

О пространственной симметрии возбужденных состояний в полупроводниках $A^{III}B^V$ в Γ -точке

© В.Д. Дымников[¶], О.В. Константинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 6 февраля 2008 г. Принята к печати 11 февраля 2008 г.)

Определена пространственная симметрия возбужденных состояний в Γ -точке полупроводников $A^{III}B^V$. Вычислен оптический матричный элемент, связывающий валентную зону с нижней возбужденной зоной симметрии Γ_8 . Полученные результаты находятся в согласии с общепринятой зонной моделью $A^{III}B^V$ в Γ -точке.

PACS: 61.50.Ah, 78.20.-e

Настоящая работа посвящена анализу симметрии зон в полупроводниках $A^{III}B^V$ вблизи Γ -точки. При этом нас интересует пространственная симметрия волновых функций электронов в центре зоны Бриллюэна. Пространственная симметрия электронных состояний является исключительно важной характеристикой материала, именно ею определяются оптические свойства полупроводников. Обычно пространственная симметрия закладывается при расчете зонных структур полупроводников эмпирическим методом [1], либо \mathbf{k} - \mathbf{p} -методом [2] и адекватность зонной модели устанавливается путем сравнения с экспериментом. Зонные параметры становятся при таком подходе следствием модели. Мы в этой работе предлагаем совершенно иной способ получения информации о зонной структуре полупроводников. Мы впервые указываем на тот факт, что информация о пространственной симметрии зон в Γ -точке содержится в зонных параметрах (эффективные массы, g -факторы). Полагая, что зонные параметры экспериментально определены достаточно точно, мы, опираясь на строгие правила сумм, выведенные одним из авторов настоящей статьи в [3], получаем информацию об устройстве зон в Γ -точке $A^{III}B^V$ исходя из экспериментально установленных зонных параметров.

зонам, символами E_{Γ_7} , E_{Γ_8} , E_{Γ_6} , $E_{\Gamma_7'}$, $E_{\Gamma_8'}$, $E_{\Gamma_8''}$. Тогда энергетический зазор $E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8} = E_0$, где E_0 — ширина запрещенной зоны. На рисунке не обозначена зона симметрии Γ_6 , расположенная глубоко в валентной зоне. Для целей нашей статьи она никак проявляться не будет. Значения некоторых энергетических зазоров для четырех соединений приведены в таблице.

	InSb	InAs	GaSb	GaAs
E'_0 , эВ	3.39	4.39	3.3	4.488
Δ'_0 , эВ	0.39	0.19	0.33	0.171
E_0 , эВ	0.235	0.42	0.813	1.519
K	17	7.68	3.5	1.72
q	0.39	0.04	0.13	0.04
γ_1	40.1	19.67	13.2	6.85
γ_2	18.1	8.37	4.4	2.10
γ_3	19.2	9.29	5.7	2.90
$d_{\Gamma_8}(\Gamma_4)$	-1.38	-1.81	-2.33	-1.42
$d_{\Gamma_8}(\Gamma_3)$	-0.609	-0.522	-0.678	-0.310
$d_{\Gamma_8}(\Gamma_5)$	-0.483	-0.092	-0.169	-0.345
$\frac{\hbar}{m} Q $, at.units	0.425	0.461	0.493	0.476

Примечание. В таблице приведены значения энергетических зазоров: $E'_0 = E_{\Gamma_7'} - E_{\Gamma_8}$, $E_0 = E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$, $\Delta'_0 = E_{\Gamma_8'} - E_{\Gamma_7'}$.

1. Многозонная модель в Γ -точке

В настоящее время общепризнанной схемой зон вблизи Γ -точки в $A^{III}B^V$ является зонная модель, изображенная на рисунке. Волновые функции в тетраэдрических материалах $A^{III}B^V$ в Γ -точке относятся к представлениям $\Gamma_6, \Gamma_7, \Gamma_8$. Эти волновые функции формируются из координатных волновых функций, преобразующихся по представлениям $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$, и спиновых волновых функций $\alpha = (\frac{1}{0})$, $\beta = (\frac{0}{1})$ [4]. Зоны Γ_7, Γ_8 образуют валентную зону. При малом возбуждении зоны Γ_8 образуются зоны тяжелых и легких дырок, а из зоны Γ_7 происходит зона спин-отщепленных дырок. Остальные зоны относятся к зонам проводимости. Обозначим энергии носителей заряда в Γ -точке, относящихся к разным

2. Волновые функции электронов в Γ -точке

В полупроводниках $A^{III}B^V$ волновые функции электрона в Γ -точке без учета спина описываются орбитальными гармониками, преобразующимися по представлениям Γ_α ($\alpha = 1, 2, 3, 4, 5$). Уровни состояний Γ_1, Γ_2 не вырождены, состояния Γ_3 — двукратно вырождены, состояния Γ_4, Γ_5 — трехкратно вырождены. В общем случае координатные базисные функции записываются следующим образом [4]:

$$|\Gamma_1\rangle = s, \tag{1}$$

$$|\Gamma_2\rangle = s_1$$

$$\equiv x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2), \tag{2}$$

[¶] E-mail: Dymnik@mail.ioffe.ru

$$|\Gamma_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(2z^2 - x^2 - y^2), \quad \sqrt{\frac{3}{2}}(x^2 - y^2), \quad (3)$$

$$|\Gamma_4\rangle = x, y, z, \quad (4)$$

$$|\Gamma_5\rangle = \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \quad (5)$$

где $\epsilon_1 = x(y^2 - z^2)$, $\epsilon_2 = y(z^2 - x^2)$, $\epsilon_3 = z(x^2 - y^2)$.

В формулах (1)–(5) s — тетраэдрический инвариант, x, y, z — координатные функции, преобразующиеся при тетраэдрических преобразованиях как проекции вектора x, y, z . Все базисные функции (1)–(5) предполагаются вещественными и нормированными на единицу. Система координат здесь и в дальнейшем предполагается связанной с направлениями $[100]$, $[010]$, $[001]$. За ось квантования принята ось z , направленная по $[001]$.

С учетом спин-орбитального взаимодействия координатные и спиновые функции перепутываются и в общем случае волновые функции электронов в Γ -точке записываются в виде [4,5]:

$$|\Gamma_6; M\rangle = \sum_{\Gamma_1} C_{\Gamma_6\Gamma_1} |\Gamma_6(\Gamma_1); M\rangle + \sum_{\Gamma_5} C_{\Gamma_6\Gamma_5} |\Gamma_6(\Gamma_5); M\rangle, \quad M = \pm \frac{1}{2}, \quad (6)$$

$$|\Gamma_7; M\rangle = \sum_{\Gamma_2} C_{\Gamma_7\Gamma_2} |\Gamma_7(\Gamma_2); M\rangle + \sum_{\Gamma_4} C_{\Gamma_7\Gamma_4} |\Gamma_7(\Gamma_4); M\rangle, \quad M = \pm \frac{1}{2}, \quad (7)$$

$$|\Gamma_8; M\rangle = \sum_{\Gamma_3} C_{\Gamma_8\Gamma_3} |\Gamma_8(\Gamma_3); M\rangle + \sum_{\Gamma_4} C_{\Gamma_8\Gamma_4} |\Gamma_8(\Gamma_4); M\rangle + \sum_{\Gamma_5} C_{\Gamma_8\Gamma_5} |\Gamma_8(\Gamma_5); M\rangle, \quad M = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}. \quad (8)$$

Состояния Γ_6 и Γ_7 двукратно вырождены, а Γ_8 — четырехкратно вырождены. Здесь волновые функции $|\Gamma_6(\Gamma_\alpha); M\rangle$ ($\alpha = 1, 5$), $|\Gamma_7(\Gamma_\alpha); M\rangle$ ($\alpha = 2, 4$), $|\Gamma_8(\Gamma_\alpha); M\rangle$ ($\alpha = 3, 4, 5$) связаны с представлениями Γ_6, Γ_7 и Γ_8 соответственно и сформированы из координатных функций конкретных представлений Γ_α ($\alpha = 1, 2, 3, 4, 5$). В явном виде они приведены в [5]. Волновые функции (6)–(8) являются суперпозицией координатных функций различных представлений, что является следствием спин-орбитального смешивания. Суммирование в (6)–(8) проводится по всем возможным координатным представлениям, из которых строятся волновые функции в Γ -точке. Фазовые множители у входящих в (6)–(8) функций выбраны так, чтобы коэффициенты смешивания $C_{\Gamma_6\Gamma_\alpha}$ ($\alpha = 1, 5$), $C_{\Gamma_7\Gamma_\alpha}$ ($\alpha = 2, 4$), $C_{\Gamma_8\Gamma_\alpha}$ ($\alpha = 3, 4, 5$) были вещественны.

Пространственная симметрия волновых функций (6)–(8) определяется характером спин-орбитального

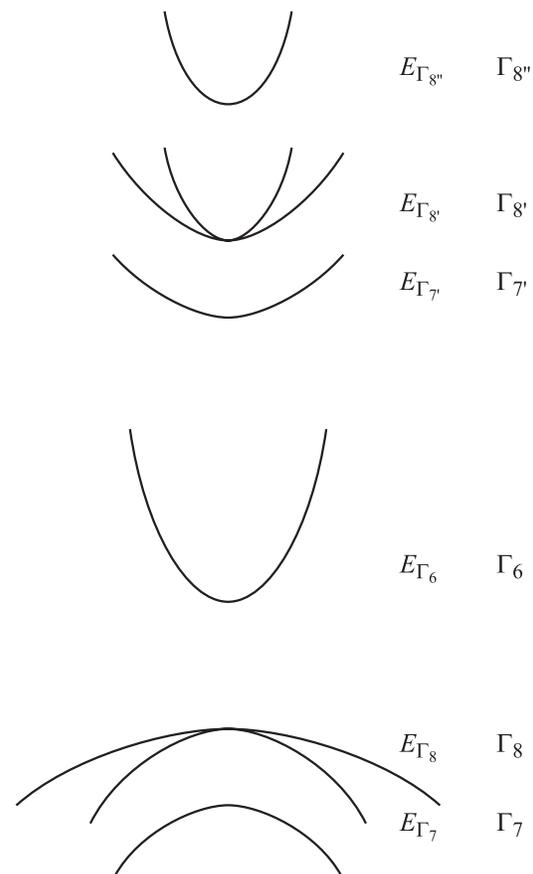


Схема зон в Γ -точке в $A^{III}B^V$ полупроводниках.

смешивания. В работе [3] были выведены строгие правила сумм для приведенных матричных элементов оператора обобщенного импульса. Эти правила устанавливают связь оптических матричных элементов, формирующих пространственную симметрию зон, с зонными параметрами (эффективными массами и g -факторами). С помощью этих правил в работе [3] был проведен анализ симметрии валентной зоны и зоны проводимости Γ_6 . Было установлено, что оптический матричный элемент, связывающий зоны Γ_8 и Γ_6 , находится в хорошем согласии с аналогичной экспериментально наблюдаемой величиной во всех рассмотренных полупроводниках $A^{III}B^V$ в [3]. Этот факт говорит о том, что экспериментально установленные зонные параметры в исследованных материалах имеют хорошую точность. С другой стороны, анализ оптических матричных элементов, связывающих зоны Γ_7 и Γ_6 и зоны Γ_8 и Γ_6 , проделанный в [3] с помощью правила сумм, показал, что эффекты смешивания в валентной зоне и зоне проводимости проявляются значительно слабее, чем спин-орбитальное расщепление, в формировании зон. По этой причине можно полагать, что зоны Γ_7 и Γ_8 с хорошей точностью связаны с представлением Γ_4 , а зона проводимости Γ_6 — с представлением Γ_1 . Анализ

пространственной симметрии зон проводимости, расположенных по энергии выше зоны Γ_6 , в [3] не проводился.

3. Правила сумм для зоны Γ_8

Ранее, в работе [5], было выведено правило отбора для матричного элемента $k\pi$ (k — квазиимпульс, π — оператор обобщенного импульса [6]), связывающего зоны представления Γ_8 :

$$\langle \Gamma_8; M | k\pi | \Gamma_{8'}; M' \rangle = \frac{1}{3} D_S^{\Gamma_8 \Gamma_{8'}} (I^S)_{MM'} + \frac{1}{3} D_A^{\Gamma_8 \Gamma_{8'}} (I^A)_{MM'}. \quad (9)$$

Здесь I^S — эрмитова матрица 4×4 , I^A — антиэрмитова матрица 4×4 . Эти матрицы записываются через матрицы J_x, J_y, J_z момента $J = \frac{3}{2}$:

$$I^S = k_x \{J_x, J_y^2 - J_z^2\} + k_y \{J_y, J_z^2 - J_x^2\} + k_z \{J_z, J_x^2 - J_y^2\}, \quad (10)$$

$$I^A = i(k_x \{J_y, J_z\} + k_y \{J_z, J_x\} + k_z \{J_x, J_y\}). \quad (11)$$

В формулах (10), (11) символ $\{\dots\}$ означает антикоммутатор: $\{A, B\} = AB + BA$.

В явном виде матрицы I^S и I^A записаны в [5]. $D_S^{\Gamma_8 \Gamma_{8'}}$, $D_A^{\Gamma_8 \Gamma_{8'}}$ — приведенные матричные элементы, их явный вид также приведен в [5]. Следует отметить, что выражение (9) является выражением общего вида, в котором функции $|\Gamma_8; M\rangle$, $|\Gamma_{8'}; M'\rangle$ записаны с учетом спин-орбитального смешивания (8). Матричные элементы $D_S^{\Gamma_8 \Gamma_{8'}}$, $D_A^{\Gamma_8 \Gamma_{8'}}$ зависят от коэффициентов смешивания в волновых функциях состояний Γ_8 , $\Gamma_{8'}$ и от матричных элементов оператора π , взятых на орбитальных гармониках.

В работе [3] с помощью величины $D_S^{\Gamma_8 \Gamma_{8'}}$, $D_A^{\Gamma_8 \Gamma_{8'}}$ были получены строгие правила сумм для зоны Γ_8 следующего вида:

$$D_{\Gamma_8}^{(1)} = -\frac{1}{2} \gamma_1 + \frac{3}{2} \gamma_3 - \frac{1}{2} \kappa - \frac{13}{8} q - \frac{2}{3} (1 - s^2), \quad (12)$$

$$D_{\Gamma_8}^{(2)} = -\frac{1}{2} \gamma_1 + \kappa + \frac{13}{4} q - \frac{1}{6} - \frac{4}{3} s^2, \quad (13)$$

$$D_{\Gamma_8}^{(3)} = \gamma_2 - \kappa - \frac{7}{4} q - \frac{1}{3} + \frac{1}{3} s^2 + \frac{2}{3} t^2, \quad (14)$$

где

$$D_{\Gamma_8}^{(1)} = \frac{1}{m} \sum'_{\Gamma_{8'}} \frac{(D_S^{\Gamma_8 \Gamma_{8'}})^2}{E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_{8'}}}, \quad D_{\Gamma_8}^{(2)} = \frac{1}{m} \sum'_{\Gamma_{8'}} \frac{(D_A^{\Gamma_8 \Gamma_{8'}})^2}{E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_{8'}}},$$

$$D_{\Gamma_8}^{(3)} = \frac{1}{m} \sum'_{\Gamma_{8'}} \frac{D_S^{\Gamma_8 \Gamma_{8'}} D_A^{\Gamma_8 \Gamma_{8'}}}{E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_{8'}}}, \quad (15)$$

m — масса электрона,

$$s^2 = \sum_{\Gamma_3} (C_{\Gamma_8 \Gamma_3})^2, \quad t^2 = \sum_{\Gamma_5} (C_{\Gamma_8 \Gamma_5})^2. \quad (16)$$

В приведенных выражениях предполагается выполнение нормировки состояния $|\Gamma_8; M\rangle$:

$$\sum_{\Gamma_4} (C_{\Gamma_8 \Gamma_4})^2 = 1 - s^2 - t^2. \quad (17)$$

Суммирование в (15) проводится по всем состояниям симметрии $\Gamma_{8'}$, отличным от состояния валентной зоны Γ_8 .

Соотношения (12)–(14) связывают суммы $D_{\Gamma_8}^{(1)}$, $D_{\Gamma_8}^{(2)}$, $D_{\Gamma_8}^{(3)}$ с параметрами Латтинджера, характеризующими валентную зону Γ_8 , $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \kappa, q$ [7].

4. О пространственной симметрии возбужденных состояний в Γ -точке

Ранее, в работе [3], исходя из экспериментально наблюдаемых данных, с помощью правила сумм было установлено, что в полупроводниках $A^{III}B^V$ в Γ -точке волновые функции в валентной зоне сформированы преимущественно из орбитальных гармоник p -типа (представление Γ_4), а в зоне проводимости Γ_6 — преимущественно из орбитальных гармоник s -типа (представление Γ_1). Исходя из этого, мы будем полагать, что близлежащие возбужденные состояния $\Gamma_{8'}$, $\Gamma_{8''}$ и другие возбужденные состояния сформированы из координатных волновых функций конкретных представлений, т.е. без учета спин-орбитального смешивания. Тогда, используя явный вид приведенных матричных элементов $D_S^{\Gamma_8 \Gamma_{8'}}$ и $D_A^{\Gamma_8 \Gamma_{8'}}$ [3], можно показать, что в предполагаемой нами схеме зон без спин-орбитального смешивания суммы (15) трансформируются в суммы вида:

$$D_{\Gamma_8}^{(1)} = \frac{2}{3} d_{\Gamma_8}(\Gamma_3) + \frac{4}{3} d_{\Gamma_8}(\Gamma_5), \quad (18)$$

$$D_{\Gamma_8}^{(2)} = d_{\Gamma_8}(\Gamma_4) + \frac{2}{3} d_{\Gamma_8}(\Gamma_3) + \frac{1}{3} d_{\Gamma_8}(\Gamma_5), \quad (19)$$

$$D_{\Gamma_8}^{(3)} = -\frac{2}{3} d_{\Gamma_8}(\Gamma_3) + \frac{2}{3} d_{\Gamma_8}(\Gamma_5), \quad (20)$$

где

$$d_{\Gamma_8}(\Gamma_4) = \frac{1}{m} \sum'_{\Gamma_{8'}(\Gamma_4)''} \frac{(i\langle x | p_y | z' \rangle)^2}{E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_{8'}}}, \quad (21)$$

$$d_{\Gamma_8}(\Gamma_3) = \frac{1}{m} \sum'_{\Gamma_{8'}(\Gamma_3)} \frac{(i\langle x | p_x | \sqrt{\frac{3}{2}}(x^2 - y^2) \rangle)^2}{E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_{8'}}}, \quad (22)$$

$$d_{\Gamma_8}(\Gamma_5) = \frac{1}{m} \sum'_{\Gamma_{8'}(\Gamma_5)} \frac{(i\langle x | p_y | \epsilon_3 \rangle)^2}{E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_{8'}}}. \quad (23)$$

Здесь \mathbf{p} — оператор импульса, энергии $E_{\Gamma_{8'}}$ относятся к возбужденным состояниям конкретной пространственной симметрии. Суммы (21)–(23) характеризуют „взаимодействия“ зоны Γ_8 с другими зонами $\Gamma_{8'}$, находящимися в зоне проводимости и связанными с представлениями $\Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$. Все эти суммы вещественны и отрицательны.

Из соотношений (12)–(14) можно получить выражения для сумм (21)–(23):

$$d_{\Gamma_8}(\Gamma_4) = -\frac{1}{4}(\gamma_1 - 2\gamma_2 + 3\gamma_3) + \frac{3}{4}\kappa + \frac{51}{16}q, \quad (24)$$

$$d_{\Gamma_8}(\Gamma_3) = -\frac{1}{4}(\gamma_1 + 4\gamma_2 - 3\gamma_3) + \frac{3}{4}\kappa + \frac{15}{16}q, \quad (25)$$

$$d_{\Gamma_8}(\Gamma_5) = -\frac{1}{2} + \frac{1}{4}(-\gamma_1 + 2\gamma_2 + 3\gamma_3) - \frac{3}{4}\kappa - \frac{27}{16}q. \quad (26)$$

Отметим еще раз, что выражения (24)–(27) получены в предположении, что эффекты спин-орбитального смешивания в формировании возбужденных состояний малы и в валентной зоне Γ_8 нет подмешивания состояний с симметриями Γ_3 и Γ_5 , т.е. в рассматриваемом приближении суммы s^2, t^2 [16] равны нулю.

В таблице приведены значения сумм (24)–(26), вычисленные с помощью известных параметров Латтинджера, приведенных в той же таблице, для ряда полупроводников. Данные, представленные в таблице, заимствованы из работы [3].

Опираясь на вычисленные значения сумм (24)–(27), можно заключить, что ближайшими возбужденными состояниями к зоне Γ_6 являются состояния, происшедшие из пространственного состояния p -типа. Такие состояния описываются волновыми функциями

$$|\Gamma_{7'}(\Gamma_{4'}); M\rangle, \quad M = \pm \frac{1}{2}; \quad |\Gamma_{8'}(\Gamma_{4'}); M\rangle, \quad M = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}. \quad (27)$$

Эти функции сформированы из орбитальных гармоник x', y', z' , относящихся к представлению $\Gamma_{4'}$, и в явном виде они записаны в [5]. Принято считать, что следующие возбужденное состояние относится к представлению $\Gamma_{8''}$ и его волновая функция сформирована из координатных функций симметрии Γ_3 . Данное представление согласуется с тем фактом, что сумма $|d_{\Gamma_8}(\Gamma_3)|$ больше суммы $|d_{\Gamma_8}(\Gamma_5)|$ для большинства соединений, как это видно из таблицы. Таким образом, можно утверждать, что зонная схема, представленная на рис. 1, находится в разумном согласии с данными таблицы.

В рассматриваемой многозонной модели можно сделать оценку нерелятивистского матричного элемента

$$Q = -i\langle x|p_y|z'\rangle, \quad (28)$$

связывающего зоны Γ_8 и $\Gamma_{8'}$. Эту оценку можно произвести с помощью выражения (24), если принять, что

$$d_{\Gamma_8}(\Gamma_4) \approx \frac{1}{m} \frac{Q^2}{E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_{8'}}}. \quad (29)$$

В таблице приведены значения в атомных единицах матричного элемента $\frac{\hbar}{m}|Q|$ для ряда соединений, сосчитанные с помощью формул (24), (29).

Следует отметить, что в настоящем параграфе обсуждалось согласование наблюдаемых данных по существу с зонной моделью Кейна, которая учитывает спин-орбитальное расщепление зон в Г-точке и не принимает во внимание спин-орбитальное смешивание.

Список литературы

- [1] M. Cohen, T. Bergstresser. Phys. Rev., **141**, 789 (1966).
- [2] F. Pollak, C. Higginbotham, M. Cardona. Proc. Int. Conf. Semicond. Phys. (Kyoto, 1066) p. 20; Тр. IX Между. конф. по физике полупроводников (Л., Наука, 1969) т. 1, с. 61.
- [3] В.Д. Дымников. ФТТ, **47** (4), 591 (2005).
- [4] G. Dresselhaus. Phys. Rev., **100** (2), 580 (1955).
- [5] В.Д. Дымников. ФТТ, **43** (11), 1957 (2001).
- [6] Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках (М., Наука, 1972).
- [7] J.M. Luttinger. Phys. Rev., **102** (4), 1030 (1956).

Редактор Л.В. Беляков

Spatial symmetry of the excited states in A^{III}B^V semiconductors in Г-point

Dymnikov V.D., Konstantinov O.V.

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The spatial symmetry of the excited electronic states of III–V semiconductors in Г-point is found from the experimental data. The optical matrix element between the valence band and the lower excited state of symmetry Γ_8 is evaluated. The results of the article correspond to often used many-band model of III–V semiconductors in Г-point.