

РЕФЕРАТ

Вказівки викладено на 83 сторінках, вони містять 4 розділи, ілюстрацій та 16 джерел в переліку посилань.

Предметом дослідження є напівемпіричні методи розрахунку зонної структури та їх зв'язок з зонною теорією.

Метою дипломної роботи є ознайомлення з загальними методами розрахунку зонної структури та детальне дослідження $\vec{k} \cdot \vec{r}$ методу.

У першому розділі наводяться 2 основні типи методів розрахунку зонної структури, їх основні властивості, плюси та мінуси. А також наводяться деякі з методів, що належать обом типам.

У другому розділі висвітлюється зв'язок одноелектронного наближення рівняння Шрьодінгера з теорією возмущення. А також детально описується $\vec{k} \cdot \vec{r}$ метод та як він впливає з рівняння Шрьодінгера.

У третьому розділі приводиться детальний опис виведення формули для розрахунку ефективної маси та приводиться таблиця розрахованими даними за допомогою $\vec{k} \cdot \vec{r}$ методу, та данні котрі були отримані експериментально.

У четвертому розділі знаходиться інформація, яка стосується охорони праці дослідника. Присутні деякі шкідливі та небезпечні фактори під час роботи з комп'ютером, тож в цьому розділі описується які саме є фактори та як їх уникати.

ЗОННА ТЕОРІЯ, ЗОННА СТРУКТУРА, НАПВЕМПІРИЧНІ МЕТОДИ, РІВНЯННЯ ШРЬОДІНГЕРА, ЕФЕКТИВНА МАСА

ABSTRACT

The origin of the Hartree–Fock method dates back to the end of the 1920s, soon after the derivation of the Schrödinger equation in 1926. In 1927 D. R. Hartree introduced a procedure, which he called the self-consistent field method, to calculate approximate wave functions and energies for atoms and ions. Hartree was guided by some earlier, semi-empirical methods of the early 1920s (by E. Fues, R. B. Lindsay, and himself) set in the old quantum theory of Bohr.

In the Bohr model of the atom, the energy of a state with principal quantum number n is given in atomic units as $E = -1/(n+d)^2$. It was observed from atomic spectra that the energy levels of many-electron atoms are well described by applying a modified version of Bohr's formula. By introducing the quantum defect d as an empirical parameter, the energy levels of a generic atom was well approximated by the formula $E = -1/(n+d)^2$, in the sense that one could reproduce fairly well the observed transitions levels observed in the X-ray region (for example, see the empirical discussion and derivation in Moseley's law). The existence of a non-zero quantum defect was attributed to electron-electron repulsion, which clearly does not exist in the isolated hydrogen atom. This repulsion resulted in partial screening of the bare nuclear charge. These early researchers later introduced other potentials containing additional empirical parameters with the hope of better reproducing the experimental data.

Hartree sought to do away with empirical parameters and solve the many-body time-independent Schrödinger equation from fundamental physical principles, i.e., ab initio. His first proposed method of solution became known as the Hartree method. However, many of Hartree's contemporaries did not understand the physical reasoning behind the Hartree method: it appeared to many people to contain empirical elements, and its connection to the solution of the many-body Schrödinger equation was unclear. However, in 1928 J. C. Slater and J. A. Gaunt independently showed that the Hartree

method could be couched on a sounder theoretical basis by applying the variational principle to an ansatz (trial wave function) as a product of single-particle functions.

In 1930 Slater and V. A. Fock independently pointed out that the Hartree method did not respect the principle of antisymmetry of the wave function. The Hartree method used the Pauli exclusion principle in its older formulation, forbidding the presence of two electrons in the same quantum state. However, this was shown to be fundamentally incomplete in its neglect of quantum statistics.

It was then shown that a Slater determinant, a determinant of one-particle orbitals first used by Heisenberg and Dirac in 1926, trivially satisfies the antisymmetric property of the exact solution and hence is a suitable ansatz for applying the variational principle. The original Hartree method can then be viewed as an approximation to the Hartree–Fock method by neglecting exchange. Fock's original method relied heavily on group theory and was too abstract for contemporary physicists to understand and implement. In 1935 Hartree reformulated the method more suitably for the purposes of calculation.

The Hartree–Fock method, despite its physically more accurate picture, was little used until the advent of electronic computers in the 1950s due to the much greater computational demands over the early Hartree method and empirical models. Initially, both the Hartree method and the Hartree–Fock method were applied exclusively to atoms, where the spherical symmetry of the system allowed one to greatly simplify the problem. These approximate methods were (and are) often used together with the central field approximation, to impose that electrons in the same shell have the same radial part, and to restrict the variational solution to be a spin eigenfunction. Even so, solution by hand of the Hartree–Fock equations for a medium sized atom were laborious; small molecules required computational resources far beyond what was available before 1950.

Much of the physics of the $k \cdot p$ theory is displayed by considering a single isolated band. Such a band is relevant to the conduction band of many semiconductors and can even be applied to the valence band under certain conditions. We will illustrate using a number of derivations for a bulk crystal.

$$H(k)u_{n,k} = E_n(k)u_{k,n}$$

Equation above is the $k \cdot p$ equation. If the states u_{nk} form a complete set of periodic functions, then a representation of $H(k)$ in this basis is exact; i.e., diagonalization of the infinite matrix

$$u_{n,k} | H(k) | u_{n,k}$$

leads to the dispersion relation throughout the whole Brillouin zone. Note, in particular, that the off-diagonal terms are only linear in k . However, practical implementations only solve the problem in a finite subspace. This leads to approximate dispersion relations and/or applicability for only a finite range of k values. For GaAs and AlAs, the range of validity is of the order of 10% of the first Brillouin zone.

An even more extreme case is to only consider one u_{nk} function. This is then known as the one-band or effective-mass (the latter terminology will become clear below) model. Such an approximation is good if, indeed, the semiconductor under study has a fairly isolated band—at least, again, for a finite region in k space. This is typically true of the conduction band of most III–V and II–VI semiconductors. In such cases, one also considers a region in k space near the band extremum. This is partly driven by the fact that this is the region most likely populated by charge carriers in thermal equilibrium and also by the fact that linear terms in the energy dispersion vanish, i.e.,

A detailed discussion of the symmetry constraints on the locations of these extremum points was provided by Bir and Pikus. In the rest of this chapter, we will discuss how to obtain the energy dispersion relation and analyze a few properties of the resulting band.

The present monograph is devoted to a wide range of aspects of the $k \cdot p$ method as applied to diamond, zincblende and wurtzite-type semiconductors. Its authors have been very active in using this method in their research. Chapter 1 of the monograph contains an overview of the work and a listing of related literature. The rest of the book

is divided into two parts. Part one discusses k - p as applied to bulk (i.e. three-dimensional) “homogeneous” tetrahedral semiconductors with diamond, zincblende and wurtzite structure. It contains six chapters. Chapter 2 introduces the k - p equation and discusses the perturbation theoretical treatment of the corresponding Hamiltonian as applied to the so-called one-band model. It mentions that this usually parabolic model can be generalized to describe band nonparabolicity, anisotropy and spin splittings. Chapter 3 describes the application of k - p to the description of the maxima (around $k = 0$) of the valence bands of tetrahedral semiconductors, starting with the Dresselhaus, Kip and Kittel Hamiltonian. A problem the novice encounters is the plethora of notations for the relevant matrix elements of p and the corresponding parameters of the Hamiltonian. This chapter lists most of them and their relationships, except for the Luttinger parameters γ_i , κ , and q which are introduced in Chap. 5. It also discusses wurtzite-type materials and the various Hamiltonians which have been used. In Chap. 4 the complexity of the k - p Hamiltonian is increased. A four band and an eight band model are presented and Löwdin perturbation theory is used for reducing (through down-folding of states) the complexity of these Hamiltonians. The full-zone Cardona-Pollak 15 band Hamiltonian is discussed, and a recent “upgrading” [69] using 20 bands in order to include spin-orbit effects is mentioned. Similar Hamiltonians are also discussed for wurtzite.

Ab initio quantum chemistry methods are computational chemistry methods based on quantum chemistry. The term ab initio was first used in quantum chemistry by Robert Parr and coworkers, including David Craig in a semiempirical study on the excited states of benzene. The background is described by Parr. In its modern meaning ('from first principles of quantum mechanics') the term was used by Chen (when quoting an unpublished 1955 MIT report by Allen and Nesbet), by Roothaan and, in the title of an article, by Allen and Karo, who also clearly define it.

Almost always the basis set (which is usually built from the LCAO ansatz) used to solve the Schrödinger equation is not complete, and does not span the Hilbert space associated with ionization and scattering processes (see continuous spectrum for more details). In the Hartree-Fock method and the configuration interaction method, this

approximation allows one to treat the Schrödinger equation as a "simple" eigenvalue equation of the electronic molecular Hamiltonian, with a discrete set of solutions.

Ab initio electronic structure methods have the advantage that they can be made to converge to the exact solution, when all approximations are sufficiently small in magnitude and when the finite set of basis functions tends toward the limit of a complete set. In this case, configuration interaction, where all possible configurations are included (called "Full CI"), tends to the exact non-relativistic solution of the electronic Schrödinger equation (in the Born-Oppenheimer approximation). The convergence, however, is usually not monotonic, and sometimes the smallest calculation gives the best result for some properties.

The downside of ab initio methods is their computational cost. They often take enormous amounts of computer time, memory, and disk space. The HF method scales nominally as N^4 (N being the number of basis functions) – i.e. a calculation twice as big takes 16 times as long to complete. However in practice it can scale closer to N^3 as the program can identify zero and extremely small integrals and neglect them. Correlated calculations scale even less favorably: Møller–Plesset perturbation theory (MP2) as N^5 , MP4 as N^6 and coupled cluster as N^7 . Density functional theory (DFT) methods using functionals which include Hartree–Fock exchange scale in a similar manner to Hartree–Fock but with a larger proportionality term and are thus more expensive than an equivalent Hartree–Fock calculation. DFT methods that do not include Hartree–Fock exchange can scale better than Hartree–Fock.

The problem of computational expense can be alleviated through simplification schemes. In the density fitting scheme, the four-index integrals used to describe the interaction between electron pairs are reduced to simpler two- or three-index integrals, by treating the charge densities they contain in a simplified way. This reduces the scaling with respect to basis set size. Methods employing this scheme are denoted by the prefix "df-", for example the density fitting MP2 is df-MP2 (many authors use lower-case to prevent confusion with DFT). In the local approximation, the molecular orbitals are first localized by a unitary rotation in the orbital space (which leaves the

reference wave function invariant, i.e., is not an approximation) and subsequently interactions of distant pairs of localized orbitals are neglected in the correlation calculation. This sharply reduces the scaling with molecular size, a major problem in the treatment of biologically-sized molecules. Methods employing this scheme are denoted by the prefix "L", e.g. LMP2. Both schemes can be employed together, as in the df-LMP2 and df-LCCSD(T0) methods. In fact, df-LMP2 calculations are faster than df-Hartree–Fock calculations and thus are feasible in nearly all situations in which also DFT is.

Semi-empirical quantum chemistry methods are based on the Hartree–Fock formalism, but make many approximations and obtain some parameters from empirical data. They are very important in computational chemistry for treating large molecules where the full Hartree–Fock method without the approximations is too expensive. The use of empirical parameters appears to allow some inclusion of electron correlation effects into the methods.

Within the framework of Hartree–Fock calculations, some pieces of information (such as two-electron integrals) are sometimes approximated or completely omitted. In order to correct for this loss, semi-empirical methods are parametrized, that is their results are fitted by a set of parameters, normally in such a way as to produce results that best agree with experimental data, but sometimes to agree with *ab initio* results.

Semi-empirical methods follow what are often called empirical methods where the two-electron part of the Hamiltonian is not explicitly included. For π -electron systems, this was the Hückel method proposed by Erich Hückel. For all valence electron systems, the extended Hückel method was proposed by Roald Hoffmann.

Semi-empirical calculations are much faster than their *ab initio* counterparts. Their results, however, can be very wrong if the molecule being computed is not similar enough to the molecules in the database used to parametrize the method.

Semi-empirical calculations have been most successful in the description of organic chemistry, where only a few elements are used extensively and molecules are of moderate size. However, semi-empirical methods were also applied to solids and nanostructures but with different parameterization.

The $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ method is a semi-empirical approach which allows to extrapolate the band structure of materials from the knowledge of a restricted set of parameters evaluated in correspondence of a single point of the reciprocal space. In the first part of this review article we give a general description of this method, both in the case of homogeneous crystals (where we consider a formulation based on the standard perturbation theory, and Kane's approach) and in the case of non-periodic systems (where, following Luttinger and Kohn, we describe the single-band and multi-band envelope function method and its application to heterostructures). The following part of our review is completely devoted to the application of the $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ method to graphene and graphene-related materials. Following Ando's approach, we show how the application of this method to graphene results in a description of its properties in terms of the Dirac equation. Then we find general expressions for the probability density and the probability current density in graphene and we compare this formulation with alternative existing representations. Finally, applying proper boundary conditions, we extend the treatment to carbon nanotubes and graphene nanoribbons, recovering their fundamental electronic properties.

$\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ perturbation theory

In solid-state physics, $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ perturbation theory is an approximation scheme for calculating the band structure (particularly effective mass) and optical properties of crystalline solids. It is pronounced " \mathbf{k} dot \mathbf{p} ", and is also called the " $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ method". This theory has been applied specifically in the framework of the Luttinger–Kohn model (after Joaquin Mazdak Luttinger and Walter Kohn), and of the Kane model (after Evan O. Kane).

According to quantum mechanics (in the single-electron approximation), the electrons in any material have wavefunctions which can be described by the following Schrödinger equation:

$$\left(\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V\right)\psi = E\psi$$

where p is the quantum-mechanical momentum operator,
 V is the potential,
 m is the mass of an electron.

(This equation neglects the spin-orbit effect; see below.)

In a crystalline solid, V is a periodic function, with the same periodicity as the crystal lattice. Bloch's theorem proves that the solutions to this differential equation can be written as follows:

$$\psi_{n,k}(x) = e^{i\vec{k}x} u_{n,k}(x)$$

where \vec{k} is a vector (called the wavevector),

n is a discrete index (called the band index),

$u_{n,k}$ is a function with the same periodicity as the crystal lattice.

For any given n , the associated states are called a band. In each band, there will be a relation between the wavevector k and the energy of the state $E_{n,k}$, called the band dispersion. Calculating this dispersion is one of the primary applications of $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ perturbation theory.

The periodic function $u_{n,k}$ satisfies the following Schrödinger-type equation:

$$H_k u_{n,k} = E_{n,k} u_{n,k}$$

where the Hamiltonian is

$$H_k = \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar\vec{k} \cdot p}{m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V$$

Note that k is a vector consisting of three real numbers with units of inverse length, while p is a vector of operators; to be explicit,

$$\vec{k} \cdot \vec{p} = k_x(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) + k_y(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y}) + k_z(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z})$$

In any case, we write this Hamiltonian as the sum of two terms:

$$H = H_0 + H'_k, \quad H'_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}}{m}, \quad H_0 = \frac{p^2}{2m} + V$$

This expression is the basis for perturbation theory. The "unperturbed Hamiltonian" is H_0 , which in fact equals the exact Hamiltonian at $k=0$ (i.e., at the Gamma point). The "perturbation" is the term H'_k . The analysis that results is called "**k**·**p** perturbation theory", due to the term proportional to **k**·**p**. The result of this analysis is an expression for $E_{n,k}$ and $U_{n,k}$ in terms of the energies and wavefunctions at $k=0$.

Note that the "perturbation" term H'_k gets progressively smaller as k approaches zero. Therefore, **k**·**p** perturbation theory is most accurate for small values of k . However, if enough terms are included in the perturbative expansion, then the theory can in fact be reasonably accurate for any value of k in the entire Brillouin zone.

For a nondegenerate band (i.e., a band which has a different energy at $k=0$ from any other band), with an extremum at $k=0$, and with no spin-orbit coupling, the result of **k**·**p** perturbation theory is (to lowest nontrivial order):

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

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

The parameters that are required to do these calculations, namely $E_{n,0}$ and $\langle u_{n,0} | p_l | u_{n',0} \rangle$, are typically inferred from experimental data. (The latter are called "optical matrix elements".)

In practice, the sum over n' often includes only the nearest one or two bands, since these tend to be the most important (due to the denominator). However, for improved accuracy, especially at larger k , more bands must be included, as well as more terms in the perturbative expansion than the ones written above.

Effective mass.

Using the expression above for the energy dispersion relation, a simplified expression for the effective mass in the conduction band of a semiconductor can be found. To approximate the dispersion relation in the case of the conduction band, take the energy $E_{n,0}$ as the minimum conduction band energy $E_{c,0}$ and include in the summation only terms with energies near the valence band maximum, where the energy difference in the denominator is smallest. (These terms are the largest contributions to the summation.) This denominator is then approximated as the band gap E_g , leading to an energy expression:

$$E_c(k) \approx E_{c,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{E_g m^2} \sum_n \left| \langle u_{c,0} | \vec{k} \cdot \vec{p} | u_{n,0} \rangle \right|^2$$

The effective mass in direction l is then:

$$\frac{1}{m_l} = \frac{1}{\hbar^2} \sum \frac{\partial^2 E_c(k)}{\partial k_l \partial k_m} \approx \frac{1}{m} + \frac{2}{E_g m^2} \sum_{m,n} \left| \langle u_{c,0} | p_l | u_{n,0} \rangle \right| \left| \langle u_{c,0} | p_m | u_{n,0} \rangle \right|$$

Ignoring the details of the matrix elements, the key consequences are that the effective mass varies with the smallest bandgap and goes to zero as the gap goes to zero. [A useful approximation for the matrix elements in direct gap semiconductors is:

$$\frac{2}{E_g m^2} \sum_{m,n} \left| \langle u_{c,0} | p_l | u_{n,0} \rangle \right| \left| \langle u_{c,0} | p_m | u_{n,0} \rangle \right| \approx 20eV \frac{1}{mE_g}$$

which applies within about 15% or better to most group-IV, II-V and II-VI semiconductors.

In contrast to this simple approximation, in the case of valence band energy the spin-orbit interaction must be introduced (see below) and many more bands must be individually considered. The calculation is provided in Yu and Cardona. In the valence band the mobile carriers are holes. One finds there are two types of hole, named heavy and light, with anisotropic masses.

k·p model with spin-orbit interaction.

Including the spin-orbit interaction, the Schrödinger equation for u is:

$$H_k u_{n,k} = E_{n,k} u_{n,k}$$

Where

$$H_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \mathbf{p}}{m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V + \frac{1}{4m^2 c^2} (\vec{\sigma} \times \nabla V) \cdot (\vec{k} + \mathbf{p})$$

where $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ is a vector consisting of the three Pauli matrices. This Hamiltonian can be subjected to the same sort of perturbation-theoranalysis as above.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ, ЕДИНИЦ, СОКРАЩЕНИЙ И ТЕРМИНОВ.....	17
ВВЕДЕНИЕ.....	18
1 МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ.....	20
1.1 Методы ab initio	20
1.1.1 Метод Хартри-Фока.....	21
1.1.2 Метод Хартри — Фока — Боголюбова.....	23
1.1.3 Теория функционала плотности.....	24
1.2 Полуэмпирические методы	33
1.2.1 Метод присоединенных плоских волн.....	35
1.2.2 Метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ).....	35
1.2.3 Метод псевдопотенциала.....	36
1.3 Выводы.....	39
2 $\vec{k} \cdot \vec{r}$ МЕТОД.....	41
2.1 Уравнение Шредингера для кристалла.....	41
2.1.1 Обобществление электронов в кристалле.....	42
2.1.2 Основные приближения зонной теории.....	44
2.1.3 Одноэлектронное описание многоэлектронных систем.....	46
2.2 Теория возмущений	49
2.2.1 Постановка задачи.....	49

2.2.2 Возмущение в отсутствие вырождения уровня $E_m^{(0)}$	53
2.3 Теории возмущений для $\vec{k} \cdot \vec{r}$ метода.....	56
2.3.1 Теорема Блоха и волновые векторы.....	56
2.3.2 Связь теории возмущений с $\vec{k} \cdot \vec{r}$ методом.....	57
2.3.3 Выражение для невырожденной зоны.....	58
2.4 Выводы.....	59
3 РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ ОСНОВНЫХ	
ПОЛУПРОВОДНИКОВ.....	60
3.1 Вывод формулы для расчета эффективной массы.....	60
3.2 Расчет эффективной массы.....	70
3.3 Выводы.....	72
4 ОХРАНА ТРУДА ИССЛЕДОВАТЕЛЯ.....	74
4.1 Анализ опасных и вредных факторов на рабочем месте.....	75
4.2 Профилактические средства и мероприятия.....	77
4.3 Пожарная безопасность.....	78
4.4 Выводы.....	78
ВЫВОДЫ.....	79
ПЕРЕЧЕНЬ ССЫЛОК.....	80

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ, ЕДИНИЦ,
СОКРАЩЕНИЙ И ТЕРМИНОВ

ИК – инфра-красный

ОВПФ - опасный и вредный производственный фактор

ОПВ - ортогонализированные плоские волны

ПП - псевдопотенциал

ППВ - присоединенные плоские волны

ЭВМ - электронно-вычислительная машина

ЭМИ – электро-магнитное излучение

BLYP - Becke, Lee, Yang, Parr

DFT - теория функционала плотности (англ. density functional theory)

GGA - обобщённое градиентное приближение

LDA - приближение локальной плотности

LSDA - приближение локальной спиновой плотности

RPA - приближение случайных фаз

ВВЕДЕНИЕ

Исследование спектров отражения в области фундаментального поглощения является важнейшим методом изучения зонной структуры твердых тел. Энергетическое положение пиков отражения непосредственно определяет величины энергии прямых междузонных переходов в актуальных точках зоны Бриллюэна. Теоретические расчеты структуры зон по методу псевдопотенциала с использованием экспериментально найденных величин энергий важнейших переходов позволили построить схемы зонных структур полупроводников групп IV, III-V во всей зоне Бриллюэна. Было показано, что полуэмпирический метод псевдопотенциала может быть применен также для расчета зонной структуры более сложных, некубических кристаллов, хотя при этом встречаются значительные трудности. В этой связи необходимо детальное экспериментальное исследование спектров отражения таких веществ. Кроме этого, сравнительное исследование спектров отражения гомологических групп кристаллов позволяет сделать некоторые выводы об особенностях зонной структуры и характере ее изменения в зависимости от химического состава, типа связи и кристаллической решетки.

Теоретически обосновано, что структура отражения в области фундаментального поглощения непосредственно связана с зонной структурой твердых тел и обусловлена прямыми междузонными переходами в критических точках в зоне Бриллюэна.

Зонная структура твердых тел позволяет легко понять, почему у твердых источников излучения не обнаруживаются линейчатые оптические спектры, характерные для входящих в их состав атомов. При нагревании твердого тела до высоких температур появляется лишь непрерывный спектр черного тела. Этот

факт становится очевидным с точки зрения полученных результатов: излучение обязано электронам, которые могут иметь лишь непрерывный ряд значений в пределах разрешенной зоны.

Экспериментальные подтверждения зонной структуры твердых тел получают из спектроскопических исследований.

Существуют чисто теоретические способы расчета зонных структур твердых тел.

Обеспечив большое количество результатов по зонной структуре объемных твердых тел, эмиссия с угловым разрешением оказалась очень полезной и для исследования поверхностных состояний.

Методы рентгеновского и рентгеноэлектронного анализа широко используются для изучения электронного строения атомов, молекул, а также зонной структуры твердых тел; определения зарядового состояния атомов в молекулах и твердых телах; установления элементного состава химических соединений (качественного и количественного анализа веществ); исследования химического и фазового состава поверхности и тонких пленок; установления способа координации лигандов в комплексных соединениях; изучения строения и природы ближнего окружения атомов в молекулах жидких и аморфных тел. Метод обеспечивает непосредственное определение межатомных расстояний даже в тех случаях, когда отсутствует кристаллографическая структура, позволяет решать проблемы дифференциации типа химической связи, расшифровки электронной геометрии молекул, оценки состояний окисления, в ряде случаев - исследования быстрых химических процессов.

Работа находится в контексте научной работы кафедры.

→ «Дослідження новітніх нанорозмірних напівпровідникових структур та приладів для розроблення і впровадження технології їх виготовлення» (НДР 2012-п);

→ «Дослідження новітніх напівпровідникових наноприладів і нанокomпонентів інтегральних схем на основі квантових одно- і двовимірних структур» (НДР № 2244-п);

→ «Дослідження субмікронних та нанорозмірних структур на основі перспективних напівпровідникових матеріалів» (НДР № Ф25.4/241).

Дальнейшим развитием может быть использование **k.p** метода для расчета зонной структуры наноструктур.

1 МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

1.1 Ab initio метод

Ab initio (лат. от начала) в физике - решение задачи из первых основополагающих принципов без привлечения дополнительных эмпирических предположений. Обычно подразумевается прямое решение уравнений квантовой механики. Несмотря на название при этом зачастую делаются какие-либо предположения и упрощения. Данные упрощения позволяют рассчитывать системы с большим числом атомов или атомы, имеющее большее число электронов. Примером такого упрощения является использование PAW-потенциалов. Также Ab initio методы используются в физике твёрдого тела.

Термин фактически именуется одно из направлений современной теоретической физики твёрдого тела. Означает совокупность физических приближений, процедур вычисления и оптимизации, используемых для расчёта электронных и фононных спектров с целью нахождения термодинамических и кинетических характеристик материала, таких как коэффициент теплового расширения, электрическая проводимость и другие. Например, для расчёта энергии сублимации атома используется разница энергий атома в кристаллическом состоянии и изолированного атома, помещённого в ячейку большого размера (что аналогично свободному атому).

Первыми из серьёзных достижений в этом направлении можно считать концепцию самосогласованного поля и уравнения Хартри и их прямые уточнения, уравнения Хартри-Фока. Эти уравнения с различными вариациями являются основой вычислительных методов в квантовой химии. В последнее время все большее распространение в физике твёрдого тела приобретают методы ab

initio расчётов, основанные на использовании метода функционала плотности. Достоинством расчётов из первых принципов является точное описание атомного взаимодействия с учётом квантовых эффектов. Недостатком - невозможность расчёта за разумное время систем с достаточно большим числом атомов (на практике редко более 100).

1.1.1 Метод Хартри-Фока

Метод Хартри - Фока в квантовой механике приближённый метод решения уравнения Шредингера путём сведения многочастичной задачи к одночастичной в предположении, что каждая частица движется в некотором усреднённом самосогласованном поле, создаваемом всеми остальными частицами системы. Известно, что решение уравнения Шредингера позволяет получить целый ряд сведений о свойствах системы, в том числе и об её энергетическом спектре.

Метод был впервые предложен английским физиком Дугласом Хартри в 1927 году, однако содержал существенные недостатки и был впоследствии улучшен советским физиком Владимиром Фоком. Метод широко используется в квантовой химии, в частности, для проведения численного моделирования конфигурации некоторых молекул. Метод Хартри - Фока часто применяется для исследования физических свойств смешанных кристаллов (например, для построения моделей распределения ионов замещения по узлам кристаллической решётки и расчета тензоров градиента электрических полей).

Уравнение Шредингера для атомов, содержащих более одного электрона, не может быть решено в аналитическом виде. В связи с этим рассматривают приближённые методы, наиболее существенными из которых является метод самосогласованного поля. Идея метода заключается в том, что каждый электрон в атоме рассматривается как движущийся в самосогласованном поле, создаваемом

ядром вместе со всеми остальными электронами. Вместе с тем этот метод может применяться не только в атомной физике, но и просто для систем взаимодействующих частиц.

Построение самосогласованного поля может осуществляться либо методом последовательных приближений (изначально предложенным Хартри) или прямым вариационным методом. Существенно, что вычисления методом самосогласованного поля весьма громоздки, особенно для сложных атомов. Для них применяется другой метод - метод Томаса - Ферми.

Обобщением метода Хартри - Фока, в котором учитываются волновые функции пар частиц, является метод Хартри - Фока - Боголюбова. Метод состоит из нескольких стадий. На первом этапе решается задача о движении электрона в определённом модельном потенциале, который должен как можно лучше отображать взаимодействие выбранного электрона с ядрами атомов и другими электронами. Найденные волновые функции используются для того, чтобы определить взаимодействие электрона с другими электронами и ядрами, уточняя потенциал.

В дальнейшем опять решается задача нахождения волновых функций электрона для нового потенциала и нахождения из него следующего, более точного. Процедура продолжается до достижения сходимости. Волновая функция многоэлектронной системы выбирается в виде детерминанта Слейтера. Уравнения Хартри - Фока являются одноэлектронными уравнениями типа уравнения Шрёдингера, которым соответствуют орбитали φ_i , отвечающие минимальным значениям энергии молекулярной системы. В простейшем случае уравнения Хартри - Фока имеют вид:

$$F\left[\left\{\varphi_j\right\}\right](1) = H^{core}(1) + \sum_{j=1}^n \left[2J_j(1) - K_j(1) \right], \quad (1.1)$$

где фокиан $\hat{H}[\{\varphi_j\}](1)$ является оператором Гамильтона для одногоэлектрона, находящегося в самосогласованном поле.

Фокиан состоит из: суммы одноэлектронного оператора $\hat{H}^{core}(1)$, равного сумме оператора кинетической энергии электрона (1) и оператора потенциальной энергии его взаимодействия со всеми ядрами:

$$\hat{H}^{core}(1) = \frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}; \text{ и суммы операторов } (2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)), \text{ определяющих}$$

взаимодействие рассматриваемого электрона (1) с усреднённым полем остальных электронов. Действие двух последних операторов на орбиталь φ_j определяется

следующими соотношениями: $\hat{J}_j(1)\varphi_j(1) = \varphi_j(1) \int \frac{|\varphi_j(2)|^2}{r_{12}} dv_2$ - оператор Кулона,

учитывающий взаимодействие с орбиталью j-го электрона,

$$\hat{K}_i(1)\varphi_j(1) = \varphi_i(1) \int \frac{\varphi_i^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} dv_2 \text{ — обменный оператор.}$$

Основным недостатком метода является то, что он не учитывает корреляционную энергию для электронов.

1.1.2 Метод Хартри - Фока - Боголюбова

Метод Хартри - Фока - Боголюбова - вариационный метод в квантовой теории многих частиц, являющийся обобщением метода Хартри - Фока, в котором учитываются волновые функции пар частиц. Активно применяется в теории атомных ядер и теории сверхпроводимости.

Вариационный метод Хартри - Фока является одним из основных методов изучения проблемы многих тел. Он широко используется в квантовой химии,

атомной и ядерной физике. Однако минимум энергии в методе Хартри - Фока находится на классе волновых функций отдельных частиц, при этом не учитывают парные и более сложные корреляции между частицами.

В 1958 году Н. Н. Боголюбов предложил новый вариационный принцип, являющийся естественным обобщением метода Хартри - Фока. В методе Боголюбова минимум энергии ищется на более широком классе функций по сравнению с методом Хартри - Фока. При этом кроме волновых функций отдельных частиц учитываются волновые функции пар частиц. Обычно этот метод называют вариационным принципом Хартри - Фока - Боголюбова.

1.1.3 Теория функционала плотности

Теория функционала плотности (англ. density functional theory, DFT) - метод расчёта электронной структуры систем многих частиц в квантовой физике и квантовой химии. В частности, применяется для расчёта электронной структуры молекул и конденсированного вещества. Является одним из наиболее широко используемых и универсальных методов в вычислительной физике и вычислительной химии.

Методу теории функционала плотности предшествовала модель Томаса - Ферми, развитая Л.Томасом и Энрико Ферми в 1927 г.

Они рассчитали энергию атома как сумму его кинетической энергии, представленной в виде функционала электронной плотности, и потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядром и друг с другом; энергия взаимодействия также была выражена через электронную плотность. Несмотря на заметную роль, которую модель Томаса - Ферми сыграла в развитии квантовой механики, её точность была недостаточной, поскольку не учитывалось обменное взаимодействие, в отличие, например, от метода Хартри - Фока.

В 1928 г. Поль Дирак уточнил функционал энергии в модели Томаса - Ферми, добавив к нему слагаемое, описывающее обменное взаимодействие (это слагаемое также имело вид функционала электронной плотности). Несмотря на это, для ряда применений модель Томаса - Ферми - Дирака не давала удовлетворительного результата. Основным источником погрешности являлось выражение кинетической энергии, приводящее к погрешности в вычислении обменной энергии. Кроме того, не учитывалась энергия электронной корреляции. Хотя теория функционала плотности и базируется на ставшей классической модели Томаса - Ферми, надёжное теоретическое обоснование под нее было подведено только с формулировкой теорем Хоэнберга - Кона (названных так в честь Пьера Хоэнберга (Pierre Hohenberg) и Уолтера Кона (Walter Kohn)).

Первая теорема утверждает, что существует взаимно однозначное соответствие между плотностью основного состояния электронной подсистемы, находящейся во внешнем потенциале атомных ядер, и самим потенциалом ядер. Первая теорема является теоремой существования и не дает метода построения такого соответствия.

Вторая теорема представляет собой вариационный принцип квантовой механики, сформулированный для функционала плотности и утверждает, что энергия электронной подсистемы, записанная как функционал электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния. Первоначально теоремы Хоэнберга - Кона были сформулированы только для основного состояния электронной подсистемы в отсутствие магнитного поля. Они могут быть обобщены путём введения зависимости от времени, что позволяет использовать этот формализм для расчета состояний возбуждённых электронов.

Традиционные методы определения электронной структуры, в частности, метод Хартри - Фока и производные от него, описывают систему с помощью многоэлектронной волновой функции. Основная цель теории функционала плотности - при описании электронной подсистемы заменить многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью. Это ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая

функция зависит от $3N$ переменных - по 3 пространственных координаты на каждый из N электронов, в то время как плотность - функция лишь трёх пространственных координат.

Как правило, метод теории функционала плотности используется совместно с формализмом Кона - Шэма, в рамках которого трудноразрешимая задача об описании нескольких взаимодействующих электронов в статическом внешнем поле (атомных ядер) сводится к более простой задаче о независимых электронах, которые движутся в некотором эффективном потенциале. Этот эффективный потенциал включает в себя статический потенциал атомных ядер, а также учитывает кулоновские эффекты, в частности, обменное взаимодействие и электронную корреляцию. Описание двух последних взаимодействий и представляет собой основную сложность метода теории функционала плотности в формулировке Кона - Шэма. Простейшим приближением здесь является приближение локальной плотности, основанное на точном расчёте обменной энергии для пространственно однородного электронного газа, который может быть выполнен в рамках модели Томаса -Ферми и из которого можно получить также и корреляционную энергию электронного газа.

Метод теории функционала плотности широко применяется для расчётов в физике твёрдого тела с 1970-х годов. В ряде случаев даже использование простого приближения локальной плотности дает удовлетворительные результаты, соответствующие экспериментальным данным, причём вычислительная сложность метода невысока относительно других подходов к проблеме многих частиц в квантовой механике. Тем не менее, долгое время метод был недостаточно точен для расчётов в области квантовой химии, пока в 1990-х годах не произошёл заметный сдвиг в описании обменного и корреляционного взаимодействий.

В настоящее время метод теории функционала плотности является главным подходом в обеих областях. Впрочем, несмотря на прогресс в теории, все ещё имеются проблемы в приложении метода к описанию межмолекулярных сил, в особенности Ван-дер-Ваальсовых сил и дисперсионного взаимодействия, а также

в расчётах ширины запрещённой зоны в полупроводниках. Сложности с расчётом дисперсионного взаимодействия в рамках теории функционала плотности (которые возникают, как минимум, в том случае, когда этот метод не дополняется другими) делают метод теории функционала плотности малоприменимым для систем, в которых дисперсионные силы являются преобладающими (например, при рассмотрении взаимодействия между атомами благородных газов) или систем, в которых дисперсионные силы имеют тот же порядок, что и другие взаимодействия (например, в органических молекулах). Решение этой проблемы является предметом современных исследований. Согласно приближению Борна - Оппенгеймера, которое применяется в большинстве расчётов электронной структуры, ядра, входящие в состав рассматриваемой системы, считаются неподвижными. Электростатический потенциал V , создаваемый этими «неподвижными» ядрами, является внешним для электронов. Стационарное состояние электронов описывается волновой функцией $\psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, которая является решением уравнения Шрёдингера

$$H\psi = [T + V + U]\psi = \left[\sum_i^N -\frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \right] \psi = E\psi, \quad (1.2)$$

где H - гамильтониан электронной подсистемы;

N - количество электронов;

U описывает электрон-электронное взаимодействие.

Операторы T и U одинаковы для всех систем, в то время как вид V зависит от конкретной системы. Как видно, основное отличие одночастичной задачи от задачи многих тел состоит в наличии слагаемого, описывающего электрон-электронное взаимодействие, U .

Существует большое количество методов решения многочастичного уравнения Шрёдингера, основанных на разложении волновой функции с использованием определителя Слэтера. Простейший из них - метод Хартри -

Фока, на основе которого развит ряд современных методов. Общей проблемой для них является значительная вычислительная трудоёмкость, из-за которой область применения метода Хартри - Фока и производных от него ограничена не слишком большими системами.

Метод теории функционала плотности в значительной степени решает проблему расчёта систем, включающих большое число частиц, путём сведения задачи о системе многих тел с потенциалом электрон-электронного взаимодействия U к одночастичной задаче, в которой слагаемое U отсутствует.

Плотность частиц, $n(\vec{r})$, с помощью которой и строится формализм теории функционала плотности, задается выражением:

$$n(\vec{r}) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \dots \int d^3 r_N \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N),$$

Хоэнберг и Коэн в 1964 показали, что это выражение может быть обращено: по заданной плотности частиц в основном состоянии, $n_0(\vec{r})$, можно найти соответствующую волновую функцию основного состояния $\psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. Иными словами, ψ_0 - единственный функционал от n_0 , то есть $\psi_0 = \psi_0[n_0]$, а, следовательно, все остальные наблюдаемые физические величины O также являются функционалами n_0 : $\langle O \rangle[n_0] = \langle \psi_0[n_0] | O | \psi_0[n_0] \rangle$.

В частности, для энергии основного состояния можно записать

$$E_0 = E[n_0] = \langle \psi_0[n_0] | T + V + U | \psi_0[n_0] \rangle, \quad (1.3)$$

где вклад внешнего потенциала $\langle \psi_0[n_0] | V | \psi_0[n_0] \rangle$ может быть переписан через плотность частиц: $V[n] = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 r$.

Функционалы $T[n]$ и $U[n]$ одинаковы для всех систем, а $V[n]$ очевидно, зависит от вида рассматриваемой системы. Для заданной системы вид V известен, и можно минимизировать функционал $E[n] = T[n] + U[n] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3 r$ относительно распределения плотности частиц $n(\vec{r})$, если, конечно, имеются

выражения для $T[n]$ и $U[n]$. В результате минимизации получается плотность частиц в основном состоянии n_0 , а вместе с ней и все наблюдаемые в основном состоянии величины.

Вариационная задача отыскания минимума функционала энергии $E[n]$ может быть решена с помощью метода множителей Лагранжа, как это и было сделано Коном и Шэмом в 1965 г. Таким образом, функционал энергии в приведённом выше выражении может быть записан как эффективный функционал плотности частиц в одночастичной системе:

$$E_s[n] = \langle \psi_s[n] | T_s + V_s | \psi_s[n] \rangle, \quad (1.4)$$

где T_s означает кинетическую энергию свободной частицы;

V_s - эффективный внешний потенциал для электронной подсистемы. Ясно,

что $n_s(\vec{r}) \stackrel{def}{=} n(\vec{r})$ если V_s взят в виде $V_s = V + U + (T - T_s)$.

Решение так называемых уравнений Кона — Шэма для вспомогательной системы, из которой исключено электрон-электронное взаимодействие,

$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})$, даёт орбитали φ_i , по которым восстанавливается

электронная плотность $n(\vec{r})$ исходной многочастичной системы:

$$n(\vec{r}) \stackrel{def}{=} n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2.$$

Эффективный одночастичный потенциал V_s записывается как

$$V_s = V + \int \frac{e^2 n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + V_{XC}[n_s(\vec{r})], \quad (1.5)$$

где второе слагаемое - слагаемое Хартри - описывает электрон-электронное кулоновское отталкивание;

последнее слагаемое V_{XC} называется обменно-корреляционным потенциалом.

Здесь V_{XC} включает все многочастичные взаимодействия. Поскольку слагаемое Хартри и член V_{XC} зависят от плотности $n(\vec{r})$, которая зависит от φ_i , которая, в свою очередь, зависит от V_s , решение самосогласованных уравнений Кона - Шэма может быть произведено с помощью итеративной процедуры последовательных приближений. Как правило, отталкиваясь от начального приближения для $n(\vec{r})$, рассчитывается соответствующее слагаемое V_s , для которого затем решаются уравнения Кона - Шэма, из которых получается φ_i . Отсюда можно получить следующее приближение для плотности и т. д.

Основная проблема, связанная с методом теории функционала плотности заключается в том, что точные аналитические выражения для функционалов обменной и корреляционной энергии известны только для частного случая газа свободных электронов. Тем не менее, существующие приближения позволяют рассчитать ряд физических величин с достаточной точностью.

В физических приложениях наиболее распространено приближение локальной плотности (LDA), в котором принято, что функционал, вычисляемый для некоторой точки пространства, зависит только от плотности в этой точке:

$E_{XC}[n] = \int \varepsilon_{XC}(n)n(r)d^3r$. Приближение локальной спиновой плотности (LSDA) является непосредственным обобщением приближения локальной плотности, учитывающим спин электрона: $E_{XC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})n(r)d^3r$.

Достаточно точное выражение для плотности обменно-корреляционной энергии $\varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})$ было получено с помощью квантового метода Монте-Карло при расчётах газа свободных электронов. Метод обобщённого градиентного приближения (GGA) также является локальным, но, в отличие от метода локальной плотности, учитывает градиент плотности в точке

рассмотрения: $E_{XC}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{XC}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \vec{\nabla}n_{\uparrow}, \vec{\nabla}n_{\downarrow})n(r)d^3r$.

Использование этого приближения дает хорошие результаты при расчете геометрии и энергии основного состояния молекул. Существуют и более точные приближения, которые в значительной степени позволяют решить проблему вычисления функционала обменно-корреляционной энергии. На практике, метод Кона - Шэма может быть применён несколькими различными способами, в зависимости от цели исследования. В расчётах для физики твёрдого тела до сих пор широко используется приближение локальной плотности, вкупе с базисом плоских волн. Для расчётов электронной структуры молекул требуются более сложные выражения для функционалов. Так, большое число приближенных функционалов для расчёта обменно-корреляционного взаимодействия было развито для задач химии. Некоторые из них противоречат приближению пространственно однородного электронного газа, но тем не менее, в пределе при переходе к электронному газу должны сводиться к приближению локальной плотности.

Для расчётов физических задач наиболее часто применяется, по-видимому, уточнённая обменная модель Perdew - Burke - Ernzerhof, однако известно, что она приводит к ошибкам в калориметрических параметрах, будучи приложенной к расчётам молекул в газовой фазе. В расчётах квантовой химии одним из распространённых является вид обменного функционала, называемый BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr). Еще более широко распространено приближение B3LYP, которое основано на гибридном функционале, в котором обменная энергия рассчитывается с привлечением точного результата, полученного методом Хартри - Фока.

В целом, текущее состояние метода теории функционала плотности таково, что невозможно оценить погрешность расчёта, не сравнивая его результаты с другими подходами или с результатами экспериментов. В приближении сильно связанных электронов предполагается, что полный гамильтониан K системы можно приблизить гамильтонианом изолированного атома, сосредоточенного на каждом узле кристаллической решётки. Атомные орбитали φ_n , которые являются собственными функциями гамильтониана одного атома H_{at} , как

предполагают, являются очень маленькими на расстояниях, превышающих постоянную решётки. Это - то, что подразумевается под сильной связью. Далее предполагается, что любые добавки к атомному потенциалу ΔU , из которых нужно получить полный гамильтониан системы H , являются заметными только когда атомные орбитали являются маленькими.

Решение стационарного уравнения Шрёдингера для единственного электрона ϕ , как предполагают, является линейной комбинацией атомных орбиталей $\phi(\vec{r}) = \sum_n b_n \phi_n(\vec{r})$. Это приводит к матричному уравнению для коэффициентов b_n и блоховских энергий ε в форме:

$$\varepsilon(\vec{k}) = E_m - \frac{\beta_m + \sum_{\vec{R} \neq 0} \gamma_m(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{b_m + \sum_{\vec{R} \neq 0} \alpha_m(\vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}, \quad (1.6)$$

где E_m - энергия m -го атомного уровня;

$$\beta_m = - \int \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi(\vec{r}) d\vec{r};$$

$$\alpha_m(\vec{R}) = \int \psi_m^*(\vec{r}) \phi(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r};$$

$$\gamma_m(\vec{R}) = - \int \psi_m^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \phi(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} \text{ интегралы перекрытия.}$$

Модель сильно связанных электронов обычно используется для вычислений электронной зонной структуры и энергетических зон в статическом режиме. Однако динамический отклик систем можно изучать в комбинации с другими методами, наподобие приближения случайных фаз (RPA).

1.2 Полуэмпирические методы

При использовании неэмпирических расчетов основные затраты времени ЭВМ (~70%) направлены на вычисление интегралов межэлектронного взаимодействия ($\mu\nu | \lambda\sigma$). По мере увеличения размеров молекулы число таких интегралов возрастает как минимум пропорционально N^4 , N – размер базиса АО. Соответственно этому растут время и стоимость расчетов. Большие затраты компьютерных ресурсов привели к тому, что были разработаны несколько упрощенных схем, в которых трудно рассчитываемые интегралы заменяются некоторыми параметрами. Это могут быть величины, взятые из экспериментальных данных (например, потенциалы ионизации атомов из различных валентных состояний), либо параметры, не имеющие физического смысла, но подобранные таким образом, чтобы расчеты хорошо согласовывались с экспериментальными данными.

Кроме того, используются различные приближенные выражения, включающие эти параметры, для оценки интегралов взаимодействия. Основанные на данном подходе методы называются полуэмпирическими. Набор параметров и уравнений для оценки интегралов определяют параметризацию полуэмпирического метода. Различные уровни пренебрежения интегралами межэлектронного взаимодействия образуют иерархию полуэмпирических методов.

1.2.1 Метод присоединенных плоских волн

Метод основан на том, что в области между узлами, где потенциал постоянен (используется МТ-потенциал), функцию $\psi^k(r)$ записывают в виде суперпозиции конечного числа плоских волн, а в атомных областях требуют,

чтобы она имела более осциллирующий "атомный" характер. Это достигается путем разложения $\psi_{k,E}(r)$ по набору присоединенных плоских волн $\varphi_{k,E}(r)$:

$$\psi_{k,E}(r) = \sum_G G C_G \varphi_{k,E}(r) + G, E(r), \quad (1.7)$$

где суммирование ведется по векторам G обратной решетки.

ППВ $\varphi_{k,E}(r)$ определяются следующим образом:

а) вблизи атомов, $|r-R| < r_0$, $\varphi_{k,E}(r)$ - удовлетворяет уравнению Шредингера для атома:

$$-\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \nabla^2 \varphi_{k,E}(r) + V(|r-R|) \varphi_{k,E}(r) = E \varphi_{k,E}(r), \quad (1.8)$$

б) между атомами, $|r-R| > r_0$, $\varphi_{k,E}(r)$ - плоская волна;

$$\varphi_{k,E}(r) = e^{ikr}, \quad (1.9)$$

но связь E и k , например типа $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, отсутствует. Следует отметить, что

между атомами $\varphi_{k,E}(r)$ удовлетворяет уравнению для свободного электрона

$$H \varphi_{k,E}(r) = \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right) \varphi_{k,E}(r).$$

в) $\varphi_{k,E}(r)$ - непрерывная на границе.

Заметим, что производная от $\varphi_{k,E}(r)$ на границе $r = r_0$, в общем случае имеет разрыв, поэтому $\nabla^2 \varphi_{k,E}(r)$ обладает там особенностями δ -функции.

1.2.2 Метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ)

Для проведения расчетов по методу ОПВ не нужно применять МТ-потенциал, поэтому метод особенно ценен, когда желательно использовать немодифицированный потенциал. Ортогонализированная плоская волна — комбинация плоской волны, описывающей валентные электроны и атомных волн, описывающих основные электроны:

$$\varphi_k = e^{ikr} + \sum c_{bc} \psi_{ck}(r), \quad (1.10)$$

где суммирование ведется по всем уровням остова с блоховским вектором k .

Волновые функции остова предполагаются известными. Обычно их можно считать комбинациями атомных волновых функций, полученных в методе сильной связи. Постоянные коэффициенты bc определяются из требования ортогональности функций φ_k к каждому из состояний остова: $\int dr \psi_{ck}^*(r) \varphi_k(r) = 0$ откуда следует, что $bc = -\int dr \psi_{ck}^*(r) e^{ikr}$.

Поскольку и плоская волна e^{ikr} , и волновая ф-я остова $\psi_{ck}^*(r)$ удовлетворяют условию Блоха с волновым вектором k , ему также удовлетворяет ОПВ $\varphi_k(r)$. Поэтому можно, как и в методе ППВ, искать разложение реальных электронных собственных состояний для уравнения Шредингера в виде суперпозиции ОПВ:

$$\psi_k(r) = \sum c_g c \varphi_k + G \quad (1.11)$$

Как и в методе ППВ, мы можем определить коэффициенты c_g в (1.12) и энергию $E(k)$, подставив разложение (1.12) в функционал и потребовав, чтобы производные получающегося выражения по всем CG были $= 0$ (требование стационарности функционала $E[\psi]$), получим систему однородных уравнений для CG , приравнявая к нулю детерминант, составленный из коэффициентов CG , получаем уравнение, корни которого определяют $E(k)$.

Кристаллический потенциал $U(r)$ входит в получающуюся задачу на собственные значения только через его матричные элементы по ОПВ:

$$\int \varphi_k + G^*(r)U(r)\varphi_k + G(r)dr \quad (1.12)$$

Эффективность метода ОПВ связана с тем, что матричные элементы потенциала U по ОПВ оказываются малыми (в отличие от матричных элементов по плоским волнам), поэтому разложение по ОПВ быстро сходится.

1.2.3 Метод псевдопотенциала

Метод псевдопотенциала (ПП) возник как обобщение метода ОПВ. Предположим, что точная волн. функция записана в виде линейных комбинаций ОПВ. Пусть φ_{kv} есть часть этого разложения, в которое входят только плоские волны (описывающие валентные электроны):

$$\varphi_{kv}(r) = \sum G C C e^{[i(k+G)r]}, \quad (1.13)$$

Тогда мы можем переписать разложение (1.11) и (1.10) следующим образом:

$$\psi_{kv}(r) = \phi_{kv}(r) - \sum c \left[\int dr' \psi_{ck}^*(r') \phi_{kv}(r') \right] \psi_{ck}(r) \quad (1.14)$$

Поскольку $\psi_{kv}(r)$ - точная волновая функция валентного уровня, она удовлетворяет уравнению Шредингера с собственным значением E_{kv} :

$$H\psi_{kv} = E\psi_{kv}, \quad (1.15)$$

Подстановка (1.14) в (1.15) дает:

$$H - \sum c \left[\int dr' \psi_{ck}^*(r') \phi_{kv}(r') \right] H\psi_{ck}(r) = E_{kv} \left\{ \phi_{kv}(r) - \sum c \left[\int dr' \psi_{ck}^*(r') \phi_{kv}(r') \right] \psi_{ck}(r) \right\}, \quad (1.16)$$

Замечая, что $H\psi_{ck} = E_{kc}\psi_{kc}$ для точных уравнений остова, мы можем переписать (1.17) в виде:

$$(H + VR)\phi_{kv} = E_{kv}\phi_{kv}, \quad (1.17)$$

где более громоздкие члены отнесены в оператор VR , определяемый в соответствии с соотношением:

$$VR\psi = \sum c(E_{kv} - E_{kc}) \left[\int dr' \psi_{ck}^*(r') \psi(r') \right] \psi_{ck}, \quad (1.18)$$

В результате мы получили эффективное уравнение Шредингера (1.17), которому удовлетворяет плавная (не осциллирующая) составляющая ϕ_{kv} блоховской функции. Функция ϕ_{kv} может быть приближенно представлена в виде линейной комбинации малого числа плоских волн. Естественно

предположить поэтому, что для определения уровней валентных электронов для гамильтониана $H+VR$ применима теория почти свободных электронов. Это важнейшее свойство этого метода.

Псевдопотенциал определяется как сумма реального периодического потенциала $U(r)$ и VR :

$$V_{psevdo}(r) = U(r) + VR(r) \quad (1.19)$$

Свойства псевдопотенциала:

а) нелокальность вытекает из (1.18). Действие VR на волновую функцию, а следовательно, и V_{psevdo} не сводится к умножению ее на какую-либо функцию от r ;

б) псевдопотенциал зависит от E_{kv} искомого уровня, поэтому многие из фундаментальных теорем, например, об ортогональности собственных функций, принадлежащим различным собственным состояниям, уже не применимы для V_{psevdo} .

Теорема компенсации потенциалов. Реальный потенциал $U(r)$ в области кора всегда имеет притягивающий характер и поэтому матричный элемент $\langle \psi | U | \psi \rangle = \int dr \psi_{ck}^*(r) U(r) \psi(r)$ отрицателен. Соответствующий матричный элемент потенциала $VR(r)$, согласно (1.18) равен

$$\langle \psi | VR | \psi \rangle = \sum c(E_{kv} - E_{kc}) \left| \int dr \psi_{ck}^*(r) \psi(r) \right|^2, \quad (1.20)$$

Поскольку энергия валентных электронов всегда выше энергий уровня остова, последняя величина всегда положительна. Поэтому суммирование VR и U приводит к их, хотя бы частичной, компенсации. Это дает основание для утверждения, что псевдопотенциал во многих случаях будет достаточно мал, чтобы для расчетов псевдоволновых функций φ_{kv} можно было бы использовать

приближение почти свободных электронов и рассматривать псевдопотенциал VR как малое возмущение.

1.3 Выводы

В связи с успехами методов *ab-initio* и DFTсфера применения полуэмпирических методов сузилась. Рассмотрим те сферы и задачи, где возможно их применение на данный момент.

Спектроскопия и возбужденные состояния.

Возбужденные состояния молекул плохо описываются методами *ab-initio* а подходы, основанные на DFT, пока еще недостаточно разработаны. Полуэмпирические методы обеспечивают точность вычисления энергий возбуждения до ~ 0.5 эВ, позволяют давать классификацию электронных переходов, разбиение переходов на группы, хорошо описывают закономерности в рядах родственных соединений. Возможна интерпретация спектров сложных соединений с переходными металлами. Приблизительно описывают межмолекулярные взаимодействия. Однако в силу неуниверсальности всех методов в применении к любому новому классу соединений нет гарантии успеха, иногда может потребоваться репараметризация.

Оптимизация геометрии, значения теплоты образования, колебательные частоты.

Наиболее развитый метод – РМЗ. Пока что полуэмпирические методы – единственная группа квантово-химических методов, позволяющая работать с системами с числом атомов до нескольких тысяч. Они применимы к несложным белкам, где создают альтернативу ММ методам. Данные методы имеют следующие недостатки:

- методы плохо работают, когда на одном атоме имеются две неподеленные пары;

- методы не позволяют описать водородную связь;
- значения колебательных частот имеют тенденцию к завышению;
- требуется процедура масштабирования;
- нет систематических методов учета корреляций. Частично это учитывается за счет параметризации;
- есть тенденция к сильному завышению потенциальных барьеров и эффектов взаимодействия валентно не связанных атомов.

В силу перечисленных недостатков, из данной сферы применения полуэмпирические методы вытесняются методами DFT. Остается еще круг задач, связанных с определением геометрии в процессе подготовки данных для проведения расчетов более сложными методами, когда начинают с простых методов типа ММ и переходят от них к более сложным. Но и здесь теперь есть тенденция обходиться без полуэмпирических методов.

2 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ МЕТОД

2.1 Уравнение Шредингера для кристалла

Любое твердое тело представляет собой систему, состоящую из огромного числа ядер и ещё большего числа электронов. Современное состояние математической физики позволяет утверждать, что целый ряд сведений о свойствах такой системы, в том числе и об энергетическом спектре можно получить из решения уравнения Шредингера, описывающего стационарные состояния этой системы. В этом случае уравнение Шредингера имеет вид:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_j \frac{\partial^2}{\partial R_j^2} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq n} \frac{Z_j Z_n e^2}{R_{jn}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{r_{ik}} - \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{r_{ij}} \right\} \Psi(r_i, R_j) = E \Psi(r_i, R_j) \quad (2.1)$$

где m и M соответственно массы электронов и ядер;

r_i и R_j – радиус-векторы i -го электрона и j -го ядра;

Z_j и Z_n – атомные номера ядер;

R_{jn} , r_{ik} , r_{ij} – расстояния между соответствующими ядрами и электронами;

E – полная энергия кристалла;

Ψ – собственная волновая функция системы электронов и атомов.

В приведенном уравнении первое слагаемое описывает кинетическую энергию электронов, второе – кинетическую энергию ядер. Множители при волновой функции в следующих трёх слагаемых описывают соответственно, потенциальную энергию взаимодействия ядер с друг другом, электронов друг с другом и энергию взаимодействия электронов с ядрами. Сегодня неизвестны способы точного решения уравнения Шредингера, так как для кристалла волновая

функция Ψ зависит от огромного числа (10^{24} - 10^{25}) независимых переменных (в 1см^2 содержится примерно $5 \cdot 10^{22}$ ядер атомов, каждое ядро содержит большое количество электронов). Теория должна найти разумные допущения, которые позволят решать данное уравнение, сохранить его принципиальные черты, отличающие кристалл от отдельного изолированного атома. Прежде чем рассматривать свойства твердых тел необходимо рассмотреть закономерности образования твердого тела из отдельных изолированных атомов.

2.1.1 Обобществление электронов в кристалле

Для того чтобы понять особенности явлений, имеющих место в твердых телах, рассмотрим следующий идеализированный пример. Возьмем атом натрия. Расположим N атомов натрия на больших расстояниях друг от друга в трехмерном пространстве так, чтобы они образовали в значительно увеличенном виде кристаллическую решетку натрия. Так как расстояния между атомами r значительно больше параметра решетки a ($a = 4.3\text{Å}$; $r \gg a$), то взаимодействием между атомами можно пренебречь. На рисунке каждый атом изображен в виде потенциальной ямы, внутри которой проведены энергетические уровни $1s$, $2s$ и $2p$ - укомплектованы у натрия полностью, уровень $3s$ - наполовину, остальные уровни, расположенные выше уровня $3s$ - свободны. Изолированные атомы отделены друг от друга потенциальными барьерами шириной r . Высота барьера для электронов, находящихся на разных уровнях различна. Она равна расстоянию от этих уровней до нулевого уровня 00 . Потенциальный барьер препятствует свободному переходу электронов от одного атома к другому.

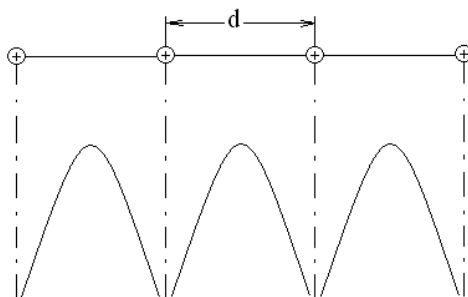


Рисунок 2.1- Расположение атомов натрия в линейной цепочке. d -параметр решетки.

Качественная картина распределения плотности вероятности обнаружения электронов на данном расстоянии от ядра показывает, что максимумы этих кривых примерно соответствуют положению боровских орбит для эти электронов. Теперь начнем сближать атомы натрия таким образом, чтобы в конце однородного сжатия они находились бы на расстояниях, равных параметру решетки. По мере сближения атомов взаимодействие между ними возрастало и достигло максимальной величины при образовании кристалла. При образовании кристалла потенциальные кривые, отделяющие соседние атомы, частично перекрываются и дают результирующую потенциальную кривую (1а2), проходящую ниже нулевого уровня 00 . При сближении атомов уменьшается не только ширина барьера, но и его высота. При этом оказывается, что высота барьера между атомами в кристалле оказывается даже ниже первоначального положения уровня валентных электронов $3s$. Таким образом, валентные электроны получают возможность практически беспрепятственно переходить от одного атома к другому. Об этом свидетельствует и характер волновых функций этих электронов: они перекрываются настолько сильно, что дают электронное облако практически равномерной плотности, чему соответствует состояние полного обобществления валентных электронов, при котором вероятность обнаружения их в любом месте решетки совершенно одинакова. Электронные облака внутренних оболочек атома не перекрываются вследствие чего состояние внутренних электронов в кристалле остаётся фактически таким же, как и в

изолированных атомах. Коллективизация валентных электронов является прямым следствием физической эквивалентности всех ионов решётки и поэтому каждый электрон принадлежит одновременно всем ионам решётки с равной вероятностью может быть обнаружен вблизи любого из них. Такие электроны образуют в кристалле электронный газ.

2.1.2 Основные приближения зонной теории

Существует три основных приближения в зонной теории которые помогают свести многоэлектронную задачу к одноэлектронной:

а) зонная теория твёрдых тел является моделью изучения электронных свойств идеальных периодических структур кристаллов. В этом суть первого приближения.

Ранее приведённое уравнение Шредингера удобно представить в виде:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.2)$$

где \hat{H} - гамильтониан кристалла;

Ψ - собственная волновая функция гамильтониана;

E – энергия кристалла.

Оператор Гамильтона включает в себя: оператор кинетической энергии электронов - $J_{\text{Э}}^K$; оператор кинетической энергии ядер - $J_{\text{Я}}^K$; потенциальную энергию попарного взаимодействия электронов $U_{\text{ЭЭ}}^{\text{П}}$, ядер $U_{\text{ЯЯ}}^{\text{П}}$, электронов с ядрами - $U_{\text{ЭЯ}}^{\text{П}}$. В этих обозначениях уравнение имеет вид:

$$[-J_{\text{Э}}^K - J_{\text{Я}}^K + U_{\text{ЭЭ}}^{\text{П}} + U_{\text{ЯЯ}}^{\text{П}} - U_{\text{ЭЯ}}^{\text{П}}]\Psi = E\Psi, \quad (2.3)$$

б) второе упрощение называют упрощением Борна-Оппенгеймера, при котором всю систему частиц разделяют на электроны и атомные ядра и рассматривают их кинетические энергии в равновесном состоянии. Пользуясь законом равенства количества движения в системе ядро-электрон без учёта количества движения от внешнего источника можем записать:

$$\frac{mv_{\text{Э}}^2}{2} = \frac{Mv_{\text{Я}}^2}{2} = kT, \quad (2.4)$$

Для водорода $M=1840m$. Из-за разницы масс будет и разница в скоростях теплового движения ядер и электронов. Ядра можно считать неподвижными по сравнению с электронами. Таким образом, движение электронов и ядер можно считать независимым, проходящим без обмена энергией между электронной и ядерной подсистемами частиц. В этом и состоит смысл адиабатического приближения (А.И. Ансельм “Введение в теорию полупроводников”, Физмат. изд. 1963 – в этой книге можно найти много интересного о методах решения уравнения Шредингера для кристалла).

в) третье допущение называют одноэлектронным приближением. Рассмотрим его более подробно в следующем параграфе. Таким образом, в основе зонной теории, приводящей к зонной картине электронного энергетического спектра твёрдого тела, лежат следующие главные приближения: Твёрдое тело представляет собой идеально периодический кристалл. Равновесные положения узлов кристаллической решётки фиксированы, т.е. ядра атомов считаются неподвижными (адиабатическое приближение). Малые колебания атомов вокруг равновесных положений, которые могут быть описаны как фононы, вводятся в последствии как возмущения электронного энергетического спектра. Многоэлектронная задача сводится к одноэлектронной: воздействие на данный электрон всех остальных описывается некоторым усреднённым периодическим полем.

2.1.3 Одноэлектронное описание многоэлектронных систем

Идея одноэлектронного приближения ведёт своё начало с доквантовой – боровской – теории сложных атомов. Эта модель основана на допущении, что действие на данный электрон всех ядер и всех остальных электронов системы приближённо можно заменить действием некоторого усреднённого “эффективного” поля, потенциальная энергия электрона в котором – так называемый “эффективный одноэлектронный потенциал”

$$U_{\text{ЭФ}} = U(\vec{r}) = U(x, y, z), \quad (2.5)$$

зависит только от координат этого электрона (x, y, z) . Таким путём исследование различных многоэлектронных систем сводится к исследованию движения одного электрона в полях с различными потенциалами. В дальнейшем нас будут интересовать не любые состояния электрона в поле (2.5), а лишь так называемые стационарные состояния. Таким состояниям в боровской модели атома соответствовали устойчивые орбиты электронов. В квантовой механике боровские орбиты для стационарных состояний электрона заменяются определёнными во всём трёхмерном пространстве одноэлектронными волновыми функциями,

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi(x, y, z), \quad (2.6)$$

которые называют также орбиталями.

Стационарным состояниям соответствуют определённые энергетические уровни. Таким образом последовательности одноэлектронных орбиталей для стационарных состояний электрона в поле (2.5)

$$\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots, \quad (2.7)$$

отвечает последовательность одноэлектронных уровней

$$E_1, E_2, E_3 \dots \quad (2.8)$$

или одноэлектронный энергетический спектр системы. Может случиться, что нескольким функциям (2.7) соответствует один и тот же энергетический уровень. Такой уровень называется вырожденным, а число разных функций, соответствующих этому уровню называют кратностью вырождения уровня.

$$\begin{array}{ll} \psi_1 \rightarrow E_1 & E_1 - \text{вырожденный уровень} \\ \psi_2 \rightarrow E_1 & 2 \text{ кратность вырождения} \end{array}$$

Вышесказанного вполне достаточно, чтобы понять чем занимаются почти все специалисты по электронной структуре кристаллов. Они вычисляются для разных систем орбитами (2.7) и уровни (2.8), поскольку в в одноэлектронном приближении наборы (2.7) и (2.8) исчерпывают все, что можно сказать об электронном строении и электронных свойствах любой системы. Действительно, система из N электронов описывается в одноэлектронной модели просто как совокупность частиц, каждая из которых находится на определенной орбитали (2.7). При этом стремление к минимальной энергии заставляет электроны занимать возможно более низкие уровни, однако в силу принципа Паули на каждой орбитали должно находиться не более двух электронов (в этом случае они имеют противоположные спины). Тогда оптические свойства системы определяются одноэлектронными переходами из одного состояния (Ψ_i) в другое (Ψ_j), а энергия, необходимая для отрыва электрона с некоторой орбитали Ψ_j – так называемый «орбитальный потенциал ионизации», – будет равна энергии соответствующего одноэлектронного уровня E_i , взятый с обратным знаком. В

то время как схема уровней (2.8) дает информацию об оптических свойствах, а также об электропроводности кристаллов, вид орбиталей позволяет судить о распределении электронной плотности в системе. Это обстоятельство связано с физическим смыслом волновой функции. Квадрат модуля волновой функции в некоторой точке пространства пропорционален вероятности нахождения электрона в этой точке пространства. Если взять, как это делают обычно, орбитали (2.7) нормированными т.е. :

$$|\psi|^2 dV = 1$$

где интеграл взят по всему пространству, то величина $|\psi|^2$ для каждой из орбиталей даст распределение вероятностей для электрона на соответствующей орбитали.

Результирующая электронная плотность для всей системы определяется выражением

$$\rho(r) = 2 \sum' (|\psi_i|^2) + \sum'' (|\psi_i|^2) \rho(r),$$

где Σ' – означает суммирование по дважды занятым орбиталям

Σ'' – суммирование по однократно занятым орбиталям.

Способы решения одноэлектронных задач связаны с именами Хартри и Фока. Особенно много в этом направлении сделал ленинградский ученый Владимир Александрович Фок. Метод Хартри-Фока позволяет многоэлектронную задачу свести к одноэлектронной, путем замены взаимодействия каждого электрона с усредненным полем всех остальных электронов. Обозначив потенциальную энергию i -го электрона в усредненном поле (Ωi), и зависимость не только от движения всех электронов, но и от движения данного электрона, мы переходим к усредненному полю. Усредненное поле не только определяет

движение электрона, но и само зависит от его движения. Его вызывают самосогласованным. С помощью самосогласованного поля удалось значительно продвинуться в решении уравнения Шредингера.

2.2 Теория возмущений

2.2.1 Постановка задачи

Задачу на собственные значения оператора H^ϵ , т.е. уравнение Шредингера для стационарных состояний, удаётся решить аналитически лишь в очень немногих случаях. Простых аналитических решений для большинства задач не существует. Поэтому приходится искать некоторые приближённые методы решения. Одним из приближенных методов является метод возмущений, который применяется тогда, когда оператор гамильтониана H^ϵ задачи мало отличается от некоторого гамильтониана H_0^ϵ , для которого уравнение Шредингера решается точно. Тогда оператор $\Delta H^\epsilon = H^\epsilon - H_0^\epsilon$ можно рассматривать как малую поправку к H_0^ϵ (малое возмущение). Пусть, например, атом взаимодействует с внешним электромагнитным полем, которое мало по сравнению с внутриатомным полем. Тогда действие внешнего поля можно считать малым возмущением.

Итак, пусть

$$H^\epsilon = H_0^\epsilon + W^\epsilon \quad (2.9)$$

причём $W^\epsilon \sim \lambda$, λ - малый параметр, $\lambda \ll 1$. Считаем, что решение задачи на собственные значения оператора H_0^ϵ известно:

$$\hat{H}_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} \quad (2.10)$$

Наша задача заключается в решении возмущённой задачи

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.11)$$

на основании известных решений задачи (2.10).

Искомую функцию $\Psi = \Psi(x)$ разложим по полной системе волновых функций невозмущённой задачи (для простоты полагаем, что рассматриваемая квантовая система является одномерной):

$$\Psi(x) = \sum_n C_n \Psi_n^{(0)}(x) \quad (2.12)$$

Подставляем (2.12) в (2.11), полученное равенство умножаем на $\Psi_m^{(0)*}$ и интегрируем по всему пространству. В результате получаем:

$$\sum_n H_{mn} C_n = E C_m, \quad H_{mn} = \int \Psi_m^{(0)*} \hat{H} \Psi_n^{(0)} dx \quad (2.13)$$

Вычислим матричный элемент H_{mn} , учитывая представление (2.9) для оператора Гамильтона:

$$H_{mn} = H_{mn}^{(0)} + W_{mn} = E_n^{(0)} \delta_{mn} + W_{mn} \quad (2.14)$$

где W_{mn} - матричный элемент энергии возмущения. Подстановка (2.14) в (2.13) даёт:

$$\sum_n (E_n^{(0)} \delta_{mn} + W_{mn}) C_n = E C_m \quad (2.15)$$

или

$$(E_m^{(0)} - E + W_{mm}) C_m + \sum_{n(\neq m)} W_{mn} C_n = 0 \quad (2.16)$$

Пока выражение (2.16) - точное уравнение. Теперь же будем считать, что $W \sim \lambda$, где λ - малый параметр. Если $\lambda = 0$, то из (2.16) выводим: $(E_m^{(0)} - E) C_m = 0$

Полагая здесь $C_n = 0$ при $n \neq m$, $C_m = 1$, т.е. $C_n = \delta_{nm}$, получаем: $E \equiv E_m^{(0)}$. Согласно (2.12), это значение энергии отвечает волновой функции $\Psi(x) = \Psi_m^{(0)}(x)$. Это точное решение невозмущённой задачи (см. формулу (3.14), в которой нужно положить $C_n = \delta_{nm}$).

При $\lambda \neq 0$ разложим C_m и E в ряд по степеням λ :

$$\begin{aligned} C_m &= C_m^{(0)} + \lambda C_m^{(1)} + \lambda^2 C_m^{(2)} + \dots, \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (2.17)$$

Наша задача - найти коэффициенты этих разложений.

Пусть каждому уровню энергии $E_m^{(0)}$ соответствует только одна волновая функция $\Psi_m^{(0)}$. Подставляем (2.17) в (2.16) и затем собираем члены с одинаковыми степенями λ (учитываем лишь члены $\sim \lambda$):

$$\begin{aligned} (E_m^{(0)} - E^{(0)}) C_m^{(0)} + (W_{mm} - \lambda E^{(1)}) C_m^{(0)} + \\ + (E_m^{(0)} - E^{(0)}) \lambda C_m^{(1)} + \sum_{n(\neq m)} W_{mn} C_n^{(0)} + \dots = 0 \end{aligned} \quad (2.18)$$

Если положить $\lambda = 0$, получим нулевое приближение. Пусть нас интересует уровень k , т.е. уровень с энергией, близкой к $E_k^{(0)}$. Тогда из решений $(E_m^{(0)} - E_k^{(0)})C_m^{(0)} = 0$ ($m=1,2,\dots$) выбираем k -ое:

$$E^{(0)} = E_k^{(0)}; \quad C_m^{(0)} = \delta_{mk} \quad (2.19)$$

Это - нулевое приближение.

Это решение подставляем в (2.18) (сохраняем лишь члены порядка λ):

$$(W_{mm} - \lambda E^{(1)})\delta_{mk} + (E_m^{(0)} - E_k^{(0)})\lambda C_m^{(1)} + \sum_{n(\neq m)} W_{mn}\delta_{nk} = 0 \quad (2.20)$$

Если взять уравнение с $m = k$ (в этом случае два последних слагаемых в левой части (2.20) обращаются в нуль), то:

$$W_{kk} - \lambda E^{(1)} = 0 \quad \rightarrow \quad W_{kk} = \lambda E^{(1)} \quad (2.21)$$

Мы получили, таким образом, поправку первого порядка к энергии. Если $m \neq k$ (первое слагаемое слева в (2.20) обращается в нуль), то из (2.20) выводим:

$$\lambda C_m^{(1)} = \frac{W_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (m \neq k) \quad (2.22)$$

Чтобы найти второе приближение, нужно учесть в (2.18) члены $\sim \lambda^2$.

Очевидно, что условие малости возмущения имеет вид (см.(2.21)): $\lambda |C_m^{(1)}| \ll 1$. Это неравенство является условием применимости теории возмущений.

Учитывая разложения (2.12) и (2.17), выпишем наше решение в первом приближении:

$$\Psi_k = \Psi_k^{(0)} + \sum_{\substack{m \\ (m \neq k)}} \frac{W_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} + \dots, \quad (2.23)$$

$$E_k = E_k^{(0)} + W_{kk} + \dots$$

Таким образом, поправка к уровням энергии в первом приближении равна среднему значению энергии возмущения в невозмущённом состоянии $\Psi_k^{(0)}$.

2.2.2 Возмущение при наличии вырождения

Считаем, что собственному значению $E_n^{(0)}$ нулевого гамильтониана H_0 отвечает несколько собственных функций: $\Psi_{n1}^{(0)}, \Psi_{n2}^{(0)}, \dots, \Psi_{nf}^{(0)}$ (f - кратность вырождения). Вместо этих функций можно взять произвольную линейную комбинацию

$\Psi_n = \sum_{\beta=1}^f a_{\beta} \Psi_{n\beta}^{(0)}$. Это также будет решение уравнения

Шредингера, отвечающее собственным значениям энергии $E_n^{(0)}$. Поэтому возникает вопрос: как получить правильное нулевое приближение задачи с гамильтонианом $H = H_0 + W$. Для получения ответа обратимся к уравнению (2.6), в котором мы учтём вырождение, заменяя n на $n\alpha$, m на $m\beta$:

$$\Psi(x) = \sum_{n\alpha} C_{n\alpha} \Psi_{n\alpha}^{(0)}(x), \quad (2.24)$$

$$(E_m^{(0)} - E + V_{m\beta, m\beta})C_{m\beta} + \sum_{n\alpha (n\alpha \neq m\beta)} V_{m\beta, n\alpha} C_{n\alpha} = 0, \quad (2.25)$$

где $V_{m\beta, n\alpha} = \int \Psi_{m\beta}^{(0)} V \Psi_{n\alpha}^{(0)} dx$,

$E_m^{(0)}$ - энергия невозмущённого уровня.

Пусть мы хотим найти уровень энергии возмущённой системы E_k , близкий к $E_k^{(0)}$, и соответствующую волновую функцию $\Psi_k(x)$. В отсутствие вырождения мы просто считали, что функции нулевого приближения совпадают с невозмущёнными и поэтому $C_k^{(0)} = 1$, а остальные $C_m^{(0)} = 0$ ($m \neq k$). Теперь

будем считать, что $C_{n\alpha} = \begin{cases} C_{k\alpha}^{(0)} \neq 0, & \alpha = 1, \dots, f_k \quad (n = k), \\ 0, & n \neq k. \end{cases}$

Чтобы получить правильную волновую функцию нулевого приближения, из уравнений (2.25) выберем те, в которые входят коэффициенты $C_{k\alpha}$, не равные

нулю: $(E_k^{(0)} - E + V_{k\beta, k\beta})C_{k\beta} + \sum_{\alpha (\alpha \neq \beta)} V_{k\beta, k\alpha} C_{k\alpha}^{(0)} = 0$.

Так как мы ограничиваемся уровнем k , то для упрощения записи опускаем индекс k в матричных элементах энергии возмущения и коэффициентах разложения (держа его в уме). Тогда в упрощённой записи имеем:

$$(E_k^{(0)} - E + V_{\beta\beta})C_{\beta}^{(0)} + \sum_{\alpha (\alpha \neq \beta)} V_{\beta\alpha} C_{\alpha}^{(0)} = 0 \quad (\beta = 1, 2, \dots, f_k) \quad (2.26)$$

(в $E_k^{(0)}$) оставляем индекс k , чтобы подчеркнуть, что речь идёт об уровне энергии k). Равенства (2.26) – это однородная система уравнений. Она имеет нетривиальные решения, если её определитель $\Delta(E)$ равен нулю, т.е. если

$$\Delta(E) \equiv \begin{vmatrix} (E_k^{(0)} + V_{11} - E) & V_{12} & \dots & V_{1f_k} \\ V_{21} & (E_k^{(0)} + V_{22} - E) & \dots & V_{2f_k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ V_{f_k 1} & \dots & \dots & (E_k^{(0)} + V_{f_k f_k} - E) \end{vmatrix} = 0.$$

Это уравнение относительно E степени f_k , оно называется вековым (или секулярным). Из него получаем f_k корней: $E = E_{k1}, E_{k2}, \dots, E_{kf_k}$.

Таким образом, при наложении возмущения вырожденный уровень расщепляется на ряд близких уровней, т.е. вырождение снимается. При наличии кратных корней вырождение снимается лишь частично. Для каждого из корней $E_{k\alpha}$ решаем систему уравнений (2.26) и получаем свой набор амплитуд $C_{\beta}^{(0)}$.

Чтобы это отметить, введём для $C_{\beta}^{(0)}$ ещё один индекс (α), так что набор амплитуд для уровня с энергией $E = E_{k\alpha}$ запишется так:

$C_{\alpha 1}^{(0)}, C_{\alpha 2}^{(0)}, \dots, C_{\alpha f_k}^{(0)}$ ($\alpha = 1, 2, \dots, f_k$). Мы получили волновую функцию нулевого

приближения. Каждый уровень энергии $E_{k\alpha}$ описывается своей волновой

функцией: $\phi_{k\alpha} = \sum_{\beta=1}^{f_k} C_{\alpha\beta}^{(0)} \Psi_{k\beta}^{(0)}(x)$. Критерий применимости теории возмущений

имеет вид: $|V_{m\beta, n\alpha}| \ll |E_m^{(0)} - E_n^{(0)}|$.

2.3 Теории возмущений для $\vec{k} \cdot \hat{p}$ метода

В физике твердого тела, $\vec{k} \cdot \hat{p}$ теория возмущений, является приближительной схемой расчета зонной структуры (в частности, эффективной массы) и оптических свойств кристаллических твердых тел. Это произносится как " k точка p ", и называется " $\vec{k} \cdot \hat{p}$ метод". Эта теория была применена в частности, в рамках модели Латтинжера-Кона.

2.3.1 Теорема Блоха и волновые векторы

Согласно квантовой механике (в одноэлектронном приближении), электроны в любом материале имеют волновые функции, которые могут быть описаны следующим уравнением Шредингера:

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V\right)\psi = E\psi, \quad (2.27)$$

где \hat{p} - квантово-механический оператор импульса;

V - потенциал, и

m - масса электрона;

(Эта формула не учитывает спин-орбитального эффекта, см. ниже.)

В кристаллическом веществе, V - периодическая функция, с той же периодичностью, как и кристаллическая решетка. Теорема Блоха доказывает, что решение этого дифференциального уравнения можно записать следующим образом:

$$\psi_{n,k}(x) = e^{ikx} u_{n,k}(x), \quad (2.28)$$

где k -вектор (так называемый волновой вектор);

n -дискретное число (так называемая групповое число);

$U_{n,k}$ -функция с той же периодичностью, что и кристаллическая решетка.

Для любого n , связанного состояния называются группой. В каждой группе, будет соотношение между импульсом k и энергией состояния $E_{n,k}$, называемая группой дисперсии.

2.3.2 Связь теории возмущений с $\vec{k} \cdot \hat{p}$ методом

Периодической функции $U_{n,k}$ удовлетворяет уравнение Шредингера типа:

$$H_k u_{n,k} = E_{n,k} u_{n,k},$$

где гамильтониан является,

$$H_k = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \hat{p}}{m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V,$$

Обратите внимание, что k такой вектор, состоящий из трех действительных чисел равен единице обратной длины, а p есть вектор операторов,

$$\vec{k} \cdot \hat{p} = k_x (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) + k_y (-i\hbar \frac{\partial}{\partial y}) + k_z (-i\hbar \frac{\partial}{\partial z}),$$

В любом случае, мы запишем этот гамильтониан в виде суммы двух слагаемых:

$$H = H_0 + H'_k, H'_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{\epsilon}}{m}, H_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon^2}{2m} + V,$$

Это выражение является основой для теории возмущений. «Невозмущенного гамильтониана» H_0 , что фактически равно точного гамильтониана при $k = 0$ (то есть, на гамма-точке). «Возмущение» это термин, H'_k . Анализ результатов, что называется " $\vec{k} \cdot \vec{\epsilon}$ теорией возмущений", в связи с членом, пропорциональным $\vec{k} \cdot \vec{\epsilon}$. Результатом этого анализа является выражение для $E_{n,k}$ и $U_{n,k}$ при $k=0$. Отметим, что «возмущение» H'_k постепенно становится меньше, k стремится к нулю. Таким образом, $\vec{k} \cdot \vec{\epsilon}$ теория возмущений является наиболее точной при малых значениях k . Однако, если достаточное количество элементов, включенных в возмущенное расширение, то теория действительно может быть достаточно точной при любом значении k во всей зоне Бриллюэна.

2.3.3 Выражение для невырожденной зоны

Для невырожденной зоны (например, группа, которая имеет разную энергию при $k = 0$ от любой другой группы), с экстремум в точке $k = 0$, и без спин-орбитальное взаимодействие, в результате $\vec{k} \cdot \vec{\epsilon}$ теории возмущений (в низшем нетривиальном порядке):

$$u_{n,k} = u_{n,0} + \frac{\hbar}{m} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle u_{n,0} | \vec{k} \cdot \hat{p} | u_{n',0} \rangle}{E_{n,0} - E_{n',0}} u_{n',0},$$

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

Параметры, которые необходимы, чтобы сделать эти расчеты, а именно:

$E_{n,0}$ и $\langle u_{n,0} | \hat{p} | u_{n',0} \rangle$, как правило, вытекает из экспериментальных данных. (Последняя называется "оптическим элементом матрицы"). На практике, сумма по n' часто включает в себя только ближайшую одну или две полосы, так как они, как правило, наиболее важными (в связи с знаменателем). Тем не менее, для повышения точности, особенно при больших k , больше полос, должны быть включены, а также дополнительные условия в возмущенном расширении, чем те, что написаны выше.

2.4 Выводы

Информация которая была изложена в разделе 2 четко проводит параллель между однокристаллическим приближением уравнения Шредингера и теорией возмущения. Также приведен вывод **к.р** метода из теории возмущения. Были получены выражения для собственных значений и собственных функций в невырожденном и вырожденном состояниях, которые являются аналогами при расчетах для зоны проводимости и валентной зоны.

3 РАСЧЕТ ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ ОСНОВНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

3.1 Вывод формулы для расчета эффективной массы

Согласно квантовой механике (в одноэлектронном приближении), электроны в любом материале имеют волновые функции, которые могут быть описаны следующим уравнением Шредингера:

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V\right)\psi = E\psi, \quad (3.1)$$

где \hat{p} - квантово-механический оператор импульса;

V - потенциал;

m - масса электрона;

(Эта формула не учитывает спин-орбитального эффекта, см. ниже.)

В кристаллическом веществе, V - периодическая функция, с той же периодичностью, как и кристаллическая решетка. Теорема Блоха доказывает, что решение этого дифференциального уравнения можно записать следующим образом:

$$\psi_{n,k}(x) = e^{ikx} u_{n,k}(x), \quad (3.2)$$

где k - вектор (так называемый волновой вектор);

n - дискретное число (так называемая групповое число);

$U_{n,k}$ - функция с той же периодичностью, что и кристаллическая решетка.

Для любого n , связанного состояния называются группой. В каждой группе, будет соотношение между импульсом k и энергией состояния $E_{n,k}$, называемая группой дисперсии.

Периодической функции $U_{n,k}$ удовлетворяет уравнение Шредингера типа:

$$H_k u_{n,k} = E_{n,k} u_{n,k}, \quad (3.3)$$

где гамильтониан является.

$$H_k = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \hat{p}}{m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V, \quad (3.4)$$

Обратите внимание, что \vec{k} такой вектор, состоящий из трех действительных чисел равен единице обратной длины, а \hat{p} есть вектор операторов,

$$\vec{k} \cdot \hat{p} = k_x (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) + k_y (-i\hbar \frac{\partial}{\partial y}) + k_z (-i\hbar \frac{\partial}{\partial z}), \quad (3.5)$$

В любом случае, мы запишем этот гамильтониан в виде суммы двух слагаемых:

$$H = H_0 + H'_k, \quad (3.6)$$

$$H'_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \hat{p}}{m}, \quad (3.7)$$

$$H_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V, \quad (3.8)$$

Это выражение является основой для теории возмущений. «Невозмущенный гамильтониан» H_0 , который фактически одно и то же что гамильтониана при $k=0$ (то есть, на гамма-точке, в центре зоны Бриллюэна). «Возмущение» это не что иное как H'_k . Полученный результат, что называется "**k·p** теорией возмущений", в связи с членом, пропорциональным **k·p**. Результатом этого анализа является выражение для $E_{n,k}$ и $U_{n,k}$ при $k=0$. Отметим, что «возмущение» H'_k постепенно становится меньше, k стремится к нулю. Таким образом, **k·p** теория возмущений является наиболее точной при малых значениях k . Однако, если достаточное количество элементов, включенных в возмущение, то теория действительно может быть достаточно точной при любом значении k во всей зоне Бриллюэна.

Зону проводимости можно рассматривать как зону не имеющую вырождения, так как каждому значению энергии соответствует только одно значение волновой функции.

Исходя из этого можно воспользоваться теорией возмущения в отсутствии вырождения для получения формулы расчета эффективной массы полупроводника.

Для этого рассмотрим значение энергии в точке экстремума, то есть при $k=0$, без учета спин-орбитально эффекта. Тогда получим выражения

$$u_{n,k} = u_{n,0} + \frac{\hbar}{m} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle u_{n,0} | \vec{k} \cdot \vec{p} | u_{n',0} \rangle}{E_{n,0} - E_{n',0}} u_{n',0}, \quad (3.9)$$

$$E_{n,k} = E_{n,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle u_{n,0} | \vec{k} \cdot \vec{p} | u_{n',0} \rangle|^2}{E_{n,0} - E_{n',0}}, \quad (3.10)$$

Рассмотрим как получились эти выражения. Для этого нам поможет первое и второе приближение теории возмущения при отсутствии вырождения. Ниже будут подробно рассмотрены как получились эти выражения.

Задачу на собственные значения оператора \hat{H}^ϵ , т.е. уравнение Шредингера для стационарных состояний, удаётся решить аналитически лишь в очень немногих случаях. Простых аналитических решений для большинства задач не существует. Поэтому приходится искать некоторые приближённые методы решения. Одним из приближенных методов является метод возмущений, который применяется тогда, когда оператор гамильтониана \hat{H}^ϵ задачи мало отличается от некоторого гамильтониана \hat{H}_0^ϵ , для которого уравнение Шредингера решается точно. Тогда оператор $\Delta\hat{H}^\epsilon = \hat{H}^\epsilon - \hat{H}_0^\epsilon$ можно рассматривать как малую поправку к \hat{H}_0^ϵ (малое возмущение). Пусть, например, атом взаимодействует с внешним электромагнитным полем, которое мало по сравнению с внутриатомным полем. Тогда действие внешнего поля можно считать малым возмущением.

Итак, пусть

$$\hat{H}^\epsilon = \hat{H}_0^\epsilon + W^\epsilon, \quad (3.11)$$

причём $W^\epsilon \sim \lambda$, λ - малый параметр, $\lambda \ll 1$. Считаем, что решение задачи на собственные значения оператора \hat{H}_0^ϵ известно:

$$\hat{H}_0^\epsilon \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}, \quad (3.12)$$

Наша задача заключается в решении возмущённой задачи

$$\hat{H}^\epsilon \Psi = E \Psi, \quad (3.13)$$

на основании известных решений задачи (3.12).

Искомую функцию $\Psi = \Psi(x)$ разложим по полной системе волновых функций невозмущённой задачи (для простоты полагаем, что рассматриваемая квантовая система является одномерной):

$$\Psi(x) = \sum_n C_n \Psi_n^{(0)}(x), \quad (3.14)$$

Подставляем (3.14) в (3.13), полученное равенство умножаем на $\Psi_m^{(0)*}$ и интегрируем по всему пространству. В результате получаем:

$$\sum_n H_{mn} C_n = E C_m, \quad H_{mn} = \int \Psi_m^{(0)*} H \Psi_n^{(0)} dx, \quad (3.15)$$

Вычислим матричный элемент H_{mn} , учитывая представление (3.11) для оператора Гамильтона:

$$H_{mn} = H_{mn}^{(0)} + W_{mn} = E_n^{(0)} \delta_{mn} + W_{mn}, \quad (3.16)$$

где W_{mn} - матричный элемент энергии возмущения. Подстановка (3.16) в (3.15) даёт:

$$\sum_n (E_n^{(0)} \delta_{mn} + W_{mn}) C_n = E C_m, \quad (3.17)$$

или

$$(E_m^{(0)} - E + W_{mm}) C_m + \sum_{n(\neq m)} W_{mn} C_n = 0, \quad (3.18)$$

Пока выражение (3.18) - точное уравнение. Теперь же будем считать, что $W \sim \lambda$, где λ - малый параметр. Если $\lambda = 0$, то из (3.18) выводим: $(E_m^{(0)} - E)C_m = 0$

Полагая здесь $C_n = 0$ при $n \neq m$, $C_m = 1$, т.е. $C_n = \delta_{nm}$, получаем: $E \equiv E_m^{(0)}$. Согласно (3.14), это значение энергии отвечает волновой функции $\Psi(x) = \Psi_m^{(0)}(x)$. Это точное решение невозмущённой задачи (см. формулу (3.14), в которой нужно положить $C_n = \delta_{nm}$).

При $\lambda \neq 0$ разложим C_m и E в ряд по степеням λ :

$$\begin{aligned} C_m &= C_m^{(0)} + \lambda C_m^{(1)} + \lambda^2 C_m^{(2)} + \dots, \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (3.19)$$

Наша задача - найти коэффициенты этих разложений.

Пусть каждому уровню энергии $E_m^{(0)}$ соответствует только одна волновая функция $\Psi_m^{(0)}$. Подставляем (3.19) в (3.18) и затем собираем члены с одинаковыми степенями λ (учитываем лишь члены $\sim \lambda$):

$$\begin{aligned} (E_m^{(0)} - E^{(0)})C_m^{(0)} + (W_{mm} - \lambda E^{(1)})C_m^{(0)} + \\ + (E_m^{(0)} - E^{(0)})\lambda C_m^{(1)} + \sum_{n(\neq m)} W_{mn} C_n^{(0)} + \dots = 0 \end{aligned} \quad (3.20)$$

Если положить $\lambda = 0$, получим нулевое приближение. Пусть нас интересует уровень k , т.е. уровень с энергией, близкой к $E_k^{(0)}$. Тогда из решений $(E_m^{(0)} - E^{(0)})C_m^{(0)} = 0$ ($m = 1, 2, \dots$) выбираем k -ое:

$$E^{(0)} = E_k^{(0)}; \quad C_m^{(0)} = \delta_{mk}, \quad (3.21)$$

Это - нулевое приближение.

Это решение подставляем в (3.20) (сохраняем лишь члены порядка λ):

$$(W_{mm} - \lambda E^{(1)})\delta_{mk} + (E_m^{(0)} - E_k^{(0)})\lambda C_m^{(1)} + \sum_{n(\neq m)} W_{mn}\delta_{nk} = 0, \quad (3.22)$$

Если взять уравнение с $m = k$ (в этом случае два последних слагаемых в левой части (12) обращаются в нуль), то:

$$W_{kk} - \lambda E^{(1)} = 0 \quad \rightarrow \quad W_{kk} = \lambda E^{(1)}, \quad (3.23)$$

Мы получили, таким образом, поправку первого порядка к энергии. Если $m \neq k$ (первое слагаемое слева в (3.22) обращается в нуль), то из (3.22) выводим:

$$\lambda C_m^{(1)} = \frac{W_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \quad (m \neq k), \quad (3.24)$$

Чтобы найти второе приближение, нужно учесть в (3.20) члены $\sim \lambda^2$.

Очевидно, что условие малости возмущения имеет вид (см.(3.23)): $\lambda |C_m^{(1)}| \ll 1$. Это неравенство является условием применимости теории возмущений.

Учитывая разложения (3.14) и (3.19), выпишем наше решение в первом приближении:

$$\Psi_k = \Psi_k^{(0)} + \sum_{m \substack{ \\ (m \neq k)}} \frac{W_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} + \dots, \quad (3.25)$$

$$E_k = E_k^{(0)} + W_{kk} + \dots$$

Таким образом, поправка к уровням энергии в первом приближении равна среднему значению энергии возмущения в невозмущённом состоянии $\Psi_k^{(0)}$.

Найдем теперь второе приближение; для этого следует учесть члены с λ^2 . Подставим первое приближение (3.23), (3.24) и (3.20) тогда

$$\left[\begin{aligned} & (w_{mm} - w_{kk}) \frac{w_{mk}}{E_k^0 - E_m^0} - E^{(2)} \delta_{mk} + \\ & + (E_m^0 - E_k^0) c_m^{(2)} + \sum_{n \neq k} w_{mn} \frac{w_{nk}}{E_k^0 - E_n^0} \end{aligned} \right] + 0(\lambda^3) = 0 \quad (3.26)$$

Где через $0(\lambda^3)$ обозначены члены порядка λ^3 и выше. Пренебрегая этими членами, получим уравнения для определения $E^{(2)}$ и $c_m^{(2)}$ (второе приближение).

При этом уравнения номера $m = k$ получается в виде

$$-E^{(2)} + \sum_{k \neq n} \frac{w_{kn} w_{nk}}{E_k^0 - E_n^0} = 0, \quad (3.27)$$

Отсюда находим поправку к энергии во втором приближении:

$$E^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{w_{kn} w_{nk}}{E_k^0 - E_n^0}, \quad (3.28)$$

Из уравнений с $m \neq k$ найдем $c_m^{(2)}$:

$$c_m^{(2)} = -\frac{w_{kn} w_{nk}}{(E_m^0 - E_k^0)^2} + \sum_n \frac{w_{kn} w_{nk}}{(E_k^0 - E_n^0)(E_k^0 - E_m^0)}, m \neq k, n \neq k. \quad (3.29)$$

Эту процедуру можно продолжать и дальше, переходя ко все более и более высоким приближениям. Мы ограничимся вторым приближением и впишем результат. Согласно (3.19), (3.21), (3.23), (3.24), (3.28), и (3.29) имеем

$$E_k = E_k^0 + \lambda w_{kk} + \lambda^2 \sum_{n \neq k} \frac{w_{kn} w_{nk}}{E_k^0 - E_n^0} + o(\lambda^3), \quad (3.30)$$

$$c_m = \lambda \frac{w_{mk}}{(E_m^0 - E_k^0)} + \lambda^2 \left(\sum_n \frac{w_{mn} w_{nk}}{(E_k^0 - E_n^0)(E_k^0 - E_m^0)} - \frac{w_{kk} w_{mk}}{(E_m^0 - E_k^0)^2} \right) + o(\lambda^3). \quad (3.31)$$

Из этих формул видно, что предположение о малости оператора \mathbb{W}^ϵ в сравнении с \mathbb{H}_0^ϵ означает малость отношения

$$\left| \frac{\lambda w_{nm}}{E_n^0 - E_m^0} \right| \ll 1, n \neq m, \quad (3.32)$$

При выполнении этого условия поправочные члены в (3.30) и (3.31) малы, и собственные значения E_k оператора \mathbb{H}^ϵ и его собственные функции $c_m(k)$ близки к собственным значениям и собственным функциям оператора \mathbb{H}^0 . Условие (3.32) — это условие применимости теории возмущений. На основании (3.23) это условие может быть записано также в виде

$$\frac{W_{mn}}{|E_m - E_n|} \ll 1, n \neq m, \quad (3.33)$$

где W_{mn} суть матричные элементы оператора возмещения.

Пользуясь (3.14), (3.23) а также (3.23), мы можем записать наше решение

$$\Psi_k = \Psi_k^{(0)} + \sum_{m \neq k} \frac{W_{mk}}{E_k^{(0)} - E_m^{(0)}} \Psi_m^{(0)} + \dots, \quad (3.34)$$

$$E_k = E_k^{(0)} + W_{kk} + \dots, W_{kk} = \int \Psi_k^{0*} W \Psi_k^0 dx.$$

Из формулы (3.34), видно что,

$$W_{kk} = \int \Psi_k^{0*} W \Psi_k^0 dx, \quad (3.35)$$

Согласно (3.7) которое равно возмущению системы, мы имеем два слогаемых, первого и второго порядка. Нам необходимо рассмотреть слогаемое с $\vec{k} \cdot \vec{p}$ и если эти слогаемые домножить на Ψ_k^{0*} и проинтегрировать по x то получим:

$$\int u_{n,0} \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}}{m} \Psi_{n',0} dx \rightarrow \frac{\hbar}{m} \int u_{n,0} \vec{k} \cdot \vec{p} \Psi_{n',0} dx, \quad (3.36)$$

Итоговое значение уравнения (3.36) есть не что иное как

$$\frac{\hbar}{m} \langle u_{n,0} | \vec{k} \cdot \vec{p} | u_{n',0} \rangle, \quad (3.37)$$

Выражение (3.37) называется BRA KET, матричное представление элементов.

Если вывод выражения (3.37) подставить в (3.30) и (3.31), а функцию ψ_k заменить на $u_{n,k}$ согласно (3.2) получим исходные уравнения (3.9) и (3.10)

3.2 Расчет эффективной массы

Как уже говорилось мы рассматриваем расчет эффективной массы в точке экстремума, а это значит что $\vec{k} = 0$, подставив это значение в (3.10) получим

$$E_{nk} = E_{n0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (3.38)$$

где m^* определено как эффективная масса.

Если сравнить (3.10) и (3.38) получим

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2 k^2} \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle u_{n,0} | \vec{k} \cdot \hat{p} | u_{n',0} \rangle|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0}, \quad (3.39)$$

Формула (3.39) может быть использована для расчета эффективной массы системы без вырождения. Также это показывает, что электрон в структуре имеет отличную массу от свободного электрона, так как участвует во взаимодействии с другими электронами.

Для того что бы упростить выражение (3.39) воспользуемся правилами симметрии $\vec{k} = (2\pi/a)(1,1,1)$ где волновая функция близка к модели свободного электрона кристалла типа цинковой обманки:

$$\Gamma_1 : \sqrt{8} \cos(2\pi x / a) \cos(2\pi y / a) \cos(2\pi z / a),$$

$$\Gamma_{4(x)} : \sqrt{8} \sin(2\pi x / a) \cos(2\pi y / a) \cos(2\pi z / a),$$

Эти выражения показывают что матричные элементы оператора \hat{p} находятся между Γ_1 и Γ_4 функциями

$$\left| \langle \Gamma_1 | p_x | \Gamma_{4(x)} \rangle \right|^2 = \left| \langle \Gamma_1 | p_y | \Gamma_{4(y)} \rangle \right|^2 = \left| \langle \Gamma_1 | p_z | \Gamma_{4(z)} \rangle \right|^2 = (2\pi\hbar / a)^2, \quad (3.40)$$

После подстановки данного выражения в (3.39) получаем

$$\frac{m}{m_c^*} \approx 1 + \frac{2\mathcal{E}}{mE_0}, \quad (3.41)$$

Из этого исходит что матричный элемент \mathcal{E} более менее постоянен для групп -IV, III-V и II-VI полупроводников, с $\frac{2\mathcal{E}}{m} \approx 20eV$. Причина в том что значение \mathcal{E} для этих полупроводников очень близки к тем что рассчитаны для ближайших свободных электронных волновых функций. Соответственно из (3.40) получаем $\mathcal{E} = 2\pi\hbar / a_0$.

Так как E_0 в основном меньше чем $2 eV$, $2\mathcal{E} / (mE_0) \gg 1$ то (3.41) превращается в

$$\frac{m}{m_c^*} = \frac{2\mathcal{E}}{mE_0}, \quad (3.42)$$

Для проверки работы данного метода мы рассчитали соотношение $\frac{m^*}{m_c}$ и сравнили его с экспериментально полученными значениями. Также при использовании данного метода нами были использованы эмпирические параметры такие как, ширина запрещенной зоны и период кристаллической решетки полупроводника. Результаты расчетов приведены ниже в таблице:

Таблица 3.1- Эмпирические параметры полупроводников, экспериментальный расчет эффективной массы, расчет эффективной массы (3.42).

П/п	Ge	GaN	GaAs	GaSb	InP	InAs	Zns	ZnTe	CdTe
E_0	0.89	3.44	1.55	0.81	1.34	0.45	3.8	2.39	1.59
$a_0, \text{нм}$	0.567	0.517	0.565	0.609	0.586	0.605	0.626	0.608	0.648
$\frac{m}{m_c^*}$ эксп	0.041	0.17	0.067	0.047	0.073	0.026	0.2	0.124	0.093
$\frac{m}{m_c^*}$ (3.42)	0.0473	0.1531	0.0818	0.05	0.0767	0.0274	0.2474	0.146 8	0.1109

3.3 Выводы

В данном разделе нами была выведена формула для расчета эффективной массы полупроводника. Детально показан ход вывода данной формулы. Также в конце раздела мы рассчитали эффективную массу основных полупроводников и сравнили ее с экспериментально полученными значениями. Данные занесены в таблицу 3.1. Для этих расчетов нам понадобились два эмпирических параметра таких как, ширина запрещенной зоны и период кристаллической решетки. Эти два параметра легко получить экспериментально.

Результаты проделанной работы показывают что при помощи $\vec{k} \cdot \vec{r}$ метода можно легко рассчитать эффективную массу полупроводника, и это значение будет достоверно.

4 ОХРАНА ТРУДА ИССЛЕДОВАТЕЛЯ

4.1 Анализ вредных и опасных факторов на рабочем месте

Разделения неблагоприятных факторов производственной среды на вредные и опасные обусловлено различным характером их воздействия на человеческий организм, тем, что они требуют различных мер и средств для борьбы с ними и профилактики вызываемых ими повреждений, а также рядом причин организационного характера. В то же время между вредными и опасными производственными факторами иногда трудно провести четкую границу. Поэтому все неблагоприятные производственные факторы часто рассматриваются как единое понятие - опасный и вредный производственный фактор (ОВПФ).

При работе с компьютером присутствуют такие вредные и опасные факторы как:

- электрический ток;
- перенапряжение зрения при работе с монитором;
- освещение;
- состав воздушной среды;
- электромагнитное излучение;
- взаимодействие с инфракрасным излучением.

Для работы компьютеров используется электрический ток напряжением 220 В, что опасно для человека. Принципиально возможно сконструировать машину, которая будет питаться от источника напряжения 6 – 12 В, практически не представляет опасности для человека, но экономически это нецелесообразно, поэтому в электрических приборах предусматривается надежную защиту от поражения человека электрическим током как при нормальной работе, так и в случае возможной аварии. Кроме того, на случай короткого замыкания или иного повреждения, которое может привести к пожару, в машине предусмотрены предохранительные устройства, автоматически отключающие ее для того, чтобы избежать пожара.

Сопроводительная техническая документация на прибор обязательно должен содержать информацию о требованиях к внешней среде, сетей электрической и водоснабжения, технического обслуживания, режимов работы и т.д., при которых обеспечивается ее надежная эксплуатация. Эта документация должна быть использована при разработке правил производственной безопасности, которыми должна руководствоваться врач при использовании пульсоксиметром.

Чтобы избежать приобретения профессионального заболевания во время работы с монитором рабочий центр должен приобрести и оборудовать рабочее место мониторами, которые не вредны для зрения, или имеют низкий уровень вредности.

Общее количество микроорганизмов в 1 м³ воздуха в начале работы не должна превышать 200 единиц, во время работы - не более 500 единиц.

Чтобы придерживаться этих требований, необходимо обеспечить достаточную вентиляцию помещения.

Для эффективной работы вентиляции необходимо соблюдать ряд требований:

- объем притока воздуха в помещение должен соответствовать объему вытяжки. Разница между этими объемами не должна превышать 10-15%
- при организации воздухообмена необходимо свежий воздух подавать в те части помещения, где концентрация вредных веществ минимально, а удалять воздух необходимо с самых загрязненных зон;
- система вентиляции не должна создавать дополнительных вредных и опасных факторов (переохлаждение, перегрев, шум, вибрацию, пожаро-взрывоопасность)
- система вентиляции должна быть надежной в эксплуатации и экономичной.

Основные требования к производственному освещению

Для создания благоприятных условий зрительной работы освещения рабочих помещений должно удовлетворять следующим условиям:

- уровень освещенности рабочих поверхностей должна соответствовать гигиеничным нормам для данного вида работы по СНиПИ-4-79/85;

- должны быть обеспечены равномерность и временная стабильность уровня освещенности в помещении, отсутствие резких контрастов между освещенности рабочей поверхности и окружающего пространства, отсутствие на рабочей поверхности резких теней (особенно подвижных);

- в поле зрения предмета не должно создавать слепящего блеска;

- искусственный свет, который используется на предприятиях, по своему спектральным составом должно приближаться к естественному;

- не создавать опасных и вредных факторов (шум, тепловые излучения, опасность поражения током, пожаро-и взрывоопасность)

- быть надежным, простым в эксплуатации и экономичным.

Защита от электромагнитных излучений

Основные меры защиты от ЭМИ - защита временем, защита расстоянием, экранирование источников излучения, уменьшение излучения в самом источнике излучения, выделение зон излучения, экранирования рабочих мест.

Защита временем предусматривает ограничение времени пребывания человека в рабочей зоне и применяется, когда нет возможности снизить интенсивность излучения до допустимых значений.

Защита от ИК излучений:

- защита временем;

- защита расстоянием;

- устранение источника тепловыделений;

- теплоизоляция;

- экранирование и охлаждения горячих поверхностей;

- индивидуальные средства защиты.

4.2 Профилактические средства и мероприятия

Нормализация неблагоприятных микроклиматических условий осуществляется с помощью комплекса мер и способов, которые включают: строительно-планировочные, организационно-технологические и другие мероприятия коллективной защиты. Для профилактики перегреваний и переохлаждений рабочих используются средства индивидуальной защиты, медико-биологические и т.д..

Нормируемые параметры микроклимата на рабочих местах должны быть достигнуты, в первую очередь, за счет рационального планирования производственных помещений и оптимального размещения в них оборудования по тепло-, холода- и влаге- выделениями. Для уменьшения термических нагрузок на работающих предусматривается максимальная механизация, автоматизация и дистанционное управление технологическими процессами и оборудованием.

В помещениях со значительными площадями остекленных поверхностей предусматриваются меры защиты от перегрева при попадании прямых солнечных лучей в теплый период года (ориентация оконных проемов восток-запад, устройство жалюзи и др.), От радиационного охлаждения - в зимний (экранирование рабочих мест).

В производственных помещениях с избытком (явного) тепла используют естественную вентиляцию (аэрацию).

При наличии источников теплоизлучения принимают комплекс мер по теплоизоляции оборудования и нагретых поверхностей с помощью теплозащитного оборудования.

Выбор теплозащитных средств определяется интенсивностью теплоизлучения, а также условиями технологического процесса.

4.3 Пожарная безопасность

Горючими веществами, которые могут стать причиной пожара являются мебель (например, стулья, столы, диваны, кровати и т.д.), электроприборы такие как компьютер, монитор, которые могут находиться в кабинете, внутренняя отделка помещения (обои, ковры, картины)

Причинами загорания и как следствие возникновения пожара могут быть перегрев электроприборов, которые может привести к самовозгоранию, а также повреждение электросетей и проводки, следствием которого может стать короткое замыкание.

Профилактические меры, которые должны применяться:

- в каждом помещении должен находиться огнетушитель, пригодный для использования;
- помещения должны быть оборудованы сигнализацией, которая будет реагировать на дым в помещении и издавать сигнал о начале пожара.

4.4 Выводы

При работе с компьютером существует некоторое количество опасных и вредных факторов, которые могут привести к развитию профессиональных болезней, а также могут стать причиной пожара или взрыва. Но если рабочий центр оборудует помещение всеми мерами безопасности, а также работник будет проинструктирован, как правильно обращаться с техникой, то опасности можно избежать.

ВЫВОДЫ

В данной дипломной работе проводился общий анализ основных методов расчета зонной структуры и их связь с зонной теорией. Также был детально исследован **к.р** метод. Этот метод был применен для расчета эффективных масс основных полупроводников, для того что бы показать его возможности.

Было взято многочастичное уравнение Шредингера и путем трех видов аппроксимации это уравнение было сведено к одночастичному. Далее был применен **к.р** метод, который выплывает с теории возмущения. Благодаря **к.р** методу и были получены выражения для расчета эффективной массы.

Было проведено сравнение рассчитаной эффективной массы основных полупроводников сравнина с экспериментально полученными значениями. Данные занесены в таблицу 3.1. Для этих расчетов нам понадобились два эмпирических параметра: ширина запрещенной зоны и период кристалической решетки. Эти два параметра легко получить экспериментально.

Результаты проделаной работы показывают что при помощи $\vec{k} \cdot \vec{r}$ метода можно легко рассчитать эффективную массу полупроводника, и это значение будет близко к экспериментальному.

Работа находится в контексте научной работы кафедры.

→ «Дослідження новітніх нанорозмірних напівпровідникових структур та приладів для розроблення і впровадження технології їх виготовлення» (НДР 2012-п);

→ «Дослідження новітніх напівпровідникових наноприладів і наноконпонентів інтегральних схем на основі квантових одно- і двовимірних структур» (НДР № 2244-п);

→ «Дослідження субмікронних та нанорозмірних структур на основі перспективних напівпровідникових матеріалів» (НДР № Ф25.4/241).

Дальнейшим развитием может быть использование **к.р** метода для расчета зонной структуры наноструктур.

ПЕРЕЧЕНЬ ССЫЛОК

1. Yu, P. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties / P. Yu , M. Cardona – 2010.-793p.o
2. Kittel, C. Quantum Theory of Solids: Second Revised / C. Kitte- New York: Wiley, 1987.- 190 pp.
3. Harrison, W.P. Electronic Structure and the Properties of Solids / W.P. Harrison.-Dover Publications, 1989.- 158 pp. - ISBN 0-486-66021-4.
4. Luttinger, J. M. Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields / J. M. Luttinger , W. Kohn.- 1955. -358pp.
5. Kane, Evan O. Band Structure of Indium Antimonide/ Evan O. Kane// Journal of Physics and Chemistry of Solids.- 1957.- 249pp.
6. Хартри, Д. Расчёты атомных структур / Д. Хартри -М.: ИИЛ, 1960. - 256 с.
7. Фок, В. А. Начала квантовой механики / В. А.Фок -М.: Наука, 1976. - 376 с.
8. Слэтер, Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел / Дж. Слэтер.- Пер. с англ. - М.: Мир, 1978. - 664 с.
9. Майер, И. Избранные главы квантовой химии: доказательства теорем и вывод формул / И. Майер,- М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. -384 с.
10. Давыдов, А. С. Квантовая механика. -2-ое изд. / А. С. Давыдов.- М.: Наука, 1973. - 704 с.
11. Мессиа, А. Квантовая механика / А. Мессиа Пер с франц. - М.: Наука, 1979. - Т. 2. -290с.
12. Марч, Н. Теория неоднородного электронного газа/ Н. Марч, В. Кон, П. Вашишта. - М.: Мир, 1987. -439с.
13. Dreizler, R., Density Functional Theory/ R.Dreizler, E. Gross //Plenum Press, New York/- 1995.

14. Jones, R. O. The density functional formalism, its applications and prospects (англ.) / R. O. Jones, O. Gunnarsson.- Rev.: Mod. Phys, 1989. – 746pp.

15. Kotliar, G. S. Marianetti Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory (англ.) / G. S. Kotliar, Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, C. A. -Rev.: Mod. Phys, 2006. – 95pp.

16. Ткачук, К.Н. Основи охорони праці / К.Н. Ткачук, М.О. Халімовський, В.В. Зацарний, Д.В. Зеркалов, Р.В. Сабарно, О.І. Полукаров, В.С. Коз'яков, Л.О. Мітюк.– К.: Основа, 2006. – 448 с.

