Научно-образовательный семинар для студентов и аспирантов

Описание валентной зоны и акцепторных состояний в полупроводниках со структурой цинковой обманки

Бурдейный Д. И.

Нижний Новгород, 2010 г.

Введение

Полный гамильтониан идеального кристалла:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_j \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2}\sum_{j\neq j'} \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{\left|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}\right|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{\left|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j\right|} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq i'} \frac{e^2}{\left|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}\right|}$$

Приближение: разделение электронов на валентные и e⁻ атомного остова

Приближение Борна-Оппенгеймера (адиабатическое приближение)

$$\hat{H} = \hat{H}_{ion}\;\; \mathbf{R}_j \;\; + \hat{H}_e\;\; \mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{j0} \;\; + \hat{H}_{e-ion}\;\; \mathbf{r}_i, \delta\mathbf{R}_{j0}$$

$$\hat{H}_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2}\sum_{i\neq i'} \frac{e^2}{\left|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}\right|} - \sum_{j,i} \frac{Z_j e^2}{\left|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{j0}\right|}$$ — электронный гамильтониан

Приближение среднего поля (один средний потенциал для всех электронов)

$$\boxed{\hat{H}_{1e}\Phi_n\;\; \mathbf{r} \;\; = \left(\frac{p^2}{2m} + V\;\; \mathbf{r}\;\; \right)\Phi_n\;\; \mathbf{r} \;\; = E_n \Phi_n\;\; \mathbf{r}}$$

(k·p)-метод расчёта зонных структур

Одно-e^{-} уравнение Шредингера: $\hat{H}_{1e}\Phi_n \; \mathbf{r} \; = \; p^2/2m + V \; \mathbf{r} \; \; \Phi_n \; \mathbf{r} \; = E_n \Phi_n \; \mathbf{r}$

Теорема Блоха $\rightarrow$ решение в виде $\Phi_{n\mathbf{k}} \; \mathbf{r} \; = \exp \; i\mathbf{kr} \; \cdot u_{n\mathbf{k}} \; \mathbf{r}$

Уравнение для $u_{n\mathbf{k}} \; \mathbf{r}$: $\left(\frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar \mathbf{k}\cdot\mathbf{p}}{m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V \right) u_{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}$

Найти $E_{n\mathbf{0}}, u_{n\mathbf{0}}$ из уравнения $p^2/2m + V \; u_{n\mathbf{0}} = E_{n\mathbf{0}} u_{n\mathbf{0}} \quad n = 1, 2, 3, \ldots$

Рассматривать члены $\hbar \mathbf{k}\cdot\mathbf{p}/m, \; \hbar^2 k^2 / \; 2m$ как возмущения

Теория возмущений для простой зоны: разложение до O(k^2)

$$u_{n\mathbf{k}} = u_{n\mathbf{0}} + \frac{\hbar}{m} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle u_{n\mathbf{0}} | \mathbf{k}\cdot\mathbf{p} | u_{n'\mathbf{0}} \rangle}{E_{n\mathbf{0}} - E_{n'\mathbf{0}}} u_{n'\mathbf{0}}, \qquad E_{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{0}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$

где m* — эффективная масса: $\boxed{\frac{1}{m^* \; \mathbf{e_k}} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \langle u_{n\mathbf{0}} | \mathbf{e_k}\cdot\mathbf{p} | u_{n'\mathbf{0}} \rangle \right|^2}{E_{n\mathbf{0}} - E_{n'\mathbf{0}}}}$

Конфигурации и электронные орбитали

Конфигурации электронных оболочек для свободных атомов:

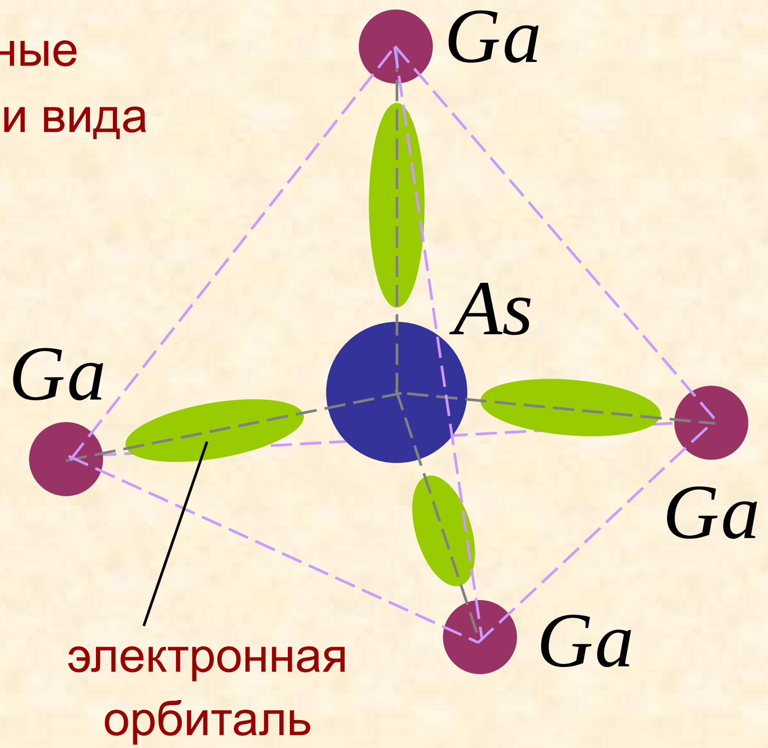
C	Si	Ge	Ga	As
$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$4s^2 4p^1$	$4s^2 4p^3$

В кристаллах Si, Ge, алмазе основное состояние образуется из конфигурации $nsnp^3$.
Валентные электроны образуют направленные тетраэдрические связывающие sp^3-орбитали вида

$$s + p_x + p_y + p_z, \; s + p_x - p_y - p_z,$$

$$s - p_x + p_y - p_z, \; s - p_x - p_y + p_z.$$

В GaAs — sp^3-подобные орбитали.
Они образуют базис четырёхмерного приводимого представления группы симметрии тетраэдра T_d.



Разложить на неприводимые!

Типы симметрии состояний

Неприводимые представления группы T_d и соотв. базисные функции:

обозн. Костера	обозн. БСВ	молек. обозн.	dim	базисные функции представления
Γ_1	Γ_1	A_1	1	xyz или 1
Γ_2	Γ_2	A_2	1	$x^4(y^2-z^2)+y^4(z^2-x^2)+z^4(x^2-y^2)$
Γ_3	Γ_{12}	E	2	$\{\ (x^2-y^2),\quad z^2-\frac{1}{2}(x^2+y^2)\ \}$
Γ_4	Γ_{15}	T_2	3	$\{\ x, y, z\ \}$
Γ_5	Γ_{25}	T_1	3	$\{\ x(y^2-z^2),\ y(z^2-x^2),\ z(x^2-y^2)\ \}$

Можно доказать (с помощью теории представлений групп), что четырёхмерное представление, образуемое *sp*^{3}-орбиталями, раскладывается на одно одномерное (Γ_1) и одно трёхмерное (Γ_4).

«Нижняя» валентная зона в $A^{III}B^{V}$ (очень низко по энергии): симметрия Γ_1.

Валентная зона в $A^{III}B^{V}$: симметрия Γ_4. Базисные функции: $\boxed{|X\rangle,\ |Y\rangle,\ |Z\rangle.}$

Вершина валентной зоны (без спина)

Теория возмущений для вырожденного уровня: $\Sigma_j H_{ij}\ \ \mathbf{k}_0,\mathbf{k}\ \ c_j = Ec_i;$

$$H_{ij}\ \ \mathbf{k}_0,\mathbf{k}\ \ = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 + \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta \sum_{n'\neq i,j} \frac{p^{\alpha}_{i\mathbf{k}_0,\,n'\mathbf{k}_0} p^{\beta}_{n'\mathbf{k}_0,\,j\mathbf{k}_0} + p^{\beta}_{i\mathbf{k}_0,\,n'\mathbf{k}_0} p^{\alpha}_{n'\mathbf{k}_0,\,j\mathbf{k}_0}}{E\ \ \mathbf{k}_0\ \ - E_{n'}\ \ \mathbf{k}_0}.$$

Общий вид секулярного уравнения: $\det\left\|\hat{H} - \hat{I}E\right\| = 0.$

Ненулевые матричные элементы: $\langle X|p^x|n\rangle,\ \langle X|p^y|n\rangle,\ \langle Y|p^x|n\rangle,\ \langle Y|p^y|n\rangle.$

Гамильтониан 3x3, определяющий секулярное уравнение:

$$\boxed{\hat{H}_{3\text{x}3} = \begin{bmatrix} Lk_x^2 + M\ \ k_y^2 + k_z^2 & Nk_xk_y & Nk_xk_z \\ Nk_xk_y & Lk_y^2 + M\ \ k_x^2 + k_z^2 & Nk_yk_z \\ Nk_xk_z & Nk_yk_z & Lk_z^2 + M\ \ k_y^2 + k_x^2 \end{bmatrix}}$$

$$L = \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2}\sum_n \frac{1}{E_0 - E_n}\left|\langle X|p^x|n\rangle\right|^2,\quad M = \frac{\hbar^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2}\sum_n \frac{1}{E_0 - E_n}\left|\langle X|p^y|n\rangle\right|^2,$$

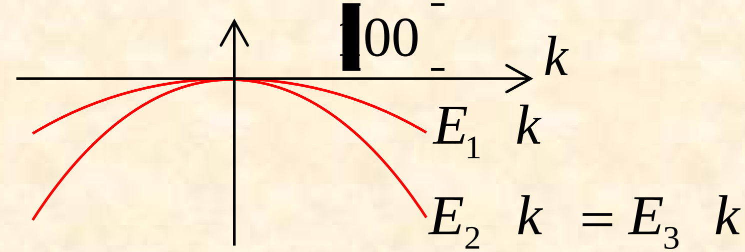
$$N = \frac{\hbar^2}{m^2}\sum_n \frac{1}{E_0 - E_n}\ \ \langle X|p^x|n\rangle\langle n|p^y|Y\rangle + \langle X|p^y|n\rangle\langle n|p^x|Y\rangle\ \ .$$

Вершина валентной зоны (без спина)

Законы дисперсии в случае гамильтониана 3x3 (валентная зона без спина):

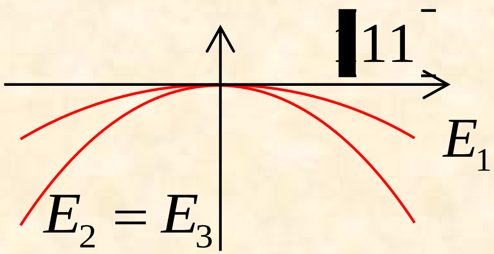
Направление [100] $k_x = k,\ k_y = k_z = 0$:

$$E_1 = Lk^2,\ E_2 = E_3 = Mk^2$$



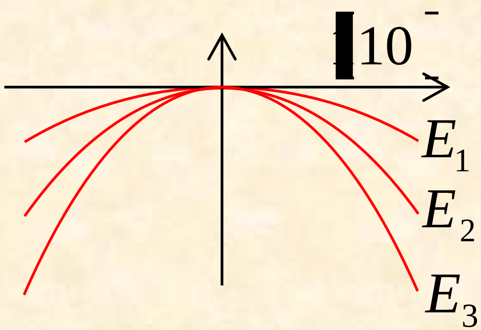
Направление [111] $k_x = k_y = k_z = k/\sqrt{3}$:

$$E_1 = \frac{1}{3}(L + 2M + 2N)k^2,\ E_2 = E_3 = \frac{1}{3}(L + 2M - N)k^2$$



Направление [110] $k_x = k_y = k/\sqrt{2},\ k_z = 0$:

$$E_1 = \frac{1}{2}(L + M + N)k^2,\ E_2 = \frac{1}{2}(L + M - N)k^2,\ E_3 = Mk^2$$



Точно в вершине зоны все 3 значения энергии совпадают:

$$E_1(\mathbf{k} = 0) = E_2(\mathbf{k} = 0) = E_3(\mathbf{k} = 0) = E_{\mathrm{v}}.$$

Спин-орбитальное взаимодействие

Оператор спин-орбитального взаимодействия: $\hat{H}_{so} = \dfrac{\hbar}{4m^2c^2}\left(\nabla V \times \hat{\mathbf{p}}\right)\cdot\hat{\boldsymbol{\sigma}}.$

Неприводимые представления двойной группы в точке Г:

тип	Γ_1	Γ_2	Γ_3 (Γ_{12})	Γ_4 (Γ_{15})	Γ_5 (Γ_{25})	Γ_6	Γ_7	Γ_8
dim	1	1	2	3	3	2	2	4

p-подобные орбитальные состояния: $|1,\pm1\rangle = \left(|X\rangle \pm i|Y\rangle\right)/\sqrt{2}, \quad |1,\ 0\rangle = |Z\rangle.$

Составляем 6 состояний со спином: $|X\rangle\alpha, |X\rangle\beta;\ |Y\rangle\alpha, |Y\rangle\beta;\ |Z\rangle\alpha, |Z\rangle\beta.$

В центральном потенциале $\hat{H}_{so} = \lambda\cdot\hat{\mathbf{l}}\cdot\hat{\mathbf{s}}$, коммутирует с $\hat{\mathbf{j}}^2$ и $\hat{j}_z$.

Симметрия функций — как в атоме; воспользоваться аналогией.

$|j=3/2,\ m_j\rangle:\ \Gamma_8$

$$\begin{cases} |3/2,+3/2\rangle = |1,+1\rangle\alpha, \\ |3/2,+1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|1,+1\rangle\beta + \sqrt{2}|1,0\rangle\alpha\right), \\ |3/2,-1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|1,-1\rangle\alpha + \sqrt{2}|1,0\rangle\beta\right), \\ |3/2,-3/2\rangle = |1,-1\rangle\beta. \end{cases}$$

$|j=1/2,\ m_j\rangle:\ \Gamma_7$

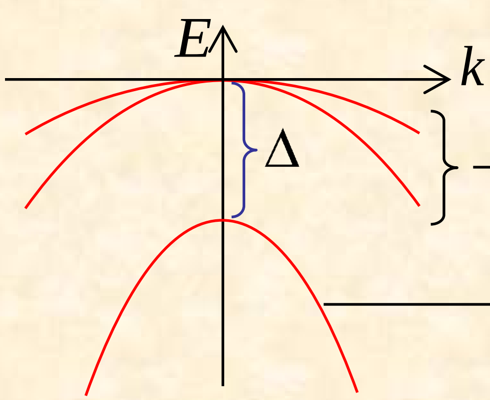
$$\begin{cases} |1/2,+1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|1,0\rangle\alpha - \sqrt{2}|1,+1\rangle\beta\right), \\ |1/2,-1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(|1,0\rangle\beta - \sqrt{2}|1,-1\rangle\alpha\right). \end{cases}$$

Гамильтониан валентной зоны (6x6)

	3/2, +3/2	3/2, +1/2	3/2, -1/2	3/2, -3/2	1/2, +1/2	1/2, -1/2
3/2, +3/2	F	H	I	0	$iH/\sqrt{2}$	$-i\sqrt{2}I$
3/2, +1/2	H^*	G	0	I	$i\frac{G-F}{\sqrt{2}}$	$i\sqrt{3/2}\,H$
3/2, -1/2	I^*	0	G	$-H$	$-i\sqrt{3/2}H^*$	$i\frac{G-F}{\sqrt{2}}$
3/2, -3/2	0	I^*	$-H^*$	F	$-i\sqrt{2}I^*$	$-iH^*/\sqrt{2}$
1/2, +1/2	$-iH^*/\sqrt{2}$	$-i\frac{G-F}{\sqrt{2}}$	$i\sqrt{3/2}\,H$	$i\sqrt{2}I$	$\frac{F+G}{2}-\Delta$	0
1/2, -1/2	$i\sqrt{2}I^*$	$-i\sqrt{3/2}H^*$	$-i\frac{G-F}{\sqrt{2}}$	$iH/\sqrt{2}$	0	$\frac{F+G}{2}-\Delta$

Обозначения: $F=\frac{L+M}{2}(k_x^2+k_y^2)+Mk_z^2,\quad G=\frac{F}{3}+\frac{2}{3}\left[M(k_x^2+k_y^2)+Lk_z^2\right],$

$$\Delta=3\lambda/2,\quad H=-\frac{N}{3}(k_yk_z+ik_xk_z),\qquad I=\frac{1}{\sqrt{12}}\left[(L-M)(k_x^2-k_y^2)-2iNk_xk_y\right].$$



кратность вырождения в вершине = 4, j = 3/2 (Γ_8)

кратность вырождения в вершине = 2, j = 1/2 (Γ_7)

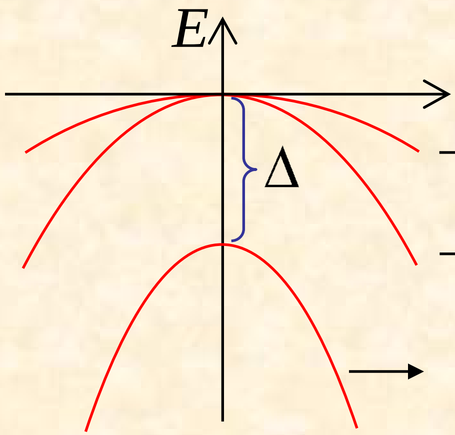
Законы дисперсии дырок

Приближение: Δ велико по сравнению с кинетической энергией носителей, отсчитанной от потолка каждой из отщепившихся зон.

→ Можно рассматривать независимо зону j = 3/2 (Γ_8) и зону j = 1/2 (Γ_7).

$$\hat{H}_{\Gamma_8} = \begin{bmatrix} F & H & I & 0 \\ H^* & G & 0 & I \\ I^* & 0 & G & -H \\ 0 & I^* & -H^* & F \end{bmatrix}, \qquad \hat{H}_{\Gamma_7} = \begin{bmatrix} \frac{F+G}{2} - \Delta & 0 \\ 0 & \frac{F+G}{2} - \Delta \end{bmatrix},$$

$$E_{1,2} = Ak^2 \pm \sqrt{B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_x^2k_z^2 + k_y^2k_z^2)}, \qquad E_3 = Ak^2 - \Delta.$$



→ зона тяжёлых дырок (Γ_8), j = 3/2, $E_{hh}\ \mathbf{k}\ = Ak^2 - \sqrt{\dots}$

→ зона лёгких дырок (Γ_8), j = 3/2, $E_{lh}\ \mathbf{k}\ = Ak^2 + \sqrt{\dots}$

→ зона спин-отщепл. дырок (Γ_7), j = 3/2, $E_{ssh}\ \mathbf{k}\ = Ak^2 + \Delta$

Гамильтониан Латтинжера

Эффективный гамильтониан, справедливый для валентных зон Γ_4:

$$\hat{H}_L = \frac{\hbar^2}{2m}\Big[\underbrace{\left(\gamma_1 + \tfrac{5}{2}\gamma_2\right)\nabla^2 - 2\gamma_3 \left(\nabla\cdot\hat{\mathbf{J}}\right)^2}_{\text{сфер.-симм. часть}} + \underbrace{2\left(\gamma_3-\gamma_2\right)\left(\nabla_x^2 \hat{J}_x^2 + \nabla_y^2 \hat{J}_y^2 + \nabla_z^2 \hat{J}_z^2\right)}_{\text{кубическая добавка}} \Big].$$

Константы $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ — параметры Кона-Латтинжера.

$\hat{\mathbf{J}}$ — оператор углового момента для системы с полным моментом 3/2.

Параметры μ, δ:

$$\mu = \tfrac{2}{5}\gamma_1 \left(3\gamma_3 + 2\gamma_2\right), \quad \delta = \left(\gamma_3 - \gamma_2\right)/\gamma_1 .$$

Материалы Si, SiC, GaN: параметр μ не мал по сравнению с параметром δ!

Baldereschi, Lipari, PRB **8**, 2697 (1973): ввод сферических тензоров и «сферическая симметризация» гамильтониана Латтинжера

	Δ, eV	μ	δ
Si	0.044	0.47	0.26
Ge	0.295	0.766	0.11
SiC	0.014	0.433	0.488
GaN	0.017	0.52	0.24
GaAs	0.341	0.75	0.1
InP	0.11	0.523	0.13
ZnTe	0.43	0.562	0.153

«Симметризованный» гамильтониан

Приближение эффективной массы (Wannier; Kohn):

— волновое уравнение для огибающих функций;

— приближённый учёт экранировки с помощью ε_0.

«Сферически симметризованный» гамильтониан H_{BL} (Baldereschi, Lipari):

$$\boxed{\underbrace{\frac{\gamma_1 \mathbf{p}^2}{2m_0}}_{\hat{H}^1_{sph}} \underbrace{-\frac{3\gamma_3+2\gamma_2}{45m_0}\,P^2\cdot\mathbf{J}^2}_{\hat{H}^2_{sph}} \underbrace{+\frac{\gamma_3-\gamma_2}{18m_0}\left\{\left[P^2\times\mathbf{J}^2\right]^4_{-4}+\frac{\sqrt{70}}{5}\left[P^2\times\mathbf{J}^2\right]^4_{0}+\left[P^2\times\mathbf{J}^2\right]^4_{+4}\right\}}_{\hat{H}_{cub}}.}$$

P^2, $\mathbf{J}^2$ — неприводимые сферические тензоры второго ранга (из $p_i p_j$, $J_i J_j$)

(Д. А. Варшалович и др., «Квантовая теория углового момента», Л., 1975)

эффективные боровский радиус и ридберг $a_B^{eff}=\dfrac{\varepsilon\hbar^2\gamma_1}{m_0e^2}$, $R^{eff}=\dfrac{m_0e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2\gamma_1}$

Гамильтониан с включённым кулоновским потенциалом акцептора:

$$\hat{H}=\frac{\mathbf{p}^2}{\hbar^2}-\frac{2}{r}-\frac{\mu}{9\hbar^2}\,P^2\cdot\mathbf{J}^2+\frac{\delta}{9\hbar^2}\left\{\left[P^2\times\mathbf{J}^2\right]^4_{-4}+\frac{\sqrt{70}}{5}\left[P^2\times\mathbf{J}^2\right]^4_{0}+\left[P^2\times\mathbf{J}^2\right]^4_{+4}\right\}.$$

Сферическое приближение

Гамильтониан в сферическом приближении:

$$\boxed{\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{\hbar^2} - \frac{2}{r} - \frac{\mu}{9\hbar^2} \; P^{\,2} \cdot \mathbf{J}^{\,2}}$$

Произведение $P^{\,2} \cdot \mathbf{J}^{\,2}$ — аналог спин-орбитального взаимодействия

$\mathbf{J}^{\,2}$ — играет роль спина (квантовое число J = 3/2)

Аналог полного углового момента: $\mathbf{F} = \mathbf{L} + \mathbf{J}$ (подчиняется закону сохранения)

Спектроскопические обозначения для связанных состояний (из атомной физики):

$$L = 0,\ 2,\ \ldots \to\ nS_F\,; \qquad L = 1,\ 3,\ \ldots \to\ nP_F\,.$$

Правила отбора для матричных элементов $P^{\,2} \cdot \mathbf{J}^{\,2}$: $\Delta F = 0,\ \Delta L = 0, \pm 2.$

Состояния с наиболее низкой энергией:

$$\Phi \;\; S_{3/2} \;\; = f_0 \;\; r \;\; \left|L = 0, J = 3/2, F = 3/2, F_z\right\rangle + g_0 \;\; r \;\; \left|L = 2, J = 3/2, F = 3/2, F_z\right\rangle,$$

$$\Phi \;\; P_{1/2} \;\; = f_1 \;\; r \;\; \left|L = 1,\ J = 3/2, F = 1/2, F_z\right\rangle,$$

$$\Phi \;\; P_{3/2} \;\; = f_2 \;\; r \;\; \left|L = 1,\ J = 3/2, F = 3/2, F_z\right\rangle + g_2 \;\; r \;\; \left|L = 3, J = 3/2, F = 3/2, F_z\right\rangle,$$

$$\Phi \;\; P_{5/2} \;\; = f_3 \;\; r \;\; \left|L = 1,\ J = 3/2, F = 5/2, F_z\right\rangle + g_3 \;\; r \;\; \left|L = 3, J = 3/2, F = 5/2, F_z\right\rangle.$$

Состояния в сферическом приближении

Пример системы уравнений для $f_i(r)$, $g_i(r)$ (состояния $P_{3/2}$):

$$\begin{bmatrix} 1-\frac{4}{5}\mu\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}-\frac{2}{r^2}\right)+\left(\frac{2}{r}-E\right) & -\frac{3}{5}\mu\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{7}{r}\frac{d}{dr}+\frac{8}{r^2}\right) \\ -\frac{3}{5}\mu\left(\frac{d^2}{dr^2}-\frac{3}{r}\frac{d}{dr}+\frac{3}{r^2}\right) & 1+\frac{4}{5}\mu\left(\frac{d^2}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d}{dr}-\frac{12}{r^2}\right)+\left(\frac{2}{r}-E\right) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_2(r) \\ g_2(r) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Решения для свободных дырок (без потенциала акцептора) можно найти точно!

Общий вид решений (и для ДС, и для НС): $f_2(r) = C_f w_1(kr)$, $g_2(r) = C_g w_3(kr)$,

$w_l(\rho) = j_l(\rho)$ или $y_l(\rho)$ — сферические функции Бесселя,

$k_1^2 = -E/(1+\mu)$ — для лёгких дырок, $k_2^2 = -E/(1-\mu)$ — для тяжёлых дырок

Схема приближённого решения для дырок в потенциале акцептора:

→ «обрезка» кулоновского потенциала на большом расстоянии R>>1;

→ постановка начальных условий при r = R, как для свободных дырок;

→ продолжение решений по Коши справа налево к точке r = 0;

→ наложение граничных условий в точке r = 0 ($f_i(0) = 0$, $g_i(0) = 0$).

Сферическая модель и эксперимент

Сравнение между значениями энергии связи для самых низких состояний акцепторов в сферической модели и доступными экспериментальными данными. Все энергии — в мэВ.

	эксперимент	$1S_{3/2}$	$2S_{3/2}$	$2P_{1/2}$	$2P_{3/2}$	$2P_{5/2}$
Si	*45 (B_{Si})*; 68.9 (Al_{Si})	31.6	8.6	4.2	11.2	7.6
Ge	10.8	9.8	2.9	0.6	4.2	2.5
GaP	*56.6 (Mg_{Ga}); 59.9 (Be_{Ga});* 64 (Zn_{Ga})	47.5	13.7	4.2	19.1	11.7
GaAs	*31*	25.6	7.6	1.6	11.1	6.5
GaSb	13 15	12.5	3.8	0.65	5.6	3.2
InP	*31 (Mg_{In}); 31 (Be_{In});* 56.3 (Cd_{In})	35.2	10.5	2	15.5	8.9
InAs	10 20	16.6	5.1	0.4	7.9	4.4
InSb	≈ 10	8.6	2.7	0.2	4.2	2.3
ZnSe	114	110.1	33	6.1	48.6	28
ZnTe	≈ 30 (Li_{Zn})	77.7	23	5.1	33.4	19.6
CdTe	≈ 30 (Li_{Cd})	87.4	26.5	3.7	39.9	22.6

Влияние кубических слагаемых

Классифицировать в. ф. в соотв. с неприводимыми представлениями T_d:

— валентная зона с J = 3/2 обладает симметрией Γ_8 в T_d;

— огибающая S-состояния в сфер. модели имеет симметрию Γ_1 в T_d;

→ огибающая функции с S-симметрией в сфер. модели соотв. $\Gamma_8 \otimes \Gamma_1 = \Gamma_1.$

Аналогично для P-состояний: симметрия Γ_4 в сферической модели,

→ разложение на неприводимые представления: $\Gamma_8 \otimes \Gamma_4 = \Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus 2\Gamma_8.$

Можно показать, что: $P_{1/2}$ (кратность вырождения 2) станет Γ_6;
$P_{3/2}$ (кратность вырождения 4) станет Γ_8;
$P_{5/2}$ (кратность вырождения 6) приведётся к $\Gamma_7 + \Gamma_8$.

→ **Кубическое слагаемое в гамильтониане приводит:**

— только к смещению уровней для состояний $S_{3/2}$, $P_{1/2}$, $P_{3/2}$;

— к расщеплению состояния $P_{5/2}$ (снятию вырождения).

В первом приближении кубическое слагаемое не влияет на уровни $S_{3/2}$, $P_{1/2}$, $P_{3/2}$.
Более высокие порядки: правила отбора для кубич. слаг. $\Delta F_z = 0, \pm 4.$

«Кубическая» модель и эксперимент

Сравнение экспериментальных данных с теоретическими значениями для энергии связи мелких акцепторов в Si и Ge, вычисленных в модели Baldereschi, Lipari в первом порядке теории возмущений по кубическим поправкам