К ТЕОРИИ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА

Р.Я.Расулов, Н.Мамадалиева, Б.Ахмедов, Ж.Разиков

Қўрғошин халькогенидларининг кристалли симметриясига кўра инвариантлар назарияси методига асосланиб электрон ва ковакларнинг энергетик спектри ҳисобланган. Ток ташувчилар тўлқин функцияларининг квант электроднимикадаги аниқ қийматли энергия ва импульсли эркин фермионларнинг спинорларга ўхшашлиги қайд қилинган.

***Калит сўзлар**: қўрғошин халькогениди, инвариантлар назарияси методи, эдектрон ва ковакларнинг энергетик спектри.*

Учитывая кристаллическую симметрию халькогенидов свинца, методом теории инвариантов рассчитан энергетический спектр электронов и дырок. Показано, что волновые функции носителей тока аналогичны спинорам, описывающим состояние свободного фермиона в квантовой электродинамике с определенными значениями энергии и импульса.

***Ключевые слова**: халькогениды свинца, метод теории инвариантов, энергетический спектр электронов и дырок.*

Taking into account the crystal symmetry of plumbumchalcogenides, the energy spectrum of electrons and holes was calculated by the invariant theory method. It is shown that the wave functions of the current carriers are analogous to spinors describing the state of a free fermion in quantum electrodynamics with definite values of energy and impulse.

***Key words**: plumbumchalcogenides, invariant theory method, energy spectrum of electrons and holes.*

Халькогениды свинца находят все большее применение в полупроводниковой технике, в частности в современной оптической промышленности. Высокое значение показателя преломления, высокая относительная плотность образца, возможность использования в видимой и инфракрасной областях делают их незаменимыми для решения целого ряда прикладных задач [1].

Халькогениды свинца кристаллизуются в кубической решетке типа *NaCl* (пространственная группа O_h^5) [2, 3]. Постоянная решетки, т.е. длина *a* ребра куба составляет 6,50ºA в *PbTe*, 6,12ºA в *PbSe*, и 5,94ºA в *PbS*. Халькогениды свинца – прямозонные полупроводники: и главный минимум зоны проводимости, и главный максимум валентной зоны расположены в точке *L* (см.табл.3 работы [3]). В группе O_h^5 нет нетривиальных трансляций и группа волнового вектора и точке LG = $T \times D_{3d}$ где *T* – группа трансляций, а группа D_{3d} отличается от группы D_3 добавлением центра пространственной инверсии i : $D_{3d} = D \times i$. Поэтому матрицы произвольного представления D^L группы G_L можно представить в виде [2, 3]

$$\hat{D}_L\left(rt\vec{a}\right) = e^{-i\vec{k}\vec{a}}\hat{D}\left(r\right), \quad (1)$$

где $\hat{D}\left(r\right)$ – матрицы некоторого представления точечной группы D_{3d}. Так как в группе D_3 имеется три неприводимых представления A_1, A_2 и E (см.табл.28,29 работы [3]), то в группе D_{3d} имеется шесть неприводимых неэквивалентных представлений, обозначенных в виде $A_1^+, A_2^+, E^+, A_1^-, A_2^-, E^-$, где верхний индекс ± указывает четность представления по отношению к операции пространственной инверсии i. Соответствующие неприводимые представления группы G_L будем обозначать в виде $L_1^+, L_2^+, L_3^+, L_1^-, L_2^-, L_3^-$ (в литературе также используются такие обозначения $L_1, L_2, L_3, L_1^{'}, L_2^{'}, L_3^{'}$).

Спинорные представления группы D_{3d}. В группе D_3 имеется шесть спинорных представлений, для блоховских состояний в точке L, они обозначаются в виде $L_4^+, L_5^+, L_6^+, L_4^-, L_5^-, L_6^-$ (или $L_4, L_5, L_6, L_4^{'}, L_5^{'}, L_6^{'}$). Одномерные представления L_4^+, L_5^+ или L_4^-, L_5^- комплексно сопряжены, представления L_6^+ и L_6^- двумерные. Если функция $\psi_{L_4}\left(\vec{x}\right)$ преобразуется по представлению $L_4^{\pm}$, то функция $K\psi_{L_4}$ преобразуется по представлению $L_5^{\pm}$. Из симметрии кристалла к инверсии следует, что, если $\psi_{L_4}\left(\vec{x}\right)$ описывает блохов-

ское состояние, то $K\psi_{L_4}\left(\vec{x}\right)$ есть также блоховское состояние и с той же энергией. Учитывая эквивалентность точек и $\left(-\vec{k}_L\right)$, приходим к выводу, что имеется принудительное (крамерсово) вырождение состояний L_4^+, L_5^+ или L_4^-, L_5^- поэтому принято сокращенное обозначение двух крамерсово-вырожденных представлений $L_4^\pm, L_5^\pm$ в виде $L_{4,5}^\pm$. В табл.1 приведены базисные функции, преобразующиеся по неприводимым спинорным представлениям и составленные из произведений спиновых столбцов α, β и координатных функций, преобразующихся по представлениям $L_1^\pm, L_2^\pm, L_3^\pm$ [2].

Фазовые множители в грифе $L_6^\pm$ выбраны так, чтобы: а) матрицы преобразования для всех трех пар функций совпадали и б) каждая из них удовлетворяла одним и тем же соотношениям

$$K\psi_{1/2} = e^{i\psi_{1/2}}\psi_{-1/2},\ K\psi_{-1/2} = e^{i\psi_{-1/2}}\psi_{1/2} \quad (2)$$

(в табл.1 выбраны $\exp\left(i\psi_{1/2}\right) = i, \exp\left(+i\psi_{1/2}\right) = -1$). Заметим, что здесь и далее координатные блоховские функции выбираются вещественными. При выборе фазовых множителей, согласно табл.27 работы [3], надо считать, что все коэффициенты спин-орбитального смешивания состояний вещественные.

В *PbTe, PbSe* и *PbS* в точке верхней валентной зоны отвечает представление L_6^+, а в нижней зоне проводимости – представление L_6^-. При этом состояние L_6^+ образовано, в основном, из состояний L_1^+ и L_3^+ в результате их спин-орбитального смешивания, а состояние L_6^- - в основном из состояний L_2^- и L_3^-. Ряд значений зонных параметров халькогенидов свинца приведены в табл.38 работы [3].

Из-за наличия операции симметрии *i* разложение энергии электрона по волновому вектору в окрестностях точки *L* начинается с квадратных членов. В табл.38 работы [3] m_{II} - продольная эффективная масса, т.е. эффективная масса в направлении главной оси долины, параллельной двумерному волновому вектору носителей тока $\vec{k}_\perp, m_\perp$- поперечная эффективная масса, g_{II} - продольный g – фактор; индексы *«c»* и *«θ»* относятся соответственно к электронам в зоне L_6^- и дыркам в зоне L_6^+. В таблице приведены экспериментальные данные с указанием погрешности.

Отметим, что всего имеется четыре неэквивалентных экстремума $\langle 111\rangle, \langle \bar{1}11\rangle, \langle 1\bar{1}1\rangle$ и $\langle 11\bar{1}\rangle$, т.е. четыре долины. Например, для экстремума $\langle 11\bar{1}\rangle$: $k_{L,x} = k_{L,y} = -k_{L,z}$.

Правила отбора при междузонных переходах для халькогенидов свинца. Можно проверить что прямое произведение $L_6^+ \times L_6^- = A_1^- + A_2^- + E^-$. Компоненты оператора импульса $\hat{P}_z$ и $\left(\hat{P}_x, \hat{P}_y\right)$ преобразуются по представлениям A_2^+ и E^- соответственно. Поэтому междузонные матричные элементы оператора импульса характеризуются двумя линейно независимыми константами.

Таблица 1.

Базисные функции для спинорных представлений группы[1] L_3

Координатные функции / Спинорное представление	$S^\pm\left(L_1^\pm\right)$	$Z^\pm\left(L_2^\pm\right)$	$X^\pm, Y^\pm\left(L_3^\pm\right)$
$L_{4,5}^\pm = L_4^\pm + L_5^\pm$	нет	нет	$\alpha\left(X+iY\right)/\sqrt{2}$ $\beta\left(X-iY\right)/\sqrt{2}$
$L_6^\pm$	$\alpha S, \beta S$	$i\alpha Z$ $-i\beta Z$	$i\beta\left(X+iY\right)/\sqrt{2}$ $i\alpha\left(X-iY\right)/\sqrt{2}$

[1] Для краткости верхние индексы ± над *S, Z, X, Y* опущены.

Используя для определенности пары функций

$$\left(i\alpha Z^{(-)}, -i\beta Z^{(-)}\right), \left(i\beta \frac{X^{(-)}+iY^{(-)}}{\sqrt{2}}, i\alpha \frac{X^{(-)}-iY^{(-)}}{\sqrt{2}}\right), \left(\alpha S^{(+)}, \beta S^{(+)}\right) \quad (3)$$

и учитывая, что в этом случае отличны от нуля интегралы

$$\int d\vec{x} Z^{(-)} \times \hat{P}_z S^{(+)}, \ \int d\vec{x} X^{(-)} \hat{P}_x S^{(+)} = \int d\vec{x} Y^{(-)} \hat{P}_y S^{(+)},$$

получаем междузонные матричные элементы, которые удобно представить в виде

$$\left\langle L_6^-, S' \left| \vec{e}\vec{\hat{p}} \right| L_6^+, S \right\rangle = \left[P_{II} \hat{G}_z e_z + P_\perp \left(\vec{e}_\perp \vec{G}_\perp \right) \right] \quad (4)$$

В случае функций (3) имеем $P_{II} = -\int d\vec{x} Z^{(-)} \cdot \frac{\partial S^{(+)}}{\partial Z}, P_\perp = -\int d\vec{x} X^{(-)} \cdot \frac{\partial S^{(+)}}{\partial X}$. При выборе фазовых множителей у базисных функций в соответствии с табл.1 параметры P_{II} и $P_\perp$ вещественны.

Двузонная модель зонной структуры халькогенидов свинца. Так как другие зоны от зоны проводимости L_6^- и валентной зоны L_6^+ расположены сравнительно далеко, то для халькогенидов свинца неплохо работает двузонная модель, в которой в рамках $\vec{k}\vec{p}$ – метода учтено только (но точно) взаимодействие зон L_6^+ и L_6^-. Действуя в соответствии с процедурой, изложенной в [3] при рассмотрении модели Кейна в кубических полупроводниках A_3B_5 и A_2B_6, получаем с учетом (4) двузонный гамильтониан

$$\hat{H}\left(\vec{k}\right) = \frac{1}{2} E_g \hat{\beta} + \frac{\hbar}{m_0} \left(P_{II} k_z \hat{\alpha}_z + P_\perp \left(\vec{k}_\perp \vec{\hat{\alpha}}_\perp \right) \right) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \hat{I}, \quad (5)$$

где $\hat{I}$ – единичная матрица размерности 4×4 и энергия отсчитывается от середины запрещенной зоны. В базисе $\left| L_6^-, 1/2 \right\rangle, \left| L_6^-, -1/2 \right\rangle$ матрицы $\hat{\beta}, \hat{\alpha}_i$ имеют вид

$$\hat{\beta} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \hat{\alpha}_i = \begin{bmatrix} \hat{0} & \hat{G}_i \\ \hat{G}_i & 0 \end{bmatrix}, \quad (6)$$

где $\hat{G}_i$ – матрица Паули. Формально гамильтониан $\hat{H}\left(\vec{k}\right)$ несущественно отличается от гамильтониана $\hat{H}^{(D)} = m_0 c^2 \hat{\beta} + c\left(\vec{p} \cdot \vec{\alpha}\right)$ в уравнении Дирака для релятивистского электрона: чтобы перейти от $\hat{H}^{(D)}$ к $\hat{H}\left(\vec{k}\right)$ нужно заменить cp_z на $m_0^{-1} \hbar P_{II} k_z$, $c\vec{p}_\perp$ на $\hbar \vec{P}_\perp \cdot \vec{k}_\perp / m_0$ и добавить к энергии величину $\left(\hbar^2 k^2 / 2m_0\right)$.

Таблица 2.

Зонные параметры халькогенидов свинца

Соединение	*Eg, эВ*	m_{II}^c / m_0	$m_\perp^c / m_0$	$m_{II}^{(V)} / m_0$	$m_\perp^{(V)} / m_0$	$\left\|g_{II}^{(c)}\right\|$	$\left\|g_{II}^{(V)}\right\|$
PbTe	0,19	$0{,}24 \pm 0{,}05$ $0{,}24 \pm 0{,}08$	$0{,}024 \pm 0{,}003$ $0{,}028 \pm 0{,}002$	$0{,}31 \pm 0{,}05$ $0{,}24 \pm 0{,}08$	$0{,}022 \pm 0{,}003$ $0{,}028 \pm 0{,}002$	45 ± 8	51 ± 8
PbSe	0,165	$0{,}070 \pm 0{,}015$ $0{,}079 \pm 0{,}015$	$0{,}040 \pm 0{,}008$ $0{,}049 \pm 0{,}002$	$0{,}068 \pm 0{,}015$ $0{,}079 \pm 0{,}015$	$0{,}034 \pm 0{,}007$ $0{,}049 \pm 0{,}002$	27 ± 7 22 ± 4	32 ± 7 22 ± 4
PbS	0,286	$0{,}105 \pm 0{,}015$ 0,11	$0{,}08 \pm 0{,}01$ 0,10	$0{,}105 \pm 0{,}015$ 0,11	$0{,}075 \pm 0{,}01$ 0,100	12 ± 3 $10 \pm 1{,}5$	13 ± 3 $8{,}5 \pm 1{,}5$

Поэтому собственные столбцы матрицы (5) аналогичны и спинорам в квантовой электродинамике, описывающим состояние свободного фермиона с определенными значениями энергии и импульса. С учетом переобозначений (7) получим

$$\psi_{l,s,\vec{k}}\left(\vec{x}\right)=\left(3\overline{E}\right)^{-\frac{1}{2}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}u_{l,s,\vec{k}}\left(\vec{x}\right)\ \left(l=c,\mathrm{V};S=\pm 1/2\right)$$

$$u_{l,s,\vec{k}}=\begin{pmatrix}\left(\overline{E}+\left(E_g/2\right)\right)^{1/2}\alpha_{s\underline{\vec{k}}}\\ \left(\overline{E}-\left(E_g/2\right)\right)^{1/2}\left(\vec{\tilde{n}}\vec{G}\right)\alpha_{s\underline{\vec{k}}}\end{pmatrix},u_{\mathrm{V},s,\vec{k}}=\begin{pmatrix}-\left(\overline{E}-\dfrac{E_g}{2}\right)^{1/2}\left(\vec{\tilde{n}}\vec{G}\right)\alpha_{s\underline{\vec{k}}}\\ \left(\overline{E}+\dfrac{E_g}{2}\right)^{1/2}\alpha_{s\underline{\vec{k}}}\end{pmatrix}\quad(7)$$

Здесь введены следующие обозначения: $\vec{\tilde{n}}=\vec{k}\Big/\left|\vec{k}\right|,\tilde{k}_z=P_{II}\,k_z/P_\perp,\vec{\tilde{k}}=P_\perp\vec{k}_\perp/P,\vec{k}$ - волновой вектор (отсчитываемый от $\vec{k}_L$), P-величина размерности импульса (например, $\left(\left|P_{II}\right|P_\perp^2\right)^{1/3}$), спинор

$$\alpha_{s\vec{\tilde{k}}}=\begin{pmatrix}D^{(1/2)}_{1/2,s}\left(\varphi,\theta,o\right)\\ D^{(1/2)}_{-1/2,s}\left(\varphi,\theta,o\right)\end{pmatrix}\quad(8)$$

описывает спиновое состояние с проекцией спина s на направление вектора $\vec{\tilde{k}}$ (θ и φ – полярный и азимутальный углы вектора $\vec{\tilde{k}}$ в системе координат с осью z вдоль главной оси экстремума)

$$\overline{E}=\left[\left(E_g/2\right)^2+\left(\hbar/m_0\right)^2\left(P_{II}^2k_z^2+P_\perp^2k_\perp^2\right)\right]^{1/2}\quad(9)$$

Энергия электрона в состоянии $\left(l,s,\underline{k}\right)$: $E_l\left(\vec{k}\right)=\pm\overline{E}\left(\vec{k}\right)+\hbar^2k^2\Big/\left(2m_0\right)$, где знаки $\pm$ соответствуют $l=c,\mathrm{V}$.

Эффективная масса в двухзонном приближении. Разлагая энергию $E_l\left(\vec{k}\right)$ в ряд по $k_z^2,k_\perp^2$, получаем соотношения для эффективных масс в двухзонном приближении:

$$\begin{aligned}&m_0\Big/m_{II}^{(c)}=1+\left(P_{II}^2\Big/m_0E_g\right),\quad m_0\Big/m_\perp^{(c)}=1+\left(P_{II}^2\Big/m_0E_g\right),\\ &m_0\Big/m_{II}^{(V)}=-1+\left(P_{II}^2\Big/m_0E_g\right),\ m_0\Big/m_\perp^{(V)}=-1+\left(P_{II}^2\Big/m_0E_g\right).\end{aligned}\quad(10)$$

Соотношения (10) объясняют близость масс $m_{II}^{(c)}$ и $m_{II}^{(V)}$ или $m_\perp^{(c)}$ и $m_\perp^{(V)}$. Из (10) также следует,что

$$\left(m_0\Big/m_{II}^{(c)}\right)-\left(m_0\Big/m_{II}^{(V)}\right)=\left(m_0\Big/m_\perp^{(c)}\right)-\left(m_0\Big/m_\perp^{(V)}\right)=2.\ (11)$$

Значения эффективных масс, приведенные в табл.38 работы [3] в пределах указанной погрешности удовлетворяют соотношениям (11). Для отношения $\gamma=\left(P_{II}/P_\perp\right)^2$ получаем из (2) следующее выражение

$$\gamma=\frac{\left(m_0\Big/m_{II}^{(c)}\right)+\left(m_0\Big/m_{II}^{(V)}\right)}{\left(m_0\Big/m_\perp^{(c)}\right)+\left(m_0\Big/m_\perp^{(V)}\right)}.\ (12)$$

Из данных табл.2 находим приблизительные значения γ: $\gamma\left(PbTe\right)=0,1;\gamma\left(PbSe\right)=0,6$ и $\gamma\left(PbS\right)=0,9$. Откуда видно, что в *PbTe* эффективная масса электронов сильно отличается от эффективной массы дырок.

Воспользуясь этим методом расчета можно провести анализ энергетического спектра и волновой функции, а также матричного элемента междузонного оптического перехода носителей тока в графене [4, 5], чему будет посвящена отдельная работа.

Данная работа частично финансирована грантом ОТ-Ф2-66.

Литература:

1. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А.. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS.- М.: Наука. -1968. -384 с

2. Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках.- М.: Наука,1972.– 584 с.

3. Ивченко Е.Л., Расулов Р.Я. Симметрия и реальная зонная структура полупроводников.- Т.: Фан. -1989. –126 с.

4. Ivchenko E.L. and Pikus G.E., Superlattices and Other Heterostructures. Symmetry and Optical Phenomena, Springer, Berlin, -1995.-394 p.

6. Алисултанов З.З. Дисс. на соиск.уч. степ д.ф.-м.н.- М.: ФИАН. -2016.- 380 с.

Фарғона давлат университети,
2018 йил 27 августда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. И.Каримов)