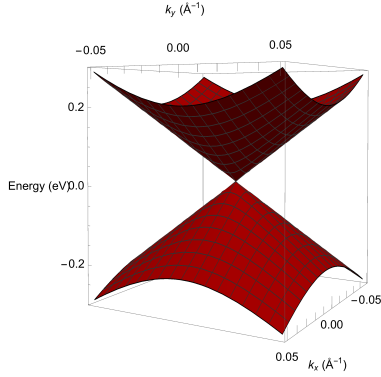


Рис. 6.2: Дисперсия поверхностных состояний.

Здесь считается, что $A_1 > 0$ и $B_1 > 0$ (решение аналогично для отрицательного A_1 и/или B_1). Видно, что одновременно вещественные части λ_1 и λ_2 могут быть отрицательными лишь при условии, что

$$MB_1 > 0. \quad (6.11)$$

Это условие называют условием инверсии зон (в данном случае по отношению к вакууму).

Воспользовавшись формулой (6.8) получаем, что $a = -i/\sqrt{2}$ и $b = 1/\sqrt{2}$. Поэтому волновые функции двух (вырожденных при $k_{\perp} = 0$) поверхностных состояний имеют вид

$$\Psi_{\uparrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -i \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \varphi(z), \quad \Psi_{\downarrow} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ i \\ 1 \end{pmatrix} \varphi(z). \quad (6.12)$$

Эффективный гамильтониан 2×2 поверхностных состояний получается проектированием объемного гамильтониана (6.3) на состояния (6.12):

$$\mathcal{H}_s(\mathbf{k}) = A_2(\sigma_x k_y - \sigma_y k_x), \quad (6.13)$$

где σ_x , σ_y – двурядные матрицы Паули. Говорят, что такой гамильтониан описывает безмассовые “дираковские” состояния (или состояния, аналогичные состояниям двумерных нейтрино в модели Вейля).

Задача. Для параметров $M = 0.28 \text{ eV}$, $A_1 = 2.2 \text{ eV\AA}$, $A_2 = 4.1 \text{ eV\AA}$, $B_1 = 10 \text{ eV\AA}^2$ оценить длины локализации $1/\lambda_1$, $1/\lambda_2$.

Задача. Для тех же параметров оценить эффективную скорость состояний A_2/\hbar .

Дисперсия поверхностных состояний (дираковский конус), рассчитанная в симметричной модели, показана на рис. 6.2.

6.3 Краевые состояния в двумерных системах

Эта же модель может быть применена с минимальными изменениями к одномерным состояниям на краях двумерных топологических изоляторов, например, систем HgTe/CdHgTe. При толщинах квантовой ямы $d > d_{cr} \approx 6.3 \text{ \AA}$ в яме имеется инверсия зон, а на одномерных границах ямы формируются краевые состояния, описываемые аналогичными огибающими и с аналогичным (но одномерным) дираковским гамильтонианом:

$$\mathcal{H}_s(\mathbf{k}) = \hbar v \sigma_x k_y, \quad (6.14)$$

где считается, что край ориентирован вдоль оси y (выбор матрицы σ_x весьма условен).

Еще одним интересным случаем возникновения топологических краевых состояний является двумерный электронный газ в перпендикулярном магнитном поле, когда реализуется целочисленный квантовый эффект Холла. Здесь за счет магнитного поля электронные состояния вдоль края двигаются в определенную сторону (направление движение определяется ориентацией края и направлением магнитного поля), в то время как для гамильтониана (6.14) (спин-орбитальное взаимодействие) есть два состояния с противоположными спинами, распространяющиеся в противоположные стороны. Про это речь пойдет на соответствующей лекции далее в нашем курсе.

6.4 Числа Черна и топологические инварианты

Отметим, что и в случае объемного топологического изолятора, и в случае двумерного, условием инверсии зон является, среди прочего, сильное спин-орбитальное взаимодействие. Качественно, возникновение краевых (поверхностных) состояний можно понять из следующих аргументов: на границе двух материалов с прямым и инвертированным спектром ($E_g > 0$ и $E_g < 0$) по соображениям непрерывности энергетическая щель должна закрыться, поэтому будет поверхностное состояние.

В рамках топологического подхода каждой зоне можно сопоставить некоторое целое число – *число Черна*. Проиллюстрируем это для двумер-

ной системы. Напомним, что согласно пар. 2 [см. формулу (2.35)] оператор координаты электрона в кристалле содержит вклад, связанный с блоховскими амплитудам (связность Берри, Berry connection):

$$\Omega_{nn'}(\mathbf{k}) = \frac{i}{v_0} \int_{v_0} d\mathbf{r} u_{n',\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \frac{\partial u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{k}} \quad (6.15)$$

Введем *кривизну Берри* данной зоны n согласно

$$\mathcal{F}_z^{(n)}(\mathbf{k}) = [\nabla_{\mathbf{k}} \times \Omega_{nn}(\mathbf{k})]_z = \frac{\partial \Omega_{nn,y}(\mathbf{k})}{\partial k_x} - \frac{\partial \Omega_{nn,x}(\mathbf{k})}{\partial k_y}, \quad (6.16)$$

и определим число Черна как (интегрирование ведется по двумерной зоне Бриллюэна)¹

$$C_n = \frac{1}{2\pi} \int_{\text{BZ}} d^2k \mathcal{F}_z^{(n)}(\mathbf{k}). \quad (6.17)$$

Имеет место аналог теоремы Гаусса-Бонне: величина C_n – целое число. Запрещенной зоне между зонами n и $n-1$ соответствует топологический инвариант $C_n - C_{n-1}$. Соответственно, если в двух граничащих материалах соответствующие инварианты для запрещенных зон различны, то на границе будут формироваться одномерные краевые каналы. Соответствующая теорема описывает соответствие между объемными характеристиками кристалла (числа C_n) и их поверхностными свойствами (в англоязычной литературе: *bulk boundary correspondence*).

Отметим, что изменение параметров гамильтониана (не приводящее к закрытию щели, т.е. не приводящее к нарушению порядка зон) не меняет чисел Черна и топологических инвариантов, соответствующих запрещенным зонам. Это обеспечивает топологическую защиту краевых и поверхностных состояний.

Проиллюстрируем следующими не вполне строгими соображениями связь чисел Черна и фазы Берри, которая возникает при медленном изменении параметров квантовомеханической системы. Пусть по каким-то причинам квазиволновой вектор электрона \mathbf{k} зависит от времени $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}(t)$, причем зависимость плавная: $k^{-1}|dk/dt| \ll E_g/\hbar$ – при такой эволюции \mathbf{k} электрон остается в данной зоне. Такая эволюция $\mathbf{k}(t)$ называется адиабатической.

¹Это – наводящие соображения. Более строго математическая сторона вопроса описана в книге В. А. Bernevig, Т. Л. Hughes, “Topological insulators and topological superconductor”, Princeton University Press (2013) [22].

Рассмотрим волновую функцию электрона $\psi(t)$ в $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -модели, удовлетворяющую уравнению Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}[\mathbf{k}(t)]\psi(t), \quad (6.18)$$

где $\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{k})$ – матрица $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -гамильтониана (2.9), и будем приближенно искать ее в следующем виде

$$\psi(t) = \exp \left\{ i\chi(t) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' E_n[\mathbf{k}(t')] \right\} u_{n\mathbf{k}(t)}, \quad (6.19)$$

где $u_{n\mathbf{k}}$ – блоховская амплитуда в данной зоне, $E_n(\mathbf{k})$ – дисперсия. Тогда фаза $\chi(t)$ – фаза Берри – удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial}{\partial t} \chi(t) = i \left\langle u_{n\mathbf{k}(t)} \left| \frac{\partial}{\partial t} u_{n\mathbf{k}(t)} \right. \right\rangle, \quad (6.20)$$

где $\langle \dots \rangle = v_0^{-1} \int_{v_0} d\mathbf{r} \dots$. С учетом определения связности Берри (6.15) имеем, дифференцируя сложную функцию,

$$\frac{\partial}{\partial t} \chi(t) = \Omega_{nn}[\mathbf{k}(t)] \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t}.$$

Это уравнение тривиально интегрируется и

$$\chi(t) = \int_0^t \Omega_{nn}[\mathbf{k}(t')] \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t'} = \int_C \Omega_{nn}(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k}, \quad (6.21)$$

где C – кривая в \mathbf{k} -пространстве, вдоль которой меняется волновой вектор. Пусть кривая C – замкнута, тогда в результате адиабатической эволюции система вернулась в исходную точку и фаза $\chi = 2\pi\mathcal{C}$, где $\mathcal{C} \in \mathbb{Z}$ – целое. По теореме Стокса

$$2\pi\mathcal{C} = \oint_C \Omega_{nn}(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k} = \int_{S_C} d^2k \left(\frac{\partial \Omega_y}{\partial k_x} - \frac{\partial \Omega_x}{\partial k_y} \right) = \int_{S_C} d^2k \mathcal{F}_z^{(n)}(\mathbf{k}), \quad (6.22)$$

где $\mathcal{F}_z(\mathbf{k})$ – кривизна Берри введенная в (6.16), а S_C – часть зоны Бриллюэна, охватываемой контуром C . Если в качестве контура C выбрать границу первой зоны Бриллюэна, то получается условие квантования для числа Черна (6.17).

К сожалению, это рассуждение нестрогое и может использоваться лишь в случае, когда интеграл (6.22) быстро сходится вблизи какой-либо точки \mathbf{k} -пространства, скажем, вблизи Γ -точки.

Пример: двумерная модель Берневига-Хьюза-Жанга. Гамильтониан имеет вид [ср. с (6.3)]

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} Mv^2 - Bk^2 & v(k_x - ik_y) \\ v(k_x + ik_y) & -Mv^2 + Bk^2 \end{pmatrix} = \mathbf{d}_{\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad v > 0. \quad (6.23)$$

Здесь ширина запрещенной зоны $E_g = 2mv^2$, $d_z = E_g/2 - Bk^2$, $\mathbf{d}_{\parallel} = v(k_x, k_y)$. Расчет показывает, что для двух зон, описываемых гамильтонианом (6.23), числа Черна

$$\mathcal{C}_{\pm} = \pm \frac{1}{2} (\text{sign } M + \text{sign } B). \quad (6.24)$$

Числа Черна отличны от нуля, если $MB > 0$, ср. с условием (6.11) инвертированной зонной структуры и существования краевых состояний.

Параграф 7

Электрон-фононное взаимодействие

7.1 Изгибные колебания двумерных и одномерных кристаллов

Напомним, что в объемном (трехмерном) кристалле с s атомами в элементарной ячейке имеются $3s$ колебательных мод: 3 акустические ветви дисперсии, частота которых при малых волновых векторах $q \rightarrow 0$ линейно зависит от волнового вектора $\omega \propto q$, и $3s - 3$ оптические ветви, частоты которых при $q \rightarrow 0$ стремятся к конечному пределу.

Одномерные и двумерные системы находятся в физическом трехмерном пространстве. Это приводит к особенностям в спектрах колебаний в случае, если атомы смещаются из плоскости двумерной системы или от оси одномерной.

Для простоты рассмотрим одномерную цепочку атомов, расположенных вдоль оси x , и изучим колебания, при которых атомы смещаются вдоль перпендикулярного направления, которое обозначим как z , см. рис. 7.1.

Для начала проанализируем колебания в модели центральных сил, где предполагается, что сила взаимодействия между атомами \mathbf{F} зависит лишь от расстояния между ними. Обозначив за a_0 постоянную решетки, а за h_n смещение атома n вдоль z (рис. 7.1), легко видеть, что изменение расстояния между атомами $n - 1$ и n при малых смещениях $|h_n| \ll a_0$ равно

$$l_n - a_0 = \sqrt{a_0^2 + (h_n - h_{n-1})^2} - a_0 \approx \frac{(h_n - h_{n-1})^2}{2a_0},$$

а z -компонента возвращающей силы $F_z \propto h_n^3$. Ясно, что в таком при-

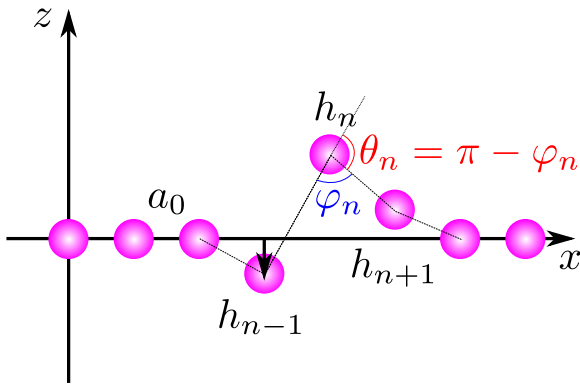


Рис. 7.1: Иллюстрация изгибных колебаний одномерной цепочки.

ближении не возникает гармонических колебаний: возвращающая сила нелинейная функция смещений, система оказывается слишком “мягкой”.¹

Рассмотрение, приведенное выше, не учитывает изменение углов химических связей, φ_n на рис. 7.1, т.е. изгибные деформации цепочки. Для малых смещений атомов удобно рассматривать углы $\theta_n = \pi - \varphi_n$, для которых легко получить следующее выражение

$$\theta_n = \frac{h_{n+1} - h_n}{a_0} - \frac{h_n - h_{n-1}}{a_0} = \frac{1}{a_0}(h_{n+1} + h_{n-1} - 2h_n). \quad (7.1)$$

Формула (7.1) показывает, что соответствующие взаимодействия не сводятся к центральным силам, такое взаимодействие можно назвать трехцентровым (участвуют три атома).

Запишем вклад в потенциальную энергию цепочки, обусловленный изгибами:

$$\Phi = \sum_n \frac{\varkappa \theta_n^2}{2a_0}, \quad (7.2a)$$

где мы ввели (феноменологически) параметр \varkappa , описывающий изгибную жесткость. Кинетическая энергия

$$K = \sum_n \frac{M \dot{h}_n^2}{2}, \quad (7.2b)$$

где M – масса атома, $\dot{h} = \partial h_n / \partial t$.

¹Напомним, что приближения центральных сил вполне достаточно для описания продольных колебаний, где смещения атомов происходят вдоль оси x .

Нас будут интересовать особенности дисперсии фононов при малых волновых векторах, $qa_0 \ll 1$, поэтому удобно от дискретной модели (7.2) перейти к континуальной. Соответственно, вводим функцию $h(x, t)$, причем $h_n = h(a_0 n)$. Легко видеть из (7.1), что

$$\theta_n = a \frac{\partial^2 h}{\partial x^2},$$

поэтому

$$K = \int dx \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial h}{\partial t} \right)^2, \quad \Phi = \int dx \frac{\varkappa}{2} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \right)^2, \quad (7.3)$$

где $\rho = M/a_0$ – плотность массы. Из (7.3) можно получить уравнения движения²

$$\rho \frac{\partial^2 h}{\partial t^2} = -\varkappa \frac{\partial^4 h}{\partial x^4}. \quad (7.4)$$

Отметим, что в отличие от “обычных” (продольных в одномерном случае) колебаний потенциальная энергия изгибных колебаний содержит квадрат второй производной смещений. Это связано с тем, что поворот системы как целого, когда $h_n \propto n$ или $h(x, t) \propto x$ не изменяет энергию системы. Соответственно, в динамическом уравнении (7.4) в правой части стоит четвертая производная по координатам, а не вторая как в обычном волновом уравнении. Соответственно, для $h(x, t) \propto \exp(-i\omega t + iqx)$ получаем дисперсионное соотношение в виде $\rho\omega^2 = \varkappa q^4$ или

$$\omega = \sqrt{\frac{\varkappa}{\rho}} q^2. \quad (7.5)$$

Видно, что закон дисперсии изгибных колебаний “мягкий” $\omega \propto q^2$.

Аналогичная квадратичная дисперсия имеет место и для двумерных систем, например, для свободного графена. В дискретной модели удобно параметризовать энергию углами между нормальными к элементарным ячейкам, рис. 7.2, $\Phi \propto \sum_{ij} (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_j)$. В континуальном приближении [ср. с (7.2a) и (7.3)]

$$\Phi = \int dx dx' \frac{\varkappa}{2} (\Delta \zeta)^2, \quad (7.6)$$

где Δ – оператор Лапласа, $\zeta \equiv \zeta(x, y)$ – смещение слоя вдоль его нормали. Таким образом и для двумерных систем работает квадратичный закон дисперсии (7.5) изгибных мод. Такую изгибную моду часто обозначают как ZA

²Проще всего составить функцию Лагранжа $L = K - \Phi$ вычислить ее вариацию при вариации $h(x, t) \rightarrow h(x, t) + \delta h(x, t)$. При этом, например, вариация потенциальной энергии $\delta\Phi = \varkappa \int dx (\partial^2 h / \partial x^2) (\partial^2 \delta h / \partial x^2) = \varkappa \int dx (\partial^4 h / \partial x^4) \delta h$.

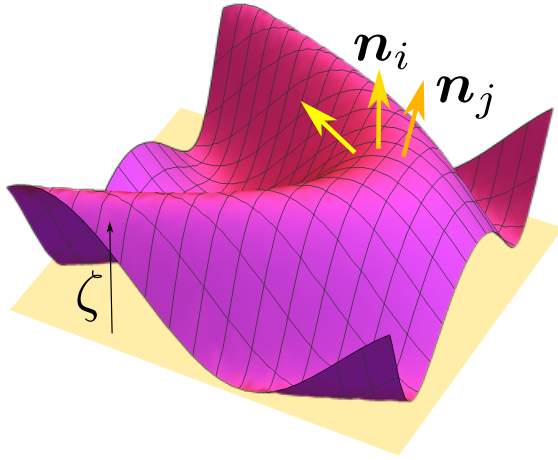


Рис. 7.2: Иллюстрация изгибов двумерного кристалла.

(Z отражает то, что речь идет о смещениях вдоль нормали, A – акустический). Естественно, акустические моды, поляризованные в плоскости слоя (LA и TA), обладают линейной дисперсией.

7.1.1 Изгибные флуктуации двумерных систем

Квадратичная дисперсия изгибных фононов приводит к тому, что тепловые колебания решетки приводят к значительным флуктуационным изгибам двумерных и одномерных систем. Особенно интересной оказывается двумерная ситуация. Введем вектор локальной нормали к поверхности (в приближении малых изгибов)

$$\mathbf{n} \approx \left(-\frac{\partial \zeta}{\partial x}, -\frac{\partial \zeta}{\partial y}, 1 \right), \quad (7.7)$$

и вычислим среднеквадратичную флуктуацию $\langle n_{\perp}^2 \rangle = \langle n_x^2 + n_y^2 \rangle$, которая описывает насколько локально нормаль к поверхности отклоняется от оси z . Здесь угловые скобки обозначают статистическое усреднение (по возбужденным фононам). Можно показать, что [ср., например, с [лекцией 10 курса ФКС](#)]

$$\langle n_{\perp}^2 \rangle \approx \sum_{\mathbf{q}} \frac{k_B T}{\hbar \omega_{\mathbf{q}}} \times q^2 \times \frac{\hbar}{2\rho \mathcal{S} \omega_{\mathbf{q}}} \propto \int \frac{d\mathbf{q}}{q}. \quad (7.8)$$

Здесь \mathcal{S} – нормировочная площадь, множитель $k_B T / (\hbar \omega_{\mathbf{q}})$ описывает заселенность фононных состояний в пределе $\omega_{\mathbf{q}} \ll k_B T$, $\sqrt{\hbar / (2\rho \mathcal{S} \omega_{\mathbf{q}})}$ –

“осцилляторная” длина для изгибного фонона, множитель q^2 возникает из-за того, что $n_{\perp}^2 \propto (\nabla\zeta)^2$.

Интеграл (7.8) логарифмически расходится, указывая на неустойчивость двумерных кристаллов. Двумерные системы могут скомкиваться (crumpling), а могут формироваться статические изгибные деформации (ripples). Отметим, что наличие подложки подавляет изгибные колебания, поэтому двумерные кристаллы на подложках вполне могут существовать.

Задача. Определить корреляционную функцию углов изгиба (или смещений атомов).

7.2 Теория деформационного потенциала

Наша основная цель – исследовать взаимодействие двух фундаментальных квазичастиц в кристаллах: фононов и электронов. На первый взгляд может показаться, что взаимодействие электронов с фононами нельзя описывать по теории возмущений, так как при деформации решетки всегда найдется область в кристалле, где отличие между точной потенциальной энергией электрона $V_{\text{exact}}(\mathbf{r})$ и периодической потенциальной энергией в недеформированном кристалле $V(\mathbf{r})$ не мало, см. рис. 7.3.

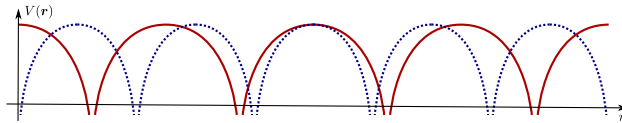


Рис. 7.3: Потенциальная энергия электрона в недеформированном кристалле (сплошная линия) и в деформированном (пунктир).

Эта проблема, впрочем, кажущаяся. Нужно просто изменить единицу измерения координат, а именно – использовать в качестве единицы длины постоянную решетки деформированного кристалла, в результате чего расхождение между потенциальными энергиями $V_{\text{exact}}(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r})$ перестанет накапливаться. Ясно, что расчет $V_{\text{exact}}(\mathbf{r})$ сопровождается теми же сложностями, что и расчет одночастичного потенциала $V(\mathbf{r})$, поэтому требуются приближения и упрощения.

Проанализируем для начала вопрос о том, как изменяется энергия электрона в кристалле при наличии малой однородной статической деформации. Напомним, что в рамках теории упругости деформации кристалла

описываются тензором деформации:

$$u_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right), \quad (7.9)$$

где $\mathbf{u} = (u_x, u_y, u_z)$ – вектор смещения, α, β – декартовы индексы. Найдем поправки к энергии электрона $\propto u_{\alpha\beta}$. Для простоты рассмотрим кубический полупроводник и простую зону (например, GaAs, где без учета спина зона проводимости преобразуется по тождественному представлению Γ_1). Воспользуемся методом инвариантов (лекция 6): гамильтониан должен быть инвариантен относительно всех преобразований симметрии, а единственным инвариантом тензора деформации является его след

$$\text{Tr}\{u\} = \sum_{\alpha} u_{\alpha\alpha} = u_{\alpha\alpha}.$$

Поэтому при наличии деформации эффективный гамильтониан электрона в деформированном кристалле можно представить в виде

$$\mathcal{H} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \Xi_c u_{\alpha\alpha}. \quad (7.10)$$

О. Ξ_c – константа деформационного потенциала, или, короче говоря, деформационный потенциал.

Физический смысл формулы (7.10) простой – гидростатическая деформация кристалла приводит к изменению энергии электрона.

Если деформация плавная (тензор $u_{\alpha\beta}$ медленно меняется на масштабе постоянной решетки), то эффективный гамильтониан (7.10) по-прежнему описывает движение электрона в деформированной решетке с $u_{\alpha\alpha} \equiv u_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$. Потенциальная энергия возмущения $U(\mathbf{r}) = \Xi_c u_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$.

Получим выражение для следа тензора деформации, создаваемого акустическими фононами. Напомним, что раз речь идет о деформациях в модели сплошной среды, то нас интересуют длинноволновые акустические колебания, а речь об оптических модах пойдет дальше в разд. 7.4. Согласно общей теории оператор смещения выражается через операторы рождения и уничтожения фононов следующим образом:

$$\hat{\mathbf{u}} = \sum_{i,\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_i(\mathbf{q})\mathcal{V}}} \left(\mathbf{e}_i(\mathbf{q}) \hat{b}_{i,\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r} - i\omega_i(\mathbf{q})t} + \mathbf{e}_i^*(\mathbf{q}) \hat{b}_{i,\mathbf{q}}^\dagger e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r} + i\omega_i(\mathbf{q})t} \right). \quad (7.11)$$

Здесь \mathcal{V} – нормировочный объем, который входит в граничные условия Борна-Кармана, $i = 1, 2, 3$ нумерует акустические фононы, ρ – плотность

массы, $\omega_i(\mathbf{q})$ – частота фонона с волновым вектором \mathbf{q} , $\mathbf{e}_i(\mathbf{q})$ – вектор поляризации.

Вычисляя производные в (7.9) мы получаем следующую форму оператора возмущения:

$$\begin{aligned} U^{\text{DP}} &= \Xi_c u_{\alpha\alpha} = \Xi_c \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\alpha} \\ &= \Xi_c \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_{\text{LA}}(\mathbf{q})V}} i\mathbf{q} \left(\hat{b}_{\text{LA},\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r} - i\omega_{\text{LA}}(\mathbf{q})t} - \hat{b}_{\text{LA},\mathbf{q}}^\dagger e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r} + i\omega_{\text{LA}}(\mathbf{q})t} \right). \end{aligned} \quad (7.12)$$

Отметим, что при дифференцировании возникает скалярное произведение

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_i(\mathbf{q}),$$

которое не равно нулю только для продольного акустического фонона, поэтому из суммы по i мы оставили лишь $i = \text{LA}$ (longitudinal acoustic).³

Заметим, что при малых q (когда макроскопическая теория упругости применима)

$$\omega_{\text{LA}}(\mathbf{q}) = c_{\text{LA}} q,$$

где c_{LA} скорость (продольного) звука, и $U^{\text{DP}} \propto q^{1/2}$.

Грубая оценка для $\Xi_c \sim e^2/a_0 \sim 1 \dots 10$ eV. Теория деформационного потенциала была разработана Джоном Бардином и Уильямом Шокли в 1950 г. и обобщена Г.Л. Биром и Г.Е. Пикусом на случай сложной зоны. Соответствующий гамильтониан для зоны Γ_8 (полупроводников типа GaAs) носит имя гамильтониана Бира-Пикуса и может быть получен из симметричных соображений. Проще всего это сделать, заметив, что в выражении для гамильтониана Латтинжера (3.9) квадратичные комбинации $k_\alpha k_\beta$ декартовых компонент волнового вектора преобразуются точно также, как компоненты тензора деформации $u_{\alpha\beta}$. Поэтому

$$\mathcal{H}_{\text{BP}} = -a \text{Tr}\{\hat{u}\} + b \sum_{\beta} J_{\beta}^2 (u_{\beta\beta} - \text{Tr}\{\hat{u}\}) + \frac{2}{\sqrt{3}} d \sum_{\beta > \alpha} \{J_{\alpha} J_{\beta}\}_{\text{sym}} u_{\alpha\beta}. \quad (7.13)$$

Здесь a , b и d – константы, имеющие размерность энергии.

Этот механизм электрон- (или дырочно-) фононного взаимодействия есть в любых кристаллах.

³Со всеми оговорками по поводу смешивания фононов разной поляризации в среде с кубической симметрией.

7.3 Пьезоэлектрическое взаимодействие

В кристаллах без центра инверсии есть еще один как правило более эффективный механизм электрон-фононного взаимодействия. Введем пару определений:

О. Пьезоэффект – диэлектрическая поляризация среды, вызванная упругой деформацией:

$$P_{\alpha} = e_{\alpha\beta\gamma} u_{\beta\gamma}. \quad (7.14)$$

Тензор $e_{\alpha\beta\gamma} = e_{\alpha\gamma\beta}$ – тензор пьезоэлектрических коэффициентов (пьезомодулей). Очень грубая оценка $e_{\alpha\beta\gamma} \sim e/a_0^2$.

О. Пьезоэлектрик – среда, где допустимо соотношение (7.14).

Для того, чтобы допускать пьезоэффект, среда не должна обладать центром пространственной инверсии. Обратное утверждение не верно, в группах К (вращения трехмерного пространства) и О (группа вращений куба): центра инверсии нет, но пьезоэффект запрещен.

Например, в Si и Ge пьезоэффекта нет (есть центр инверсии). В GaAs (точечная группа T_d) центра инверсии нет, у тензора пьезомодулей только одна независимая компонента, исторически обозначаемая e_{14} :

$$P_x = e_{14} u_{yz}, \quad P_y = e_{14} u_{xz}, \quad P_z = e_{14} u_{xy},$$

оси x, y, z – кубические.

Для того, чтобы понять какое возмущение электронного спектра создается в деформированном пьезоэлектрике (за счет пьезоэффекта) необходимо решить уравнения Максвелла. Мы будем пользоваться квазистатическим приближением ($c_s \ll c$, c_s – скорость звука), поэтому пишем

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \operatorname{div} (\hat{\epsilon} \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}) = 0, \quad (7.15)$$

где $\hat{\epsilon}$ – тензор диэлектрических проницаемостей. Записывая $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$, где φ – потенциал поля, имеем

$$-\epsilon_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} + 4\pi e_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial u_{\beta\gamma}}{\partial x_{\alpha}} = 0.$$

Производные

$$e_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial u_{\beta\gamma}}{\partial x_{\alpha}} = e_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial^2 u_{\beta}}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\gamma}},$$

т.к. тензор деформации и тензор пьезомодулей симметричный по отношению к перестановке последних индексов.

Выразим смещения через операторы рождения и уничтожения фононов согласно (7.11), после чего оператор пьезоэлектрического взаимодействия принимает вид

$$\mathcal{U}^{\text{piezo}} = e\varphi(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{q}, i} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_i(\mathbf{q})\mathcal{V}}} \left(\beta_{i,\mathbf{q}} \hat{b}_{i,\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r} - i\omega_i(\mathbf{q})t} + \beta_{i,\mathbf{q}}^* \hat{b}_{i,\mathbf{q}}^\dagger e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r} + i\omega_i(\mathbf{q})t} \right). \quad (7.16)$$

Здесь введена функция направления волнового вектора и моды

$$\beta_{i,\mathbf{q}} = 4\pi \frac{e_{\alpha\beta\gamma} q_\alpha q_\gamma e_{i,\beta}(\mathbf{q})}{\varepsilon_{\alpha\beta} q_\alpha q_\beta}. \quad (7.17)$$

Таким образом при малых q (а только при таких q имеет смысл макроскопическое рассмотрение) $\mathcal{U}^{\text{piezo}} \propto q^{-1/2}$ (зависимость от модуля волнового вектора берется из дисперсии фонона). Это означает, что пьезовзаимодействие выигрывает у деформационного потенциала ($\mathcal{U}^{\text{DP}} \propto q^{1/2}$) при малых q .

7.4 Фрелиховский механизм взаимодействия с оптическими фононами

В ряде кристаллов с $s > 1$ атомом в элементарной ячейке, например, в GaAs или в NaCl, сдвиг подрешеток приводит к возникновению электрических полей. Напомним, что в таких кристаллах поляризация \mathbf{P} , связанная с относительным смещением подрешеток (т.е. с оптическим фононом), записывается в виде

$$\mathbf{P} = \frac{e^*}{v_0} \mathbf{w}, \quad (7.18)$$

где v_0 – объем элементарной ячейки, e^* – эффективный заряд. Чтобы связать e^* с макроскопическими параметрами кристалла учтем возникающие дальнедействующие силы. Для этого мы будем решать совместно уравнения Максвелла, описывающие распространение электромагнитного поля, и уравнение гармонического осциллятора, описывающее механические колебания двух подрешеток относительно друг друга. Уравнение для относительного смещения подрешеток можно записать как

$$\mu \ddot{\mathbf{w}} + \mu \omega_0^2 \mathbf{w} = e^* \mathbf{E},$$

где $\mu = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ – приведенная масса двух атомов, ω_0 – “затра-
вочная” частота колебаний (найденная в пренебрежении дальнодействи-
ем), \mathbf{E} электрическое поле, возникающее в системе. Удобно перейти от \mathbf{w} к
поляризации \mathbf{P} с помощью (7.18) и записать

$$\ddot{\mathbf{P}} = -\omega_0^2 \mathbf{P} + d^2 \mathbf{E}, \quad d^2 = \frac{(e^*)^2}{v_0 \mu}. \quad (7.19)$$

Дополним (7.19) уравнением Максвелла

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = 0, \quad (7.20)$$

где индукция электромагнитного поля

$$\mathbf{D} = \varepsilon_\infty \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}. \quad (7.21)$$

Здесь ε_∞ учитывает все остальные вклады в поляризацию среды (в первую
очередь, электроны, а также другие оптические колебательные моды, если
 $s > 2$). Смысл нижнего индекса ∞ станет ясен совсем скоро.

Будем искать \mathbf{P} в виде $\mathbf{P}_0 \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} - i\omega t)$. Очевидно, что \mathbf{E} и \mathbf{D} имеют
такую же координатную и временную зависимость и направлены туда же,
куда и \mathbf{P} .

- Если $\mathbf{P}_0 \perp \mathbf{q}$ (таких мод две), то $\operatorname{div} \mathbf{P} = 0$, и уравнение (7.20) выпол-
нено автоматически при $\mathbf{E} = 0$. Для таких мод, называемых *попереч-
ными*, частота

$$\omega_{\text{TO}} \equiv \omega_0, \quad (7.22)$$

и дальноедействие для них не важно.

- В *продольной* моде $\mathbf{P}_0 \parallel \mathbf{q}$ и уравнение (7.20) можно удовлетворить,
положив

$$\mathbf{E} = -\frac{4\pi}{\varepsilon_\infty} \mathbf{P}. \quad (7.23)$$

Тогда уравнение для поляризации (7.19) принимает вид

$$\omega^2 \mathbf{P}_0 = \omega_0^2 \mathbf{P}_0 + \frac{4\pi d^2}{\varepsilon_\infty} \mathbf{P}_0, \quad (7.24)$$

поэтому частота продольной оптической моды колебаний решетки

$$\omega_{\text{LO}} \equiv \sqrt{\omega_0^2 + \frac{4\pi d^2}{\varepsilon_\infty}}. \quad (7.25)$$

Типичные энергии оптических фононов лежат в диапазоне десятков сотен meV. Обычно второе слагаемое под корнем в (7.25) значительно меньше первого. В GaAs: $\hbar\omega_{\text{TO}} \approx 33$ meV, $\hbar\omega_{\text{LO}} \approx 36$ meV. Такие колебания решетки можно возбуждать электрическим полем – светом, поэтому их называют оптическими.

О. Разность частот

$$\omega_{\text{LT}} = \omega_{\text{LO}} - \omega_{\text{TO}} \approx \frac{2\pi d^2}{\epsilon_{\infty} \omega_{\text{TO}}} \quad (7.26)$$

называют продольно-поперечным расщеплением.

Отметим, что с учетом уравнения (7.19) можно записать связь между **D** и **E** в обычном виде

$$\mathbf{D} = \epsilon(\omega)\mathbf{E},$$

где

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{4\pi d^2}{\omega_0^2 - \omega^2} = \epsilon_{\infty} \left(1 + \frac{2\omega_{\text{LT}}\omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \right). \quad (7.27)$$

При $\omega \rightarrow \infty$ проницаемость $\epsilon \rightarrow \epsilon_{\infty}$, а при $\omega = 0$

$$\epsilon(0) = \epsilon_0 = \epsilon_{\infty} + \frac{4\pi d^2}{\omega_0^2}.$$

Легко видеть, что (напоминаем, $\omega_0 = \omega_{\text{TO}}$)

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\infty}} = 1 + \frac{4\pi d^2}{\epsilon_{\infty} \omega_0^2} = \frac{\omega_{\text{LO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2}. \quad (7.28)$$

Это выражение называют соотношением Лиддена-Сакса-Теллера (Lyddane-Sachs-Teller relation).

Смещение подрешеток квантуется по известному нам правилу ср. с (7.11). Как и выше получим потенциал возмущений из уравнения Максвелла

$$\text{div } \mathbf{D} = \text{div} (\epsilon_{\infty} \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}) = 0.$$

Предположим для простоты, что в элементарной ячейке $s = 2$ атома с одинаковыми массами $M_1 = M_2$. Несложно убедиться, что вклад в **E** вносят лишь продольные оптические фононы, причем⁴

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = -\frac{4\pi e^*}{\epsilon_{\infty} v_0} \times 2 \times \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_{\text{LO}}\mathcal{V}}} \sum_{\mathbf{q}} \left(\frac{i}{q} \hat{\mathbf{b}}_{\text{LO},\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r} - i\omega_{\text{LO}}t} + \text{c.c.} \right). \quad (7.29)$$

⁴Отметим, что для двухатомной решетки с одинаковыми массами атомов в элементарной ячейке $|\hat{\mathbf{e}}_{\text{LO}}|^2 = |\mathbf{e}_{\text{LO}}^1 - \mathbf{e}_{\text{LO}}^2|^2 = 4$. Эту формулу легко получить из условия нормировки $\sum_{\mathbf{h}} \frac{M_{\mathbf{h}}}{M} \mathbf{e}_{\mathbf{i}}^{\mathbf{h}}(\mathbf{q}) [\mathbf{e}_{\mathbf{i}'}^{\mathbf{h}}(\mathbf{q})]^* = \delta_{\mathbf{i}\mathbf{i}'}$, $M = \sum_{\mathbf{h}} M_{\mathbf{h}}$ с учетом $\mathbf{e}_{\text{LO}}^1 = -\mathbf{e}_{\text{LO}}^2$. Поэтому с точностью до несущественного фазового множителя $\mathbf{q}\hat{\mathbf{e}}_{\text{LO}} = 2$.

Здесь ω_{LO} – частота продольного оптического фонона, ρ – плотность кристалла.

Выражение (7.29) и соответствующую потенциальную энергию электрона $U = e\varphi(\mathbf{r}, t)$ можно выразить через наблюдаемые параметры, связав эффективный заряд e^* с продольно-поперечным расщеплением фононов. Выразим

$$d^2 = \frac{(e^*)^2}{v_0\mu}, \quad \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = 1 + \frac{4\pi d^2}{\varepsilon_\infty \omega_{TO}^2} \Rightarrow |e^*| = \sqrt{\frac{v_0\mu\omega_{TO}^2}{4\pi}(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}.$$

Отсюда с учетом $\rho = M/v_0$ и $\mu = M/4$ ($M = 2M_1$ – масса элементарной ячейки) для префактора имеем

$$-\frac{4\pi e}{\varepsilon_\infty v_0} \sqrt{\frac{v_0\mu\omega_{TO}^2}{4\pi}(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)} \frac{\hbar}{2(\mu/v_0)\omega_{LO}\mathcal{V}}.$$

Окончательно пользуемся $\varepsilon_0/\varepsilon_\infty = \omega_{LO}^2/\omega_{TO}^2$ и в результате получаем

$$U^{PO} = -e \left(\frac{2\pi\hbar\omega_{LO}}{\varepsilon^*\mathcal{V}} \right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q}} \frac{i}{q} \left(\hat{b}_{LO,\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r} - i\omega_{LO}t} - \hat{b}_{LO,\mathbf{q}}^\dagger e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r} + i\omega_{LO}t} \right), \quad (7.30)$$

где

$$\frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}.$$

О. Возмущение (7.30) называется *гамильтонианом Фрелиха*. Вводят безразмерную константу фрелиховского взаимодействия

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar\varepsilon^*} \sqrt{\frac{m}{2\hbar\omega_{LO}}}, \quad (7.31)$$

где m – эффективная масса электрона (или дырки).

Заметим, что при малых q фрелиховское взаимодействие $U^{PO} \propto 1/q$, оно выигрывает и у пьезоэлектрического взаимодействия, и у взаимодействия через деформационный потенциал с акустическими фононами. Поэтому, обычно, если рассеяние на оптических фононах по механизму Фрелиха возможно (что бывает не всегда, см. ниже), то оно самое главное.

Параграф 8

Оптические переходы в полупроводниках

8.1 Прямые междузонные переходы

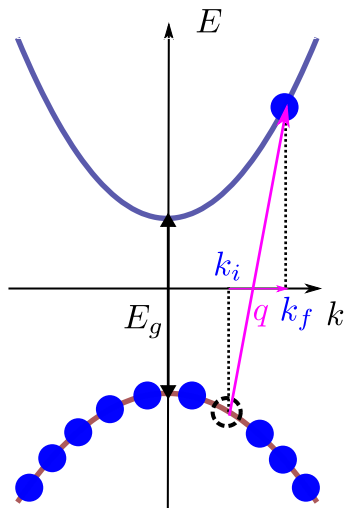


Рис. 8.1: Схема прямого междузонного перехода, \mathbf{q} – волновой вектор фотона, им как правило пренебрегают.

Рассмотрим для начала кристаллы, где экстремумы интересующих нас зон (далее речь пойдет о ближайших валентной зоне и зоне проводимости, но теория применима и в общем случае) находятся в одной точке \mathbf{k} -пространства, например, в Γ -точке зоны Бриллюэна (GaAs, InAs, CdTe,

...), т.е. при $\mathbf{k} = 0$.

При оптическом переходе должен быть выполнен закон сохранения энергии (мы это уже коротко обсуждали на лекции 9), откуда следует (см. рис. 8.1), что

$$\begin{cases} \hbar\omega < E_g & \Rightarrow \text{поглощения нет} \\ \hbar\omega \geq E_g & \Rightarrow \text{поглощение возможно.} \end{cases} \quad (8.1)$$

О. Энергия $\hbar\omega = E_g$ называется *краем поглощения* или *краем фундаментальной полосы поглощения света*, обусловленного переходами между состояниями валентной зоны и зоны проводимости.

Кулоновским взаимодействием между электроном и дыркой пока пренебрегается. Из рисунка 8.1 видно, что должен быть выполнен и закон сохранения импульса

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{q},$$

где \mathbf{q} – волновой вектор света ($q = \omega n/c$, где n – показатель преломления), однако

$$q \ll a_0^{-1},$$

a_0 – параметр решетки, поэтому в первом приближении волновым вектором света пренебрегаем и считаем, что

$$\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i.$$

О. Переходы с сохранением волнового вектора электрона называют *прямыми* (*direct*) или *вертикальными*.

Критерий $qa_0 \ll 1$ в действительности очень слабый. В реальности ситуация более сложная, мы об этом кратко поговорим в конце лекции.

Рассчитаем скорость межзонных переходов, считая, что падающее на полупроводник поле слабое. Самый мягкий критерий $|E_0| \ll e/a_0^2$, где E_0 – амплитуда поля, т.е. поле слабее атомного, но в реальности есть критерии более жесткие. Запишем гамильтониан электрона в кристалле в одноэлектронном приближении в виде (см. лекцию 1, уравнение (1.9)):

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta + V(\mathbf{r}), \quad (8.2)$$

где $V(\mathbf{r})$ – периодический потенциал. Собственными функциями этого гамильтониана являются блоховские функции (1.10)

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}}{\sqrt{V}} u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (8.3)$$

индекс n нумерует зоны.

При наличии электромагнитного поля оператор импульса \mathbf{p} заменяем по обычному правилу

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A},$$

где \mathbf{A} – векторный потенциал электромагнитного поля. Выберем калибровку, где $\text{div } \mathbf{A} = 0$, тогда оператор возмущения можно записать в виде

$$\hat{V} = -\frac{e}{m_0 c} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} = i \frac{e \hbar}{m_0 c} \mathbf{A} \cdot \nabla. \quad (8.4)$$

Вклад, квадратичный по \mathbf{A} , мы опустили из-за малости внешнего поля. Подчеркнем, что необходимость использовать исходный гамильтониан с периодическим потенциалом, а не гамильтониан эффективной массы связана с тем, что нас интересуют именно переходы между зонами.

Матричный элемент возмущения представим в виде

$$M_{cv}(\mathbf{k}) = -\frac{e}{m_0 c} \mathbf{A} \langle \psi_{c,\mathbf{k}} | \hat{\mathbf{p}} | \psi_{v,\mathbf{k}} \rangle = -\frac{e}{m_0 c} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k}). \quad (8.5)$$

Здесь мы ввели вектор, составленный из межзонных матричных элементов оператора импульса (ср. с лекцией 2, где мы изучали $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ метод теории возмущений):

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k}) &= \frac{\hbar}{V} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{c,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) (-i\nabla) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{v,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ &= \frac{\hbar}{V_0} \int_{V_0} u_{c,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) (-i\nabla) u_{v,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (8.6)$$

Мы воспользовались тем, что блоховские функции разных зон ортогональны, поэтому вклад с производной экспоненты пропадает.¹

Для расчета скорости переходов W пользуемся золотым правилом Ферми

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}} |M_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}} - \hbar\omega) \propto \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (8.7)$$

где \mathbf{e} – единичный вектор поляризации света, $E_{c,\mathbf{k}}$ и $E_{v,\mathbf{k}}$ – дисперсия электрона в соответствующей зоне. Поглощение объемных кристаллов обычно характеризуется коэффициентом поглощения $A(\omega)$. По определению, коэффициент поглощения есть декремент затухания интенсивности

¹Задача: получите эти же результаты в рамках двузонной модели Кейна.

света I в среде, а именно, если свет распространяется вдоль оси z , то $I(z) \propto \exp[-\mathcal{A}(\omega)z]$. **О.** Экспоненциальный закон затухания интенсивности называют *законом Бугера*. Несложно проверить, что

$$\mathcal{A}(\omega) = \frac{W}{N\mathcal{V}c/n} = \frac{e^2}{\pi m_0^2 c n \omega} \int d\mathbf{k} |\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k})|^2 \delta(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (8.8)$$

где N – концентрация фотонов, n – показатель преломления кристалла, m_0 – масса свободного электрона.

Формула (8.8) – общая. В зависимости от поведения $\mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k})$ при $\mathbf{k} \rightarrow 0^2$ различают два принципиально разных случая, которые мы разберем ниже.

8.1.1 Разрешенный переход

О. Разрешенным оптическим переходом (в данной поляризации) называют переход, где

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k} = 0) \equiv p_{cv} \neq 0, \quad (8.9)$$

т.е. ситуацию, когда на краю поглощения ($\hbar\omega = E_g$ соответствует $\mathbf{k} = 0$) межзонный матричный элемент импульса не обращается в нуль.

Вблизи края поглощения произведение $|\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k})| = p_{cv}$ можно считать не зависящим от \mathbf{k} и для разрешенных переходов

$$\begin{aligned} W^{(\text{allowed})} &\propto \sum_{\mathbf{k}} \delta(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}} - \hbar\omega) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \delta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} + E_g - \hbar\omega\right) \propto \begin{cases} \sqrt{(\hbar\omega - E_g)} \Theta(\hbar\omega - E_g), & 3D, \\ \Theta(\hbar\omega - E_g), & 2D. \end{cases} \end{aligned} \quad (8.10)$$

В последних равенствах мы воспользовались приближением эффективной массы (которое хорошо работает при малых \mathbf{k}) и тем, что масса дырки $m_h = -m_v$ (лекция 9), а также ввели приведенную массу пары $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$, $\Theta(\hbar\omega - E_g)$ – функция Хевисайда. Темп прямых разрешенных переходов определяется плотностью состояний электрон-дырочной пары, возбуждаемой светом.

В объемных полупроводниках темп переходов и, соответственно, коэффициент поглощения света возрастают вблизи порога по корневому закону, см. рис. 8.2, левая панель. Такая ситуация реализуется, например, в GaAs. В двумерных системах темп перехода в зависимости от частоты света – ступенчатая функция. *Вопрос:* а что будет в одномерной системе?

²В общем случае, при волновом векторе $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$, соответствующем общему экстремуму зон.

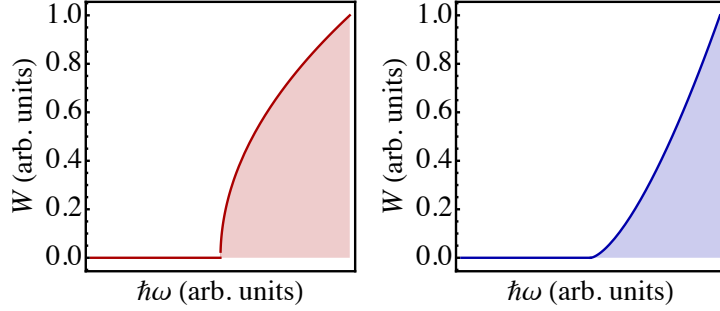


Рис. 8.2: Схематическая частотная зависимость темпа прямых разрешенных (левая панель) и запрещенных (правая панель) межзонных переходов в объемном кристалле.

8.1.2 Запрещенный переход

О. *Запрещенным оптическим переходом* (в данной поляризации) называют переход, где

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k} = 0) = 0,$$

т.е. ситуацию, когда на краю поглощения ($\hbar\omega = E_g$ соответствует $\mathbf{k} = 0$) межзонный матричный элемент импульса обращается в нуль. Для запрещенных переходов, как правило, выполнено разложение

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k}) = Q_{\alpha\beta} e_{\alpha} k_{\beta} + \dots, \quad (8.11)$$

где $\alpha, \beta = x, y, z$ – декартовы индексы (по ним предполагается суммирование), $Q_{\alpha\beta}$ – некоторый тензор второго ранга. Членами более высокого порядка по \mathbf{k} для описания переходов вблизи края поглощения можно пренебречь.³

Расчет, аналогичный приведенному в (8.10), дает для трехмерной системы и запрещенного перехода

$$\begin{aligned} W^{(\text{forbidden})} &\propto \sum_{\mathbf{k}} k^2 \delta(E_{c,\mathbf{k}} - E_{v,\mathbf{k}} - \hbar\omega) = \sum_{\mathbf{k}} k^2 \delta\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_c} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} + E_g - \hbar\omega\right) \\ &\propto (\hbar\omega - E_g)^{3/2} \Theta(\hbar\omega - E_g). \end{aligned} \quad (8.12)$$

Эта зависимость представлена на рис. 8.2 (правая панель) и должна быть, например, в закиси меди Cu_2O , где зона проводимости и валентная зона

³Возможны ситуации, где $Q_{\alpha\beta} \equiv 0$, тогда требуется отдельное рассмотрение.

имеют одну и ту же четность. Зависимости, показанные на рис. 8.2 идеализованы, и в эксперименте, как правило, не наблюдаются: см. обсуждение в конце этой лекции.

8.2 Непрямые оптические переходы

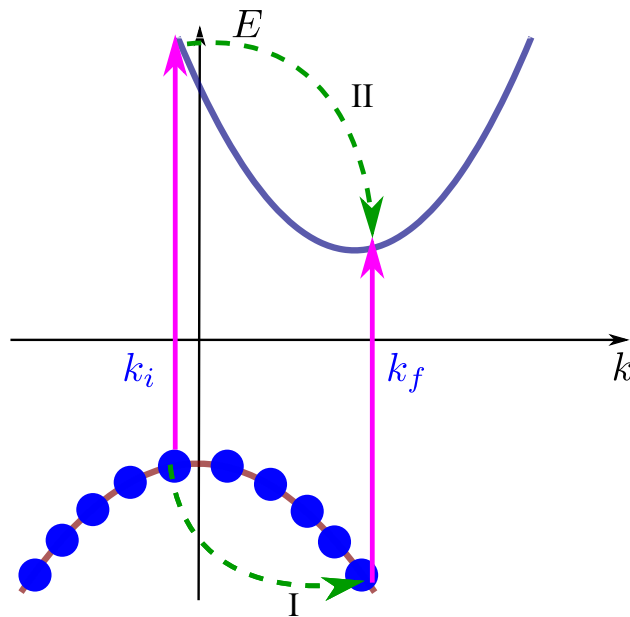


Рис. 8.3: Схема непрямого межзонного перехода.

Перейдем теперь к анализу общего случая, когда вершина валентной зоны и дно зоны проводимости находятся в разных точках зоны Бриллюэна, как это проиллюстрировано на рис. 8.3. Такая ситуация типична для классических полупроводников Si и Ge. Переходы на краю поглощения при $\hbar\omega \approx E_g$ возможны лишь с участием третьего тела: примеси или фонона, которое позволяет выполнить закон сохранения импульса.

О. Оптические переходы, в которых $\mathbf{k}_i \neq \mathbf{k}_f$, называют *непрямыми* (*indirect*).

Обычно (в не очень “грязных” полупроводниках) не прямые переходы идут с участием фононов. Непрямые переходы описываются в рамках второго порядка теории возмущений. Пусть температура равна нулю, тогда возможны лишь процессы с испусканием фононов. Край поглощения со-

ответствует выполнению условия

$$\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega_{\mathbf{q}}, \quad (8.13)$$

где $\hbar\Omega_{\mathbf{q}}$ – энергия фонона, который связывает соответствующие точки \mathbf{k} -пространства, рис. 8.3. Уравнение (8.13) можно интерпретировать следующим образом:

фотон \rightarrow электрон-дырочная пара + фонон.

Представим составной матричный элемент, описывающий непрямой оптический переход, в виде

$$M_{cv}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = \sum_{\alpha, s} \frac{M^{(2)}M^{(1)}}{E_{v, \mathbf{k}_i} - E_s}. \quad (8.14)$$

Суммирование идет по всем промежуточным состояниям системы s и всем фононным модам α , волновой вектор фонона $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$, $M^{(1)}$ и $M^{(2)}$ – матричные элементы электрон-фотонного и электрон-фононного взаимодействий.

Как правило, при непрямых переходах в качестве промежуточных состояний учитывают состояния в тех же зонах, иначе энергетический знаменатель быстро возрастает и уменьшает величину матричного элемента.⁴ Тогда, как видно из рис. 8.3, возможны два пути, обозначенные I и II. В общем случае требуется учитывать их интерференцию.

Для получения зависимости скорости переходов от частоты света рассмотрим лишь один процесс (II), где сначала происходит прямой переход из валентной зоны в зону проводимости под действием света, а потом – испускание фонона и переход в минимум дисперсии. Для разрешенного перехода можно вообще пренебречь зависимостью матричного элемента от волновых векторов, пренебречь дисперсией фонона и записать скорость перехода в виде (для определенности рассматриваем трехмерный кристалл)

$$\begin{aligned} W^{(\text{indirect})} &\propto \sum_{\mathbf{k}_i \mathbf{k}_f} \delta(E_{c, \mathbf{k}_f} + \hbar\Omega - E_{v, \mathbf{k}_i} - \hbar\omega) \\ &\propto \int dE_e dE_h \sqrt{E_e E_h} \delta(E_e + E_h + \hbar\Omega + E_g - \hbar\omega). \end{aligned} \quad (8.15)$$

⁴Легко придумать исключения, например, когда вертикальные переходы между зонами v и s запрещены и требуется учесть еще одну зону, переходы через которую возможны.

Интегрирование по энергии дырки E_h снимает δ -функцию, после чего остается интеграл по энергии электрона

$$W^{(\text{indirect})} \propto \int_0^{\hbar\omega - \hbar\Omega - E_g} dE_e \sqrt{E_e(\hbar\omega - E_g - \hbar\Omega - E_e)} = \Delta^2 \int_0^1 d\epsilon \sqrt{\epsilon(1 - \epsilon)} = \frac{\pi}{8} \Delta^2, \quad (8.16)$$

где отстройка от края поглощения

$$\Delta = \hbar\omega - E_g - \hbar\Omega.$$

На рис. 8.4 представлена частотная зависимость темпа не прямых переходов. С ростом частоты ожидаются ступеньки при подключении более высокоэнергетических фононов, но такие ступеньки в реальных системах плохоразличимы.

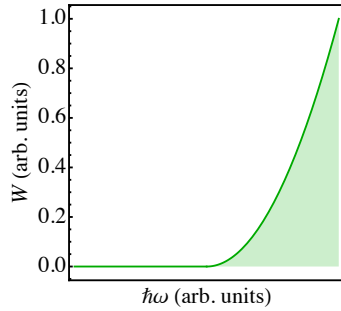


Рис. 8.4: Схематическая частотная зависимость темпа не прямых разрешенных переходов в объемном полупроводнике.

Параграф 9

Кое-что об экситонах

9.1 Еще раз об электронах и дырках

При нулевой температуре в изоляторах (и, в частности, в полупроводниках) валентная зона полностью заполнена, а зона проводимости пуста. Это основное состояние является “вакуумом”. Перенесем теперь электрон из валентной зоны в зону проводимости:

- освободим состояние \mathbf{k}_v в валентной зоне,
- займем состояние \mathbf{k}_c в зоне проводимости.

Возбужденные состояния кристалла удобно описывать (как и для металла) на языке электрон-дырочных пар, рассматривая пару как элементарное возбуждение.

Уточним определение дырки. Пусть при возбуждении электрон-дырочной пары электрону был передан волновой вектор (импульс) \mathbf{K} , т.е.

$$\mathbf{k}_c = \mathbf{k}_v + \mathbf{K}.$$

На языке пар волновой вектор \mathbf{K} имеет смысл волнового вектора центра масс электрон-дырочной пары. Так как $\mathbf{K} = \mathbf{k}_c - \mathbf{k}_v$, то волновой вектор дырки есть волновой вектор незанятого состояния, взятый с обратным знаком

$$\mathbf{k}_h = -\mathbf{k}_v \quad \Rightarrow \quad \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h = \mathbf{K},$$

а волновой вектор электрона при переходе к электрон-дырочному представлению, очевидно, не меняется $\mathbf{k}_e = \mathbf{k}_c$ – волновой вектор занятого состояния в зоне проводимости.

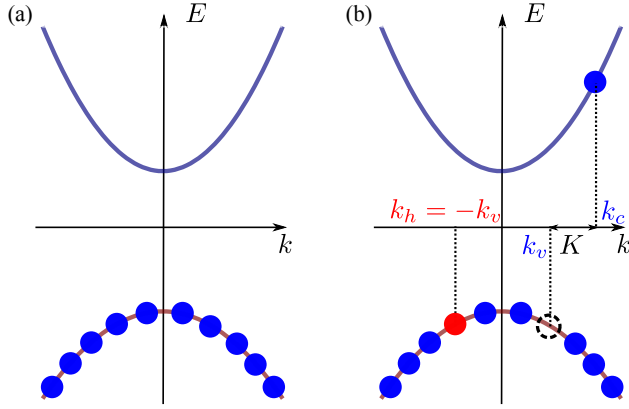


Рис. 9.1: (а) Полупроводник при нулевой температуре. (б) Полупроводник с одной возбужденной электрон-дырочной парой.

Свободные (незанятые) состояния можно ассоциировать с дырками – квазичастицами, описывающими отсутствие электрона. Формально это связано с тем, что в коммутационном соотношении для операторов рождения и уничтожения фермионов (электронов)

$$\hat{a}_{m,\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{m',\mathbf{k}'} + \hat{a}_{m',\mathbf{k}'} \hat{a}_{m,\mathbf{k}}^\dagger = \delta_{m,m'} \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \quad (9.1)$$

можно сделать замену и ввести операторы

$$\hat{c}_{m,-\mathbf{k}} = \hat{a}_{m,\mathbf{k}}^\dagger, \quad \hat{c}_{m,-\mathbf{k}}^\dagger = \hat{a}_{m,\mathbf{k}} \quad (9.2)$$

которые будут удовлетворять тем же соотношениям (9.1). Замена $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ (и переворот спина) обусловлены соображениями выше (см. подробности в книге [4]). Формально дырка соответствует состоянию, получаемому инверсией времени от незанятого состояния в валентной зоне. Такое преобразование аналогично переходу от электрона к позитрону (от частицы к античастице) в квантовой теории поля [23]. Видно, что заселенности состояний частицы (электрона) и античастицы (дырки) связаны соотношениями

$$\bar{f}_{m,\mathbf{k}} = \langle \hat{c}_{m,\mathbf{k}}^\dagger \hat{c}_{m,\mathbf{k}} \rangle = \langle \hat{a}_{m,-\mathbf{k}} \hat{a}_{m,-\mathbf{k}}^\dagger \rangle = 1 - \langle \hat{a}_{m,-\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{m,-\mathbf{k}} \rangle = 1 - f_{m,-\mathbf{k}}.$$

При такой процедуре замена знака энергии также оказывается естественной:

$$E_{m,\mathbf{k}} \hat{a}_{m,-\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{m,-\mathbf{k}} = E_{m,\mathbf{k}} \hat{c}_{m,\mathbf{k}} \hat{c}_{m,\mathbf{k}}^\dagger = E_{m,\mathbf{k}} - E_{m,\mathbf{k}} \hat{c}_{m,\mathbf{k}}^\dagger \hat{c}_{m,\mathbf{k}}. \quad (9.3)$$

Здесь первое слагаемое не зависит от чисел заполнения дырок и может быть устранено выбором начала отсчета энергий (считаем, что $E_{m,\mathbf{k}} = E_{m,-\mathbf{k}}$).

Запишем энергию пары, считая дисперсии зон параболическими. Для начала мы пренебрежем кулоновским взаимодействием. Энергия пары есть энергия, потребовавшаяся для переноса электрона из \mathbf{k}_v в валентной зоне в \mathbf{k}_c в зоне проводимости:

$$E = E_c(\mathbf{k}_c) + E_g - E_v(\mathbf{k}_v) = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h}, \quad (9.4)$$

где эффективная масса дырки $m_h = -m_v > 0$, эффективная масса электрона $m_e = m_c$. Введем волновой вектор относительного движения пары

$$\mathbf{k} = \frac{m_h}{M} \mathbf{k}_e - \frac{m_e}{M} \mathbf{k}_h,$$

где $M = m_e + m_h$ – масса экситона как целого (трансляционная масса экситона). Обратное преобразование

$$\mathbf{k}_e = \frac{m_e}{M} \mathbf{K} + \mathbf{k} \quad (9.5a)$$

$$\mathbf{k}_h = \frac{m_h}{M} \mathbf{K} - \mathbf{k}. \quad (9.5b)$$

Энергия пары (без учета взаимодействия) есть

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_e} + \frac{\hbar^2 k_h^2}{2m_h} = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}. \quad (9.6)$$

Напомним, что μ – приведенная масса электрон-дырочной пары.

9.2 Экситоны Ванье-Мотта

Процесс возбуждения пары [переход из (а) к (b) на рис. 9.1] приводит к дисбалансу энергий взаимодействия электронов. При этом электрон в валентной зоне может провзаимодействовать с электроном в зоне проводимости и перейти в незанятое состояние, см. схему на рис. 9.2. Этот же процесс можно описать на языке движения незанятого места. А можно сказать, что дырке соответствует положительный заряд, который притягивает электрон.

Кулоновское притяжение электрона и дырки. Формально, притяжение электрона и дырки можно получить, рассмотрев вклад в кулоновскую энергию отталкивания электронов в двух зонах (проводимости c и валентной v) в представлении вторичного квантования. Соответствующий вклад в энергию взаимодействия в электронном представлении имеет вид

$$U = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) a_c^\dagger(\mathbf{r}_1) a_v^\dagger(\mathbf{r}_2) a_v(\mathbf{r}_2) a_c(\mathbf{r}_1), \quad (9.7)$$

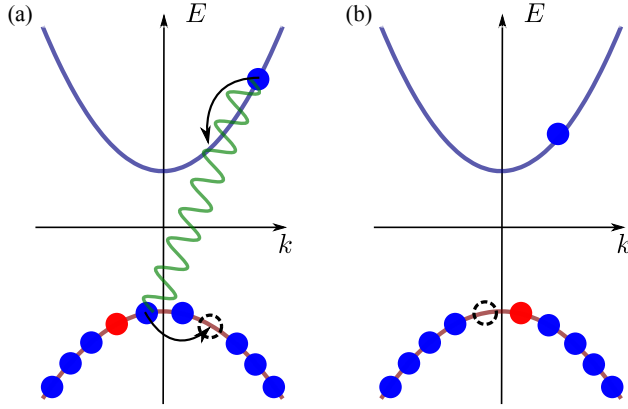


Рис. 9.2: Взаимодействие электрона и дырки в электрон-электронном представлении.

где операторы $a_{c,v}^\dagger$ и $a_{c,v}$ описывают рождение и уничтожение электронов в соответствующих зонах в \mathbf{r} -представлении, например, $\mathbf{a}_c(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{c,\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$, $V(\mathbf{r})$ – потенциальная энергия кулоновского отталкивания (выписанное выражение описывает прямое дальнедействующее взаимодействие). Перепишем это выражение на электрон-дырочном языке заменив операторы $a_v(\mathbf{r})$ на $c_v^\dagger(\mathbf{r})$, $a_v^\dagger(\mathbf{r})$ на $c_v(\mathbf{r})$. В полученном выражении операторы рождения и уничтожения дырки будут стоять в инвертированном порядке ($c_v(\mathbf{r}_2)c_v^\dagger(\mathbf{r}_2)$). Выполнив нормальное упорядочение операторов

$$\begin{aligned} a_c^\dagger(\mathbf{r}_1)a_v^\dagger(\mathbf{r}_2)a_v(\mathbf{r}_2)a_c(\mathbf{r}_1) &\rightarrow a_c^\dagger(\mathbf{r}_1)c_v(\mathbf{r}_2)c_v^\dagger(\mathbf{r}_2)a_c(\mathbf{r}_1) \\ &\rightarrow -a_c^\dagger(\mathbf{r}_1)c_v^\dagger(\mathbf{r}_2)c_v(\mathbf{r}_2)a_c(\mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

имеем

$$U = - \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) a_c^\dagger(\mathbf{r}_1) c_v^\dagger(\mathbf{r}_2) c_v(\mathbf{r}_2) a_c(\mathbf{r}_1), \quad (9.8)$$

т.е. знак энергии взаимодействия поменялся – электрон и дырка действительно притягиваются, ср. с (9.3).

Строгий анализ показывает, что в рамках метода эффективной массы в низшем приближении по кулоновскому взаимодействию состояние электрон-дырочной пары описывается эффективным уравнением Шредингера для плавной огибающей функции экситона $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{\epsilon r} + E_g \right) \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathcal{E} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (9.9)$$

Здесь $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$ – относительная координата электрона и дырки, $\mathbf{R} = (m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h)/M$ – координата центра масс, \varkappa – диэлектрическая проницаемость. В рассматриваемом приближении переменные, описывающие динамику центра масс экситона и относительное движение электрона и дырки разделяются:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}}}{\sqrt{V}} \varphi(\mathbf{r}), \quad (9.10)$$

где мы учли то обстоятельство, что движение экситона как целого – свободное, $\varphi(\mathbf{r})$ – плавная огибающая относительного движения электрона и дырки.

Уравнение (9.9) аналогично уравнению, описывающему состояния атома водорода (с точностью до сдвига начала отсчета энергии, наличия $\varkappa \neq 1$ и другого значения приведенной массы), поэтому спектр связанных состояний можно записать в виде

$$\mathcal{E}_n(\mathbf{K}) = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{E_B}{n^2}, \quad (9.11)$$

где n – главное квантовое число. Энергия связи экситона

$$E_B = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varkappa^2} = \frac{1}{\varkappa^2} \left(\frac{\mu}{m_0} \right) Ry, \quad (9.12)$$

где $Ry = 13.6$ эВ. В типичных полупроводниках $\mu/m_0 \sim 0.1$, $\varkappa \sim 10$, поэтому энергия связи $E_B \sim 10$ meV. Боровский радиус экситона

$$a_B = \frac{\hbar^2 \varkappa}{\mu e^2} = a_B^{(0)} \varkappa \left(\frac{m_0}{\mu} \right), \quad (9.13)$$

где $a_B^{(0)}$ – боровский радиус атома водорода. Типичные $a_B \sim 50$ Å.

Примеры. В GaAs $E_B \approx 4$ meV и $a_B \approx 120$ Å, в Cu₂O $E_B \approx 90$ meV и $a_B \approx 10$ Å.

Отметим, что $E_B \ll E_g$ и $a_B \gg a_0$ (a_0 – период решетки), поэтому противоречия с использованием метода эффективной массы нет. К формулам (9.9) и (9.12) есть поправки, связанные с непараболичностью зон, дисперсией диэлектрической проницаемости, а также обменным взаимодействием между электроном и дыркой.¹ Также наличие кристаллического окружения снимает вырождение по угловому моменту l (случайное вырождение) и смешивает состояния с разными l (симметрия ниже сферической).

¹Здесь опять же уместна аналогия с квантовой электродинамикой и позитронием – связанным состоянием электрона и позитрона, см. [4] и [23].

Поправки масштабируются $\sim E_B/E_g$ и убывают с номером уровня n (как правило $\propto n^{-3}$).

О. Связанные состояния электрон-дырочной пары, описываемые уравнением (9.9), для которых $E_B \ll E_g$ и $a_B \gg a$, называют *экситонами большого радиуса* или *экситонами Ванье-Мотта*.

Водородоподобная серия экситонных состояний, наблюдаемая в спектре поглощения кристалла закиси меди, представлена на рис. 9.3

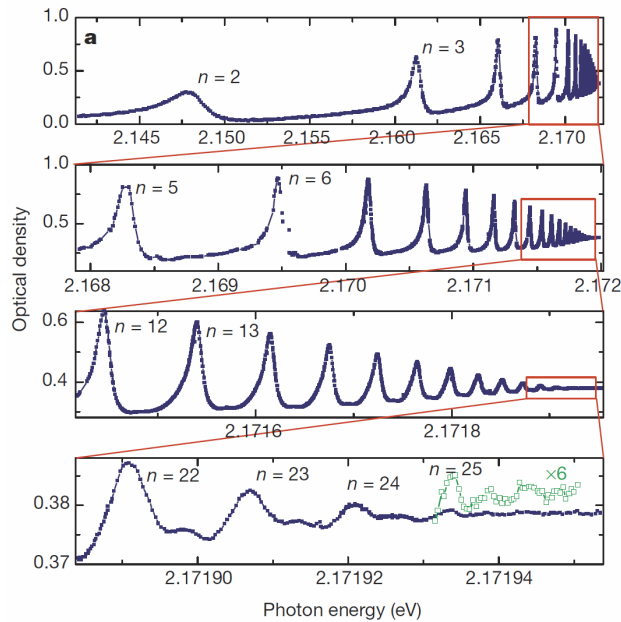


Рис. 9.3: Коэффициент поглощения света в кристалле Cu_2O . Пики соответствуют серии экситонных состояний (9.11). Серия начинается с $n = 2$ из-за особенностей правил отбора в этом кристалле. Из [24].

В ряде органических полупроводников и диэлектриков с большой E_g , но и большими массами носителей заряда, модель (9.9) неприменима, так как она дает $E_B \sim E_g$ и $a_B \sim a$. В таких системах могут быть экситоны *малого радиуса* или *экситоны Френкеля* – **О.** экситоны, где электрон и дырка локализованы на соседних узлах решетки.

Понятие экситона было предложено Я.И. Френкелем (1931 г.), а экситоны большого радиуса были обнаружены в закиси меди Е.Ф. Гроссом и Н.А. Карьевым (1952 г.).

В полупроводниках и наноструктурах могут быть и другие электрон-дырочные комплексы: экситонные молекулы – *биэкситоны*, заряженные

экситоны – *трионы* (два электрона и дырка или две дырки и электрон).

9.3 Оптический отклик экситонов

Волновая функция экситона в двухзонном приближении может быть записана в следующем виде

$$|\text{exc}\rangle = \sum_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} F(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) a_{\mathbf{k}_e}^\dagger c_{\mathbf{k}_h}^\dagger |0\rangle, \quad (9.14)$$

где $|0\rangle$ – основное состояние кристалла с полностью занятой валентной зоной и незаполненной зоной проводимости, $a_{\mathbf{k}}^\dagger \equiv a_{c, \mathbf{k}}^\dagger$, $a_{\mathbf{k}} \equiv a_{c, \mathbf{k}}$ – операторы рождения и уничтожения электрона в зоне проводимости в состоянии с волновым вектором \mathbf{k} , $c_{\mathbf{k}}^\dagger \equiv a_{v, -\mathbf{k}}$, $c_{\mathbf{k}} \equiv a_{v, -\mathbf{k}}^\dagger$ – операторы рождения и уничтожения дырки в валентной зоне,

$$F(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) = \int d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h e^{-i\mathbf{k}_e \mathbf{r}_e - i\mathbf{k}_h \mathbf{r}_h} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h, \quad \mathbf{R} = \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h}{m_e + m_h}, \quad (9.15)$$

– фурье-образ плавной огибающей волновой функции экситона.

Согласно (8.5) оператор взаимодействия электромагнитного поля с кристаллом можно представить в виде

$$\hat{V} = -\frac{eA_0}{m_0 c} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k}) a_{c, \mathbf{k}}^\dagger a_{v, \mathbf{k}} = -\frac{eA_0}{m_0 c} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^\dagger c_{-\mathbf{k}}^\dagger, \quad (9.16)$$

где A_0 – амплитуда векторного потенциала электромагнитного поля, \mathbf{e} – вектор его поляризации. Матричный элемент оператора \hat{V} , описывающий переход под действием света из основного состояния полупроводника $|0\rangle$ в состояние с экситоном $|\text{exc}\rangle$ легко записать в виде (общий коэффициент опущен):

$$M_{\text{exc}} \propto \sum_{\mathbf{k}} F^*(\mathbf{k}, -\mathbf{k}) \mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k}). \quad (9.17)$$

Рассмотрим два основных случая. Для *разрешенного* оптического перехода записываем $\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k}) = p_{cv}$ (не зависит от \mathbf{k} , ср. с (8.9)) и

$$M_{\text{exc}}^{(\text{allowed})} \propto p_{cv} \delta_{\mathbf{k}, 0} \varphi^*(0), \quad (9.18)$$

а $\varphi(0)$ – огибающая функция относительного движения пары при совпадающих координатах электрона и дырки, см. (9.10). Если учесть волновой вектор электромагнитного поля, то в данном приближении $\delta_{\mathbf{k}, 0}$ заменится на

$\delta_{\mathbf{k},\mathbf{q}}$. В случае разрешенных переходов оптически активными в рассматриваемом здесь электрическом дипольном приближении будут s-состояния экситона, у которых огибающая функция не обращается в нуль при $\mathbf{r} = 0$. Такая ситуация реализуется, например, в GaAs (см. рис. 9.4) или в монослоях дихалькогенидов переходных металлов.

Для *запрещенного* перехода с учетом (8.11)

$$M_{\text{exc}}^{(\text{forbidden})} \propto \delta_{\mathbf{k},\mathbf{0}} \left. \frac{\partial \varphi^*}{\partial r_\beta} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{0}}, \quad (9.19)$$

т.е. оптически активными оказываются p-состояния экситона. Этот случай имеет место в закиси меди, рис. 9.3.

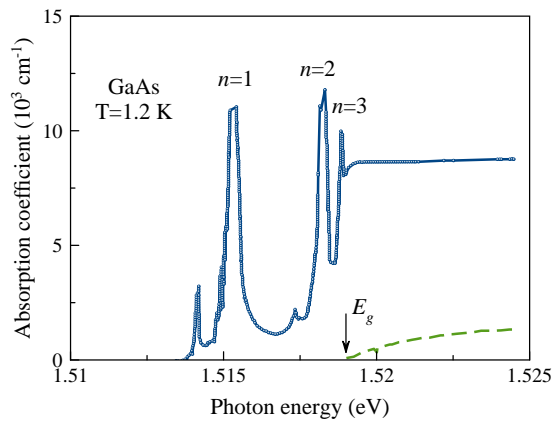


Рис. 9.4: Спектр поглощения GaAs вблизи фундаментального края. Синие точки – оцифрованные экспериментальные данные. Зеленая штриховая кривая – расчет по (8.10) в пренебрежении кулоновскими эффектами. Из [25].

9.4 Обменное взаимодействие электрона и дырки

Электроны и дырки суть возбуждения одного ферми-моря электронов, заполняющих валентную зону полупроводника. Многочастичная волновая функция должна быть антисимметрична по отношению к перестановке электронов, это приводит к дополнительному “обменному” вкладу в энергию электрон-дырочного взаимодействия. На диаграммном языке кулоновское взаимодействие в экситоне проиллюстрировано на рис. 9.5. Панели

(b) и (c) иллюстрируют прямое и обменное взаимодействие, соответственно. Выделяют два вклада в обменное взаимодействие: дальнедействующее (диполь-дипольное или аннигиляционное) и короткодействующее. Последовательная теория обменного взаимодействия электрона и дырки в полупроводниках изложена в [4].

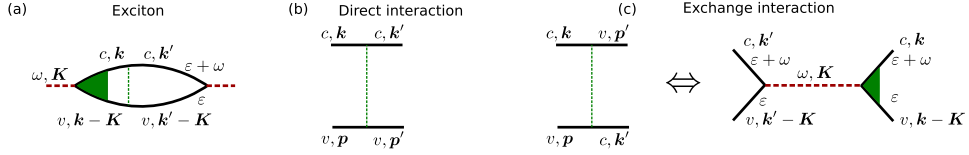


Рис. 9.5: (a) Экситонный вклад в поляризацию полупроводника. Сплошные линии – электронные функции Грина, штриховые – функции Грина фотона. Сумма лестницы, описывающей прямое кулоновское взаимодействие показана зеленым заполнением у левой вершины. (b) Диаграмма, описывающая прямое кулоновское взаимодействие электрона и дырки. (c) Диаграмма, описывающая обменное взаимодействие, где экситон виртуально рекомбинирует и возбуждается снова.

Прямой вклад 9.5(b):

$$\begin{aligned}
 & V^d \begin{pmatrix} ck' & ck \\ vp' & vp \end{pmatrix} \\
 &= \int d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h V_{eh}(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) e^{i(k'-k)\mathbf{r}_e + i(p'-p)\mathbf{r}_h} u_{ck'}^*(\mathbf{r}_e) u_{ck}(\mathbf{r}_e) u_{vp'}^*(\mathbf{r}_h) u_{vp}(\mathbf{r}_h).
 \end{aligned} \tag{9.20a}$$

Обменный вклад 9.5(c):

$$\begin{aligned}
 & V^d \begin{pmatrix} vp' & ck \\ ck' & vp \end{pmatrix} \\
 &= - \int d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h V_{eh}(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) e^{i(p'-k)\mathbf{r}_e + i(k'-p)\mathbf{r}_h} u_{vp'}^*(\mathbf{r}_e) u_{ck}(\mathbf{r}_e) u_{ck'}^*(\mathbf{r}_h) u_{vp}(\mathbf{r}_h).
 \end{aligned} \tag{9.20b}$$

Выделить дальнедействующий вклад можно сделать так: заменить интегрирование по $\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h$ на суммирование по элементарным ячейкам (по векторам $\mathbf{a}_{n_e}, \mathbf{a}_{n_h}$) и интегрирование внутри элементарной ячейки. В предположении, что все волновые векторы малы по сравнению с размером зоны Бриллюэна и пренебрегая высокими пространственными гармониками

электрон-дырочного потенциала взаимодействия $V_{eh}(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h)$ получаем

$$V_{\text{long}}^d \begin{pmatrix} \mathbf{c}\mathbf{k}' & \mathbf{c}\mathbf{k} \\ \mathbf{v}\mathbf{p}' & \mathbf{v}\mathbf{p} \end{pmatrix} = V_{eh, \mathbf{k}' - \mathbf{p}} \langle u_{\mathbf{c}\mathbf{k}'} | u_{\mathbf{c}\mathbf{k}} \rangle \langle u_{\mathbf{v}\mathbf{p}'} | u_{\mathbf{v}\mathbf{p}} \rangle, \quad (9.21a)$$

$$V_{\text{long}}^x \begin{pmatrix} \mathbf{v}\mathbf{p}' & \mathbf{c}\mathbf{k} \\ \mathbf{c}\mathbf{k}' & \mathbf{v}\mathbf{p} \end{pmatrix} = -V_{eh, \mathbf{k}' - \mathbf{p}} \langle u_{\mathbf{v}\mathbf{p}'} | u_{\mathbf{c}\mathbf{k}} \rangle \langle u_{\mathbf{c}\mathbf{k}'} | u_{\mathbf{v}\mathbf{p}} \rangle. \quad (9.21b)$$

Здесь $V_{eh, \mathbf{q}}$ – фурье-образ потенциальной энергии взаимодействия электрона и дырки. Видно, что обменный вклад значительно меньше, чем прямой, он содержит интегралы перекрытия блоховских амплитуд в разных зонах.

Для экситонов Ванье-Мотта, сформированными из состояний носителей заряда вблизи Γ точки зоны Бриллюэна, выражения (9.21) оставив низшие не исчезающие вклады в $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -модели. Видно, что для прямого вклада (9.21a) скалярные произведения блоховских амплитуд можно заменить на 1, а первый исчезающий вклад в обменное взаимодействие возникнет при учете смешивания валентной зоны и зоны проводимости в первом порядке по \mathbf{k} :

$$\langle u_{\mathbf{v}\mathbf{p}'} | u_{\mathbf{c}\mathbf{k}} \rangle \propto \frac{(\mathbf{k} - \mathbf{p}') \mathbf{p}_{cv}}{E_g}, \quad \langle u_{\mathbf{c}\mathbf{k}'} | u_{\mathbf{v}\mathbf{p}} \rangle \propto \frac{(\mathbf{p} - \mathbf{k}') \mathbf{p}_{cv}^*}{E_g}, \quad (9.22)$$

причем множители в скобках есть (с точностью до знака) волновой вектор экситона как целого \mathbf{K} . Вклад дальнедействующего обменного взаимодействия (как видно из диаграммы на рис. 9.5(c)) можно получить в рамках макроскопического подхода, учитывая взаимодействие экситона с порождаемым им электромагнитным полем (поляритонный эффект).

В строгом подходе для разделения дальне- и короткодействующего вкладов произведение периодических амплитуд, например, $u_{\mathbf{c}\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}_e)$ раскладывают по векторам обратной решетки, в результате чего в выражениях для матричных элементов остаются интегралы вида

$$\int d\mathbf{r}_e d\mathbf{r}_h V_{eh}(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_e + i\mathbf{q}'\mathbf{r}_h + i\mathbf{b}\mathbf{r}_e + i\mathbf{b}'\mathbf{r}_h},$$

где \mathbf{b}, \mathbf{b}' – векторы обратной решетки, а \mathbf{q}, \mathbf{q}' малые (по сравнению с обратной постоянной решетки) переданные волновые векторы. Вклады с $\mathbf{b}' = -\mathbf{b}$ – дальнедействующие, остальные – короткодействующие.

Часто вид короткодействующих вкладов устанавливают из соображений симметрии (а константы в эффективном гамильтониане берут из атомистических расчетов или экспериментов). Например, для экситона, сформированного из носителей заряда в “простых” (двукратно вырожденных по

спину) зонах эффективный гамильтониан короткодействующего обменного взаимодействия, действующий на плавные огибающие, записывается в простом виде

$$V_{\text{short}} = \mathcal{E} a_0^3 \delta(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) (\hat{\sigma}_e \cdot \hat{\sigma}_h), \quad (9.23)$$

где \mathcal{E} – константа размерности энергии, a_0 – постоянная решетки объемного кристалла (введена в (9.23) для удобства), $\hat{\sigma}_e$ и $\hat{\sigma}_h$ – матрицы Паули, представляющие оператор спина электрона и дырки. Этот гамильтониан расщепляет состояния электрон-дырочной пары по полному моменту $L = s_e + s_h$. Состояния с $L = 1$, как правило, оптически активные, $L = 0$ – запрещены. Дальнодействующее обменное взаимодействие приведет к расщеплению состояний с $L = 1$ на “продольный” и “поперечный” экситоны.

И дальнодействующее, и короткодействующее обменное взаимодействие определяют тонкую структуру экситонных состояний.

Иерархия энергий для экситонов Ванье-Мотта:

$$E_g \gg E_B \gg E_{\text{exch}},$$

где E_{exch} – обменные расщепления. Для грубых оценок используют следующее соотношение

$$\frac{E_{\text{exch}}}{E_B} \sim \frac{E_B}{E_g}.$$

Задача. Установите из симметричных соображений гамильтониан короткодействующего обменного взаимодействия электрона и дырки в кристалле GaAs, где зона проводимости преобразуется по спинорному представлению Γ_6 (спин 1/2), а валентная зона – по представлению Γ_8 (спин 3/2).

Приложение. Матрицы углового момента 3/2

$$J_x = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 \end{bmatrix}, \quad J_y = \begin{bmatrix} 0 & -i\sqrt{3}/2 & 0 & 0 \\ i\sqrt{3}/2 & 0 & -i & 0 \\ 0 & i & 0 & -i\sqrt{3}/2 \\ 0 & 0 & i\sqrt{3}/2 & 0 \end{bmatrix},$$

$$J_z = \begin{bmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{bmatrix},$$

$$J_x^2 = \begin{bmatrix} 3/4 & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 7/4 & 0 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 0 & 7/4 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & 3/4 \end{bmatrix}, \quad J_y^2 = \begin{bmatrix} 3/4 & 0 & -\sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 7/4 & 0 & -\sqrt{3}/2 \\ -\sqrt{3}/2 & 0 & 7/4 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3}/2 & 0 & 3/4 \end{bmatrix},$$

$$J_z^2 = \begin{bmatrix} 9/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 9/4 \end{bmatrix},$$

$$2\{J_y J_z\}_s = \begin{bmatrix} 0 & -i\sqrt{3} & 0 & 0 \\ i\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i\sqrt{3} \\ 0 & 0 & -i\sqrt{3} & 0 \end{bmatrix}, \quad 2\{J_z J_x\}_s = \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3} \\ 0 & 0 & -\sqrt{3} & 0 \end{bmatrix},$$

$$2\{J_x J_y\}_s = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\sqrt{3} \\ i\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i\sqrt{3} & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$J_x^3 = \begin{bmatrix} 0 & 7\sqrt{3}/8 & 0 & 3/4 \\ 7\sqrt{3}/8 & 0 & 5/2 & 0 \\ 0 & 5/2 & 0 & 7\sqrt{3}/8 \\ 3/4 & 0 & 7\sqrt{3}/8 & 0 \end{bmatrix}, \quad J_y^3 = \begin{bmatrix} 0 & -i7\sqrt{3}/8 & 0 & i3/4 \\ i7\sqrt{3}/8 & 0 & -i5/2 & 0 \\ 0 & i5/2 & 0 & -i7\sqrt{3}/8 \\ -i3/4 & 0 & i7\sqrt{3}/8 & 0 \end{bmatrix},$$

$$J_z^3 = \begin{bmatrix} 27/8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -27/8 \end{bmatrix},$$

$$V_x = \begin{bmatrix} 0 & -\sqrt{3}/4 & 0 & -3/4 \\ -\sqrt{3}/4 & 0 & 3/4 & 0 \\ 0 & 3/4 & 0 & -\sqrt{3}/4 \\ -3/4 & 0 & -\sqrt{3}/4 & 0 \end{bmatrix}, \quad V_y = \begin{bmatrix} 0 & -i\sqrt{3}/4 & 0 & i3/4 \\ i\sqrt{3}/4 & 0 & i3/4 & 0 \\ 0 & -i3/4 & 0 & -i\sqrt{3}/4 \\ -i3/4 & 0 & i\sqrt{3}/4 & 0 \end{bmatrix},$$

$$V_z = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{3}/2 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$2\{J_x J_y J_z\}_s = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i\sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i\sqrt{3}/2 \\ i\sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i\sqrt{3}/2 & 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

Литература

- [1] *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 136. — Pp. B864–B871.
- [2] *Ivchenko E. L., Pikus G. E.* Superlattices and other heterostructures. — Springer, 1997.
- [3] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика. — М. Наука, 1988.
- [4] *Бир Г. Л., Пикус Г. Е.* Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. — М. Наука, 1972.
- [5] *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика: нерелятивистская теория. — М. Наука, 1974.
- [6] *Bliokh K. Y., Dennis M. R., Nori F.* Position, spin, and orbital angular momentum of a relativistic electron // *Phys. Rev. A.* — 2017. — Vol. 96. — P. 023622.
- [7] *Абакумов В. Н., Перель В. И., Ясиевич И.* Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках. — С.-Петербург, 1997.
- [8] Properties of the thirty-two point groups / G. F. Koster, R. G. Wheeler, J. O. Dimmock, H. Statz. — MIT Press, 1963.
- [9] *Варшалович Д., Москалев А., Херсонский В.* Квантовая теория углового момента. — Ленинград. Наука, 1975.
- [10] *Bernevig B. A., Hughes T. L., Zhang S.-C.* Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells // *Science.* — 2006. — Vol. 314, no. 5806. — Pp. 1757–1761.
- [11] Topological insulators in bi_2se_3 , bi_2te_3 and sb_2te_3 with a single dirac cone on the surface / H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi et al. // *Nat Phys.* — 2009. — Vol. 5, no. 6. — Pp. 438–442.

- [12] *Roth L. M., Lax B., Zwerdling S.* Theory of optical magneto-absorption effects in semiconductors // *Phys. Rev.* — 1959. — Vol. 114, no. 1. — P. 90.
- [13] *Dresselhaus G.* Spin-orbit coupling effects in zinc blende structures // *Phys. Rev.* — 1955. — Vol. 100. — P. 580.
- [14] *Раиба Э. И., Шека В. И.* Симметрия энергетических зон в кристаллах типа вюрцита. ii Симметрия зон учетом спин-орбитального взаимодействия // *ФТТ (сборник статей II)*. — 1959. — P. 162.
- [15] *Раиба Э. И.* Свойства полупроводников с петлей экстремумов. I. Циклотронный и комбинационный резонанс в магнитном поле, перпендикулярном плоскости петли // *ФТТ*. — 1960. — Т. 2, № 6. — С. 1224.
- [16] *Ivchenko E. L.* Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures. — Alpha Science, Harrow UK, 2005.
- [17] *Winkler R.* Spin–Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems. — Springer, 2003.
- [18] *Дьяконов М. И., Перель В. И.* О спиновой ориентации электронов при межзонном поглощении света в полупроводниках // *ЖЭТФ*. — 1971. — Vol. 60. — P. 1954.
- [19] *Дьяконов М. И., Перель В. И.* Спиновая релаксация электронов проводимости в полупроводниках без центра инверсии // *ФТТ*. — 1972. — Т. 13. — С. 3581.
- [20] *Ивченко Е. Л.* Спиновая релаксация свободных носителей в полупроводниках без центра инверсии в продольном магнитном поле // *ФТТ*. — 1973. — Т. 15. — С. 1566.
- [21] General boundary conditions for the envelope function in the multiband $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ model / A. V. Rodina, A. Y. Alekseev, A. L. Efros et al. // *Phys. Rev. B*. — 2002. — Vol. 65. — P. 125302.
- [22] *Bernevig B., Hughes T.* Topological Insulators and Topological Superconductors. — Princeton University Press, 2013.
- [23] *Берестетский В. Б., Путаевский Л. П., Лифшиц Е. М.* Квантовая электродинамика. — Москва. Наука, 1989.
- [24] Giant Rydberg excitons in the copper oxide Cu_2O / T. Kazimierczuk, D. Frohlich, S. Scheel et al. // *Nature*. — 2014. — Vol. 514, no. 7522. — Pp. 343–347.

- [25] *Klingshirn C. F. Semiconductor Optics.* — Springer Berlin Heidelberg, 2012.