

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Томский государственный педагогический университет»

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи



Обухов Сергей Владимирович

***AB INITIO* ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫХ ПРОЦЕССОВ
В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛАХ**

01.04.10 – Физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,

профессор Тютюрев Валерий Григорьевич

доктор физико-математических наук,

профессор Брудный Валентин Натанович

Томск – 2015

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Теория и методы расчетов	14
1.1. Методы расчета электронного спектра	14
1.2. Методы расчета колебательного спектра	27
1.3. Электрон-фононное взаимодействие	37
Глава 2. Ab initio расчет параметров электрон-фононного взаимодействия в бинарных полупроводниковых кристаллах	48
2.1. Оптимизация структуры кристаллов	50
2.2. Зонные спектры электронов	51
2.3. Вычисление колебательных спектров из первых принципов	53
2.4. Междолинные деформационные потенциалы в кристаллах $A^{III}B^V$	54
Глава 3. Междолинное рассеяние на фононах в зоне проводимости Si	59
3.1. Спектр электронов в Si	59
3.2. Фононы в Si	61
3.3. Виртуальные междолинные f- и g-переходы	62
3.4. Эффективные усредненные деформационные потенциалы для за- прещенных переходов	64
Глава 4. Рассеяние электронов на коротковолновых фононах в Ge в условиях гидростатического давления	68
4.1. Расчет зонной структуры Ge в условиях гидростатического да- вления в методе функционала плотности.	68
4.2. Фононный спектр Ge	73
4.3. Аналитическая модель зонных переходов	74
4.4. Метод расчета для темпа электрон-фононного перехода	77

4.5. <i>Ab initio</i> вероятности междолинного рассеяния в электронов на фононах в Ge. Сравнение с экспериментом.	85
Глава 5. Анализ вклада от рассеяния электронов на коротковолновых фононах в физические процессы.	92
5.1. Исследование процессов переноса заряда и тепла в кремнии на основе <i>ab initio</i> расчетов.	92
5.2. Расчет ширины спектральной линии прямого экситона в полупроводнике с непрямой запрещенной зоной под давлением.	103
Заключение	115
Литература	117
Приложение А. Зависимость полной энергии от постоянной кристаллической решетки	128
Приложение Б. Зонные спектры кристаллов $A^{III}B^V$	129
Приложение В. Колебательные спектры кристаллов $A^{III}B^V$	130
Приложение Г. Частоты фононов в высокосимметричных точках в кристаллах $A^{III}B^V$	131
Приложение Д. Константы электрон-фононного взаимодействия для кристаллов $A^{III}B^V$	133

Введение

Теория колебаний кристаллической решётки является одной из самых востребованных теорий современной физики твердого тела, и многие успехи, сделанные в последние десятилетия, достигнуты благодаря хорошей теоретической базе. Динамические характеристики кристаллической решётки позволяют описать и предугадать важнейшие физические свойства твердых тел: тепловое излучение; тепловое расширение и теплопроводность; явления связанные электрон-фононным взаимодействием, такие как удельное сопротивление металлов, сверхпроводимость, и температурная зависимость оптических спектров и это лишь не многие из них. На самом деле, их понимание с точки зрения фононов считается одним из наиболее убедительных доказательств того, что современная квантовая картина твердых тел является правильной.

Электрон-фононное взаимодействие определяет основные свойства твердого тела. За последние годы электрон-фононные процессы с участием длинноволновых фононов в пределах одного экстремума (долины) в электронном спектре, были хорошо изучены [1, 2]. Для многих полупроводников имеются надежные значения параметров внутридолинного электрон-фононного взаимодействия полученных из эксперимента, которые подтверждаются расчетами в различных моделях. Что касается процессов рассеяния электронов на коротковолновых фононах, то они изучены недостаточно. В тоже время существует очень внушительный круг электронных процессов, в которых определяющую роль играют именно коротковолновые фононы [2]. Во многих полупроводниках электроны, возбужденные в одной из долин лазерным пульсом или сильным электрическим полем могут перейти в другую долину с поглощением или испусканием коротковолнового фонона. Этот процесс называют междолинным рассеянием. Междолинное рассеяние определяет многие оптические и транспортные свойства полупроводников и приборных структур на их основе. А также объясняет широко используемые явления такие, как эффект Ганна[3].

Поглощение света в непрямозонных полупроводниках (Ge , GaP , Si), и в полупроводниках под давлением, например в $GaAs$ [4], сопровождается излучением или поглощением коротковолновых фононов. Кроме того, междолинное рассеяние приводит к температурно-зависящим сдвигам и уширениям запрещенных зон. Влияние на транспортные свойства также весьма велико. Переходы между неэквивалентными долинами обуславливают релаксацию импульса электронов и тем самым обеспечивают температурную зависимость подвижности от температуры. Электрон-фононное рассеяние с участием коротковолновых фононов является одним из возможных каналов релаксации фотовозбужденных электронов и становится главным механизмом при низких концентрациях электронов и при значениях энергий, при которых ударная ионизация становится невозможной. Рассеяние с участием коротковолновых фононов объясняет целый ряд экспериментальных результатов, относящихся к исследованию горячих носителей, таких как субпикосекундная динамика электронов, спектроскопия высокого временного разрешения [5], оптическое поглощение, электропроводность и холловские измерения [6–10], зависимость интенсивности люминесценции от времени для электронов, возбужденных в нижнюю зону проводимости в $GaAs$ при комнатной температуре [6]. Для интерпретации вышеупомянутых экспериментов необходимо знание вероятностей междолинного рассеяния. Интерпретация большого количества экспериментов проводилась моделированием функции распределения электронов и дырок методом Монте-Карло в приближении времени рассеяния [8]. В этом приближении каждый механизм рассеяния электронов и дырок на фононах, дефектах или на других носителях характеризуется некоторой вероятностью рассеяния в единицу времени. В зависимости от типа эксперимента, для некоторых механизмов рассеяния вероятности считаются известными, и фиксируются, как входные данные, для остальных каналов рассеяния вероятности играют роль подгоночных параметров. Эта простая модель содержит слишком много упрощающих предположений, что безусловно ограничивает надежность результатов. В связи с этим, численное моделирование процессов

рассеяния сталкивается с проблемой большого количества феноменологических параметров [8], и как следствие неопределенность в определении деформационных потенциалов достигает 100 % [9].

Рассеяние на коротковолновых фононах с произвольной длиной волны для полупроводников группы $A^{III}B^V$ до настоящего времени, насколько нам известно, систематически исследовалось только методом эмпирического псевдопотенциала и феноменологической модели жестких ионов [10–14]. Оценка констант времени рассеяния дала хорошее согласие с экспериментом. Первопринципные расчеты констант рассеяния электронов на коротковолновых фононах имеются только для ряда полупроводниковых кристаллов в методе замороженных фононов, рассчитанные для некоторых симметричных точках зоны Бриллюэна [15]. В связи с этим следует признать, что теоретическая интерпретация спектроскопии высокого временного разрешения все еще находится в стадии развития. Для того, чтобы обеспечить надежные исходные данные для Монте-Карловского моделирования, необходимы точные теоретические методы, что позволит улучшить качество подгонки остальных параметров.

В последние годы значительно возрос интерес к термоэлектрическим материалам. В частности ожидания повышения коэффициента полезного действия связаны с новыми материалами, появившимися в результате развития нанотехнологий [16–18]. С точки зрения теории важно иметь возможность предсказывать различные термоэлектрические характеристики, не обращаясь к подгоночным параметрам. Однако, несмотря на большие успехи в предсказании электронной структуры материалов, вычисление термоэлектрических транспортных свойств из первых принципов все еще является проблемой, даже в случае простых объемных материалов. В ряде посвященных этому работ предпринимались попытки использовать первопринципное описание зонной структуры в сочетании с приближением времени релаксации для механизмов рассеяния [19–22]. Однако, этот подход следует все еще считать полуэмпирическим, так как темп релаксации зависит от подгоночных параметров, более того опирается на определенные

приближения относительно их энергетической зависимости. В недавней работе представлены расчеты подвижности в сплавах $SiGe$, где темпы рассеяния были рассчитаны из первых принципов в приближении времени релаксации. Что касается кремния, подвижность была проанализирована на основе бес параметрического подхода [23] в рамках ПВР и его решеточная теплопроводность была рассчитана *ab initio*, эти расчеты проведены также для германия и алмаза [24, 25]. Таким образом *ab initio* расчеты в значительной степени опираются на приближение времени релаксации, и в большинстве случаев расчет *ab initio* ограничен вычислением электронной зонной структуры. Существует настоятельная необходимость выйти за эти рамки, рассчитав методами *ab initio* темпы рассеяния и решив кинетическое уравнение Больцмана без использования приближения времени релаксации.

На раннем этапе развития электронной техники германий рассматривался, как наиболее перспективный материал для производства транзисторов [26]. Последующее развитие полупроводниковой электроники в дальнейшем, как известно, склонилось в пользу кремниевых технологий. Научный интерес к германию в настоящее время возрождается в связи с возможностью регулировать ширину запрещенной зоны путем создания механического напряжения в наноструктурном состоянии или в сплаве, например с кремнием. В сплавах теоретическая возможность регулировать ширину непрямой зоны [27, 28] была показана экспериментально [29, 30]. В напряженных германиевых наноструктурах рассчитанные изменения в зонном спектре обнаруживают переход от непрямой щели к прямой и потенциально являются перспективными в электронике и лазерной технике [31, 32].

Эти изменения в спектре связаны с минимумом зоны проводимости, так как вершина валентной зоны остается на месте. В обычных условиях германий является непрямозонным полупроводником с минимумом зоны проводимости в точке L . Электроны в минимуме Γ обнаруживают высокую подвижность из-за того, что эффективная масса здесь мала. Точное знание вероятности электрон-

фононного рассеяния из дна Γ долины является исключительно важным. При низких давлениях только $\Gamma - L$ рассеяние имеет место и является доминирующим процессом релаксации фото-возбужденных носителей в собственном Ge [33–35].

В работах [33, 36–42] экспериментально и теоретически исследованы случаи, когда дискретные уровни прямого экситона в кристаллах со структурой алмаза и цинковой обманки оказываются расположенными на фоне непрерывного спектра одноэлектронных зонных состояний. Они становятся резонансными с конечным временем жизни и поэтому возможна безызлучательный диссоциация экситона. С увеличением гидростатического давления $\Gamma - \Delta$ и $\Gamma - X$ начинают давать свой вклад, они являются главными источником уширения спектральной линии экситона [34]. В условиях высокого давления в кристалле Ge появляются дополнительные условия, способствующие распаду прямого экситона на свободную электрон-дырочную пару. Механизм распада экситонного состояния во всех этих случаях связан с испусканием фононов с большими волновыми векторами порядка размеров зоны Бриллюэна, иначе говоря, коротковолновых фононов. Из вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

- процессы рассеяния носителей заряда на фононах с произвольной длиной волны, и на коротковолновых фононах в частности, играют важную роль в формировании принципов функционирования современных приборов, но не в достаточной степени изучены.
- теория процессов междолинного рассеяния в полупроводниковых материалах, нуждается в дальнейшем развитии, в связи с этим необходимо построение адекватных теоретических моделей для их описания.

Цель работы: Теоретически исследовать процессы рассеяния электронов на фононах с произвольной длиной волны в полупроводниках четвертой группы и соединениях группы $A^{III}B^V$. Рассчитать вклад процессов электрон-фононного

взаимодействия в термоэлектрические характеристики Si . Установить связь ширины спектральной линии прямого экситона в Ge с процессами электрон-фононного рассеяния. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести на систематической основе вычисления вероятностей рассеяния электронов на коротковолновых фононах в бинарных полупроводниковых кристаллах $A^{III}B^V$;
2. Построить методику и провести расчеты вероятностей рассеяния электронов на фононах с произвольной длиной волны в простых полупроводниках Si и Ge ;
3. Исследовать вклад электрон-фононных процессов в термоэлектрические характеристики и произвести без параметрический (первопринципный) расчет вклада электрон-фононных процессов в термоэлектрические характеристики кремния;
4. Построить теорию распада прямого экситона в Ge . Исследовать влияние процессов электрон-фононного рассеяния на время жизни и ширину спектральной линии прямого экситона в условиях всестороннего сжатия.

Научная новизна работы:

- Для полупроводниковых кристаллов группы $A^{III}B^V$ проведен систематический анализ рассеяния электронов зоны проводимости на коротковолновых фононах на основе первопринципного *ab initio* расчета методом функционала электронной плотности (DFT). Получены значения деформационных потенциалов для актуальных переходов $\Gamma - X$, $\Gamma - L$, $X - L$, $X - \tilde{X}$, $L - \tilde{L}$ в зоне проводимости кристаллов со структурой сфалерита AlP , $AlAs$, $AlSb$, GaP , $GaAs$, $GaSb$, InP , $InAs$, $InSb$.

- Разработана методика первопринципного расчета вероятностей рассеяния электронов на фононах с произвольной длиной волны в кристаллах кремния, в том числе для переходов, запрещенных в первом порядке теории возмущений;
- Построена теория и рассчитана зависимость времени релаксации электронов для рассеяния на междолинных фононах в германии под давлением;
- Проведены вычисления с выходом за пределы приближения времени релаксации для определения термоэлектрических характеристик полупроводников. Наличие методики первопринципных расчетов позволило наиболее полно учесть вклад рассеяния электронов на фононах в подвижность электронов и коэффициент Зеебека в кремнии;
- Построена теория распада прямого экситона в германии за счет рассеяния на междолинных фононах. Наши результаты, основанные на DFPT, хорошо согласуются с известной из эксперимента зависимостью ширины спектральной линии экситона от давления в этом материале.

Практическая значимость работы: Константы взаимодействия электронов с фононами, вычисленные из первых принципов, являются параметрами, которые необходимы для целей моделирования оптических и транспортных свойств исследуемых в работе кристаллов четвертой группы и бинарных полупроводниковых соединений.

Положения, выносимые на защиту:

- Метод функционала плотности и метод DFPT позволяют адекватно описать процессы рассеяния электронов на коротковолновых фононах в кристаллах Si , Ge и бинарных соединениях типа $A^{III}B^V$.
- Вычисление первопринципных деформационных потенциалов для междолинного рассеяния электронов весьма важно для адекватного построения

теории процессов переноса заряда и тепла, поскольку уменьшает число феноменологических параметров при моделировании.

- Время жизни и ширина спектральной линии прямого экситона в *Ge* определяются вероятностью его диссоциации за счет процессов рассеяния электронов на коротковолновых фононах.
- Зависимость ширины спектральной линии прямого экситона от давления в *Ge* обусловлена зависимостью каналов электрон-фононного рассеяния от изменения относительного положения $\Gamma - \Delta$ и X минимумов в электронном спектре.

Апробация работы. Материалы, вошедшие в диссертацию, докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: *XII* Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Наука и образование" (г. Томск, 2008 г.), *X* Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (г. Санкт-Петербург, 2008), Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (г. Санкт-Петербург, 2009 г.), Conference "Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy", (Ontario, Canada, 2009), Пятнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Кемерово-Томск, 2009), Шестнадцатой Всероссийской научной конференции студентов- физиков и молодых ученых "ВНКСФ-16" (г. Волгоград, 2010 г.), Семнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных "ВНКСФ-17" (г. Екатеринбург, 2011 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них 8 научных статей, рекомендованных ВАК. Работа поддерживалась грантами: РФФИ №08-02-00640-а «Ab initio расчеты процессов электрон-фононной релаксации в полупроводниках и полупроводниковых наноструктурах» и АВЦП Рособразования № 01.2.007.01695.

Структура и содержание работы Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и 5 приложений. Полный объем диссертации **134** страницы текста с **52** рисунками и **15** таблицами. Список литературы содержит **139** наименований.

Во введении изложена актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы. Осуществлен обзор научной литературы по изучаемой проблеме, сформулирована цель и пути её достижения, представлены выносимые на защиту положения и описана структура диссертации.

Первая глава посвящена изложению основных теорий для описания электронных свойств твердых тел, методов исследования колебательных свойств кристаллов. Рассмотрены методы расчета констант электрон-фононного взаимодействия.

Во второй представлены результаты *ab initio* расчета вероятностей междолинного рассеяния в бинарных кристаллах. Проведен анализ спектров электронов, фононов, а также параметров электрон-фононного взаимодействия для этих кристаллов.

В третьей главе представлены результаты первопринципных расчетов констант междолинного рассеяния на фононах в кремнии.

Четвертая глава посвящена исследованию рассеяния электронов на коротковолновых фононах в германии в условиях гидростатического давления.

В пятой главе представлены результаты применения параметров электрон-фононного взаимодействия в физических процессах. На примере, расчета ширины спектральной линии прямого экситона в германии и термоэлектрических характеристик полупроводников.

Заключение содержит основные результаты и выводы.

Глава 1

Теория и методы расчетов**1.1. Методы расчета электронного спектра**

Современная физика твердого тела может предложить ряд методов для расчета электронного спектра, теоретические основы которых были заложены еще в 20-30-х годах прошлого столетия. К данным методам относятся, например, метод почти свободных электронов, метод сильной связи, метод функционала электронной плотности и псевдопотенциала, метод присоединенных плоских волн (ППВ), метод функций Грина, метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ) и т.д.

1.1.1. Периодический потенциал и базисные функции

Уравнение Шредингера или одночастичные уравнения, получаемые в методах Хартри-Фока или теории функционала плотности, в случае идеальных кристаллов должны быть модифицированы для явного учета периодичности этих систем что отражается на свойствах потенциала:

$$V_{\text{кристалл}}(r + a) = V_{\text{кристалл}}(r) \quad (1.1)$$

и электронных состояний $(\Psi_{nk}, \varepsilon_{nk})$, которые в силу теоремы Блоха получают дополнительное квантовое число в виде волнового вектора k . Таким образом, общая форма уравнения для нахождения $(\Psi_{nk}, \varepsilon_{nk})$ принимает вид:

$$(\widehat{T} + V(r))\Psi_{nk} = \varepsilon_{nk}\Psi_{nk} \quad (1.2)$$

где $\widehat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ - оператор кинетической энергии, $V(r)$ - самосогласованный кристаллический потенциал, Ψ_{nk} - блоховские волновые функции, ε_{nk} - зонные энергии (n - номер зоны, k - волновой вектор).

Уравнение (1.2) является основным уравнением зонной теории твердых тел и его дальнейшее решение будет зависеть от способов представления решений Ψ_{nk} . Опуская методы, основанные на полностью численном решении уравнения (1.2), которые являются сравнительно новыми и достаточно затратными, далее будут рассмотрены варианты, при которых дифференциальное уравнение сводится к алгебраическим за счет разложения Ψ_{nk} по некоторой системе функций:

$$\Psi_{nk}(r) = \sum_i C_i^n(k) \chi_{ik}(r) \quad (1.3)$$

где $\chi_{ik}(r)$ подчиняются теореме Блоха, что таким образом обеспечивает требуемые свойства решений $\Psi_{nk}(r)$. Коэффициенты разложения $C_i^n(k)$ и спектр энергий будут определяться тогда из решения обобщенной задачи на собственные значения:

$$\sum_j [H_{ij}^k - E_{nk} S_{ij}^k] C_j^n(k) = 0 \quad (1.4)$$

где H_{ij}^k и S_{ij}^k соответственно матрицы гамильтониана и перекрытия:

$$H_{ij}^k = \left\langle \chi_{ik} \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{кристалл}} \right| \chi_{jk} \right\rangle, S_{ij}^k = \langle \chi_{ik} | \chi_{jk} \rangle \quad (1.5)$$

Следует отметить, что в общем случае базисные функции, помимо координат и волнового вектора, могут также зависеть и от энергии и, таким образом, уравнение (1.5) будет нелинейным относительно E_{nk} . Существует достаточно большое число способов выбора формы базисных функций, во многом определяющих и вычисление матриц в (1.5). Это приводит к широкому спектру методов расчета электронной структуры кристаллов [43].

1.1.2. Метод ортогональных плоских волн и псевдопотенциал

Метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ) является развитием метода плоских волн с целью улучшения свойств сходимости в отношении числа используемых базисных функций. Подход построен на разделении системы

электронов в кристалле на остовные и валентные и предположении, что основная часть электронной системы практически не оказывает влияния на внешние, валентные оболочки. Поскольку волновые функции электронов должны быть ортогональны, то базисные функции метода ОПВ определяются с помощью процедуры ортогонализации плоских волн к функциям остовных состояний. Тогда, если набор ψ_c относится к остовным состояниям, то ортогонализованная плоская волна запишется в форме:

$$\chi_{k+G}^{\text{ОПВ}}(r) = \chi_{k+G}(r) - \sum_c \psi_c(r) \langle \psi_c | \chi_{k+G} \rangle \quad (1.6)$$

Ортогонализованные плоские волны (1.6) могут быть использованы в качестве базисных функций

$$\psi_{nk} = \sum_G C_G^n \chi_{k+G}^{\text{ОПВ}}(r) \quad (1.7)$$

Преимущество волновых функций в форме (1.6) состоит в том, что в силу вариационного принципа, процедура решения уравнения Шредингера будет соответствовать поиску таких состояний электронов в кристалле, которые происходят из внешних, валентных атомных оболочек.

Метод ОПВ, помимо самостоятельного значения, является наиболее удобным с точки зрения обобщения, которое привело к формулировке эффективного подхода, получившего очень широкое распространение в электронной теории твердых тел как *метод псевдопотенциала*.

В этом методе мы можем привести уравнение (1.2) к виду:

$$\left[T + V_{\text{кристалл}} + \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \right] \phi = \varepsilon |\phi\rangle, \quad (1.8)$$

где ε_c — энергии основных состояний, ϕ это гладкая часть полной функции ψ

¹. Новая форма эффективного потенциала

$$V_{ps} = V_{\text{кристалл}} + \sum_c (\varepsilon - \varepsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|, \quad (1.9)$$

¹ индексы nk не ставятся для удобства записи.

-который называется *псевдопотенциалом*. Итак, после некоторых преобразований уравнения Шредингера, мы получили псевдопотенциальное уравнение, в котором собственные значения энергий остались не измененными, а собственные волновые функции изменились. Подобным образом строятся псевдопотенциалы и в других методах расчета электронной структуры, например метод ППВ [44], метод Коринги-Кона-Ростокера-Займана [45, 46]. Псевдопотенциалы того рода, называются аналитическими. Для нахождения электронной структуры достаточно решить секулярное уравнение построенное при помощи псевдопотенциала, для этого нам не нужны волновые функции. Однако, следует отметить, что для решения других задач, например, нахождение матричных элементов оптических переходов, они нам понадобятся. Для того чтобы их найти мы сперва найдем псевдопотенциальные волновые функции и к ним добавим осцилляцию во внутренней области ядра. В следствии чего получим хорошее приближение к истинной волновой функции.

В теории псевдопотенциала была сформулирована теорема о компенсации: "если при определении псевдопотенциала радиус внутренней области выбрать близким к радиусу атомного остова, то величина V_{ps} во внутренней области будет практически равной нулю, т.е. малыми при этом окажутся его матричные элементы"[47]. Эта теорема позволяет применить метод почти свободных электронов для расчета псевдопотенциальной функции и рассматривать псевдопотенциал как малое возмущение. При построении псевдопотенциала следует придерживаться нескольким правилам:

1. псевдопотенциал должен воспроизводить истинные значения энергий валентных состояний для одинаковой электронной конфигурации: $\varepsilon[\phi] = \varepsilon[\psi]$;
2. плотность заряда псевдоатома должна подчиняться условию сохранения нормы: $\int_0^\infty r^2 |\phi(r)|^2 dr = \int_0^\infty r^2 |\psi(r)|^2 dr$;

3. псевдоволновая и истинная функции должны максимально точно совпадать на расстоянии от ядра r , до некоторого значения радиуса остова r_c :
 $\phi(r) = \psi(r), r > r_c$;
4. логарифмические производные для истинной и псевдопотенциальной волновой функции должны совпадать для $r > r_c$.

Псевдопотенциалы для самосогласованных расчетов. Одним из часто используемых псевдопотенциалов является Bachelet, Hamann, Schluter (BHS) псевдопотенциал, который построен почти для всех элементов периодической системы Менделеева в приближении LDA [48, 49]. При моделировании данных псевдопотенциалов на волновую функцию накладываются ряд требований:

$$\int_0^{r_c} |\phi(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |\psi(r)|^2 dr \quad (1.10)$$

BHS псевдопотенциалы строятся по правилам:

1. путем решения уравнения Дирака для избранной конфигурации электронной оболочки данного атома находятся одноэлектронные энергии и волновые функции валентных электронов;
2. строится атомный псевдопотенциал посредством «обрезания» в особенности около $r = 0$ в экранированном полном потенциале атома;
3. в области «кора» псевдоволновая функция модифицируется так, чтобы вне остова она оптимальным образом согласовывалась с полной волновой функцией валентного электрона;
4. путем решения обратной задачи из радиального уравнения Шредингера находится экранированный атомный псевдопотенциал;
5. затем посредством разэкранирования псевдопотенциала атома находится псевдопотенциал иона.

BHS псевдопотенциалы атомов записываются в форме:

$$v_{ps,1} = v_{core}(r) + \Delta v_{ps,1}(r) \quad (1.11)$$

здесь $\Delta v_{ps,1}(r)$ – зависящая от орбитального квантового числа l нелокальная, короткодействующая часть псевдопотенциала, $v_{core}(r)$ – часть ионного псевдопотенциала локальная, далекодействующая кулоновская, с зарядом Z_v

$$v_{core}(r) = \frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 C_i^{core} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha_i^{core}} r), \quad v_{ps,1}(r) = \sum_{i=1}^3 (A_i + r^2 A_{i+3}) e^{-\alpha_i r^2}$$

Здесь C_i^{core} , α_i^{core} , ($i=1, 2$) – параметры локальной части псевдопотенциала, причем $C_1^{core} + C_2^{core} = 1$, а A_i, r, α_i , ($i=1,2,3$) – параметры нелокальной части псевдопотенциала (для каждого l), $\operatorname{erf}(x)$ – функция ошибок. Для описания псевдопотенциалов с жестким кором (hard core potentials), к которым относится BHS псевдопотенциал, необходимо много плоских волн, это основной недостаток метода. Клейнманд и Биландер в работе [50] учли в $v_{core}(r)$ зависимость от l , что позволило упростить процесс построения псевдопотенциалов. В результате это появилась нелокальный сепарабельный псевдопотенциал, в котором число интегралов для определения $v_{ps,1}(r)$ уменьшилось с $mn(n+1)/2$ до mn для каждого l (n – число плоских волн, m – число рассчитываемых точек в зоне Бриллюэна).

В 90-х прошлого столетия Вандербильт [51] развил идею *ultra-soft* псевдопотенциалов. В его подходе псевдо- и полноэлектронные волновые функции совпадают внутри r_c также, как и в нормосохраняющих потенциалах. Для уменьшения числа плоских волн в разложении волновой функции, псевдопотенциалы выбираются в виде максимально гладких функций без использования условия сохранения нормировки (1.10), за пределами радиуса r_c . Посредством введения обобщенного оператора, зависящего от позиций ядер, восстанавливается условие ортонормированности волновых функций. А при добавлении локализованного в области кора заряда, находится полная плотность электронов. Псевдопотенциал такого вида, главным образом, используется в случае переходных метал-

лов. Основным недостатком псевдопотенциала Вандербиля, является сложная схема его построения.

С развитием вычислительной техники и с появлением мощных, отлаженных и документированных программных комплексов, таких как Gaussian, ABINIT, CRYSTAL09 и др., которые используют метод DFT и его производные. Эти программы позволяют рассчитывать разные параметры кристаллов, например пакет CRYSTAL09 позволяет рассчитать электронные и колебательные состояния а также изучить магнитные и упругие свойства. Но для того чтобы изучать такие физические процессы, как теплопроводность, транспортные свойства и тр., необходимо уметь рассчитывать константы электрон-фононного взаимодействия что данные программы не умеют. Поэтому мы выбрали программный пакет Quantum ESPRESSO [52], который позволяет из первых принципов все-сторонне исследовать различные полупроводниковые соединения.

1.1.3. Метод функционала электронной плотности

Современные методы описания электронной структуры, в частности, метод Хартри — Фока и другие его модификации [53–56], описывают систему с помощью многоэлектронной волновой функции. В теории функционала плотности (DFT)— при описании электронной подсистемы многоэлектронная волновая функции выражается через электронную плотность, что позволяет существенно упростить задачу, так как многоэлектронная волновая функция зависит от большого количества степеней свободы, в то время как плотность — функция лишь трёх степеней свободы. В работах Кона — Шэма [57, 58], предложен подход для нахождения функционала плотности. Суть этого подхода: точная электронная плотность основного состояния заменяется на электронную плотность свободных частиц вспомогательной системы; вспомогательный гамильтониан выбирается таким образом, чтобы оператор кинетической энергии имел обычный

вид и включался некоторый локальный потенциал, ответственный за кулоновское взаимодействие, электронную корреляцию и обменное взаимодействие.

В рамках теории DFT, энергия основного состояния $E(\{\vec{R}\})$ может рассматриваться как минимум функционала электронной плотности $\rho(\vec{r})$:

$$E(\{\vec{R}\}) = T_0[\rho(\vec{r})] + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})V_{\{\vec{R}\}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_N(\{\vec{R}\}) + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.12)$$

где интеграл от $\rho(\vec{r})$ равен числу электронов N в системе. $V_{\{\vec{R}\}} = \sum_i v_i(\vec{r} - \vec{R}_i)$ - потенциал действующий на электроны, $T[\rho(\vec{r})]$ - кинетическая энергия не взаимодействующих электронов, зависящая от $\rho(\vec{r})$

$$T[\rho(\vec{r})] = -2\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{n=1}^{N/2} \int \psi_n^*(\vec{r}) \frac{\partial^2 \psi_n(\vec{r})}{\partial r^2} \quad (1.13)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{N/2} |\psi_n(\vec{r})|^2 \quad (1.14)$$

Индекс n , согласно принципу Паули, принимает все состояния, которые заполнены электронами $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ -обменно-корреляционная энергия. Уравнение Кона–Шэма имеет вид:

$$H_{SCF}\psi_n(\vec{r}) \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{SCF}(\vec{r}) \right) \psi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\vec{r}) \quad (1.15)$$

где H_{SCF} -гомильтониан электрона в потенциале Кона-Шэма $V_{SCF}(\vec{r})$:

$$V_{SCF}(\vec{r}) = V_{\{\vec{R}\}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \quad (1.16)$$

$V_{xc} \equiv \delta E_{xc} / \delta \rho(\vec{r})$ - обменно-корреляционный потенциал.

Уравнения (1.14)-(1.16) необходимо решать самосогласованно, так как $V_{SCF}(\vec{r})$ и член V_{xc} зависят от функционала плотности $\rho(\vec{r})$, которая зависит от волновой функции ψ_n .

Для нахождения потенциал V_{xc} , предложены различные приближенные методы.

Наиболее общая и простая аппроксимация - LDA, предложенное Коном и Шэмом в 1965 году [58]. Полная обменно-корреляционная энергия записывается в виде:

$$V_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.17)$$

где v_{xc} -обменно-корреляционная энергия, которая приходится на частицу однородного электронного газа, была вычислена ранее [59] и записана в атомных единицах в виде:

$$v_{xc}(\rho) = -\frac{0.458}{r_s(\rho)} \quad (1.18)$$

где $r_s(\rho) = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$ -радиус сферы, приходящейся на один электрон. Впервые Е.П. Вигнером [59] была сделана оценка корреляционного вклада:

$$v_{xc}(\rho) = -\frac{0.44}{r_s(\rho) + 7.8} \quad (1.19)$$

Позднее обменно-корреляционная энергия была вычислена Сеперли [60–62], которая справедлива при любой плотности:

$$v_{xc} = -\frac{1.222}{r_s(\rho)} - 0.066 \ln\left(1 + \frac{11.4}{r_s(\rho)}\right) \quad (1.20)$$

(1.20) было получено прямым вычислением методом Монте-Карло с высокой точностью ($\sim 1\%$). Для метода LDA существуют многочисленные поправки и усовершенствования. Вот некоторые основные из них:

- Найдены выражения для обменно-корреляционной энергии, более точно учитывающие распределение электронной плотности для обменно-корреляционной дырки. В рамках этого подхода введены парные корреляционные функции, вычисленные при определенных предположениях.
- Для учета неоднородного распределения электронной плотности в обменно-корреляционную энергию введены поправки, которые рассчитываются методом градиентной коррекции [63, 64]: (generalized gradient

approximation- GGA). Выражение для разложения имеет вид:

$$V_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r} \quad (1.21)$$

Теория возмущений в методе функционала электронной плотности (DFPT)

Для анализа электрон-фононного взаимодействия в методе DFT, была разработана теория возмущений (DFPT- density functional perturbation theory) [65], в которой предполагается, что внешний потенциал, действующий на электроны, является гладкой функцией от координат атомов \vec{R}_i . Согласно теореме Гельмана-Фейнмана [66], вторая производная энергии основного состояния имеет вид:

$$\frac{\partial^2 E(\{\vec{R}\})}{\partial \vec{R}_i \partial \vec{R}_j} = \int \frac{\partial V_{\{R\}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i} \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \vec{R}_j} d\vec{r} + \delta_{ij} \int \rho_{\mu}(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\{R\}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i \partial \vec{R}_j} d\vec{r} + \frac{\partial^2 E_N(\{\vec{R}\})}{\partial \vec{R}_i \partial \vec{R}_j} \quad (1.22)$$

Производная $\partial \rho(\vec{r})/\partial \vec{R}_i$ может быть найдена путем решения уравнений (1.14)-(1.16) для волновой функции, плотности и потенциала. Решение уравнения в линейном приближении (1.14) приводит к выражению для возмущения электронной плотности:

$$\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i} = 4Re \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\vec{r}) \frac{\psi_n(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i} \quad (1.23)$$

В первом порядке теории возмущений поправки к Кон-Шэмовским орбиталам $\frac{\psi_n(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i}$ находятся путем линеаризации уравнений (1.15)-(1.16):

$$(H_{SCF} - \varepsilon_n) \frac{\psi_n(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i} = - \left(\frac{\partial V_{SCF}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i} - \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \vec{R}_i} \right) \psi_n(\vec{r}), \quad (1.24)$$

где

$$\frac{\partial V_{SCF}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i} = \frac{\partial V_{\{R\}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i} + e^2 \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \frac{\partial \rho(\vec{r}')}{\partial \vec{R}_i} d\vec{r}' + \int \frac{\delta v_{xc}}{\delta \rho(\vec{r}')} \frac{\partial \rho(\vec{r}')}{\partial \vec{R}_i} d\vec{r}' \quad (1.25)$$

-является первой производной от самосогласованного потенциала, и

$$\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \vec{R}_i} = \left\langle \psi_n \left| \frac{\partial V_{SCF}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i} \right| \psi_n \right\rangle \quad (1.26)$$

-является первой производной от собственного Кон-Шэмовской энергии ε_n .

Уравнения (1.23),(1.24) и (1.25) образуют множество самосогласованных линейных уравнений. Уравнение (1.24) может быть решено для каждой $N/2$ производной $\partial\psi_n(\vec{r})/\partial\vec{R}_i$ по отдельности. Функционал электронной плотности рассчитывается из уравнения (1.23), а потенциал $\partial V_{SCF}(\vec{r})/\partial\vec{R}_i$ рассчитывается до тех пор пока не наступит самосогласование. В атомной физике, уравнения, аналогичные (1.24) известен как уравнение Штернхаймера, и его самосогласованной версия была использована для расчета атомной поляризации. Подобный метод расчета носит название метода приближения Хартри-Фока [67, 68].

Поправки к волновым функциям, определяемые из уравнения (1.24), записываются в виде:

$$\frac{\partial\psi_n(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i} = \sum_{m \neq n} \psi_m(\vec{r}) \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \left\langle \psi_m \left| \frac{\partial V_{SCF}(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i} \right| \psi_n \right\rangle \quad (1.27)$$

Используя уравнение (1.27), можно уравнение (1.23) привести к виду:

$$\frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i} = 4 \sum_{n=1}^{N/2} \sum_{m \neq n} \psi_n^*(\vec{r}) \psi_m(\vec{r}) \frac{1}{\varepsilon_n - \varepsilon_m} \left\langle \psi_m \left| \frac{\partial V_{SCF}(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i} \right| \psi_n \right\rangle \quad (1.28)$$

Из этого уравнения видно, что происходит взаимная компенсация вкладов в электронную плотность от занятых состояний. Как следствие, в уравнении (1.24) производные $\partial\psi_n(\vec{r})/\partial\vec{R}_i$ можно считать ортогональными для всех занятых состояний. Для учета этого обстоятельства, в левую часть уравнения вводится линейный оператор αP_v , содержащий оператор проектирования на занятые состояния, и в правую - оператор проектирования P_c на свободные состояния

$$(H_{SCF} + \alpha P_v - \varepsilon_n) \left| \frac{\partial\psi_n(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i} \right\rangle = -P_c \frac{\partial V_{SCF}(\vec{r})}{\partial\vec{R}_i} |\psi_n\rangle \quad (1.29)$$

Параметр α позволяет управлять режимом самосогласования. Самосогласованные уравнения (1.23), (1.25) и (1.29) являются полным набором для возмущенной системы, и полностью аналогичны уравнениям Кона-Шэма в невозмущенном случае.

Монохроматическое возмущение

Особенность DFPT в том что реакции на возмущения с различными длинами волн разделены, чего нельзя сказать о других непертурбативными методами расчетов. Трансляционная симметрия требует, чтобы оператор проектирования $P^{\vec{k}+\vec{q}}$ на электронные состояния с волновым вектором $\vec{k} + \vec{q}$ коммутировал с само-согласованным гамильтонианом H_{SCF} , а также с введенными в 1.29 операторами P_c и P_v .

Обозначем $P^{\vec{k}+\vec{q}}P_c = P_c^{\vec{k}+\vec{q}}$ и $P^{\vec{k}+\vec{q}}P_v = P_v^{\vec{k}+\vec{q}}$ операторы проектирования на занятые и свободные электронные состояния, уравнение (1.24) примет вид:

$$\left(H_{SCF} + \alpha P_v^{\vec{k}+\vec{q}} - \epsilon_v^{\vec{k}} \right) |\Delta\psi_n^{\vec{k}+\vec{q}}\rangle = -P_c^{\vec{k}+\vec{q}} \Delta V_{SCF} |\psi_v^{\vec{k}}\rangle \quad (1.30)$$

где $|\Delta\psi_v^{\vec{k}+\vec{q}}\rangle = P_c^{\vec{k}+\vec{q}} |\Delta\psi_v^{\vec{k}}\rangle$

Потенциал возмущения ΔV_{SCF} представим в виде разложения [65]

$$\Delta V_{SCF}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \Delta v_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (1.31)$$

где $\Delta v_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r})$ периодическая по решетке функция. Уравнение (1.30) примет вид:

$$\left(H_{SCF}^{\vec{k}+\vec{q}} + \alpha \sum_{v'} |u_{v'}^{\vec{k}+\vec{q}}\rangle \langle u_{v'}^{\vec{k}+\vec{q}}| - \epsilon_v^{\vec{k}} \right) |\Delta u_v^{\vec{k}+\vec{q}}\rangle = - \left[1 - \sum_{v'} |u_{v'}^{\vec{k}+\vec{q}}\rangle \langle u_{v'}^{\vec{k}+\vec{q}}| \right] \Delta v_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) |u_v^{\vec{k}}\rangle \quad (1.32)$$

здесь v' соответствует всем занятым состояниям при $\vec{k} + \vec{q}$. $u_v^{\vec{k}}$ и $u_v^{\vec{k}+\vec{q}}$ - соответственно Фурье компоненты периодической части невозмущенной волновой функции и поправки к волновой функции первого порядка в точке $\vec{k} + \vec{q}$. Объем численной работы не зависит от волнового вектора фонона \vec{q} , поскольку в уравнение входят только периодические функции.

Затем можно, следуя (1.23), рассчитать Фурье компоненту электронной плотности, относящуюся к волновому вектору \vec{q} , определив из уравнения (1.32) величину поправки к волновой функции:

$$\Delta \rho_v^q(\vec{r}) = 4 \sum_{\vec{k}_v} u_v^{\vec{k}^*}(\vec{r}) \Delta u_v^{\vec{k}+\vec{q}}(\vec{r}) \quad (1.33)$$

Распределение электронной плотности и самосогласованный потенциал возмущения связаны линейным образом уравнением (1.33). Фурье компонента самосогласованного потенциала записывается как

$$\Delta v_{SCF}^{\vec{q}}(\vec{r}) = \Delta v^{\vec{q}}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\Delta \rho^{\vec{q}}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} e^{-i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')} d\vec{r}' + \left. \frac{dv_{xc}(\rho)}{d\rho} \right|_{\rho=\rho(\vec{r})} \Delta \rho^{\vec{q}}(\vec{r}). \quad (1.34)$$

Для решения уравнения (1.33) необходимо разбить зону Бриллюэна, аналогично тому как это делается при расчете невозмущенной электронной плотности (1.23) и для это необходимо то же число дискретных k точек. линейной поправки к электронной плотности и линейного отклика волновой функции на возмущение с волновым вектором \vec{q} , следует использовать (1.32), (1.33), (1.34), представляют собой набор самосогласованных уравнений. Для их решения могут быть использованы стандартные численные методы, развитые для периодических функций. Они существенно отличаются от всех прочих наборов подобных уравнений, записанных для отличающихся Фурье компонент этого же возмущения. Метод DFPT позволяет рассматривать разные изменения с различной периодичностью отдельно друг от друга. Объем вычислений для каждого возмущения имеет тот же порядок, что и для невозмущенного кристалла.

Применительно к расчету фононного спектра это означает, что частоту и вектор поляризации фонона с любым волновым вектором можно найти как решение отдельной задачи. При этом нет необходимости вводить понятие расширенной элементарной ячейки. Более подробно этот вопрос рассматривается ниже в разделе 1.2.1.

Методы расчета, выходящие за рамки DFT

Теория функционала электронной плотности широко применяются для расчета физических свойств твердых тел. Результаты полученные с использованием приближения LDA дают хорошее согласие с экспериментом. Метод DFT с приближением LDA хорошо описывают системы с однородным распределением

электронной плотности. Что касается, систем с сильной поляризованностью или систем, которые включают слабосвязанные радикалы, то они, как правило, дают неправильные результаты. Особенностью метода DFT является зауженная ширина запрещенной зоны в сравнении с экспериментом, но топология зоны проводимости в целом воспроизводится хорошо. Для решения этой проблемы в ранних работах применялась процедура ‘scissor’ [69], которая заключается в разрезании запрещенной зоны, с последующим раздвиганием ее до нужных размеров. Существуют работы, в которых применялись разные выражения для обменно-корреляционной энергии: обменная экранированная корреляция (screened exchange approximation SEX), обменная экранированная корреляция и ортогонализационная дырка (Coulomb hole plus screened exchange approximation COHSEX) и статическая версия GW аппроксимации (QPscGW), представленная Фалеевым [70]. Приближение GW – многочастичный подход, в котором собственная энергия Σ раскладывается по одночастичным функциям Грина G и экранированным взаимодействиям $\Sigma = iGW - GWGWG + \dots$, и экранированным взаимодействиям W , при этом принимают в расчет только первое слагаемое $\Sigma \approx iGW$. Рассчитанные волновые функции по модулю в квадрате для нижней зоны проводимости S_i вдоль направления (111) на основе использования различных приближений [71], представлены на Рисунке 1.1. Из рисунка мы видим, что SEX и LDA приближения дают почти одинаковые квадраты модулей волновой функции, которые также похожи на результаты других COHSEX и QPscGW методов.

Энергии зон, рассчитанные разными методами [72], также находятся в удовлетворительном согласии (Таблица 1.1).

1.2. Методы расчета колебательного спектра

1.2.1. Метод «замороженных» фононов.

Первые расчеты фононных частот методом замороженных фононов (ЗФ) с применением LDA из первых принципов были выполнены в начале 1980-х го-

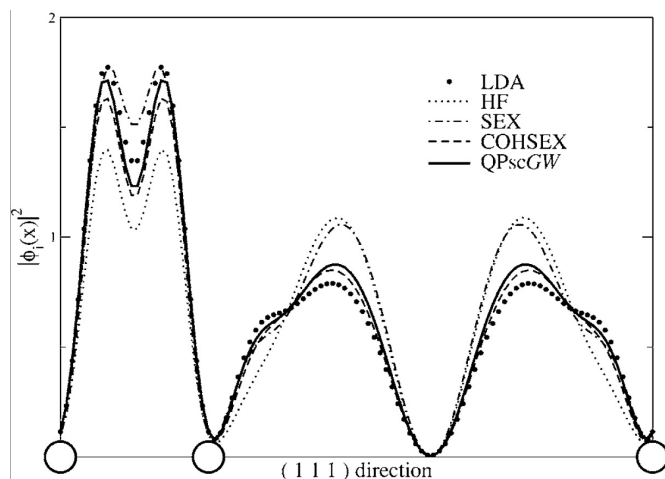


Рисунок 1.1: Нижняя зона проводимости Si: значение квадрата модуля волновой функции в направлении (111) для $k = (-1/8, -3/8, 1/4)$. Белые кружки обозначают положение атомов Si.

дов [73]. В этом методе статическое смещение атомов соответствует фонону с заданным волновым вектором \vec{q} . В следствии чего получается новая структура с увеличенной элементарной ячейкой, которая называется "супер ячейкой". Из разности энергий идеального и деформированного состояния кристалла, находятся искомые частоты. Полная энергия рассчитывается по стандартному алгоритму, в котором вносятся изменения в расчет производных. Преимуществом данного подхода является возможность анализа эффектов ангармонизма, которые затруднительно точно рассчитывать в теории возмущений DFPT [74]. В методе замороженных фононов при расчете колебаний решетки с произвольным волновым вектором необходимо выбирать вектор порядка волнового вектор \vec{q} . Следовательно, выбирать суперячейку нужно порядка $2\pi/|q|$, что является серьезным ограничением. Таким образом, для нахождения полного набора силовых констант, необходим значительный объем вычислений.

С расчетом фононной дисперсии в полярных материалах тесно связана другая проблема. Дальнодействующий характер диполь-дипольного взаимодействия в полярных диэлектриках обнаруживает неаналитическое поведение динамических матриц как функций волнового вектора в пределе длинных волн $\vec{q} \rightarrow 0$. В прямом пространстве это свойство проявляется в том, что константы межатом-

Таблица 1.1: Зонная структура Si в высокосимметричных точках (\AA В).

	LDA	COHSEX	QPscGW	Expt.
Γ_{1v}	-11.9	-11.6	-11.9	12. \pm 0.6
Γ'_{25v}	0.00	0.00	0.00	
Γ_{15c}	2.57	3.69	3.54	3.40
X_{1c}	0.65	1.68	1.60	1.32
L_{1c}	1.46	2.56	2.41	2.04
E_g	0.51	1.56	1.47	1.17

ных сил становятся дальнедействующими и потому уменьшаются обратно пропорционально 3-ей степени расстояния. Поэтому интерполяция динамической матрицы в обратном пространстве, равно как и вычисление дальнедействующей части межатомного силового взаимодействия представляет в этом методе непреодолимую трудность.

1.2.2. Расчет фононного спектра в теории возмущений функционала электронной плотности

Колебательные состояния в твердом теле

В кристаллическом твердом теле, положение i -го атома можно записать в виде:

$$\vec{R}_i = \vec{R}_l + \vec{\tau}_s = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 + \vec{\tau}_s \quad (1.35)$$

где \vec{R}_l позиция l -ой элементарной ячейки в решетке Браве и $\vec{\tau}_s$ определяет равновесное положение s -ого атома в элементарной ячейке. \vec{R}_l может быть найдена, как сумма трех некопланарных векторов $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. l_1, l_2, l_3 - целые положительные и отрицательные числа. Электронные состояния описываются волновой функцией:

$$\psi_n(\vec{r}) \equiv \psi_{v,\vec{k}}(\vec{r}), \quad \psi_{v,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_l) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_l} \psi_{v,\vec{k}}(\vec{r}) \quad \forall l, \quad (1.36)$$

где \vec{k} вектор обратной решётки и ν номер зоны.

Фононы в кристалле, также классифицируются по волновому вектору \vec{q} и номеру зоны ν . Частоты фононов $\omega(\vec{q})$ и смещение атома $U_s^\alpha(\vec{q})$ определяются секулярным уравнением:

$$\sum_{t,\beta} \left(\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) - M_s \omega^2(\vec{q}) \delta_{st} \delta_{\alpha\beta} \right) U_t^\beta(\vec{q}) = 0 \quad (1.37)$$

Динамическая матрица $\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q})$, является фурье-преобразование матрицы силовых констант:

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \sum_l e^{-i\vec{q}\cdot\vec{R}_l} C_{st}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l). \quad (1.38)$$

Где

$$C_{st}^{\alpha\beta}(l, m) \equiv \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^\alpha(l) \partial u_t^\beta(m)} = C_{st}^{\alpha\beta}(\vec{R}_l - \vec{R}_m), \quad (1.39)$$

где $u_s(l)$ -это отклонение от положения равновесия атома s в l -ой элементарной ячейке:

$$\vec{R}_l = \vec{R}_l + \vec{r}_s + \vec{u}_s(l). \quad (1.40)$$

Вследствие трансляционной симметрии уравнение (1.39) зависит только от разности векторов прямой решетки $\vec{R}_l - \vec{R}_m$. Производная от $\vec{u}_s(l)$ принята равной нулю для всех атомов.

Элементы динамической матрицы (1.38), можно записать в виде второй производной от энергии по волновому вектору \vec{q} :

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{N_c} \frac{\partial^2 E}{\partial u_s^{\alpha*}(\vec{q}) \partial u_t^\beta(\vec{q})}, \quad (1.41)$$

где N_c -число элементарных ячеек в кристалле, и $u_s(\vec{q})$ -амплитуда колебаний решетки:

$$\vec{u}_s(l) = u_s(\vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_l}. \quad (1.42)$$

Частоты фононов $\omega(\vec{q})$ являются решениями секулярного уравнения

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_t}} \tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(q) - \omega^2 \vec{q} \right|^2 = 0. \quad (1.43)$$

Как показано в [65], вследствие трансляционной симметрии при смещении решётки из положения равновесия на вектор $\vec{q}' \neq \vec{q}$, не вызывает отклик силы в кристалле. Ввиду этого свойства силовые константы межатомного взаимодействия легче рассчитывать в обратном пространстве, в том случае, если они нужны в прямом пространстве, они получаются путем использования Фурье преобразования [65].

Полная энергия кристалла (1.22) представляется, как сумма энергии электронной подсистемы и энергии межъядерного взаимодействия

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = {}^{el}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) + {}^{ion}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) \quad (1.44)$$

где

$${}^{el}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{N_c} \left[\int \left(\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial u_s^\alpha(\vec{q})} \right)^* \frac{\partial V_{ion}(\vec{r})}{\partial u_t^\beta(\vec{q})} d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{ion}(\vec{r})}{\partial u_s^{*\alpha}(\vec{q}) \partial u_t^\beta(\vec{q})} d\vec{r} \right] \quad (1.45)$$

здесь

$$V_{ion}(\vec{r}) = \sum_{ls} v_s \left[\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{\tau}_s - \vec{u}_s(l) \right] \quad (1.46)$$

v_s - ядерный псевдопотенциал, соответствующий s -тому атому. Все производные должны быть рассчитаны для $\vec{u}_s(\vec{q}) = 0$. Ионный вклад дает энергия ядер-ядерного взаимодействия (последний член уравнения (1.22)) и не зависит от электронной структуры [75].

Используя уравнения (1.40) и (1.46), можно найти производные потенциала, возникающие в уравнении (1.45) как

$$\frac{\partial V_{ion}(\vec{q})}{\partial u_s^\alpha(\vec{q})} = - \sum_l \frac{\partial v_s(\vec{r} - \vec{R}_l - \vec{\tau}_s)}{\partial \vec{r}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_l} \quad (1.47)$$

в то время как соответствующая производная распределения электронной плотности дается уравнениями (1.32), (1.33).

Главная проблема состоит в вычислении реакции электронов на атомное смещение $\frac{\partial \rho(r)}{\partial u_s^\alpha(q)}$.

Эта проблема решается в работах [74, 76] методом DFPT, описанным выше.

Вычисляются производные от (псевдо)потенциала относительно смещений атомов, а также невозмущенная электронная плотность $\rho(r)$ и для всех атомов s в элементарной ячейке рассчитываются поправки к электронной плотности $\Delta\rho(r) = u_s^\alpha(q) \delta\rho_q^{s\alpha}(r)$ и поправки к кристаллическому потенциалу $\Delta V = u_s^\alpha(q) \delta V_q^{s\alpha}(r)$ в первом порядке по $u_s^\alpha(q)$. Вариация плотности согласно (1.34) сводится к соотношению:

$$\delta\rho_q^{s\alpha}(r) = 4Re \sum_{vk} \Psi_{vk}^*(r) \delta\Psi_{vk+q}^{s\alpha}(r) \quad (1.48)$$

где суммирование вновь производится по занятым состояниям (v). Величина $\delta\Psi_{vk+q}^{s\alpha}(r)$ связана с поправкой первого порядка к волновой функции зонного состояния $\Delta\Psi_{vk+q}(r) = u_s^\alpha(q) \delta\Psi_{vk+q}^{s\alpha}(r)$, ее вычисление на основании уравнения (1.32) сводится к самосогласованному решению уравнения

$$\left(\hat{H}_{SCF} + g\hat{P}_v^{k+q} - E_{vk} \right) |\delta\Psi_{vk+q}^{s\alpha} \rangle = -\hat{P}_c^{k+q} \delta\hat{V}_q^{s\alpha} |\Psi_{vk} \rangle \quad (1.49)$$

Оператор $\delta\hat{V}_q^{s\alpha}$ при известной $\delta\rho_q^{s\alpha}(r)$ вычисляется методом функционала плотности в приближении LDA с учетом обмена и корреляции согласно соотношению (1.34).

Затем элементы динамической матрицы вычисляются согласно выражению (1.45) через производные по параметрам $u_s^\alpha(q)$.

Длинноволновые фононы

В полярных полупроводников и диэлектриках, дальнедействующий характер кулоновских сил порождает макроскопические электрические поля для продольных оптических длинноволновых фононов(LO). Для любой конечной длины волны, полярные полупроводники, рассматриваются так же, как неполярные. Длинноволновые фононы связаны с макроскопическим электрическим полем, которое описывается потенциалом $V_{\vec{E}}(\vec{r}) = e\vec{E} \cdot \vec{r}$. Полная энергия в этом случае будет зависеть от напряженности электрического поля \vec{E} и от фононного

оптикой координаты \vec{u}

$$E(\vec{u}, \vec{E}) = \frac{1}{2}M\omega_0^2 u^2 - \frac{\Omega}{8\pi}\varepsilon_\infty E^2 - eZ^* \vec{u} \cdot \vec{E}, \quad (1.50)$$

где M - приведенная ядерная масса, Ω -объем элементарной ячейки, ε_∞ -диэлектрическая проницаемость кристалла, Z^* -эффективный борковский заряд. Производная от E по \vec{u} это есть сила \vec{F} , действующая на ядра

$$\vec{F} \equiv -\frac{\partial E}{\partial \vec{u}} = -M\omega_0^2 \vec{u} - eZ^* \vec{E}, \quad (1.51)$$

и электрическая индукция \vec{D} :

$$\vec{D} \equiv -\frac{4\pi}{\Omega} \frac{\partial E}{\partial \vec{E}} = \frac{4\pi}{\Omega} eZ^* \vec{u} - \varepsilon_\infty \vec{E}. \quad (1.52)$$

При отсутствии свободных зарядов, уравнения Максвелла имеют вид:

$$\text{rot} \vec{E} \sim i\vec{q} \times \vec{E} = 0, \quad (1.53)$$

$$\text{div} \vec{D} \sim i\vec{q} \times \vec{D} = 0. \quad (1.54)$$

Для поперечных типов ($\vec{E} \perp \vec{q}$), уравнение (1.53) дает $\vec{E}_T = 0$ и уравнение (1.51) дает $\vec{F}_T = -M\omega^2 \vec{u}$: поэтому поперечная частота $\omega_T = \omega_0$. Для продольных типов ($\vec{E} \parallel \vec{q}$), из уравнения (1.54) получаем $\vec{D}_L = 0$ и из уравнения (1.52) получим $\vec{E}_L = -(4\pi eZ^*/\Omega\varepsilon_\infty)\vec{u}$; В свою очередь, из уравнения (1.51) получаем $\vec{F} = -(M\omega^2 + 4\pi e^2 Z^{*2}/\Omega\varepsilon_\infty)\vec{u}$. Поэтому продольная частота примет вид $\omega_L = \sqrt{\omega_0^2 + 4\pi e^2 Z^{*2}/\Omega\varepsilon_\infty M}$.

Используя уравнения (1.51) и (1.52) рассчитаем ε_∞ и Z^* . Из уравнения (1.52) выразим вектор электрической поляризации среды \vec{P} :

$$\vec{P} = \frac{1}{\Omega} \sum_s eZ_s^* \vec{u}_s + \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} \vec{E}. \quad (1.55)$$

Уравнение (1.55) следует рассматривать, как тензор Борковского эффективного заряда s -го ядра, который находится, как частная производная от макроскопической поляризации \vec{P} по периодическому смещению всех ядер при нулевом

макроскопическом электрическом поле $\vec{E} = 0$:

$$eZ_s^{*\alpha\beta} = \Omega \frac{\partial^2 P_\alpha}{\partial u_s^\beta(\vec{q} = 0)} \Big|_{\vec{E}=0} \quad (1.56)$$

Производная от поляризации по макроскопическому полю \vec{E} при фиксированных положениях ядер дает значение тензора диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_\infty^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + 4\pi \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta} \Big|_{u_s(q=0)=0} \quad (1.57)$$

В пределе длинных волн эта матрица может быть разбита на аналитический и неаналитический вклады

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = {}^{an}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) + {}^{na}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) \quad (1.58)$$

где аналитическая часть ${}^{an}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q})$ - матрица, полученная из отклика на фонон в центре зоны, при нулевом макроскопическом электрическом поле. Неаналитическая часть дается формулой

$${}^{na}\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{4\pi}{\Omega} e^2 \frac{\sum_\gamma Z_s^{*\gamma\alpha} q_\gamma \sum_\nu Z_t^{*\nu\beta} q_\nu}{\sum_{\gamma,\nu} q_\gamma \varepsilon_\infty^{\gamma\nu} q_\nu} = \frac{4\pi}{\Omega} e^2 \frac{(\vec{q} \cdot \vec{Z}_s^*)_\alpha (\vec{q} \cdot \vec{Z}_t^*)_\beta}{\vec{q} \cdot \varepsilon_\infty \cdot \vec{q}} \quad (1.59)$$

Из уравнение (1.59) видно, что вся информация, необходимая для нахождения неаналитической части динамической матрицы находится в диэлектрической проницаемости системы и в эффективном борновском заряде Z_s^* . Аналитическая вклад следует рассчитывать при отсутствии макроскопической поляризации. Все эти величины могут быть легко получены в пределах DFPT [74, 76].

Изменение вектора поляризация, вследствие смещения атомов находится как сумма электронных и ядерных вкладов:

$$\frac{\partial \vec{P}_\alpha}{\partial u_s^\beta(\vec{q} = 0)} = -\frac{e}{N_c \Omega} \int \vec{r} \frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial u_s(\vec{q} = 0)} + \frac{e}{\Omega} Z_s \delta_{\alpha\beta}. \quad (1.60)$$

Это выражение сложно найти для бесконечного кристалла с периодическими граничными условиями Борна-Кармана. Заметим, что нам нужны только

недиагональные матричные элементы $\langle \psi_m | \vec{r} | \psi_n \rangle$ где $m \neq n$ (1.27 и 1.28). Эти уравнения можно переписать в виде матричных элементов периодического-решеточного оператора \vec{r} , используя следующий прием:

$$\langle \psi_m | \vec{r} | \psi_n \rangle = \frac{\langle \psi_m | [H_{SCF}, \vec{r}] | \psi_n \rangle}{\epsilon_m - \epsilon_n}, \forall m \neq n. \quad (1.61)$$

$|\bar{\psi}_n^\alpha\rangle = r_\alpha |\psi_n\rangle$ -это решение линейной системы, аналогично уравнению (1.24):

$$(H_{SCF} - \epsilon_n) |\bar{\psi}_n^\alpha\rangle = P_c [H_{SCF}, \vec{r}] |\psi_n\rangle, \quad (1.62)$$

где $P_c = 1 - \sum_{n=1}^{n/2} |\psi_n\rangle \langle \psi_n|$ -оператор проектирования на свободные состояния. Коммутатор самосогласованного потенциала, действующего на электронные состояния, это просто оператора импульса:

$$[H_{SCF}, \vec{r}] = -\frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial}{\partial \vec{r}}. \quad (1.63)$$

В противном случае, коммутатор будет содержать вклад от нелокальной часть потенциала (1.16). Окончательное выражение для эффективных борновского зарядов имеет вид:

$$Z_s^{*\alpha\beta} = Z_s + \frac{4}{N_c} \sum_{n=1}^{N/2} \left\langle \bar{\psi}_n^\alpha \left| \frac{\partial \psi_n}{\partial u_\beta(\vec{q} = 0)} \right. \right\rangle. \quad (1.64)$$

Для расчета ϵ_∞ требуется приложить к кристаллу электрическое поле \vec{E} , которое описывается потенциалом $V(\vec{r}) = e\vec{E} \cdot \vec{r}$. Воспользуемся методом, который был применен к уравнению (1.61). Заменим $\vec{r} |\psi_n\rangle$ на $|\bar{\psi}_n^\alpha\rangle$. Для простоты расчета ϵ_∞ необходимо, чтобы электрическое поле \vec{E} было постоянным и выражение для изменения потенциала примет вид:

$$\frac{\partial V_{SCF}(\vec{r})}{\partial \vec{E}} = \frac{\partial V(\vec{r})}{\partial \vec{E}} + \int \left(\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta v_{xc}(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r}')} \right) \frac{\partial \rho(\vec{r}')}{\partial \vec{E}} d\vec{r}'. \quad (1.65)$$

Окончательное выражение для ϵ_∞ примет вид:

$$\epsilon_\infty^{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} - \frac{16\pi e}{N_c \Omega} \sum_{n=1}^{N/2} \left\langle \bar{\psi}_n^\alpha \left| \frac{\partial \psi_n}{\partial \vec{E}_\beta} \right. \right\rangle. \quad (1.66)$$

Эффективные заряды также могут быть рассчитаны из отклика на электрическое поле. На самом деле, они также пропорциональна силе, действующей на атом при приложении электрического поля. Математически это следствие того, что эффективный заряд можно рассматривать, как вторую производную энергии от перемещения атомов и приложенного электрического поля. Его значение зависит от последовательности дифференцирования.

Метод DFT с успехом применялся для расчета фононов в простых полупроводниках: *Si, Ge* кристаллах $A^{III}B^V$ [76]. Данный подход позволяет вычислять энергии фонона с любым значением волнового вектора не используя суперячейки. Частоты фононов являются гладкими функциями волнового вектора, в связи с этим, при необходимости рассматривать дисперсию во всей зоне, появляется возможность использовать эффективные методы интерполяции. Дискретный Фурье анализ показывает, что чем более гладкими являются элементы $\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(q)$ как функции от \vec{q} , тем меньше значение радиуса сходимости межатомных силовых констант в прямом пространстве. Поэтому межатомные силовые константы проще рассчитываются в обратном пространстве. В случае, если они нужны в прямом пространстве, они могут быть получены обратным Фурье преобразованием [74]. Методика расчета фононного спектра, основанная на DFPT реализована в программном коде Quantum Espresso [52].

1.3. Электрон-фононное взаимодействие

1.3.1. Рассеяние электронов на длинноволновых колебаниях

Если в рамках адиабатического приближения учесть взаимодействие электронов и фононов то это взаимодействие выражает тот, факт что деформация решетки изменяет поле, в котором движется электрон; это изменение поля называют *деформационным потенциалом*. Для его описания обратимся к уравнению теории эффективного гамильтониана

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} + W(\vec{r}) + \varepsilon_n(0) \right) f(\vec{r}) = E f(\vec{r}) \quad (1.67)$$

Здесь $\varepsilon_n(0)$ -минимум зоны проводимости, $W(\vec{r})$ -медленно меняющееся поле. Пусть по кристаллу распространяется фонон, который в континуальном приближении описывается полем смещений

$$\vec{U}(\vec{r}) = \vec{U}_{\vec{q}} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \quad (1.68)$$

Т.к. в континуальном приближении считается $\vec{q} \rightarrow 0$ (точнее, $q^{-1} \gg a$, a -постоянная решетки), то длина волны колебания много больше a . Мысленно разобьем кристалл на участки, малые с макроскопическое точки зрения, но большие по сравнению с a . Эти участки можно представить в виде маленьких кристаллов, в каждом из которых \vec{U} примерно постоянно. Это в свою очередь можно толковать как изменение постоянной решетки от участка к участку. Поскольку положение границ энергетических зон зависит от постоянной решетки, то в каждом из отдельных участков $\varepsilon_n(0)$ зависит от \vec{r}

$$\varepsilon_n(0, \vec{r}) = \varepsilon_n(0) + \{ \varepsilon_n(0, \vec{r}) - \varepsilon_n(0) \} = \varepsilon_n(0) + H_{ef}(\vec{r}) \quad (1.69)$$

Уравнение (1.67) при наличии фононного поля следует записать в виде

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} + W(\vec{r}) + \varepsilon_n(0) + H_{ef}(\vec{r}) \right) f(\vec{r}) = E f(\vec{r}) \quad (1.70)$$

Мы видим, что $H_{ef}(\vec{r})$ играет роль дополнительного внешнего потенциала и может рассматриваться как внешнее поле для электрона, созданное фононами. По-

тенциал электрон-фононного взаимодействия $H_{ef}(\vec{r})$ является функционалом от поля смещения (1.68)

$$H_{ef}(\vec{r}) = H_{ef}(\vec{r}, [U(\vec{r})]) \quad (1.71)$$

При $\vec{U} = 0$ очевидно и $H_{ef} = 0$. Разлагая H_{ef} в функциональный ряд Тейлора и ограничиваясь первым членом разложения, имеем

$$H_{ef} = \sum_{\alpha} \int C_{\alpha}(\vec{r}, \vec{r}') U_{\alpha}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (1.72)$$

где

$$C_{\alpha}(\vec{r}, \vec{r}') = \left. \frac{\delta H_{ef}(\vec{r})}{\delta U_{\alpha}(\vec{r}')} \right|_{\vec{U}=0} \quad (1.73)$$

-функциональная производная от потенциала H_{ef} по компоненте фононного поля $U_{\alpha}(\vec{r}')$. В континуальном приближении кристалл представляется однородной средой, в которой физические характеристики не должны зависеть от выбора начала координат, поэтому $C_{\alpha}(\vec{r}, \vec{r}') = C_{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}')$. Тогда соотношение (1.72) запишется в виде

$$H_{ef} = \sum_{\alpha \vec{q}} C_{\alpha}(\vec{q}) U_{\vec{q}\alpha} e^{-i\vec{r}\vec{q}} \quad (1.74)$$

Здесь

$$C_{\alpha}(\vec{q}) = \frac{1}{V} \int C_{\alpha}(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \quad (1.75)$$

Поскольку \vec{q} предполагается малым, можно разложить $C_{\alpha}(\vec{q})$ в ряд Тейлора

$$C_{\alpha}(\vec{q}) = C_{\alpha}^0 - i \sum_{\beta} D_{\alpha\beta} q_{\beta} \quad (1.76)$$

В изотропной среде все направления должны быть равноправными, поэтому $D_{\alpha\beta} = D\delta_{\alpha\beta}$. Множитель $(-i)$ введен для удобства.

Для акустических фононов при $\vec{q} = 0$ $\vec{U} = const$, т.е. кристалл смещается как целое. При этом постоянная решетки в любой точке одна и та же, следовательно, $H_{ef} = 0$. С другой стороны, согласно (1.74), и (1.76) при $\vec{q} = 0$ $H_{ef} = \sum_{\alpha} C_{\alpha}^0 U_{0\alpha}$ и обращается в нуль при произвольных $U_{0\alpha}$ только

про $C_\alpha^0 = 0$. Итак, для акустических колебаний постоянный член разложения в (1.76) исчезает, следовательно,

$$H_{ef}^{ak} = -iD^{ak}(\vec{q} \cdot \vec{U}\vec{q})e^{-i\vec{q}\vec{r}} = D^{ak}(\vec{\nabla}\vec{U}(\vec{r})) \quad (1.77)$$

Потенциал (1.77) носит название деформационного потенциала акустических фононов. D -константа деформационного потенциала.

Для оптических фононов рассуждения, приводящие к результату $C_\alpha^0 = 0$, уже не справедливы. Поэтому для оптических фононов

$$H_{ef}^{opt} = (C^{\vec{0}}, \vec{S}(\vec{r})) \quad (1.78)$$

где $\vec{S}(\vec{r})$ -взаимное смещение подрешеток.

Ограничиваясь рамками метода эффективного гамильтониана и теории деформационного потенциала, мы можем записать гамильтониан в фононном поле

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} + H_f + H_{ef} \quad (1.79)$$

здесь H_f -гамильтониан решеточной подсистемы. Найдем волновые функции и энергии электрон-фононной системы, считая H_{ef} малым возмущением.

Стандартная теория возмущения дает

$$E(\vec{k}, \{n_{\vec{q}\xi}\}) = E^0(\vec{k}, \{n_{\vec{q}\xi}\}) + \sum_{\vec{k}', \{n_{\vec{q}'\xi'}\}} \frac{|\langle \Psi^0(\vec{k}, \{n_{\vec{q}\xi}\}) | H_{ef} | \Psi^0(\vec{k}', \{n_{\vec{q}'\xi'}\}) \rangle|^2}{E^0(\vec{k}, \{n_{\vec{q}\xi}\}) - E^0(\vec{k}', \{n_{\vec{q}'\xi'}\})} \quad (1.80)$$

здесь $E^0(\vec{k}, \{n_{\vec{q}\xi}\})$, $\Psi^0(\vec{k}, \{n_{\vec{q}\xi}\})$ -энергии и волновые функции невзаимодействующий электрон-фононной системы

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} + H_f\right) \Psi^0(\vec{k}, \{n_{\vec{q}\xi}\}) = E^0(\vec{k}, \{n_{\vec{q}\xi}\}) \Psi^0(\vec{k}, \{n_{\vec{q}\xi}\}) \quad (1.81)$$

$$\begin{aligned} \Psi^0(\vec{k}, \{n_{\vec{q}\xi}\}) &= \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \chi(\{n_{\vec{q}\xi}\}); \\ E^0(\vec{k}, \{n_{\vec{q}\xi}\}) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \sum_{n_{\vec{q}\xi}} \hbar \omega_{\vec{q}\xi} \left(n_{\vec{q}\xi} + \frac{1}{2}\right) \end{aligned} \quad (1.82)$$

Исследуем матричный элемент в форме (1.80) на примере оптических фононов. Подставляя (1.78) в (1.80), получим

$$\begin{aligned} \langle \Psi^0(\vec{k}, \{n_{\vec{q}\xi}\}) | H_{ef} | \Psi^0(\vec{k}', \{n_{\vec{q}'\xi'}\}) \rangle &= \sum_{\vec{q}'\xi''} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\vec{q}'\xi''}\rho_0 V}} (\vec{c}\hbar^{\xi}) \langle \vec{k} | e^{i\vec{q}''\vec{r}} | \vec{k}' \rangle \times \\ &\times \langle \chi(\{n_{\vec{q}\xi}\}) | a_{\vec{q}'\xi''} + a_{-\vec{q}'\xi''}^+ | \chi(\{n_{\vec{q}'\xi'}\}) \rangle \end{aligned} \quad (1.83)$$

Здесь

$$\langle \vec{k} | e^{i\vec{q}''\vec{r}} | \vec{k}' \rangle = \frac{1}{V} \int e^{i(\vec{k}' + \vec{q}'' - \vec{k})\vec{r}} d\vec{r} = \delta_{\vec{k}, \vec{k}' + \vec{q}''} \quad (1.84)$$

Известно что

$$\begin{aligned} \langle \chi(\{n_{\vec{q}\xi}\}) | a_{\vec{q}'\xi''} | \chi(\{n_{\vec{q}'\xi'}\}) \rangle &= \begin{cases} \sqrt{n_{\vec{q}\xi} + 1} & \text{при } \xi = \xi' = \xi'', \vec{q} = \vec{q}' = \vec{q}'', n'_{\vec{q}\xi} = n_{\vec{q}\xi} + 1; \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases} \\ \langle \chi(\{n_{\vec{q}\xi}\}) | a_{-\vec{q}'\xi''}^+ | \chi(\{n_{\vec{q}'\xi'}\}) \rangle &= \begin{cases} \sqrt{n_{\vec{q}\xi}} & \text{при } \xi = \xi' = \xi'', \vec{q} = \vec{q}' = -\vec{q}'', n'_{\vec{q}\xi} = n_{\vec{q}\xi} - 1; \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases} \end{aligned} \quad (1.85)$$

Тогда (1.83) не равен нулю только, если $\xi = \xi'$, $\vec{q} = \vec{q}'$ и переписывается в виде

$$\begin{aligned} \langle \Psi^0(\vec{k}, \{n_{\vec{q}\xi}\}) | H_{ef} | \Psi^0(\vec{k}', \{n_{\vec{q}'\xi'}\}) \rangle &= \\ \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\vec{q}'\xi''}\rho_0 V}} (\vec{c}\hbar^{\xi}) &\begin{cases} \sqrt{n_{\vec{q}\xi} + 1} \delta_{\vec{k}', \vec{k} - \vec{q}} & \text{при } n'_{\vec{q}\xi} = n_{\vec{q}\xi} + 1; \\ \sqrt{n_{\vec{q}\xi}} \delta_{\vec{k}', \vec{k} + \vec{q}} & \text{при } n'_{\vec{q}\xi} = n_{\vec{q}\xi} - 1. \end{cases} \end{aligned} \quad (1.86)$$

Исследуем распространение электрона в решетке в условиях, когда реальные фононы отсутствуют: $n_{\vec{q}\xi} = 0$. Эта ситуация соответствует температуре, равной нулю. Тогда (1.80) переписется в виде

$$E(\vec{k}, \{0\}) = E^0(\vec{k}, \{0\}) + \sum_{\vec{q}'\xi} \frac{\hbar |(\vec{c}\hbar^{\xi})|^2}{2\omega_{\vec{q}'\xi}\rho_0 V \left(\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*} - \frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{q}')^2}{2m^*} - \hbar\omega_{\vec{q}'\xi} \right)} \quad (1.87)$$

Рассмотрим энергетический знаменатель

$$B(\vec{k}, \vec{q}) = \frac{\hbar^2 (\vec{k} - \vec{q})^2}{2m^*} + \hbar\omega_{\vec{q}\xi} - \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*} = \frac{\hbar^2 \vec{q}^2}{2m^*} + \hbar\omega_{\vec{q}\xi} - \frac{\hbar(\vec{k}\vec{q})}{m^*} \quad (1.88)$$

При малых \vec{k}

$$\frac{1}{B(\vec{k}\vec{q})} = \frac{1}{B(0\vec{q})} - \frac{\hbar^2 (\vec{k}\vec{q})}{m^* B^2(0\vec{q})} + \frac{\hbar^4 (\vec{k}\vec{q})^2}{m^{*2} B^3(0\vec{q})} + \dots \quad (1.89)$$

Перепишем 1.87 в виде

$$E(\vec{k}, \{0\}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}}{2\mu^*} - U, \quad (1.90)$$

где

$$U = \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \frac{\hbar^2 \omega_\alpha e^2}{2n} \int_0^{q_{max}} \frac{dq}{B(0q)}, \quad (1.91)$$

$$\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{m^*} - \frac{\hbar^3}{m^{*2}} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \frac{\hbar^2 \omega_\alpha e^2}{2\pi} \int_0^{q_{max}} \frac{q^2 dq}{B^3(0\vec{q})}$$

При получении (1.91) мы воспользовались правилами для перехода от суммирования к интегрированию, заменили зону Бриллюэна сферой радиусом q_{max} . Вклад от второго члена в (1.89) исчезает ввиду того, что подынтегральная функция антисимметрична.

Выражение (1.90) можно интерпретировать следующим образом: Электрон своим электрическим полем воздействует на положительно заряженные ионы решетки, смещая их из положения равновесия. Образуется потенциальная яма, энергия электрона при этом понижается ($U > 0$). При своем движении электрон увлекает за собой решеточную поляризацию. Ввиду инертности решетки весь этот комплекс должен обладать большой массой ($\mu^* > m^*$). Подобное образование электрон + поляризация решетки - носит название полярона.

Законность (1.90) ограничена областью применимости теории возмущения, т.е. малостью электрон-фононного потенциала H_{ef} (слабая связь). В тех случаях, когда теория возмущения неприменима, необходимо пользоваться другими методами.

1.3.2. Вероятность рассеяния электронов на фононах с произвольной длиной волны. Деформационный потенциал.

Применимость формул раздела 1.3.1 ограничена случаем предельно длинноволновых колебаний соответствующему пределу $q \rightarrow 0$. Для рассеяния на фононах с произвольной длиной волны вводится обобщение понятия деформационного потенциала.

Прежде всего, для описания колебаний атомов в кристаллической решетке воспользуемся представлением вторичного квантования, в котором фононные операторы уничтожения и рождения $b_{q\lambda}$ и $b_{q'\lambda}^+$ удовлетворяют коммутационным соотношениям $[b_{q\lambda}b_{q'\lambda}^+] = \delta_{qq'}$. В этом представлении смещения атомов u_{ls} записываются в виде

$$u_{ls} = \sqrt{\frac{M}{m_s}} \left[\frac{\hbar}{2\rho\omega_{\lambda q}V} \right]^{1/2} \sum_{qs} \left(e_{q\lambda}^s b_{q\lambda} e^{iqR_l} + e_{q\lambda}^{*s} b_{q\lambda}^+ e^{-iqR_l} \right) \quad (1.92)$$

где m_s - масса атома номера s , $M = \sum_s m_s$ - масса элементарной ячейки, $\rho = \frac{M}{\Omega}$ - плотность, $e_{q\lambda}^s$ - собственные векторы поляризации фонона для ветви λ с частотой $\omega_{\lambda q}$ и волновым вектором q . Они удовлетворяют условиям нормировки и ортогональности

$$\sum_{\lambda\alpha} e_{\lambda q}^{s\alpha} e_{\lambda q}^{s'\alpha*} = \delta_{ss'}, \quad \sum_s e_{\lambda q}^{s\alpha} e_{\lambda' q}^{s\alpha'*} = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\alpha\alpha'}, \quad \alpha = x, y, z$$

Частоты и собственные векторы фононов, соответствующие различным волновым векторам и разным ветвям спектра, определяются путем диагонализации динамической матрицы.

Возмущение кристаллического потенциала, вызванное полем атомных смещений является суперпозицией вкладов от различных типов фононов. Вклад от фонона с волновым вектором q , принадлежащего ветви спектра номера λ может быть представлен в виде

$$\Delta V_{\lambda q} = \sum_{s\alpha} \sqrt{\frac{M}{m_s}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V \omega_{\lambda q}}} e_{\lambda q}^{s\alpha} \delta V_q^{s\alpha}(r) \quad (1.93)$$

Здесь $\delta V_q^{s\alpha}(r)$ возмущение кристаллического потенциала, вызванное единичным смещением атома номера s в направлении α , участвующего в распространении фонона с волновым вектором q .

Вероятность перехода электрона из начального блоховского состояния Ψ_{nk} (n -номер зоны, k -волновой вектор) в конечное состояние $\Psi_{n'k+q}$ под действием

возмущения кристаллического потенциала $\Delta V_{\lambda q}$, вызванного фононом ветви λ с волновым вектором q и частотой $\omega_{\lambda q}$ определяется следующим образом:

$$W_{nk,n'k\pm q} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{n'k\pm q} | \Delta V_{\lambda q} | \Psi_{nk} \rangle|^2 \left(N_{\lambda q} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \delta(E_{nk} \pm \hbar\omega_{\lambda q} - E_{n'k\pm q}) \quad (1.94)$$

В этом выражении дельта-функция выражает собой закон сохранения энергии, $N_{\lambda q}$ - равновесные числа заполнения фононов, знак «-» соответствует испусканию, а знак «+» - поглощению фонона

Удобно ввести обобщенный деформационный потенциал для фононов с произвольной длиной волны соотношением (Кардона и др [4], Гриняев, Караваев и Тютерев [13]):

$$D_{nk,n'k+q}^{\lambda} = \sqrt{\frac{2\rho V \omega_{\lambda q}}{\hbar}} |\langle \Psi_{n'k+q} | \Delta V_{\lambda q} | \Psi_{nk} \rangle| \quad (1.95)$$

Он может быть также записан в виде:

$$D_{nk,n'k+q}^{\lambda} = \left| \sum_{s\alpha} e_{\lambda q}^{s\alpha} d_{nk,n'k+q}^s \right| \quad (1.96)$$

где

$$d_{nk,n'k+q}^{s\alpha} = \sqrt{\frac{M}{m_s}} \langle \Psi_{nk} | \Delta v_s | \Psi_{n'k+q} \rangle \quad (1.97)$$

Деформационный потенциал для рассеяния на коротковолновых фононах $D_{nk,n'k+q}^{\lambda}$ зависит от свойств электронной и фононной подсистем через волновые функции начального и конечного состояний, от возмущения атомного потенциала, вызванного колебанием, а также масс атомов. Его значение определяется величинами вектора $d_{nk,n'k+q}^{s\alpha}$ и фононного собственного вектора $e_{\lambda q}^{s\alpha}$, и взаимной ориентацией этих векторов.

Междолинное рассеяние.

Актуальным с точки зрения приложения к анализу различных физических процессов является случай, когда происходит рассеяние электрона из окрест-

ности минимума в зонном спектре (долины) в окрестность другого минимума. Такой процесс принято называть междолинным рассеянием. Схема такого процесса показана на Рисунке 1.2.

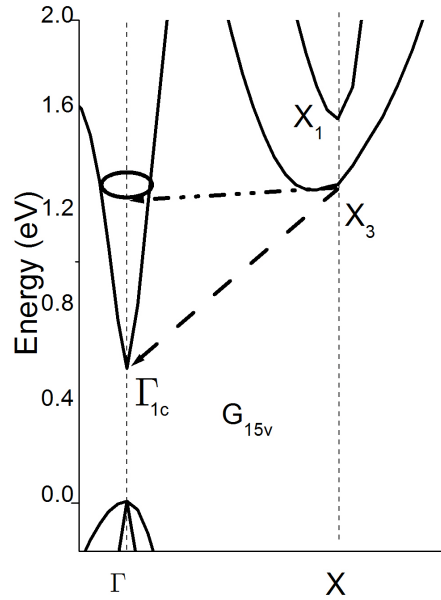


Рисунок 1.2: Схема междолинных переходов. Штрих-пунктирная стрелка соответствует реальным переходам с сохранением энергии из состояния на дне долины X_3 в окрестность минимума Γ_{1c} . Пунктирная стрелка - виртуальный переход из состояния X_3 в Γ_{1c}

Вероятность рассеяния из точки nk_i , соответствующей дну i -й долины, в j -ю долину с минимумом в точке $n'k_j$ записывается, как:

$$W_{ij}^{\lambda} = \frac{\pi}{\rho V} \sum_{\kappa} \frac{(D_{ij}^{\lambda\kappa})^2}{\omega_{\lambda\kappa}^{(ij)}} \delta(E_{nk_i} - E_{n'k_j \pm \kappa} \pm \hbar\omega_{\lambda\kappa}^{(ij)}) \left(N(\omega_{\lambda\kappa}^{(ij)}) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) \quad (1.98)$$

Вектор κ отсчитывается от точки k_j . Введены обозначения $\omega_{\lambda\kappa}^{(ij)} = \omega_{\lambda}(k_j - k_i \pm \kappa)$,

$$D_{ij}^{\lambda\kappa} = D_{nk_i, n'k_j + \kappa}^{\lambda}$$

Энергия фонона мала по сравнению с электронными энергиями

$$\hbar\omega_{\lambda}(k_j - k_i \pm \kappa) \ll E_{nk_i}, E_{n'k_j \pm \kappa}$$

и ей можно пренебречь в аргументе δ - функции. Если деформационные потенциалы и частоты слабо зависят от κ в окрестности j -й долины $D_{i,j}^{\lambda\kappa} \approx D_{i,j}^{s0}$ и $\omega_{\lambda\kappa}^{(ij)} \approx \omega_{\lambda 0}^{(ij)} = \omega_{\lambda}(k_j - k_i)$, тогда вероятность перехода из дна долины i в окрестность долины j можно записать в виде

$$W_{ij}^{\lambda} = \frac{\pi}{\rho V} \frac{(D_{ij}^{\lambda 0})^2}{\omega_{\lambda 0}^{(ij)}} \left(N(\omega_{\lambda 0}^{(ij)}) + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right) G_j(E_{nk_i} - E_{n'k_j}) \quad (1.99)$$

Здесь

$$G_j(E) = \sum_{\kappa} \delta(E - E_{n'k_j+\kappa}) \quad (1.100)$$

- плотность электронных состояний в j -й долине. В этих приближениях (Конуэлл [77]) для анализа рассеяния достаточно рассчитать величину деформационного потенциала для виртуального перехода, относящегося к рассеянию между состояниями, соответствующими дну долин. Виртуальным переход является, поскольку закон сохранения энергии формально не выполняется. Приближение Конуэлл широко применяется для анализа процессов переноса носителями энергии и заряда в полупроводниках [1, 8, 41] и др...

1.3.3. Методы расчета междолинных деформационных потенциалов

Эмпирический метод расчета деформационных псевдопотенциалов

Для определения деформационных псевдопотенциалов широко используются эмпирические методы расчета зонного и фононного спектров, а также приближение недеформируемых ионов, в котором потенциалы колеблющихся атомов жестко сдвигаются вместе с ядрами (Кардона и др. [10, 11], Гриняев, Караваев и др.[13, 14]). В приближении жестких ионов и при малых колебаниях возмущающий потенциал δV линейно зависит от атомных смещений:

$$\delta V = \sum_{l\tau} (v_s(r - R_l - \tau_s - u_{l_s}) - v_s(r - R_l - \tau_s)) \approx - \sum_{l\tau} \nabla v_s(r - R_l - \tau_s) u_{l_s} \quad (1.101)$$

где u_{l_s} - смещение s -го атома в ячейке l , R_l - радиус-вектор элементарной ячейки l , τ_s - радиус-вектор s -го атома в l -ой элементарной ячейке.

В этом приближении иона «электронный» вектор - это векторный матричный элемент от градиента атомного потенциала $v_s(r)$ с проекциями $d_{nk,n'k+q}^{s\alpha} = \langle \Psi_{nk} | dv_s/dx_\alpha | \Psi_{n'k+q} \rangle$, которые в базисе из плоских волн

$$\Psi_{nk}(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_g C_n(k+g) e^{i(k+g)r} \quad (1.102)$$

равны

$$d_{nk,n'k+q}^{s\alpha} = -i \sum_{g,g'} C_n^*(k+g) C_{n'}(k+q+g') (g-g'-q)_\alpha \langle k+g | v_s | k+q+g' \rangle e^{-i(g-g'-q)\tau_s} \quad (1.103)$$

где g -вектор обратной решетки, $\langle k+g | v_s | k+q+g' \rangle$ – форм-фактор псевдопотенциала, τ_s -радиус вектор атома.

Потенциал возмущения δV имеет симметрию фонона, поэтому междолинный электронный переход $|nk\rangle \rightarrow |n'k+q\rangle$ разрешен по симметрии, в случае если представление конечного электронного состояния $\Psi_{n'k+q}$ содержится в прямом произведении представления, по которым преобразуются начальное электронное состояние Ψ_{nk} и вектор поляризации $e_{\lambda q}^s$.

Если несколько фононных частот близки, вклады от соответствующих колебаний в вероятность рассеяния можно объединить, путем введения эффективного деформационного потенциала $\left| \sum_\lambda |D_{nk,n'k+q}^\lambda|^2 \right|^{1/2}$.

Первопринципные методы расчета деформационных потенциалов

Ab initio методы исследования физических свойств многоатомных систем дают возможность определять не только электронные и колебательные состояния кристаллов, но также и характеристики их взаимодействия.

Как показано в разделе 1.2 динамическая задача решается путем самосогласованного расчета поправок к полной энергии основного состояния кристалла при смещении атомов в решетке из положений равновесия. Частоты $\omega_{\lambda q}$ и соб-

ственные векторы $e_{q\lambda}^s$ фононов определяются из диагонализации рассчитанной в этой процедуре динамической матрицы.

Рассмотренный в разделе 1.2 метод замороженных фононов позволяет решить динамическую задачу самосогласованным образом, но лишь в отдельных точках высокой симметрии. Поэтому и вероятность перехода можно вычислить только для отдельных "виртуальных" переходов (Wang и др [19]).

Использование теории возмущения функционала электронной плотности (DFPT) позволяет вычислять деформационные потенциалы для электрон-фононных переходов между любыми точками в зоне Бриллюэна.

Как показано в разделе 1.2 для нахождения динамической матрицы методом (DFPT) вычисляются поправки к электронной плотности и кристаллическому потенциалу. В процессе самосогласованного решения (уравнение 1.30) вычисляются операторы возмущения $\delta\hat{V}_q^{s\alpha}$, вызываемого смещением атома при колебаниями решетки. Возмущение кристаллического потенциала, вызванное фононом ветви λ с волновым вектором q , может быть сконструирован из самосогласованных парциальных решений по формуле

$$\Delta\hat{V}_{\lambda q} = \sum_{s\alpha} \delta\hat{V}_q^{s\alpha} e_{\lambda q}^{s\alpha}.$$

Входящие в матричный элемент для электрон-фононного перехода (1.94) волновые функции $|\Psi_{nk}\rangle$, $|\Psi_{n'k+q}\rangle$ энергии E_{nk} , $E_{n'k+q}$ и операторы электрон-фононного взаимодействия $\delta\hat{V}_q^{s\alpha}$, также как и решения динамической задачи $\omega_{\lambda q}$, $e_{q\lambda}^s$ вычисляются в рамках одной и той же самосогласованной процедуры. Метод DFPT позволяет одновременно определить из первых принципов, как частоты и собственные векторы фонона произвольной длины волны, так и матричный элемент перехода для рассматриваемого канала электрон-фононного рассеяния. Этим полностью определяется вычисление деформационного потенциала (1.96).

Численный метод расчета вероятностей взаимодействия электронов с фононами для металлов реализован в программном пакете Quantum Espresso [52, 65] и модифицирован в работах Сьякте, Васт и Тютерева для непроводящих кристаллов [78].

Глава 2

Ab initio расчет параметров электрон-фононного взаимодействия в бинарных полупроводниковых кристаллах

Рассеяние на коротковолновых фононах с произвольной длиной волны для полупроводников группы $A^{III}B^V$ до настоящего времени, насколько нам известно, систематически исследовалось только методом эмпирического псевдопотенциала и феноменологической модели жестких ионов [10–14]. Оценка констант времени рассеяния дала хорошее согласие с экспериментом. Ab-initio расчеты рассеяния на коротковолновых фононах проведены только для некоторых кристаллов в технике замороженных фононов и поэтому ограничиваются только некоторыми симметричными точками зоны Бриллюэна [15].

В связи с этим следует признать, что теоретическая интерпретация спектроскопии высокого временного разрешения все еще находится в стадии развития. Для того, чтобы обеспечить надежные исходные данные для Монте-Карловского моделирования, необходимы точные теоретические методы, что позволит улучшить качество подгонки остальных параметров.

Нами предпринято теоретическое исследование вероятностей рассеяния электронов на коротковолновых фононах в большой группе полупроводников, призванное отчасти закрыть этот пробел.

Наш полностью первопринципный расчет основан на методе функционала электронной плотности [78, 79]. Строго говоря, метод функционала электронной плотности является хорошо разработанной основой только для расчета свойств основного состояния твердых тел. Несмотря на то, что решения уравнения Кона-Шэма [78] дают очень плохие запрещенные зоны, и потому не могут быть интерпретированы, как зонные энергии, тем не менее, они довольно удо-

влетворительно воспроизводят электронную дисперсию в валентной зоне. Часто предполагают, что они дают правильную дисперсию и для нижних зон проводимости. Однако ответ на вопрос, пригодны ли и в какой степени Кон-Шэмовские состояния для описания каких-либо свойств, относящихся к зонам проводимости полупроводников, в частности вероятностей рассеяния на фононах в зоне проводимости, пока остается открытым.

Методика расчета вероятностей рассеяния электронов на колебаниях решетки с произвольной длиной волны разработана нами в работах [80–82]. Мы используем приближение локальной плотности для описания зонной структуры, и теорию возмущений функционала плотности в базисе плоских волн [79] для фононных частот и соответствующих возмущений самосогласованного кристаллического потенциала. В отличие от ранних теорий [10–14], наш расчет полностью беспараметрический. Никаких феноменологических предположений, касающихся относительного положения минимумов зоны проводимости, эффективных масс носителей, фононных спектров и вероятностей рассеяния мы не принимали.

В работах [80–82] этот подход применялся нами к расчету вероятностей электрон-фононного рассеяния в GaAs и GaP. Расчеты показали хорошее согласие с экспериментами [83–86]. Рассчитанные нами из первых принципов вероятности рассеяния на фононах и их зависимость от давления позволила в частности объяснить зависимость от температуры и значения гидростатического давления времени жизни непрямого экситона в GaP [80], а также непрямого в условиях высокого давления экситона в GaAs [81, 82].

Для расчета нами выбраны сохраняющие норму псевдопотенциалы в форме Vachelet, Hamann, Schluter [52]), с обменом и корреляцией в форме Perdew-Zunger [87], приведенные на сайте <http://www.pwscf.org>. Выбор псевдопотенциалов в других формах из тех, которые приведены на сайте <http://www.pwscf.org> не приводит в нашем расчете к удовлетворительным результатам для кристаллов

кремния и $A^{III}B^V$, как по значению постоянной решетки, так и по виду электронного и фононного спектров.

2.1. Оптимизация структуры кристаллов

Зависимость полной энергии кристалла от постоянной решетки находится самосогласованным образом с выбранными нами потенциалами. Для расчета мы использовали пакет программ Espresso3.2 [88]. При расчете интегралов по зоне Бриллюэна использовался набор из 10 спецточек [89], количество плоских волн, учитываемых в разложении волновых функций, регулируется фактором обрезания E^{cut} кинетической энергии. На Рисунке 2.1 представлен классическая зависимость полной энергии кристалла от фактора обрезания, который принят для всех соединений принят $E^{cut} = 45Ry$.

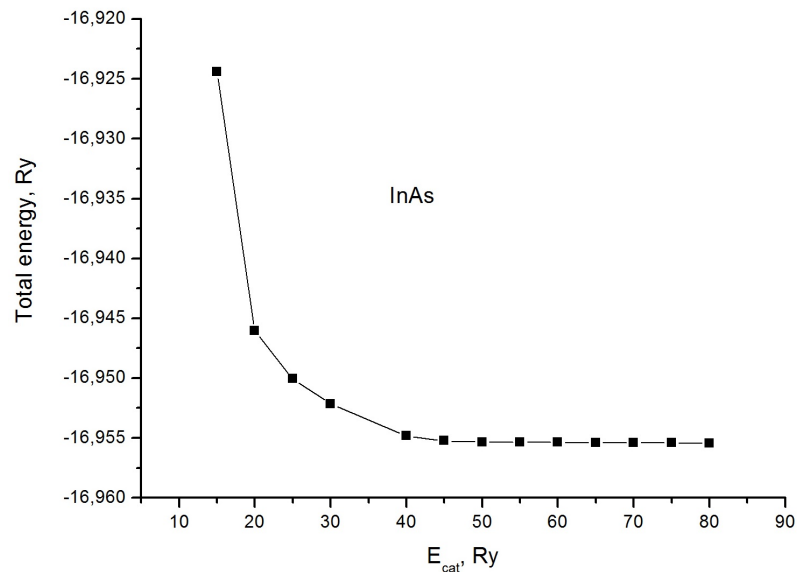


Рисунок 2.1: Сходимость полной энергии кристалла InAs в зависимости от максимального значения кинетической энергии плоских волн, учитываемых в разложении волновых функций

Для нахождения равновесной постоянной решетки мы используем уравнение состояния в форме Мурнагана [88]. Зависимости полной энергии от постоянной решетки для AlP и InSb, представлены на Рисунке 2.2. В приложении

А представлены данные для других кристаллов. Наши расчеты равновесной постоянной решетки Таблица 2.1, находятся в хорошем согласии с экспериментом.

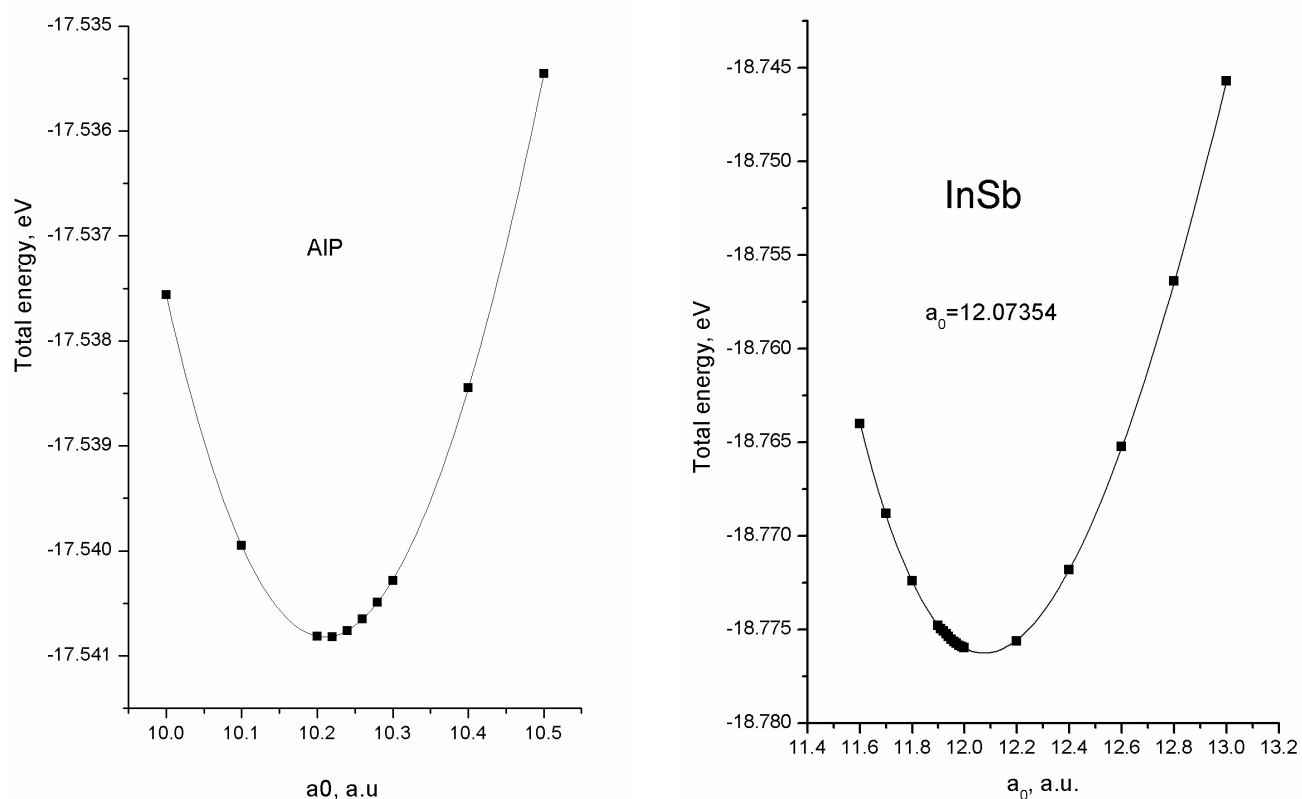


Рисунок 2.2: Зависимость полной энергии кристаллов $A^{III}B^V$ от постоянной решетки.

2.2. Зонные спектры электронов

Зонные спектры кристаллов Si и $A^{III}B^V$, вычислены с использованием Espresso3.2 самосогласованным образом при расчетных значениях постоянных решетки Таблица 2.1. Электронные спектры кристаллов GaP и InSb в качестве примера представлены на Рисунке 2.3. В приложении Б приведены результаты для других кристаллов. Для всех кристаллов запрещенная зона в расчете оказывается сильно заниженной, по сравнению с экспериментальной, что является хорошо известным недостатком метода функционала электронной плотности. Как установлено в работах [76], этот недостаток устраняется при учете много-

Таблица 2.1: Сравнение экспериментальных и вычисленных значений постоянных решетки (\AA) кристаллов $A^{III}B^V$

	AlP	AlSb	AlAs	GaP	GaSb	GaAs	InP	InSb	InAs
Наш расчет	5.401	6.096	5.589	5.337	6.057	5.604	5.785	6.387	5.970
Теор.[15]	5.429	6.116	5.648	5.429	6.058	5.617	5.851	6.423	6.036
Эксп.[90]	5.467	6.136	5.66	5.450	6.096	5.653	5.869	6.479	6.058

частичных эффектов, причем поправки к результатам DFT сводятся к взаимному сдвигу валентных зон относительно зон проводимости с сохранением их топологии, относительные значения уровней внутри зоны проводимости при этом практически не изменяются, во всяком случае для самых нижних зон (scissor approximation). Типы запрещенной зоны для всех полупроводников $A^{III}B^V$ к настоящему времени надежно установлены [90], наш расчет полностью им соответствует. InP, InAs, GaSb, InSb, GaAs в нашем расчете являются прямозонными, запрещенная зона обусловлена энергетическим зазором $\Gamma_{1c} - \Gamma_{15v}$. Кристаллы AlAs, AlP, AlSb, GaP - непрямозонные, запрещенная зона обусловлена энергетическим зазором $X_{1c} - \Gamma_{15v}$ (нумерация неприводимых представлений соответствует выбору начала координат в атоме V группы). Порядок следования уровней в зоне проводимости в расчете также соответствует общепринятым представлениям [29]: $\Gamma_{1c}, L_{1c}, X_{1c}, X_{3c}$ (InAs, InSb, GaAs), $L_{1c}, X_{1c}, X_{3c}, \Gamma_{1c}$ (AlAs, AlP, AlSb, GaP), $\Gamma_{1c}, X_{1c}, L_{1c}, X_{3c}$ (InP). Исключением является GaSb. В приведенном в [90] расчетном спектре последовательность уровней выглядит, как $\Gamma_{1c}, X_{1c}, L_{1c}, X_{3c}$, при этом уровни X_{1c} и X_{3c} оказались почти вырожденными по энергиям. В нашем расчете мы получили последовательность уровней $\Gamma_{1c}, L_{1c}, X_{3c}, X_{1c}$.

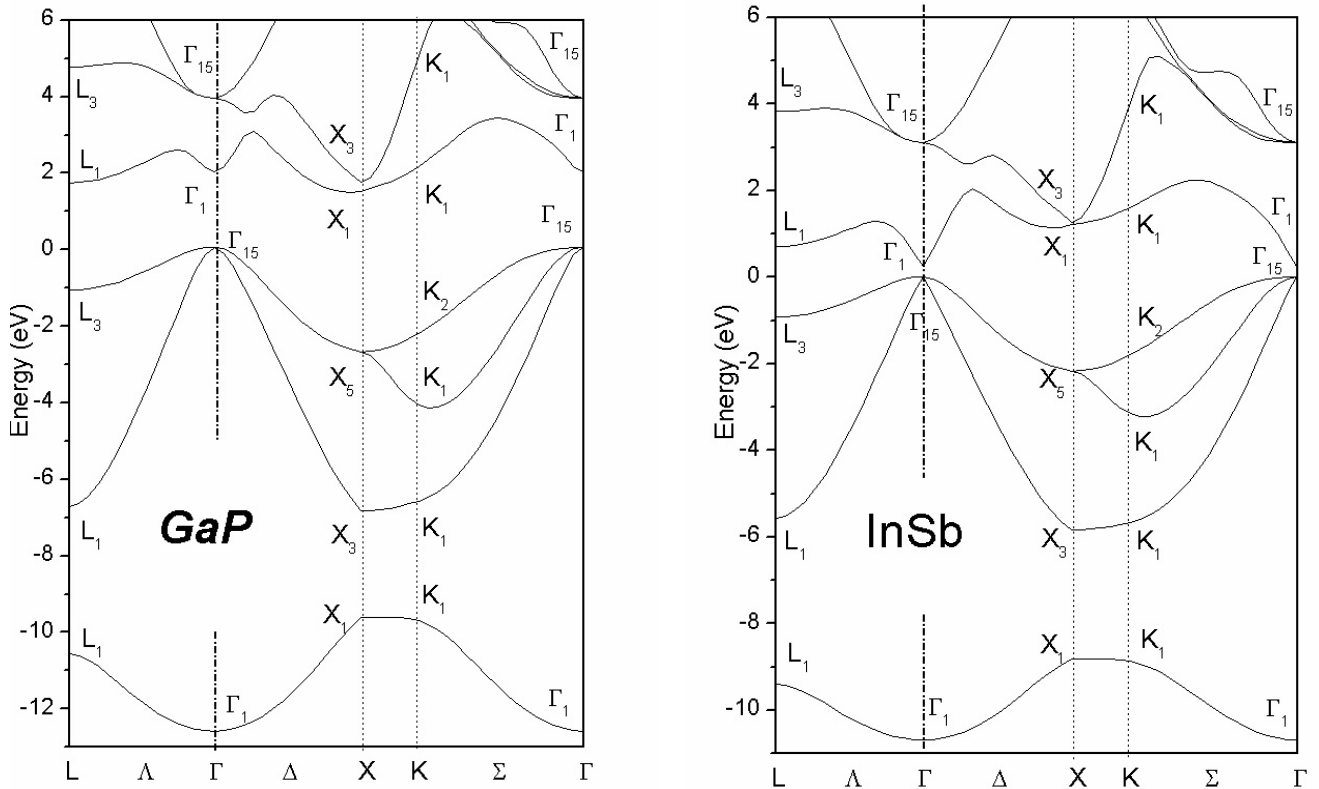


Рисунок 2.3: Электронные спектры кристаллов $A^{III}B^V$

2.3. Вычисление колебательных спектров из первых принципов

Спектры фононов рассчитаны по методике [65, 91] с помощью программы Espresso3.2 [52] и для кристаллов InSb и GaP приведены на Рисунке 2.4. Для остальных соединений колебательные спектры приведены в приложении В. Для всех кристаллов рассчитанные спектры находятся в согласии с имеющимся экспериментом и расчетами других авторов [91]. Имея в виду последующее сравнение рассчитанных нами деформационных потенциалов с результатами полученными методом замороженных фононов в работе [15], мы приводим в Таблице 2.2 также частоты, полученные в [15].

В приложении Г приведены частоты для других высоко симметричных точек зоны Бриллюэна. Для всех кристаллов рассчитанные спектры находятся в

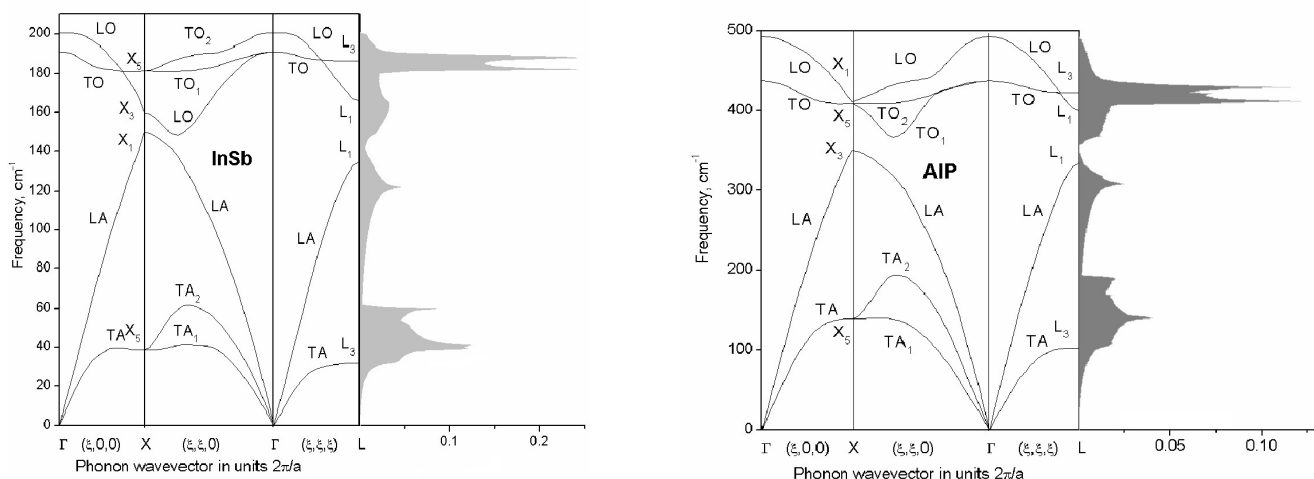


Рисунок 2.4: Колебательные спектры кристаллов $A^{III}B^V$

согласии с известными экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов [76].

2.4. Междолинные деформационные потенциалы в кристаллах $A^{III}B^V$

Рассеяние электрона из точки k в n -й зоне проводимости в точку k' в n' -й зоне с поглощением или испусканием фонона (верхний или нижний знак) должно удовлетворять законам сохранения энергии и квазиимпульса $k' = k \pm q$, $E_{n'k'} = E_{nk} \pm \hbar\omega_{sq}$. Здесь E_{nk} , $E_{n'k'}$ энергии электрона до и после рассеяния, $\omega_{\lambda q}$ – частота фонона ветви λ с волновым вектором q . Вероятность рассеяния в пренебрежении когерентными процессами записывается в виде

$$W_{nk, n'k \pm q} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n, k | \Delta V_{\lambda q} | n', k \pm q \rangle \right|^2 \left(N_{\lambda q} + \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2} \right) \delta(E_{nk} - E_{n'k \pm q} \pm \hbar\omega_{\lambda q}) \quad (2.1)$$

Здесь $N_{\lambda q}$ – фононная функция распределения. Амплитуда рассеяния дается матричным элементом $\langle n, k | \Delta V_{\lambda q} | n', k \pm q \rangle$, где $|n, k\rangle$ и $|n', k \pm q\rangle$ – Кон-Шэмовские электронные состояния и $\Delta V_{\lambda q}$ – возмущение Кон-Шэмовского самосогласованного потенциала, вызванное данным фононом.

Таблица 2.2: Частоты (THz) продольных фононов в кристаллах $A^{III}B^V$ в точке X. Эксперимент цитируется в работе [90]

Соединение	LA				LO			
	Симметрия колебания	Расчет		Экспер.	Симметрия колебания	Расчет		Экспер.
		Теор. [15]	Наш расчет			Теор. [15]	Наш расчет	
AlAs	X_3	6.723	6.442	6.65	X_1	11.673	11.760	12.08
AlP	X_3	10.733	10.504	–	X_1	12.279	12.311	–
AlSb	X_3	4.612	4.584	4.65	X_1	10.226	10.238	10.22
GaP	X_1	7.519	7.61	7.5	X_3	11.061	11.01	11.0
GaSb	X_3	4.915	4.788	4.98	X_1	6.27	6.254	6.35
GaAs	X_3	6.999	6.653	6.89	X_1	7.278	7.159	7.22
InP	X_1	5.351	5.724	5.8	X_3	9.572	10.35	9.95
InSb	X_3	4.363	4.51	4.3	X_1	4.614	4.797	4.75
InAs	X_1	5.111	5.399	4.8	X_3	5.688	6.266	6.09

Для расчета электрон-фононного матричного элемента в непроводящих кристаллах нами [78–80] была произведена необходимая модификация кода программы Espresso3.2 [52]. Соответствие с принятым в [10–14] определением деформационного потенциала определяется соотношением

$$D_{nk,n'k\pm q}^\lambda = \sqrt{\frac{2V\rho\omega_{\lambda q}}{\hbar}} \left| \langle n, k | \Delta V_{\lambda q} | n', k \pm q \rangle \right| \quad (2.2)$$

Где ρ и V - соответственно плотность и объем кристалла.

Важными для исследования процессов рассеяния в полупроводниках группы $A^{III}B^V$, являются переходы из Γ - минимума зоны проводимости в боковые минимумы, расположенными в точках X и L зоны Бриллюэна. В работах [13, 14] представлены результаты несамосогласованного расчета констант электрон-

Таблица 2.3: Деформационные потенциалы (10^8eV/cm) для переходов $\Gamma_{1c} - X_{1c}, X_{3c}$ в зоне проводимости. FP - расчет методом замороженных фононов, RI- модель жестких ионов, DFT - наш расчет, (a)-[10–12] , (b)-[14]

	FP				RI				DFT			
	D_{X1}		D_{X3}		D_{X1}		D_{X3}		D_{X1}		D_{X3}	
	LO	LA	LO	LA	LO	LA	LO	LA	LO	LA	LO	LA
AlAs	6.485	0	0	0.149	$\frac{4.4^{(a)}}{5.6^{(b)}}$	0		$\frac{0}{2.7^{(a)}}$	6.72	0	0 0	0.21
AlP	5.296	0	0	0.590	$-5.0^{(b)}$	–	–	–	5.42	0	0	0.52
AlSb	5.107	0	0	0.246	$\frac{4.9^{(a)}}{4.7^{(b)}}$	0	0	$1.3^{(a)}$	5.32	0	0	0.24
GaAs	4.134	0	0	0.574	$\frac{4.1^{(a)}}{4.0^{(b)}}$	0	0	$4.7^{(a)}$	4.17	0	0	0.47
GaP	0	3.481	0.103	0	0	$\frac{1.5^{(a)}}{3.8^{(b)}}$	$1.2^{(a)}$	0	0	3.52	0.01	0
<i>GaSb*</i>	3.360	0	0	1.050	$\frac{4.5^{(a)}}{3.5^{(b)}}$	0	0	$2.5^{(a)}$	0	1.02	3.39	0
InAs	0	3.686	0.484	0	0	$\frac{3.2^{(a)}}{3.0^{(b)}}$	$2.8^{(a)}$	0	0	3.92	0.29	0
InP	0	3.265	0.426	0	0	$\frac{2.3^{(a)}}{2.9^{(b)}}$	$3.7^{(a)}$	0	0	3.53	0.18	0
InSb	3.004	0	0	0.595	$\frac{4.9^{(a)}}{3.6^{(b)}}$	0	0	$3.3^{(a)}$	3.21	0	0	0.60

фононного взаимодействия в модели жесткого иона и методом эмпирического псевдопотенциала. Ab initio расчет переходов из точки Γ_{1c} зоны проводимости в точки $X_{1c}X_{3c}$ представлен в работе [15] методом замороженных фононов. Таким образом, для этой группы переходов имеется возможность сравнить результаты с самосогласованным расчетом, проведенным независимым методом. В Таблице 2.3 приведены результаты.

В соответствии с правилами отбора [92] рассеяние $\Gamma_1 - X_1$ происходит на фононах с симметрией X_1 , которые при принятом нами выборе начала координат соответствуют колебаниям только атомов III группы. Рассеяние $\Gamma_1 - X_3$ происходит на фононах с симметрией X_3 , которые соответствуют смещениям только атомов V группы. Поэтому для рассеяния на X- фононах деформационные потенциалы можно ассоциировать со смещениями катионов и анионов по

отдельности. Кристалл GaSb, помеченный в Таблице 2.3 звездочкой, имеет в нашем расчете ту особенность, что представления X_{1c} , X_{3c} в электронном спектре по энергиям имеют порядок обратный по сравнению с другими материалами.

Оба самосогласованных метода дают похожие результаты деформационных потенциалов, что видно из Таблицы 2.3. Для констант рассеяния на колебаниях атомов V группы, мой расчет имеет значительное расхождение с моделью жестких ионов так же, как и метод замороженных фононов. Это различие объясняется наличием ионной составляющей химической связи, значением равновесной электронной плотности на атоме V группы существенно больше, чем на атоме III группы, следовательно, деформация распределения электронов при колебаниях этого атома должна быть более значительной, что и объясняет отличие результатов от модели жесткого иона, которая предполагает сдвиг электронной плотности вместе с ионом. Такое же объяснение различия результатов дается в работе [93].

Рассеяние из состояния Γ_{15v} в состояние X_{5v} в валентной зоне происходит с участием всех X-фононов. Таблица 2.4 позволяет сравнить результаты моего расчета данного канала рассеяния с другими независимыми методами, которые друг с другом хорошо согласуются. Переходы $\Gamma_{1c} - L_{1c}$, $L_{1c} - X_{1c}$, $L_{1c} - X_{3c}$, а также переходы между неэквивалентными долинами $L_{1c} - L_{1c}$ и $X_{1c} - X_{1c}$, являются актуальными для процессов релаксации энергии и импульса электронов. Наш метод не имеет никаких принципиальных ограничений на выбор начального и конечного электронного состояния, участвующего в рассеянии с участием фононов, чего нельзя сказать о методе замороженных фононов [15]. В приложении Д представлены расчеты для данных каналов рассеяния.

Результаты данного раздела опубликованы в работах [94–96]. Рассчитанные здесь потенциалы "виртуальных" переходов полезны для описания физических процессов с участием электрон-фононного рассеяния в условиях применимости приближения Конуэлл [77], описанного в разделе 1.3 соотношением 1.99.

Таблица 2.4: Деформационные потенциалы (10^8eV/cm) для $\Gamma_{15v} - X_{5c}$ перехода в валентной зоне. FP – расчет методом замороженных фононов -[93], DFT – наш расчет.

	Продольные фононы X_1, X_3						Поперечные фононы X_5			
	$D_{LA(X)}$			$D_{LO(X)}$			$D_{LA(X)}$		$D_{LO(X)}$	
	фонон	DFT	FP	фонон	DFT	FP	DFT	FP	DFT	FP
AlAs	X_3	3.44	3.360	X_1	14.50	14.095	0.19	0.075	5.34	5.306
AlP	X_3	4.02	4.006	X_1	11.39	11.324	0.03	0.191	4.72	4.784
AlSb	X_3	3.19	3.104	X_1	13.61	13.373	0.06	0.083	5.91	5.893
GaAs	X_3	4.85	4.661	X_1	10.43	10.009	0.92	0.991	5.98	5.739
GaP	X_1	9.00	8.966	X_3	6.17	6.047	1.24	1.424	6.12	6.040
GaSb	X_3	4.37	4.253	X_1	9.21	9.153	0.63	0.612	5.74	5.641
InAs	X_1	8.04	7.604	X_3	3.8	3.666	0.61	0.891	4.33	4.381
InP	X_1	7.45	7.098	X_3	4.92	4.784	0.72	1.397	5.0	4.852
InSb	X_3	3.48	3.404	X_1	7.41	7.146	0.52	0.791	4.21	4.310

Это, однако, не всегда оказывается возможным, вследствие особенностей электронных, фононных спектров, а также правил отбора для электрон-фононных процессов. В этом случае следует на более строгом уровне учитывать зависимость вероятностей электрон-фононного рассеяния от начального и конечного электронных состояний, а также от дисперсии фононов, примеры таких процессов рассматриваются в последующих главах.

Глава 3

Междолинное рассеяние на фононах в зоне проводимости Si

Кристалл кремния является материалом непрямозонным, положения минимумов зоны проводимости находятся на линиях Δ , и поэтому междолинные (коротковолновые) фононы играют принципиально важную роль [2, 97] в рассеянии электронов. Разброс значения феноменологических параметров электрон-фононной связи, которые получены из опыта [97, 98] путем экспериментального анализа разнообразных процессов в Si , очень значителен (Таблица 3.2). Вычисления параметров рассеяния на междолинных фононах из первых принципов в кремнии, насколько нам известно, отсутствуют.

3.1. Спектр электронов в Si

В данном разделе проведен расчет деформационных потенциалов для междолинных переходов разрешенных по симметрии в кристаллическом кремнии, полностью самосогласованный. Никаких феноменологических предположений, касающихся относительного положения минимумов зоны проводимости, эффективных масс носителей, фононных спектров и вероятностей рассеяния нами не принималось.

При значении $E_{cut}=25$ Ry достигается сходимость полной энергии как функции от предела обрезания E_{cut} плоских волн по энергиям, который определяет их число в разложении псевдволновых функций. Постоянная кристаллической решетки определяется самосогласованным образом путем подгонки рассчитанной кривой для полной энергии под уравнение Мурнагана по методу [90]. Зависимость полной энергии от постоянной кристаллической решетки для, показана на

Рисунке 3.1. Вычисленное значение $a_0 = 5.40\text{\AA}$ отличается от экспериментально измеренной величины 5.431\AA [99] на 0.5%.

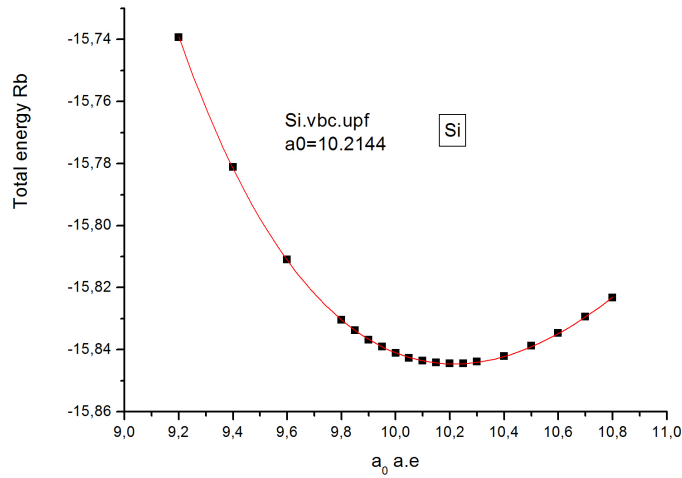


Рисунок 3.1: Зависимость полной энергии Si от постоянной решетки.

Согласно нашему расчету спектр электронов в Si обладает непрямой энергетической щелью между минимумом, находящимся в зоне проводимости на линии Δ и вершиной валентной зоны Γ_{15v} . Рассчитанная ширина запрещенной зоны занижена сравнительно с экспериментом, это согласуется с известным недостатком теории функционала плотности, однако, топологическая структура зоны проводимости правильно воспроизводится. В частности, энергетическое расстояние $\Gamma_{15c} - X_{1c}$ в данном расчете равно 1.94 eV, в эксперименте получается 2.1 eV [100].

Минимумы зоны проводимости, согласно нашему расчету находятся на линиях Δ , в точках $\pm 2\pi/a_0(\delta, 0, 0)$, $\pm 2\pi/a_0(0, \delta, 0)$, $\pm 2\pi/a_0(0, 0, \delta)$, вычисленное значение $\delta=0.845$ согласуется с принятым в литературе [97, 99] значением $\delta=0.85\pm 0.005$. Расчитанные эффективные массы, продольная и поперечная, составляют $m_L=0.949m_0$ и $m_T=0.199m_0$ и отклонение от экспериментальных значений [97, 99] $m_L=0.9163m_0$ и $m_T=0.191m_0$ соответственно составляет 3,5% и 4,2%. Приведенные результаты дают нам основание считать, что предпринятый нами

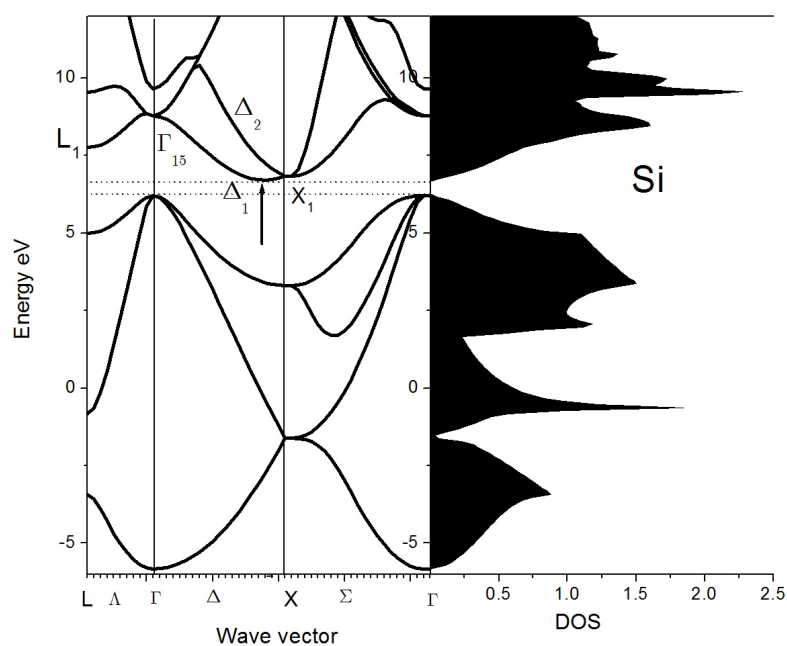


Рисунок 3.2: Рассчитанный спектр электронов в кремнии. Положение минимума зоны проводимости на линии Δ помечено стрелкой.

далее расчет вероятностей рассеяния в зоне проводимости является в достаточной степени реалистичным.

3.2. Фононы в *Si*

Спектр фононов *Si*, рассчитан нами из первых принципов по теории возмущений функционала плотности в базисе плоских волн DFPT, развитой в работе [79]. Как видно из Рисунка 3.3, при указанном выше значении постоянной решетки он хорошо согласуется как с теоретическими результатами [101], так и с экспериментом [99]. О качестве расчета можно также судить по сравнению вычисленных и экспериментальных фононных частот в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна, которые приведены в Таблице 3.1.

Из Таблицы 3.1), и Рисунка 3.3 можно видеть, вычисленные нами частоты близки к измеренными в эксперименте.

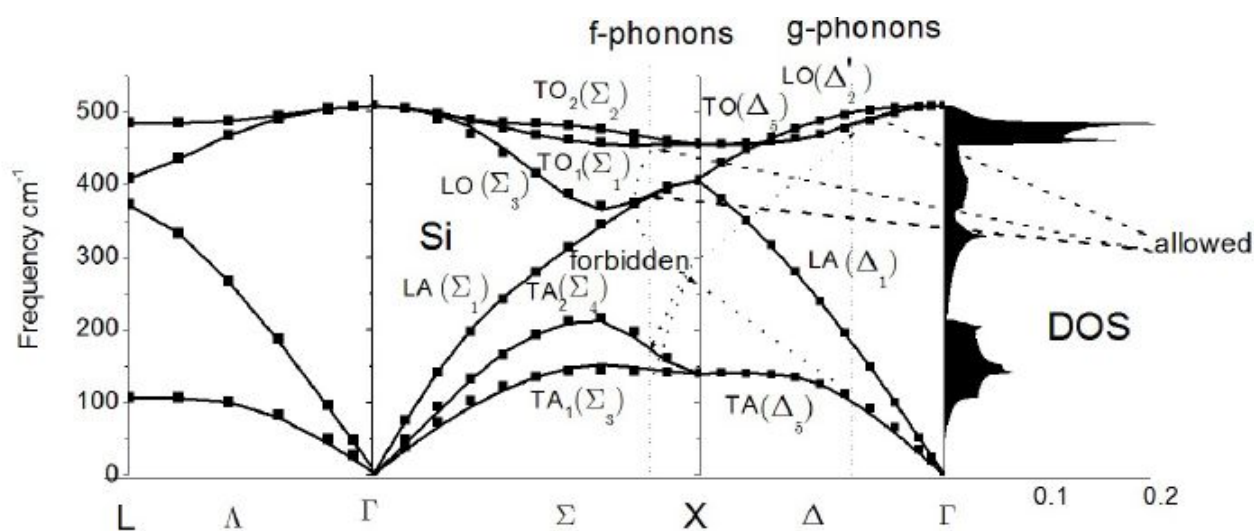


Рисунок 3.3: Рассчитанный спектр фононов в кремнии. Экспериментальные данные взяты из работы [65]

Таблица 3.1: Частоты коротковолновых фононов в Si (THz)

	$TO \Gamma_{25'}$	$TA X_3$	$LA X_1$	$TO X_4$	$TA L_3$	$LA L_{2'}$	$LO L_1$	$TO L_{2'}$
Эксп.[90]	15.15	4.49	12.32	13.90	3.43	11.35	12.60	14.68
Расчет	15.03	4.32	11.50	13.95	3.32	11.24	12.62	14.64

3.3. Виртуальные междолинные f- и g-переходы

Рассеяние электронов на фононах между минимумами, расположенными на одной и той же линии Δ называется g-процессами [2] (см. Рис 3.4). В нем участвуют Δ -фононы. Это рассеяние сопровождается процессом переброса. В соответствии с правилами отбора [2, 97, 102] в кремнии в g-процессах принимает участие LO фонон с симметрией Δ'_2 . Процесс рассеяния между неэквивалентными минимумами Δ носит название f-процесса. Он также сопровождается процессом переброса, в нем принимает участие фононы с линии Σ , в соответствии с правилами отбора разрешенными являются TO и LA фононы с симметрией Σ_1 .

Параметры рассеяния получаемые при обработке различных экспериментов в кремнии, обладают большим разбросом (Таблица 3.2), значения деформацион-

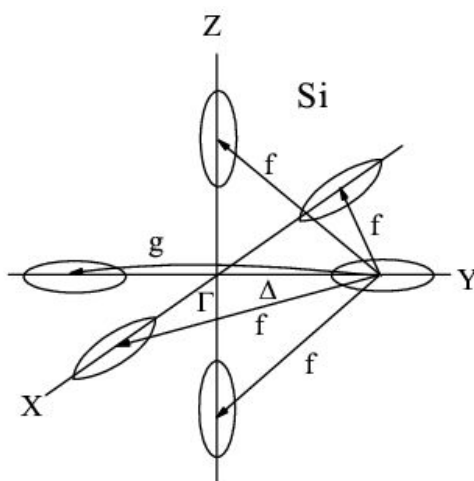


Рисунок 3.4: Схема междолинных переходов в *Si*

ных потенциалов для *g*-процессов лежат в диапазоне $3 \cdot 10^8 \div 11 \cdot 10^8$ eV/cm, для *f*-процессов они колеблются в пределах от $3.4 \cdot 10^8 \div 6.85 \cdot 10^8$ eV/cm.

Вычисленные нами с помощью метода DFPT величины констант рассеяния оказались такими: для *f*-процесса с частотой $\omega_{\Sigma_1} (LA) = 11.54$ THz значение деформационного потенциала составляет $D = 2.51 \cdot 10^8$ eV/cm; *f*-процессу с частотой $\omega_{\Sigma_1} (TO) = 13.95$ THz соответствует деформационный потенциал $D = 4.44 \cdot 10^8$ eV/cm; для *g*-процесса с частотой $\omega_{\Delta_2} (LO) = 15.03$ THz величина деформационного потенциала равна $D = 4.73 \cdot 10^8$ eV/cm. Рассчитанные нами значения *D* находятся в диапазоне измерений феноменологически подогнанных параметров Таблица 3.2 .

Для рассеяния на всех других *f*- и *g*- фононах рассчитанные деформационные потенциалы обращаются в нуль, что соответствует известным правилам отбора. Расчету соответствующих параметров рассеяния для актуальных переходов посвящен следующий раздел.

Таблица 3.2: Энергии междолинных фононов в кремнии (эквивалентная температура T в градусах К) и деформационные потенциалы D (10^8eV/cm) для разрешенных переходов. Экспериментальные данные, полученные подгонкой под различные эксперименты цитируются по работам [101](A,B,C,D) и [103] (a,b,c,d).

	g-процесс		f-процессы			
	$\Delta'_2(\text{LO})$		$\Sigma_1(\text{TO})$		$\Sigma_1(\text{LA})$	
	T	D	T	D	T	D
A	700	3.	630	4.	500	3.4
B	-	-	680	6.85	-	-
CI	720	7.5	684	2.	545	4.3
СII				6.		2.
D		6.7	-	-	-	-
a	720	11	685	2.	550	2.
b		7.5		2.	550	4.3
c		8.		8.	-	-
d		6.		1.5	550	3.5
Наш расчет	721	4.73	669	4.44	554	2.51

3.4. Эффективные усредненные деформационные потенциалы для запрещенных переходов

Актуальными для анализа процессов переноса, как показано в частности в работах [22], [8] являются запрещенные по симметрии переходы на $f - TA$ (поперечных акустических фононах) и $g - LA$ (продольных акустических фононах). Указанные процессы запрещены правилами отбора по симметрии в нулевом порядке, когда волновой вектор \vec{q} строго равен вектору, соединяющему дно двух долин Δ или Δ' . Процессы рассеяния становятся, однако, разрешенными

в случае, когда векторы фононов связывают точки в окрестности точек Δ или Δ' (процессы первого порядка). На Рисунке 3.5 показаны зависимости деформационных потенциалов от волнового вектора в окрестности запрещенных по симметрии переходов для двух ветвей фононного спектра в Si , рассчитанные в работе Тютерева, Васт, Сьякте [104].

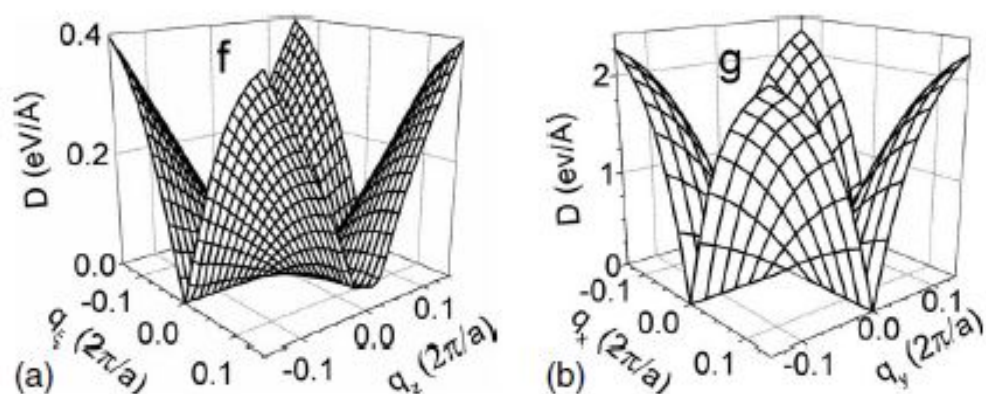


Рисунок 3.5: Зависимость деформационных потенциалов от волнового вектора в окрестности запрещенных по симметрии $LA - g$ (справа) и $TA - f$ (слева) переходов [104]

Как видно из Рисунка 3.5, зависимость весьма сложная. Однако для расчета интегральных характеристик можно воспользоваться усредненными по окрестности минимума значениями деформационных потенциалов.

Матричные элементы для этих процессов рассеяния первого порядка рассчитывались нами по той же методике на сетке с шагом 0.02 в единицах $2\pi/a$ и усреднялись по конечным состояниям в окрестности точки Δ' , с начальным электронным состоянием фиксированным в точке Δ . Выбранная сетка точек ограничивает процессы междолинного рассеяния значениями до 100meV над дном зоны проводимости. Для усредненных значений деформационных потенциалов получены значения $0.2\text{eV}/\text{\AA}$ для $f - TA$ и $1.2\text{eV}/\text{\AA}$ для $g - LA$ [22]. Эти значения близки к величинам $0.3\text{eV}/\text{\AA}$ и использованным при моделировании методом Монте-Карло [8] (столбец 3 в Таблице 3.3).

Таблица 3.3: Деформационные потенциалы для междолинного рассеяния. Эффективные деформационные потенциалы и фоновые частоты из статьи [16] (3 и 4 столбцы) и усредненные *ab initio* деформационные потенциалы (столбец 4). Рассчитанные частоты – в последних двух столбцах. ^{a)} из таблицы VI статьи. [16]; ^{b)} рассеяние в первом порядке («запрещенный» переход); ^{c)} рассеяние в нулевом порядке.

Тип фонона		Якобони и Реджиани ^{a)}		Наш расчет		
		D (eV/Å ⁰)	ω (K ⁰)	D (eV/Å ⁰)	ω (K ⁰)	ω (THz)
<i>g</i> - процессы	TA	0.5	140	0.61 ^{b)}	138	2.88
	LA	0.8	215	1.22 ^{b)}	226	4.72
	TO			1.26 ^{b)}	698	14.56
	LO	11.0	720	4.18 ^{c)}	720	15.01
<i>f</i> - процессы	TA1	0.3	220	0.18 ^{b)}	217	4.52
	TA2			0.20 ^{b)}	263	5.48
	LA	2.0	550	1.12 ^{c)}	521	10.86
	LO			2.08 ^{b)}	569	11.86
	TO1	2.0	685	2.40 ^{b)}	658	13.72

В отличие от усредненных значений для процессов с участием *f* – TA и *g* – LA фононов, наши *ab initio* значения деформационных потенциалов для других фононов, также полученные усреднением *ab initio* расчетов, могут значительно отличаться от набора деформационных потенциалов из работы [8]. Анализ вытекающих из этого следствий мы отложим до раздела 5.1, в которой наши результаты применяются для анализа процессов переноса. В Таблице 3.3 значения D для *f*- процессов были усреднены только по конечной долине. Для *g*-процессов усреднение проводилось по начальной и по конечной долинам). Рассеяние только по конечной долине дает весьма близкие результаты.

Например, для g -процессов в этом случае получается $D_{TA} = 0.60$, $D_{LA} = 1.20$,
 $D_{TO} = 1.19$, $D_{LO} = 4.10$ в единицах $eV/\text{\AA}^0$

Результаты данных расчетов опубликованы в [105],[106],[107].

Глава 4

Рассеяние электронов на коротковолновых фононах в *Ge* в условиях гидростатического давления

В работе Сьяксте, Васт, Тютерева [80] была продемонстрирована способность метода теории возмущений функционала электронной плотности DFPT описать электрон-фононное взаимодействие в зоне проводимости GaAs и GaP в условиях гидростатического давления.

В случае *Ge* это не очевидно, поскольку расчеты, основанные на методе функционала плотности DFT, оказываются неспособны воспроизвести относительные положения минимумов зоны проводимости, в особенности когда принимаются во внимание релятивистские эффекты [108], или когда 3d -состояния рассматриваются, как состояния в коре, как в [109]. Как показано ниже, преодолеть эту трудность можно путем введения эффективного давления, как некоторого постоянного сдвига в наших расчетных зависимостях. Результаты данного раздела опубликованы в [110],[111]

4.1. Расчет зонной структуры *Ge* в условиях гидростатического давления в методе функционала плотности.

Зонная структура *Ge* рассчитывалась методом функционала электронной плотности (DFT [57]) с использованием программы Espresso 3.2 [65, 109]. В качестве псевдопотенциала был принят потенциал с твердой сердцевиной Башлета-Гамана-Шлютера [112] в конкретной реализации *Ge.pz-bhs.UPF*, приведенной на сайте PWscf [65]. Расчет проводился для различных значений постоянной решетки a , которым сопоставляется значение внешнего всестороннего

давления p по известной методике [91], также реализованной в пакете Espresso 3.2 [65]. Зонная структура Ge зависит от давления (Рисунок 4.1) таким образом, что относительное положение минимумов в нижней зоне проводимости изменяется. Согласно экспериментальным данным о структуре зоны проводимости в

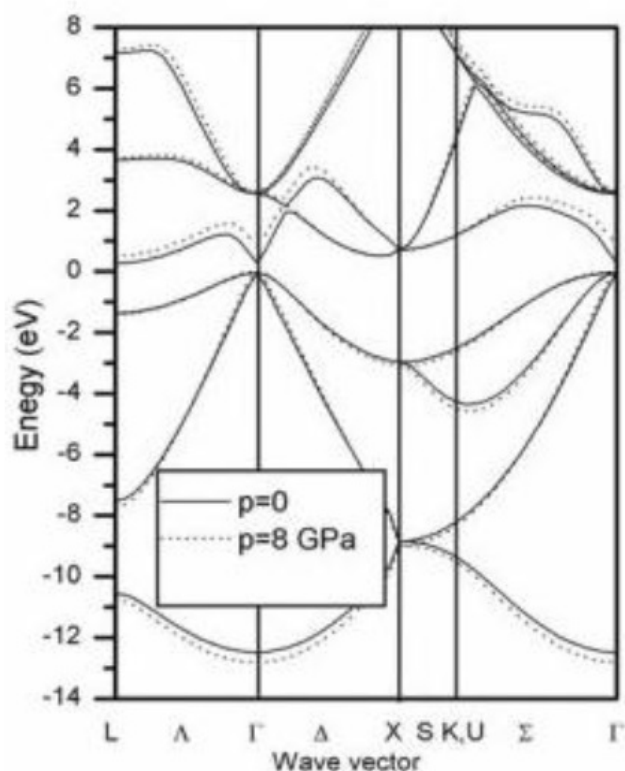


Рисунок 4.1: Зависимость зонного спектра электронов в Ge от давления.

германии [41], самый нижний минимум зоны проводимости находится в точке L , а Δ и X являются соответственно вторым и третьим в порядке возрастания значения энергии. Затем, при давлении $P_1 = 0.6 \text{ GPa}$ [41] порядок следования уровней изменяется и в порядке возрастания становится $L-X-\Delta$ (Рис 4.2, верхняя панель, пунктирная и штрих пунктирная линии). Эти детали зонной структуры не воспроизводятся в теории. Значение энергии в X оказывается ниже, чем в Γ , причем как в приближении DFT, так и в более точном QSGW методе [109], который самосогласованным образом учитывает многочастичные поправки [Рисунок 4.2(b), треугольники и квадраты]. В расчете QSGW состояния $3d$ рассматривались, как валентные состояния. Как оказывается, это приводит к довольно плохо-

му описанию относительных позиций минимумов $\varepsilon_X - \varepsilon_\Gamma$ и $\varepsilon_L - \varepsilon_\Gamma$ в сравнении с экспериментом Рисунок 4.2. В нашей работе $3d$ - состояния рассматривались, как состояния внутри кора. Оптимизация структуры в рамках метода дает теоретическое значение постоянной решетки $a=5.62\text{\AA}$ при нормальном давлении. Объем элементарной ячейки нами был несколько увеличен по сравнению с теоретическим значением, так чтобы сбалансировать избыточную связь в кристалле, происходящую от того, что мы использовали приближение локальной плотности (LDA). Это соответствует выбору экспериментального значения $a=5.62\text{\AA}$ вместо теоретического значения, при этом расчетное давление составляет отрицательную величину (-1.6GPa). С целью преодолеть эту трудность мы определили эффективное давление путем введения постоянного сдвига в (-1.6GPa) в наших расчетных зависимостях от давления. Как можно видеть из Таблица 4.1, топология зоны проводимости очень хорошо описывается при эффективном давлении $P=0$. Ее эволюция с давлением очень хорошо воспроизводит экспериментальное поведение [Рисунок 4.2 (a)].

Таблица 4.1: Относительные положения минимумов в зоне проводимости (eV) и компоненты тензора эффективной массы в единицах массы электрона. Из Таблицы 1 работы [113]^{a)}, из [90]^{b)}, в работе [114]^{c)} обозначено, как $\Delta\varepsilon_{XL}$, из [114]^{d)}

	$\Delta\varepsilon_{\Gamma L}$	$\Delta\varepsilon_{\Delta L}$	$\Delta\varepsilon_{XL}$	m_l^L	m_t^L	m^Γ	m_l^Δ	m_t^Δ
Наш расчет	0.11	0.19	0.38	1.56	0.07	0.05	0.89	0.19
Теория ^a	0.058	0.17	0.42	1.68	0.0816		0.91	0.19
Эксперименты	0.146^b	0.19^c	0.56^b	$>1.54^b$	$<0.079^b$			
	0.14^d			$<1.74^b$	$<0.082^b$			

При других давлениях, мы поддерживаем этот сдвиг давления на (-1.6GPa) постоянным вплоть до значения эффективного давления, равного 8GPa . При этих условиях рассчитанные относительные положения минимумов зоны про-

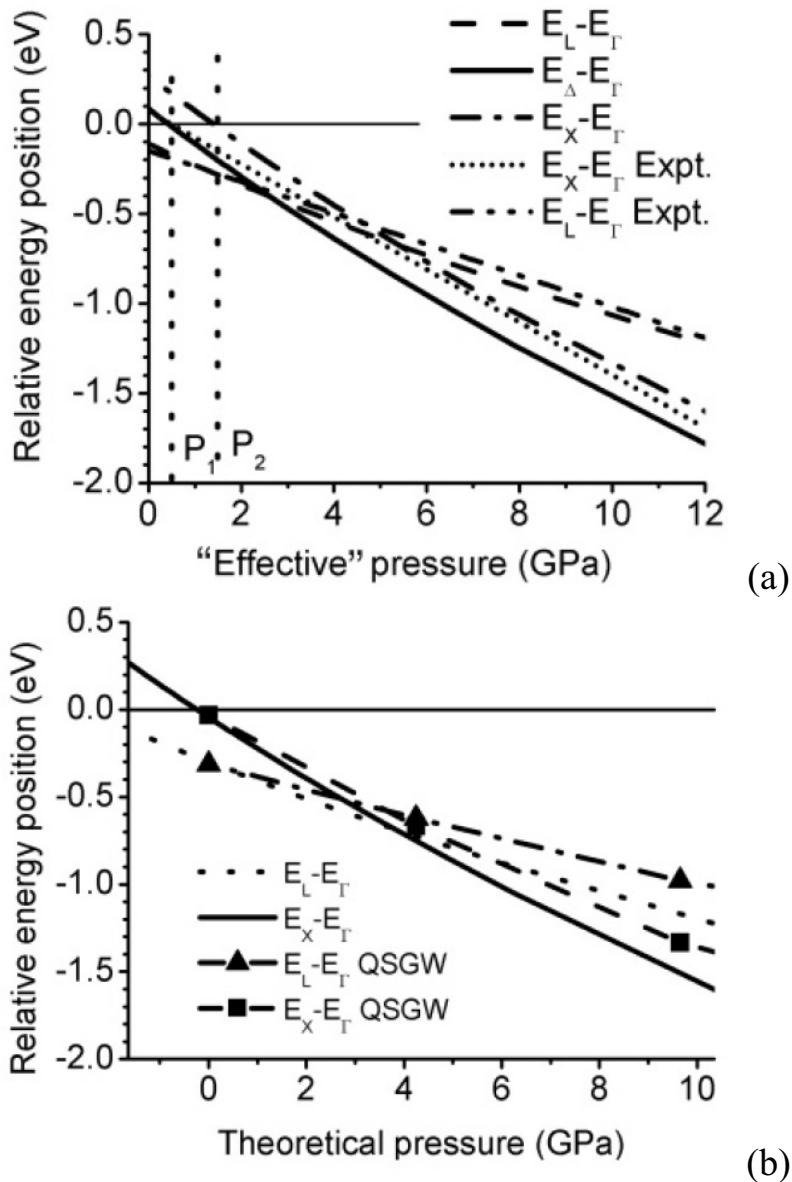


Рисунок 4.2: Зависимость значений энергии в минимумах зоны проводимости по отношению к энергии в точке Γ . Панель (а): Сравнение рассчитанных нами значений в точках L , X и Δ с экспериментом [41]. В эксперименте X и Δ неразличимы. Панель (б): Сравнение наших расчетных значений в L и X с данными многочастичного самосогласованного расчета [109].

проводимости и компоненты тензора обратной эффективной массы находятся в хорошем согласии с экспериментом (Таблица 4.1), различия с теоретическими данными работы [113] также малы. При более высоких (эффективных) давлениях последовательность $L < \Gamma < X$ сменяется на $L < X < \Gamma$ при эффективном давлении $P_1 = 0.5 \text{ GPa}$, которое очень близко к экспериментальному значению

$P_{\text{exp}} = 0.6 \text{ GPa}$. Более того, экспериментальная и расчетная зависимости $\varepsilon_L - \varepsilon_\Gamma$ почти идентичны вплоть до 8 GPa [Рисунок 4.2(a), штриховая и штрих пунктирная линии]. В эксперименте минимумы в X и в Δ не различаются. В нашем расчете канал X - рассеяния становится активным только при $P > P_2$ где $P_2 = 1.4 \text{ GPa}$. Зависимость от давления величины $\varepsilon_X - \varepsilon_\Gamma$ (пунктирная линия), наблюдаемая экспериментально, близка к теоретической $\varepsilon_\Delta - \varepsilon_\Gamma$ при низких давлениях (сплошная линия) и к $\varepsilon_X - \varepsilon_\Gamma$ при высоких давлениях (штрих пунктирная линия). Это является экспериментальным свидетельством того, что различие между X и Δ минимумами действительно существует и не является артефактом теории. Схематически зависимость зонного спектра от "эффективного" давления P приведена на Рисунке 4.3. Итак, зависимость порядка минимумов такова (Рисунок 4.3): $L < \Gamma < \Delta < X$ для $P < P_1$; $L < \Delta < \Gamma < X$ при $P_1 < P < P_2$; $L < \Delta < X < \Gamma$ если $P > P_2$. Относительное положение уровней в точках Γ ,

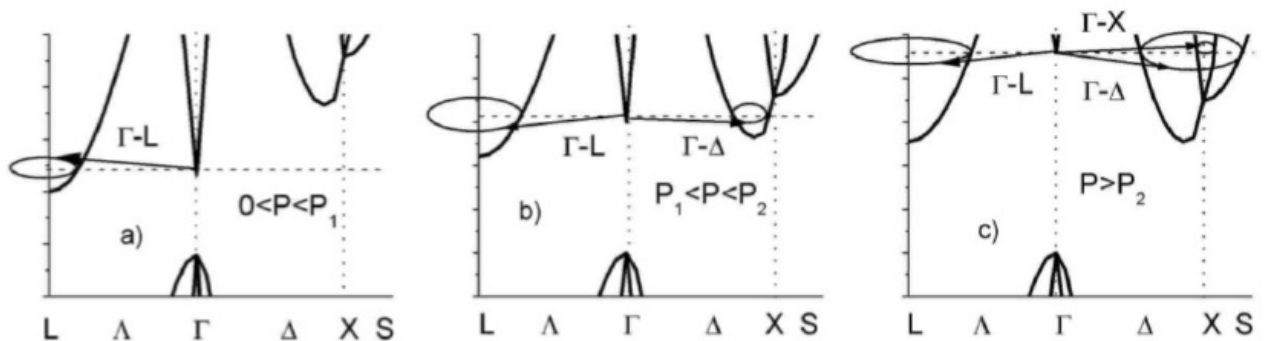


Рисунок 4.3: Схема междолинных электрон-фононных переходов в Ge при разных значениях внешнего давления.

X , Δ зоны проводимости, которое зависит от внешнего давления P , определяет количество каналов электрон-фононного рассеяния из центрального минимума в боковые долины. При давлениях, начиная от нормального и до порогового $P_1 = 0.5 \text{ GPa}$, рассеяние из минимума нижней зоны проводимости в точке Γ возможно только в L минимумы той же зоны. Начиная с P_1 и до порогового $P_2 = 1.4 \text{ GPa}$ появляется канал рассеяния в состоянии той же зоны вблизи точки X . В интервале $P_1 < P < P_2$ конечные состояния лежат вблизи точек на линиях

Δ ($\Gamma - \Delta$ рассеяние). При дальнейшем увеличении давления окрестность точки X , в которой лежат конечные состояния в нижней зоне проводимости расширяется и уже не ограничивается минимумами типа Δ . Помимо этого добавляется еще один канал рассеяния в состоянии в окрестности точки X во вторую зону проводимости ($\Gamma - X$ рассеяние). Ниже произведен анализ отдельных каналов рассеяния.

4.2. Фононный спектр *Ge*

Фононный спектр *Ge* рассчитывался из первых принципов методом DFPT с тем же псевдопотенциалом. Как можно судить из Рисунка 4.4, на котором

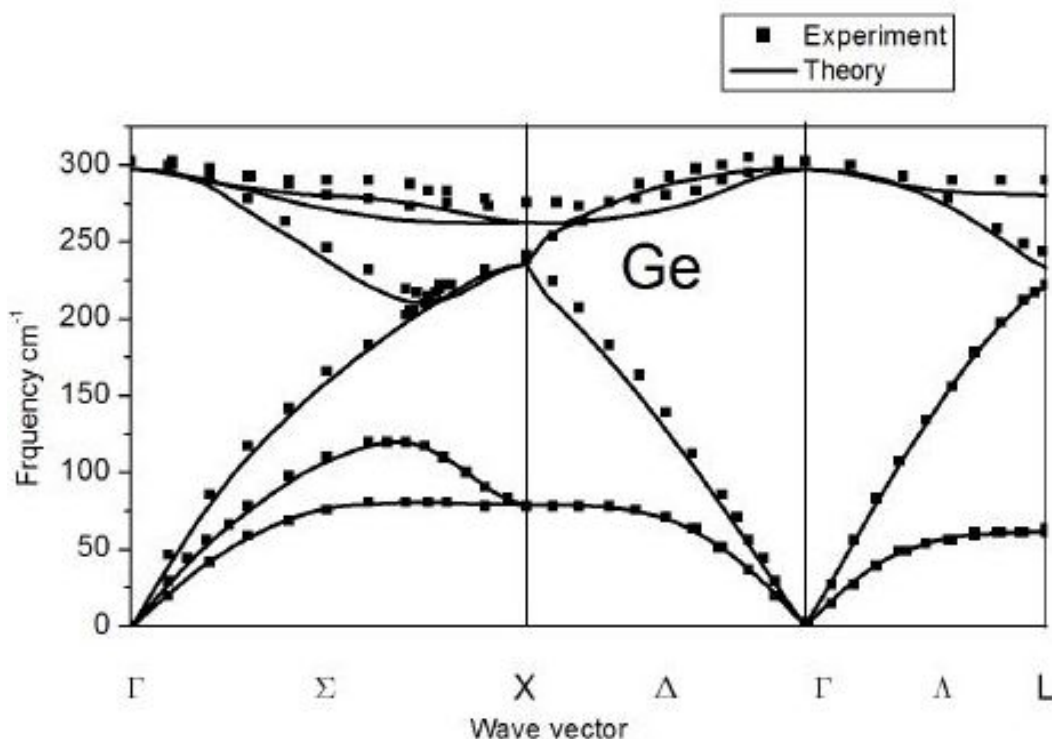


Рисунок 4.4: Рассчитанный фононный спектр *Ge* при эффективном давлении $P = 0$ в сравнении с экспериментальными данными из работы [65].

приведены данные нашего расчета при экспериментальном значении постоянной решетки, что соответствует определенному нами значению эффективного давления $P = 0$, находятся в хорошем согласии с нейтронографическим экс-

периментом, который приведен в работе [65]. При исследовании зависимости деформационных потенциалов от давления фононный спектр *Ge* рассчитывался методом DFPT при тех же значениях постоянной решетки, что и электронный спектр.

4.3. Аналитическая модель зонных переходов

В практическом расчете мы аппроксимируем E_{nq}^L , E_{nq}^X и E_{nq}^Δ аналитическими выражениями с параметрами, которые определены подгонкой под численный расчет для каждого значения внешнего давления P . Это существенным образом облегчает расчеты, поскольку в этом случае удастся найти также и аналитические выражения для трехмерных изоэнергетических поверхностей.

4.3.1. Переход $\Gamma - L$.

Рассеяние из точки Γ в окрестность точки L имеет место при любых давлениях. Дисперсию электронов нижней зоны проводимости в окрестности точки L мы аппроксимировали аналитически функцией $E_{\mathbf{k}_L+\mathbf{q}} = E_{\mathbf{k}_L} + E^L(\xi, \eta, \lambda)$ где $E_{\mathbf{k}_L}$ - значение энергии в точке L и

$$E^L(\xi, \eta, \lambda) = E_0 \left(\frac{(\eta^2 + \xi^2)}{m_T^*} \left(1 - \alpha^2 \frac{(\eta^2 + \xi^2)}{m_T^*} \right) + \frac{\lambda^2}{m_L^*} \right) \quad (4.1)$$

ξ, η, λ измеряются в единицах $\frac{a}{2\pi}$, координатная система направлена, как указано на Рис 4.5.

Она имеет начало в точке L , ось λ направлена вдоль направления Λ , эквивалентного $(1, 1, 1)$, оси η и ξ расположены в плоскости шестиугольной грани зоны Бриллюэна в направлениях, эквивалентных линиям $(1, -1, 0)$ и $(-1, -1, 2)$. Введен параметр $E_0 = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2$, равный $E_0 = 537.2 \text{eV} \frac{1}{a^2}$, если брать постоянную решетки a в а.е.; m_L^*, m_T^* измерены в единицах массы электрона m_0 ; α - безразмерный параметр непараболичности. Подгонка параметров производилась следующим образом:

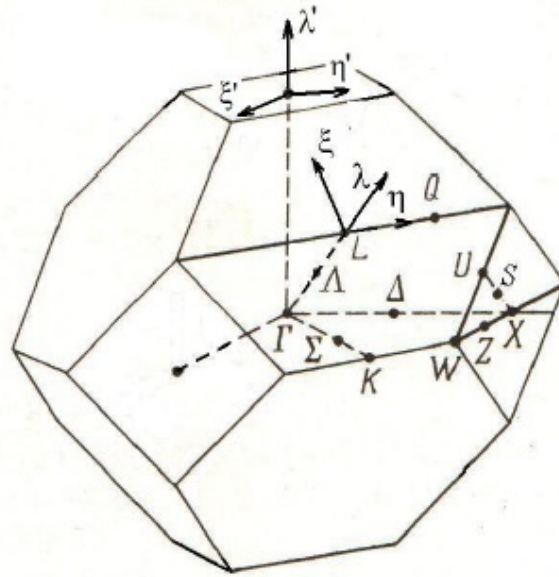


Рисунок 4.5: Системы координат, используемые при аналитическом моделировании зонного спектра в Ge.

1. при заданном значении постоянной решетки a рассчитывалась зонная структура методом DFT, пакет *Espresso* [115] позволяет вычислить соответствующее этому a давление P .
2. Рассчитанная дисперсия в направлении λ мало отличается от параболы, продольная эффективная масса m_L^* подгонялась так, чтобы наилучшим образом воспроизвести дисперсию в этом направлении.
3. Закон дисперсии непараболический в двух перпендикулярных направлениях, а также обладает некоторой анизотропией. Однако отклонения от изотропного закона оказались весьма незначительными и находятся в тех же пределах, что и приближение (4.4). Поэтому мы не учитываем их в модельном расчете (4.1).
4. Поперечная масса m_T^* и безразмерный параметр непараболическости α подгонялись к расчетной дисперсии вдоль направлений ξ и η .

В области значений давления от 0 до 8 ГПа модельные параметры оказались зависящими линейно от P , в области значений давления от $0 \div 8$ ГПа: $m_L^* = 1.556 \div 1.677$; $m_T^* = 0.0736 \div 0.0952$; $\alpha = 1.556 \div 1.084$.

Рассчитанные нами при $P = 0$ значения эффективных масс $m_L^* = 1.556$ и $m_T^* = 0.0736$ хорошо согласуются с экспериментально измеренными при нормальном давлении величинами, которые в интервале температур между $T = 1.4\text{K}$ и $T = 20\text{K}$ варьируются в пределах от 1.58 до 1.64 для m_L^* и от 0.079 до 0.082 для m_T^* [90]. Отличия значений энергии, рассчитанных численно и по формуле (4.1) аналитически в точках, соответствующих изоэнергетическим поверхностям $E_q^L = \varepsilon(P)$ во всем диапазоне давлений находятся в пределах, не превышающих тех, которые приняты в приближении (4.4).

4.3.2. Переходы $\Gamma - \Delta$ и $\Gamma - X$

В точках X пересекаются две нижних ветви зоны проводимости. В окрестности X нижняя зона проводимости имеет минимумы в шести точках в направлениях Δ с координатами, эквивалентными точке $(0, 0, 1 - \lambda_0)\frac{2\pi}{a}$. Координатная система направлена, как указано на Рисунке 4.5 с осью λ' , направленной вдоль линии Δ , и ξ', η' в перпендикулярных направлениях, эквивалентных симметричному направлению Z . Дисперсия хорошо аппроксимируется формулой

$$E^{(1,2)}(q_x, q_y, q_z) = E_{\mathbf{k}_X} + E_0 \left(\frac{\xi^2 + \eta^2}{m_T^*} + \frac{\lambda^2 + \lambda_0^2}{m_L^*} \pm 2 \sqrt{\sigma^2 \frac{\xi^2 \eta^2}{m_T^{*2}} + \frac{\lambda^2 \lambda_0^2}{m_L^{*2}}} \right) \quad (4.2)$$

В (4.2) и далее штрихи у переменных ξ, η, λ опущены, чтобы не загромождать выражения. Верхний и нижний знаки \pm перед корнем относятся соответственно к верхней и нижней зонам проводимости, $\xi, \eta, \lambda, \lambda_0$ измеряются в единицах $\frac{a}{2\pi}$. Параметр E_0 тот же, что и в предыдущем случае; m_L^*, m_T^* измерены в единицах массы электрона; σ - безразмерный параметр, ответственный за непараболичность и анизотропию спектра. Продольная масса m_L^* и параметр λ_0 подгонялись под рассчитанный спектр вдоль направления Δ , поперечная масса m_T^* и σ подго-

нялись под кривые, рассчитанные в плоскости квадратной грани зоны Бриллюэна в направлениях $(\xi', 0, 0)$ и $(\eta', \eta', 0)$ в координатной системе Рисунок 4.5.

В области значений давления от нуля до 8 ГПа зависимости линейны: $\lambda_0 = 0.184 \div 0.177$, $m_L^* = 0.889 \div 0.912$, $m_T^* = 0.185 \div 0.220$, $\sigma = 0.841 \div 0.832$.

Отличия значений энергии, рассчитанных численно и по формуле (4.2) аналитически в точках, соответствующих изоэнергетическим поверхностям $E_q^{1,2} = \varepsilon(P)$, во всем диапазоне давлений не превышают принятых в приближении (4.4).

4.4. Метод расчета для темпа электрон-фононного перехода

Вероятность рассеяния в единицу времени из центрального минимума в точке Γ в зоне проводимости в боковые долины, можно представить, как сумму вкладов от нескольких каналов электрон-фононного рассеяния. Для германия имеется восемь L - долин и по шесть долин типа X и Δ . Парциальный вклад в вероятность перехода в единицу времени в i -ю долину, которая записывается в виде

$$W_i(P) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\hbar}{2MN} \sum_{q\lambda} \frac{1}{\omega_{\lambda k_i+q}} |D_{n\Gamma, n'k_i+q}^\lambda|^2 (2n(\omega_{\lambda k_i+q}, \tau) + 1) \delta(E_\Gamma^n - E_{k_i+q}^{n'}) \quad (4.3)$$

здесь k_i – положение минимума в зоне Бриллюэна, q – отклонение от точки минимума. E_Γ^n – энергия электрона в точке Γ – n -й зоны проводимости, $E_{k_i+q}^{n'}$ – зонная энергия ветви n' в окрестности ее i -го бокового минимума, M – масса элементарной ячейки, N – число ячеек, $D_{n\Gamma, n'k_i+q}^\lambda$ – деформационный потенциал (1.95) для рассеяния электрона из точки Γ n -й зоны проводимости в q -окрестность минимума k_i зоны номера n' с участием фонона ветви λ с волновым вектором $k_i + q$ и частотой $\omega_{\lambda k_i+q}$. Число заполнения фононов $n(\omega_{\lambda k_i+q}, \tau)$ зависит от температуры кристалла τ . Закон сохранения энергии здесь заменен приближенным

$$\delta(E_\Gamma^n - E_{k_i+q}^{n'} \pm \hbar\omega_{\lambda k_i+q}) \approx \delta(E_\Gamma^n - E_{k_i+q}^{n'}), \quad (4.4)$$

что оправданно ввиду малости энергии фонона $\hbar\omega_{\lambda k_i+q}$ по сравнению с энергией электрона E_{Γ}^n . Удобно ввести обозначения

$$T^{\lambda n n'}(k_i + q) = \sum_{q\lambda} \frac{1}{\omega_{\lambda k_i+q}} |D_{n\Gamma, n'k_i+q}^{\lambda}|^2 (2N(\omega_{\lambda k_i+q}, \tau) + 1) \quad (4.5)$$

$$A_i^{\lambda n n'}(\varepsilon) = \int d^3q T^{\lambda n n'}(k_i + q) \delta(\varepsilon - E_{n'q}^i) \quad (4.6)$$

Здесь $\varepsilon = E_{\Gamma}^n - E_{k_i}^{n'}$ и $E_{n'q}^i = E_{k_i+q}^{n'} - E_{k_i}^{n'}$. В Ge и GaAs величина ε зависит от приложенного внешнего давления $\varepsilon = \varepsilon(P)$. Зависящими от давления величинами являются также $E_{n'q}^i$, $D_{n\Gamma, n'k_i+q}^{\lambda}$, $\omega_{\lambda k_i+q}$.

Как обычно, суммирование заменяем интегрированием по правилу

$$\sum_q \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3q \quad (4.7)$$

Ω -объем кристалла. Наличие дельта-функции ограничивает интегрирование по q значениями, лежащими на изоэнергетической поверхности

$$E_{n'q}^i = \varepsilon(P) \quad (4.8)$$

Оставшиеся двумерные интегралы оказывается возможным рассчитать, используя численные значения частот $\omega_{\lambda k_i+q}$ и деформационных потенциалов $D_{k_{\Gamma}, k_i+q}^{\lambda n n'}$, которые рассчитаны методом теории возмущений функционала плотности (DFPT [65]) только в точках q на этих изоэнергетических поверхностях. Конкретно, мы использовали для этого квадратурные формулы Гаусса.

4.4.1. Расчет темпа перехода для $\Gamma - L$ рассеяния.

Проведем последовательно следующие подстановки: вначале заменим $t = \xi / \sqrt{m_T^*}$, $u = \eta / \sqrt{m_T^*}$, $v = \lambda / \sqrt{m_L^*}$, затем переходим к сферической системе координат с полярным углом θ относительно оси v и азимутальным углом φ , так что $t = \rho \sin \theta \cos \varphi$, $u = \rho \sin \theta \sin \varphi$, $v = \rho \cos \theta$ и $\rho = \sqrt{t^2 + u^2 + v^2}$, тогда $\delta(\varepsilon - E_{\mathbf{q}}^L) = \delta(\varepsilon - f)$, где

$$f = E_0 \rho^2 (1 - \alpha^2 \rho^2 \sin^4 \theta) \quad (4.9)$$

Затем Якобиан $\rho^2 d\rho \sin \theta d\theta d\varphi$ заменой переменных $f = E_0 \rho^2 (1 - \alpha^2 \rho^2 \sin^4 \theta)$ приводится к виду

$$\frac{1}{2E_0 \sigma^2 \sin^4 \theta} \left(1 - \sqrt{1 - 4\sigma^2 \frac{f}{E_0} \sin^4 \theta} \right) \frac{1}{\sqrt{1 - 4\sigma^2 \frac{f}{E_0} \sin^4 \theta}} \sin \theta d\theta d\varphi df \quad (4.10)$$

дельта-функция $\delta(\varepsilon - f)$ снимает в (4.9) интегрирование по переменной f , тогда вычисление (4.6) сводится к выражению

$$A_{\lambda L}(\varepsilon) = \frac{1}{2E_0} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^3 \sqrt{m_L^* m_T^{*2}} \int_{\pi/2}^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi U(\varepsilon, \theta) \rho(\varepsilon, \theta) T^\lambda(\rho(\varepsilon, \theta), \theta, \varphi) \quad (4.11)$$

здесь

$$U(\varepsilon, \theta) = 1 / \sqrt{1 - 4\sigma^2 \frac{\varepsilon}{E_0} \sin^4 \theta} \quad (4.12)$$

$$\rho(\varepsilon, \theta) = \sqrt{\frac{\varepsilon}{E_0} \frac{2}{\left(1 + \sqrt{1 - 4\sigma^2 \frac{\varepsilon}{E_0} \sin^4 \theta}\right)}} \quad (4.13)$$

$T^\lambda(\rho(\varepsilon, \theta), \theta, \varphi)$ есть величина $T^{\lambda mn}(\mathbf{k})$, определяемая формулой (4.5) и вычисленная в точках $\mathbf{k}(\varepsilon, \theta, \varphi) = \mathbf{k}_L + \mathbf{q}$, лежащих на изоэнергетической поверхности $E_{\mathbf{q}}^L = \varepsilon$. Эта величина может быть получена только численным расчетом. Подразумевается, что рассеивается электрон из нижней зоны в точке Γ в ту же зону вблизи точки L , индексы зоны далее опущены.

Пределы изменения θ соответствуют интегрированию по той части изоэнергетической поверхности, которая содержится внутри первой зоны Бриллюэна, что соответствует отрицательным значениям λ (см. Рисунок 4.5). Для получения расчетной формулы примем во внимание, что в силу симметрии интеграл по $d\varphi$ можно вычислить, как учетверенное значение интеграла в пределах от 0 до $\pi/2$. Удобно сделать подстановки $g = 2\varphi/\pi$ и $s = \cos \theta$. Тогда

$$A_{\lambda L}(\varepsilon) = 2\pi \left(\frac{2\pi}{a} \right)^3 \frac{1}{2E_0} \sqrt{\frac{1}{E_0}} \sqrt{m_L^* m_T^{*2}} \int_{-1}^0 ds \int_0^1 dg U(\varepsilon, s) \rho(\varepsilon, s) T^\lambda(\rho(\varepsilon, s), s, g) \quad (4.14)$$

Для расчета $T^{\lambda\Gamma}(\rho(\varepsilon, s, g), s, g)$ в программе *Espresso*, положения точек $\mathbf{k}(\varepsilon, s, g)$ на изоэнергетической поверхности $E_{\mathbf{q}}^L = \varepsilon$, в которых вычисляется $T^{\lambda\Gamma}(\mathbf{k})$ необ-

ходимо задать в "естественных" кристаллических координатах

$$k_x(\varepsilon, s, g) = \frac{2\pi}{a} \left\{ \frac{1}{2} - \rho(\varepsilon, s) \left[\sqrt{m_T^*} \sqrt{1-s^2} \left(\frac{\sqrt{6}}{6} \cos \frac{\pi g}{2} - \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \frac{\pi g}{2} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\sqrt{3}}{3} s \sqrt{m_L^*} \right] \right\} \quad (4.15)$$

$$k_y(\varepsilon, s, g) = \frac{2\pi}{a} \left\{ \frac{1}{2} - \rho(\varepsilon, s) \left[\sqrt{m_T^*} \sqrt{1-s^2} \left(\frac{\sqrt{6}}{6} \cos \frac{\pi g}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{2} \sin \frac{\pi g}{2} \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\sqrt{3}}{3} s \sqrt{m_L^*} \right] \right\} \quad (4.16)$$

$$k_z(\varepsilon, s, g) = \frac{2\pi}{a} \left\{ \frac{1}{2} + \rho(\varepsilon, s) \left[\frac{\sqrt{6}}{3} \sqrt{m_T^*} \sqrt{1-s^2} \cos \frac{\pi g}{2} + \frac{\sqrt{3}}{3} s \sqrt{m_L^*} \right] \right\} \quad (4.17)$$

$$\rho(\varepsilon, s) = \sqrt{\frac{\varepsilon}{E_0} \frac{2}{\left(1 + \sqrt{1 - 4\sigma^2 \frac{\varepsilon}{E_0} (1-s^2)^2}\right)}} \quad (4.18)$$

кроме того

$$U(\varepsilon, s) = 1 / \sqrt{1 - 4\sigma^2 \frac{\varepsilon}{E_0} (1-s^2)^2} \quad (4.19)$$

Изоэнергетическая поверхность имеет квази-эллипсоидальную форму (Рисунок 4.6) .

Полный вклад от $\Gamma - L$ рассеяния в темп перехода равен

$$W_L(P) = N_L \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\hbar}{2M} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda} A_{\lambda L}(\varepsilon(P)) \quad (4.20)$$

Здесь $N_L = 8$ число эквивалентных L - долин, где под долинами мы понимаем те части изоэнергетической поверхности (незамкнутые), которые заключены в пределах первой зоны Бриллюэна.

4.4.2. Расчет темпа перехода для рассеяния $\Gamma - \Delta$ и $\Gamma - X$

Различаются два случая.

1) Рассмотрим вначале случай, соответствующий Рисунку 4.12 (с), когда $\varepsilon_{\Gamma} > E_{k_X}$.

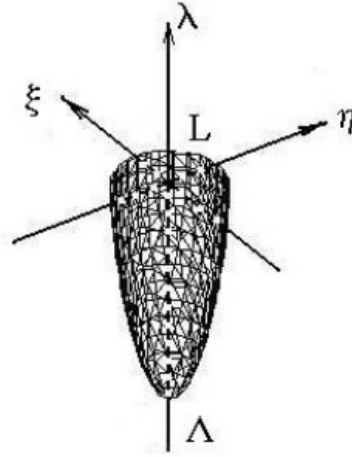


Рисунок 4.6: Часть изоэнергетической поверхности в точке L, заключенная внутри первой зоны Бриллюэна.

Тогда $\varepsilon_{\Gamma} - E_{\mathbf{k}_x} > 0$ и как видно из рисунка, существуют две изоэнергетические поверхности, являющиеся решениями уравнений $\varepsilon = E^{(1)}(q_x, q_y, q_z)$ и $\varepsilon = E^{(2)}(q_x, q_y, q_z)$.

Подстановка $\xi = \sqrt{m_T^*}t$, $\eta = \sqrt{m_T^*}u$, $\lambda = \sqrt{m_L^*}v$, $\lambda_0 = \sqrt{m_L^*}v_0$, с последующим переходом к сферической системе $t = \sin \theta \cos \varphi$, $u = \rho \sin \theta \sin \varphi$, $v = \rho \cos \theta$, $\rho^2 = t^2 + u^2 + v^2$ с полярным углом θ относительно оси v , и азимутальным φ относительно оси t , дает

$$E^{(1,2)}(\rho, \theta, \varphi) = E_0 \left(\rho^2 \pm \sqrt{4\sigma^2 \rho^4 \sin^4 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + 4\rho^2 v_0^2 \cos^2 \theta + v_0^2} \right) \quad (4.21)$$

После замены переменных

$$f = E_0 \left(\rho^2 \pm \sqrt{4\sigma^2 \rho^4 \sin^4 \theta \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi + 4\rho^2 z_0^2 \cos^2 \theta + v_0^2} \right) \quad (4.22)$$

Якобиан приобретает вид

$$\frac{1}{2} U_{(\pm)} \left(\frac{f}{E_0}, \cos \theta, \varphi \right) \rho_{(\pm)} \left(\frac{f}{E_0}, \cos \theta, \varphi \right) \sin \theta d\theta d\varphi df \quad (4.23)$$

где

$$\rho_{(\pm)}(f, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{\left(\frac{f}{E_0} - v_0^2 + 2v_0^2 \cos^2 \theta\right)}{(1-\sigma^2 \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi)}} \pm \sqrt{\left(\frac{\left(\frac{f}{E_0} - v_0^2 + 2v_0^2 \cos^2 \theta\right)}{(1-\sigma^2 \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi)}\right)^2 - \frac{\left(\frac{f}{E_0} - v_0^2\right)^2}{(1-\sigma^2 \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi)}} \quad (4.24)$$

$$U_{(\pm)}(f, \theta, \varphi) = \frac{1}{(1-\sigma^2 \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi)} \times \left(1 \pm \frac{\frac{f}{E_0} - v_0^2 + 2v_0^2 \cos^2 \theta - (1-\sigma^2 \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi) \left(\frac{f}{E_0} - v_0^2 \right)}{\sqrt{\left(\frac{f}{E_0} - v_0^2 + 2v_0^2 \cos^2 \theta \right)^2 - (1-\sigma^2 \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi) \left(\frac{f}{E_0} - v_0^2 \right)^2}} \right) \quad (4.25)$$

Знак $(-)$ соответствует рассеянию во вторую зону проводимости, будем называть этот процесс X - рассеянием. Знак $(+)$ соответствует рассеянию в нижнюю зону, этот процесс будем называть Δ - рассеянием. Интегрирование по переменной f снимается за счет $\delta(\varepsilon - f)$. Результат интегрирования по той части изоэнергетической поверхности, которая содержится внутри зоны Бриллюэна, имеет вид

$$A_{\lambda}^{\Delta, X}(\varepsilon) = \frac{1}{2} \frac{1}{E_0} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^3 \sqrt{m_L^* m_T^{*2}} \int_{\pi/2}^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \Phi_{\Delta, X}^{\lambda}(\varepsilon, \theta, \varphi) \quad (4.26)$$

Пределы изменения θ здесь соответствуют отрицательным значениям λ (см. Рисунок 4.5).

Введено обозначение

$$\Phi_{\Delta, X}(\varepsilon, \theta, \varphi) = U_{(\mp)}(\varepsilon, \theta, \varphi) \rho_{(\mp)}(\varepsilon, \theta, \varphi) T^{\lambda(\Delta, X)}(\rho_{\Delta, X}(\varepsilon, \theta, \varphi), \theta, \varphi) \quad (4.27)$$

Знаки (Δ, X) в $T^{\lambda(\Delta, X)}$ означают, что выражение (4.26) рассчитывается для рассеяния из состояния электрона в точке Γ нижней зоны проводимости соответственно в верхнюю и нижнюю зоны вблизи точки X . Из соображений симметрии достаточно рассчитать интеграл по φ в пределах от 0 до $\pi/4$ и затем умножить результат на 8. Далее вводим переменные $\varphi = \pi g/4$, $s = \cos \theta$, и пользуемся методом Гаусса для того, чтобы вычислить интеграл.

Вычислительная формула для полного вклада в темп перехода учитывающая полное число $N_{\Delta} = N_X = 6$ неэквивалентных долин Δ и X гласит

$$W_{\Delta, X}(P) = N_{\Delta, X} \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\hbar}{2M} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \left(\frac{2\pi}{a} \right)^3 \frac{1}{2E_0} \sqrt{m_L^* m_T^{*2}} 2\pi \times \sum_{\lambda} \sum_{nm} \frac{1}{4} w_n w_m \Phi_{\Delta, X}^{\lambda} \left(\varepsilon, \frac{(t_n-1)}{2}, \frac{1+q_m}{2} \right) \quad (4.28)$$

Здесь w_n , t_n веса и узлы квадратурной формулы Гаусса, относящиеся к интегрированию по переменной s , w_m и q_m веса и узлы, относящиеся к интегрированию

по переменной g .

$$\Phi_{\Delta, X}^{\lambda} \left(\frac{\varepsilon}{E_0}, s, g \right) = U_{\Delta, X}(\varepsilon, s, g) \rho_{\Delta, X}(\varepsilon, s, g) T^{\lambda(\Delta, X)}(\rho(\varepsilon, s, g), s, g) \quad (4.29)$$

$$\rho_{(\pm)}(\varepsilon, s, g) = \sqrt{\frac{\left(\frac{\varepsilon}{E_0} - v_0^2 + 2v_0^2 s^2\right)}{\left(1 - \sigma^2(1 - s^2)^2 \sin^2 \frac{\pi}{2} g\right)}} \pm \sqrt{\left(\frac{\left(\frac{\varepsilon}{E_0} - v_0^2 + 2v_0^2 s^2\right)}{\left(1 - \sigma^2(1 - s^2)^2 \sin^2 \frac{\pi}{2} g\right)}\right) - \frac{\left(\frac{\varepsilon}{E_0} - v_0^2\right)^2}{\left(1 - \sigma^2(1 - s^2)^2 \sin^2 \frac{\pi}{2} g\right)}} \quad (4.30)$$

$$U_{(\pm)}(\varepsilon, s, g) = \frac{1}{\left(1 - \sigma^2(1 - s^2)^2 \sin^2 \frac{\pi}{2} g\right)} \left(1 \pm \frac{\frac{\varepsilon}{E_0} - v_0^2 + 2v_0^2 s^2 - \left(1 - \sigma^2(1 - s^2)^2 \sin^2 \frac{\pi}{2} g\right) \left(\frac{\varepsilon}{E_0} - v_0^2\right)}{\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{E_0} - v_0^2 + 2v_0^2 s^2\right)^2 - \left(1 - \sigma^2(1 - s^2)^2 \sin^2 \frac{\pi}{2} g\right) \left(\frac{\varepsilon}{E_0} - v_0^2\right)^2}} \right) \quad (4.31)$$

Величины $T^{\lambda(\Delta, X)}(\rho(\varepsilon, s, g), s, g) = T^{\lambda(\Delta, X)}(k_x, k_y, k_z)$ рассчитываются численно методом DFPT с помощью программы *Espresso* в точках на изоэнергетических поверхностях, которые в "естественной" системе координат имеют вид

$$k_x(\varepsilon, s, \varphi) = \sqrt{1 - s^2} \rho_{(\pm)}(\varepsilon, s, \varphi) \cos \frac{\pi}{4} g \quad (4.32)$$

$$k_y \left(\frac{\varepsilon}{E_0}, s, \varphi \right) = \sqrt{1 - s^2} \rho_{(\pm)} \left(\frac{\varepsilon}{E_0}, s, \varphi \right) \sin \frac{\pi}{4} g \quad (4.33)$$

$$k_z \left(\frac{\varepsilon}{E_0}, s, \varphi \right) = 1 + s \rho_{(\pm)} \left(\frac{\varepsilon}{E_0}, s, \varphi \right) \quad (4.34)$$

Обращаем внимание, что точки эти разные: для канала рассеяния $\Gamma - \Delta$ следует брать (+), рассеянию $\Gamma - X$ отвечает знак (-). Часть изоэнергетической Δ -поверхности, содержащаяся внутри зоны Бриллюэна, показана на Рисунке 4.7 (а). Изоэнергетическая X -поверхность показана на Рисунке 4.8 (а), для наглядности в увеличенном масштабе, жирная точка соответствует тому же положению минимума λ_0 в нижней зоне, что и на левом рисунке. На Рисунке 4.7 (b) и Рисунок 4.8 (b) показаны изолинии $\lambda = const$ обеих поверхностей, здесь масштаб одинаковый. Рассмотрим случай, соответствующий Рисунку 4.12 (b), когда $E_{\Gamma} < E_{k_x}$. Тогда $\varepsilon_{\Gamma} - E_{k_x} < 0$ и как видно из схемы Рисунок 4.12 (b), существует только решение уравнения $\varepsilon = E(q_x, q_y, q_z)$. Таким образом, рассеяние из точки Γ возможно только в нижнюю зону проводимости (Δ -рассеяние). Шесть замкнутых поверхностей постоянной энергии полностью содержатся внутри первой зоны Бриллюэна.

На Рисунке 4.9 (a,b) показан вид изоэнергетической поверхности при малых ε , в этом случае поверхность является эллипсоидом. На Рисунке 4.10 (a,b) показана эта поверхность при малом отрицательном значении ε , то есть при E_Γ несколько меньшем, чем значение энергии в точке X. Как можно видеть из структуры изолиний $\lambda = const$, становится заметной анизотропия, появляется "гофрировка". Та же серия замен переменных дает следующий результат

$$A_\lambda^\Delta(\varepsilon) = -\frac{1}{2} \frac{1}{E_0} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 \sqrt{m_L^* m_T^{*2}} \frac{1}{2} \frac{1}{E_0} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 \sqrt{m_L^* m_T^{*2}} \times \left[-\int_0^{2\pi} d\varphi \left[\int_{\theta_{\min}(\varphi)}^{\pi} d\theta \sin \theta \Phi_{(+)}^\lambda(\varepsilon, \theta, \varphi) + \int_{\theta_{\min}(\varphi)}^{\pi} d\theta \sin \theta \Phi_{(-)}^\lambda(\varepsilon, \theta, \varphi) \right] \right] \quad (4.35)$$

$$\Phi_{(\pm)}(\varepsilon, \theta, \varphi) = U_{(\pm)}(\varepsilon, \theta, \varphi) \rho_{(\pm)}(\varepsilon, \theta, \varphi) T^{\lambda\Delta}(\rho_{(\pm)}(\varepsilon, \theta, \varphi), \theta, \varphi) \quad (4.36)$$

$U_{(\pm)}(\varepsilon, \theta, \varphi)$ и $\rho_{(\pm)}(\varepsilon, \theta, \varphi)$ совпадают по форме с соответствующими выражениями, деформационные константы в $T^{\lambda\Delta}(\rho_{(\pm)}(\varepsilon, \theta, \varphi), \theta, \varphi)$ вычисляются для рассеяния из точки Γ в первую зону в точках на "ближней" к ней (+) и "дальней" (-) частях замкнутой поверхности $\varepsilon = E^{(1)}(\rho, \theta, \varphi)$. Граница между ними определяется значением $\theta_{\min}(\varphi)$, оно определяется из соотношения

$$\sin \theta_{\min}(\varphi) = \sqrt{\frac{2}{(4 + \sigma^2 \sin^2 2\varphi (\mu - 1)^2)} \left(\mu + 1 - \sqrt{(\mu - 1)^2 - \mu \sigma^2 \sin^2 2\varphi (\mu - 1)^2} \right)} \quad (4.37)$$

где $\mu = \frac{\varepsilon}{v_0^2 E_0}$. Расчетная формула для численного интегрирования имеет вид

$$A_\lambda^\Delta(\varepsilon) = -\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3 \sqrt{m_L^* m_T^{*2}} 2\pi \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{E_0}} \frac{1}{4} \sum_m w_m \left(s_{\min}\left(\frac{1+t_m}{2}\right) + 1 \right) \times \left[-\sum_n \{w_n \Phi_{(+)}^\lambda\left(\varepsilon, \frac{s_{\min}\left(\frac{1+t_m}{2}\right)(s_n+1)}{2} + \frac{s_n-1}{2}, \frac{\pi}{4} \frac{1+t_m}{2}\right) + \Phi_{(-)}^\lambda\left(\varepsilon, \frac{s_{\min}\left(\frac{1+t_m}{2}\right)(s_n+1)}{2} + \frac{s_n-1}{2}, \frac{\pi}{4} \frac{1+t_m}{2}\right) \right] \quad (4.38)$$

где

$$s_{\min}(g) = -\left[1 - \left(\frac{2}{(4 + \sigma^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{2}g\right)(\mu-1)^2)} \right) \times \left(\mu + 1 - \sqrt{(\mu-1)^2 - \mu \sigma^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{2}g\right)(\mu-1)^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.39)$$

и в функциях $\Phi_{(\pm)}^{\lambda} \left(\varepsilon, \frac{s_{\min} \left(\frac{1+t_m}{2} \right) (s_n+1)}{2} + \frac{s_n-1}{2}, \frac{\pi}{4} \frac{1+t_m}{2} \right)$ значения $T^{\lambda\Delta} (k_x, k_y, k_z)$

вычисляются для рассеяния из точки Γ в первую зону проводимости в точках

$$k_x(\varepsilon, s, \varphi) = \sqrt{1 - s^2} \rho_{(\pm)}(\varepsilon, s, \varphi) \cos \frac{\pi}{4} g \quad (4.40)$$

$$k_y(\varepsilon, s, \varphi) = \sqrt{1 - s^2} \rho_{(\pm)} \left(\frac{\varepsilon}{E_0}, s, \varphi \right) \sin \frac{\pi}{4} g \quad (4.41)$$

$$k_z(\varepsilon, s, \varphi) = 1 + s \rho_{(\pm)} \left(\frac{\varepsilon}{E_0}, s, \varphi \right). \quad (4.42)$$

w_n, t_n веса и узлы квадратурной формулы Гаусса, относящиеся к интегрированию по переменной s , w_m и q_m веса и узлы, относящиеся к интегрированию по переменной g .

4.5. *Ab initio* вероятности междолинного рассеяния в

электронов на фононах в Ge. Сравнение с экспериментом.

В работе [116] оценивалось время междолинного рассеяния $\tau_{\Gamma-L}$, которая ассоциировалось только с испусканием LA и TA фононов, поскольку оптические деформационные потенциалы рассматриваются, как запрещенные по симметрии. Это, однако, справедливо только для переходов, у которых начальное электронное состояние находится в точке Γ , а конечное состояние лежит в точности в точке L , при этом оказывается, что не выполняется закон сохранения энергии, т.е. они являются виртуальными (Таблица 4.2). Наши расчетные значения в Таблица 4.2, очень близки к результатам предшествующей теоретической работы [21], мы дополнительно рассчитали также значения для рассеяния $\Gamma - \Delta$.

При расчете времени рассеяния согласно уравнениям (4.3) вклады от конечных состояний в окрестности точки $L + q$ на изоэнергетической поверхности $\varepsilon_{L+q}^f = \varepsilon_{\Gamma}$ суммируются, тем самым снимается правило отбора. Как оказалось, TA фононы не дают вклада в рассеяние, в противоположность предположениям работы [116]. Это иллюстрирует Рисунок 4.11 (а). На Рисунке 4.11, показан вклад

Таблица 4.2: Деформационные потенциалы $D_\nu \left(eV/\text{\AA}^0 \right)$ в германии n-типа при низком давлении для виртуальных переходов в которых начальным состоянием является Γ и финальными состояниями- долины L , X и Δ . Для всех поперечных фононов расчет дает нулевые значения деформационного потенциала. В теоретической работе [21] в качестве значений $D_{\Gamma X_1}$ и $D_{\Gamma X_3}$ приняты параметры рассеяния для LO и LA фононов. Экспериментальные данные из [117]^{a)}, [118]^{b)} из [119]^{c)}. Феноменологическая модель^{d)}, подогнанная к эксперименту при 300K [32].

	Фонон	ω (THz)	Деформационный потенциал $\left(eV/\text{\AA}^0 \right)$		
			Данная работа	Теория ^{a)}	Эксперимент
$D_{\Gamma L}$	LO	6.74	0	0	10-15 ^{b)} , 5-6.6 ^{c)}
	LA	6.54	4.0	3.9	4.2±0.2 ^{d)}
$D_{\Gamma \Delta}$	LO	7.61	2.5		
	LA	5.97	0		
$D_{\Gamma X}$	LO	6.89	2.4	2.4	
	LA	6.89	2.4	2.3	

всех шести фононных ветвей в рассеяние в L , Δ и X долины (Рисунок 4.11 (a), (b), и (c) соответственно. При рассеянии в L -долину вклады LA и LO фононов в полный темп электронной релаксации при нормальном давлении составляют соответственно 0.3 и 0.2 meV [Рисунок 4.11 (a)]. Зависимость этих вкладов от давления различна, и составляет 0.45 meV (LA) и 0.25 meV (LO) когда давление достигает P_1 . Выше P_1 начинают давать вклад в рассеяние долины Γ в Δ поперечные (TO) фононы [Рисунок 4.11 (b)]. При давлении P_2 , вклады $\Gamma - L$ и $\Gamma - \Delta$ рассеяния в темп электронной релаксации составляют 0.8 meV (LO), 0.65 meV(LA), и 0.35 meV (TO). При более высоких давлениях становится возможным рассеяние $\Gamma - X$ и в основном вкладом определяется LA и LO фононами

[Рисунок 4.11 (с)]. Наконец, при давлениях, превышающих P_2 , все фононы дают вклад в рассеяние электронов. Один из выводов состоит в том что при нормальном давлении междолинное рассеяние обусловлено в основном LA и LO фононами, и что большая часть остальных фононов постепенно вовлекается в рассеяние в промежутке между 2 GPa и 8 GPa, так что три четверти вклада в темп электронной релаксации при 8 GPa обусловлены LA и TA рассеянием.

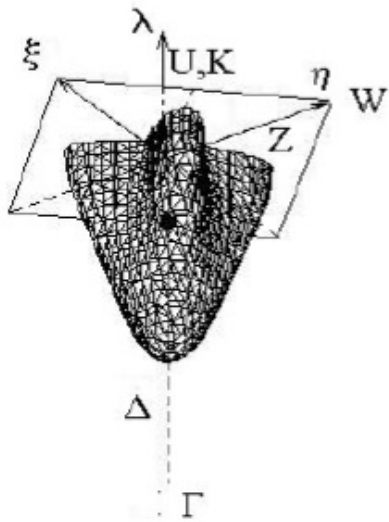
Зависимость времени междолинного рассеяния от давления и отдельные вклады от трех долин в полную величину времени релаксации электронов показаны на Рисунке 4.12. Вклад рассеяния из долины Γ в X долину во время релаксации составляет 20% при 8 GPa. Рассчитанное время междолинного рассеяния при низких давлениях и низких температурах оказалось равным 1.3 ps [Рисунок 4.12].

Наш результат для темпа релаксации электронов в условиях гидростатического давления может использоваться для интерпретации экспериментов по лазерному возбуждению, если установить соответствие энергии возбуждения электрона в pump-probe эксперименте и его теоретического значения за счет наличия давления. Время междолинного рассеяния, которое можно вывести из pump-probe эксперимента оказалось равным 0.57 ± 0.05 ps при $T = 20K$. Это время перехода в долину L было определено для электронов, возбужденных на уровень $E_{exc} = 0.1eV$ над дном Γ долины, путем наблюдения за затуханием сигнала люминесценции возбужденного электрона [116] . В наших расчетах эффективное давление для которого выполняется равенство $[\varepsilon_L - \varepsilon_\Gamma](P) = [\varepsilon_L - \varepsilon_\Gamma](P = 0) + E_{exc}$ оказалось равным $P \approx P_1$. При $P \approx P_1$ из наших расчетов получается $\tau = 0.97ps$ при $T = 10K$, что близко к экспериментальному значению из работы [12].

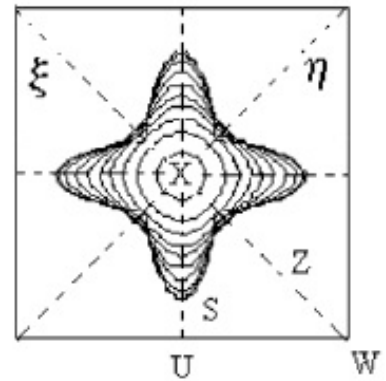
Обратимся к температурной зависимости τ . Вычисленное нами значение τ при комнатной температуре составляет примерно половину от его низкотемпературного значения. При нормальном давлении и температуре теоретическое значение времени жизни оказалось равным 0.54 ps , оно составляет 0.45 ps при давлении $P = P_1$. В статье [32] время перехода $\tau_{\Gamma-L}$ при комнатной температуре

оказалось равным $0.25 \pm 0.03 ps$ в хорошем согласии нашим теоретическим значением. Не находит объяснения то, что время междолинного рассеяния, определенное в Рамановском спектроскопическом эксперименте с субпикосекундным временным разрешением составило величину, большую, чем вычисленное нами $\tau = 1.2 \pm 0.1 ps$ при $300 K$. В этом эксперименте электроны возбуждались до $0.7 eV$ над дном зоны проводимости в точке Γ и, как оказалось, релаксируют исключительно быстро. Наше теоретическое значение согласуется с работой [32], но не согласуется с данными работы [31]. Поэтому мы полагаем, что наши результаты являются поводом к пересмотру выводов статьи [31].

Детальное сравнение расчетных результатов с экспериментом, связанным с зависимостью процессов рассеяния на фононах в *Ge* от внешнего давления, оказывается возможным на основе данных по измерению ширины спектральной линии экситона. Мы отложим этот анализ до раздела 5.2.



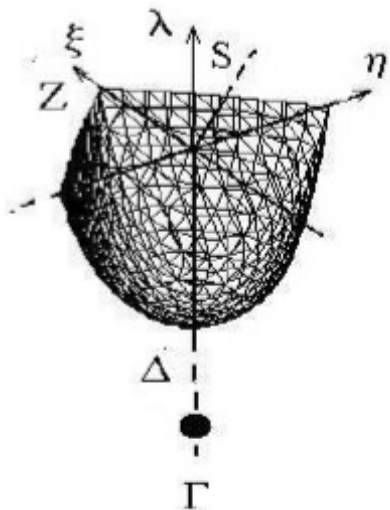
a)



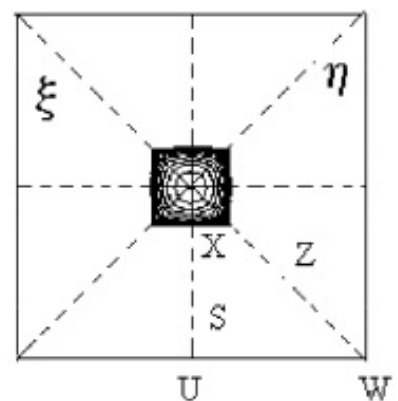
b)

Рисунок 4.7: (а) Поверхность постоянной энергии $E^\Delta(k) = \varepsilon$ для нижней зоны проводимости (та часть ее, которая содержится внутри зоны Бриллюэна).

Жирная точка – положение минимума на линии Δ . (б) Изолинии $\lambda = const$ этой поверхности



a)



b)

Рисунок 4.8: (а) Поверхность постоянной энергии $E^X(k) = \varepsilon$ для второй зоны проводимости (та часть ее, которая содержится внутри зоны Бриллюэна).

Значения ε то же, что и на Рисунке 5.5, но для наглядности масштаб увеличен.

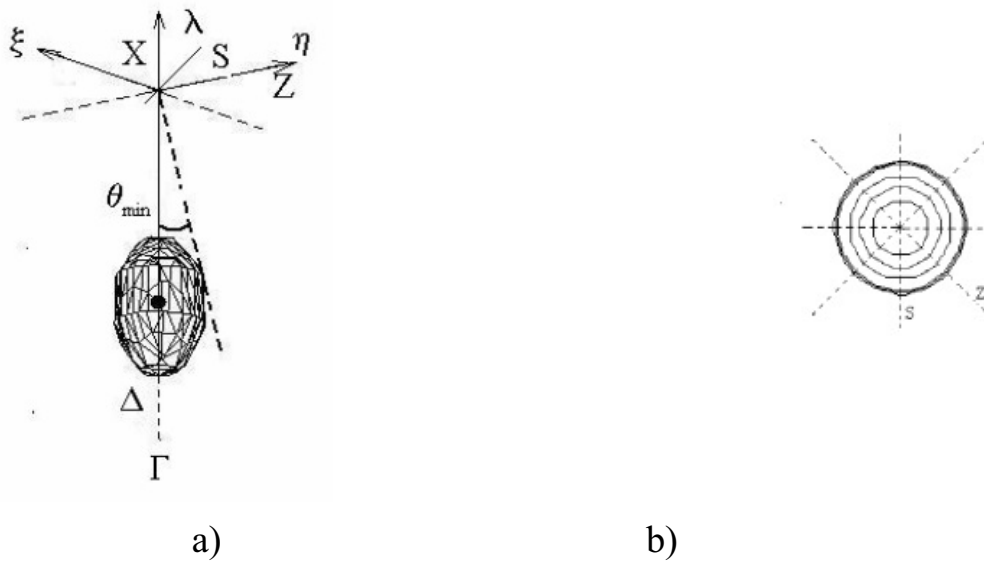


Рисунок 4.9: (а) Поверхность постоянной энергии $E^\Delta(k) = \varepsilon$ для нижней зоны проводимости при $P_1 < P < P_2$. Жирная точка – положение минимума на линии Δ .

(б) Изолинии $\lambda = const$ этой поверхности

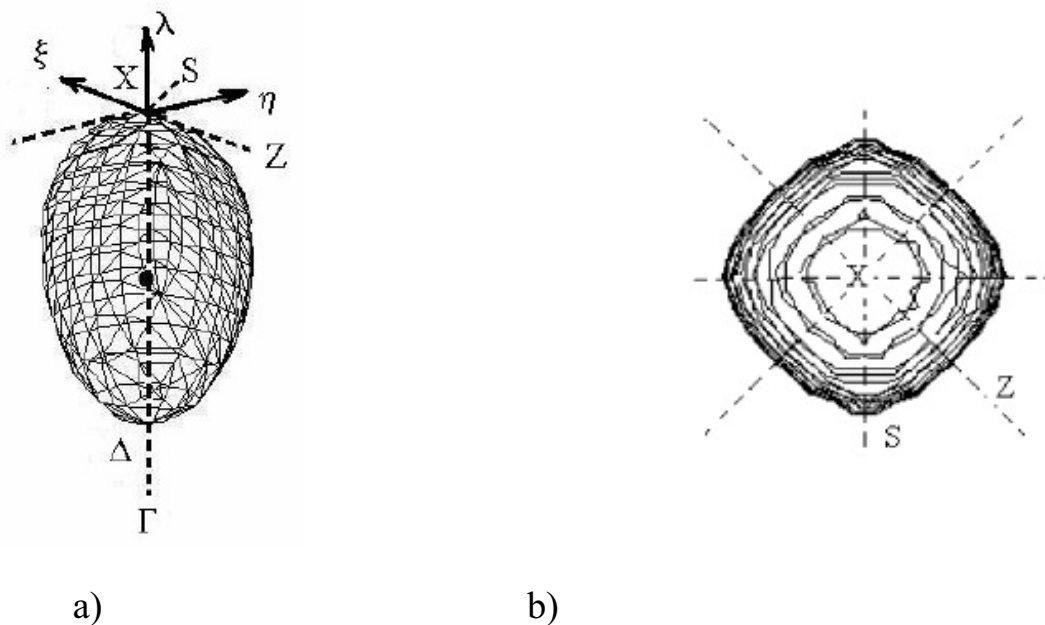


Рисунок 4.10: Поверхность постоянной энергии $E^\Delta(k) = \varepsilon$ для нижней зоны проводимости при $P_1 < P < P_2$ и $P \approx P_2$. Жирная точка – положение минимума на линии Δ .

(б) Изолинии $\lambda = const$ этой поверхности.

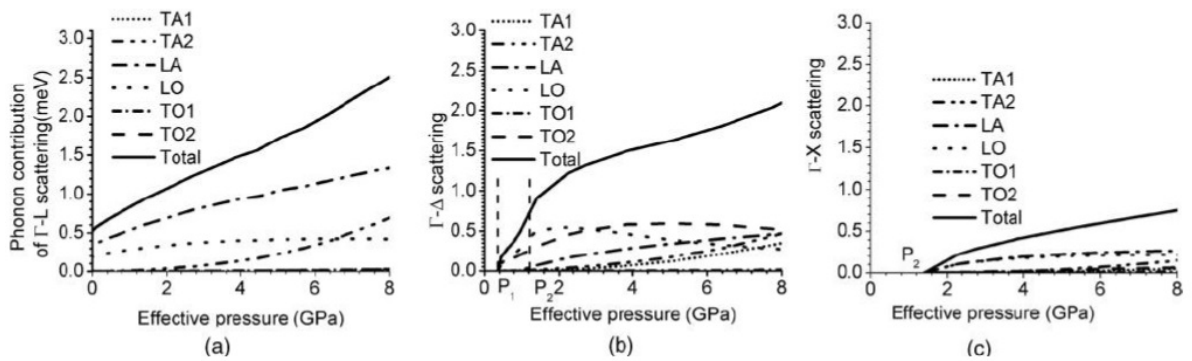


Рисунок 4.11: Вклад фононов в темп релаксации электронов. Слева направо – вклад от рассеяния из долины Γ в долины L , Δ и X соответственно.

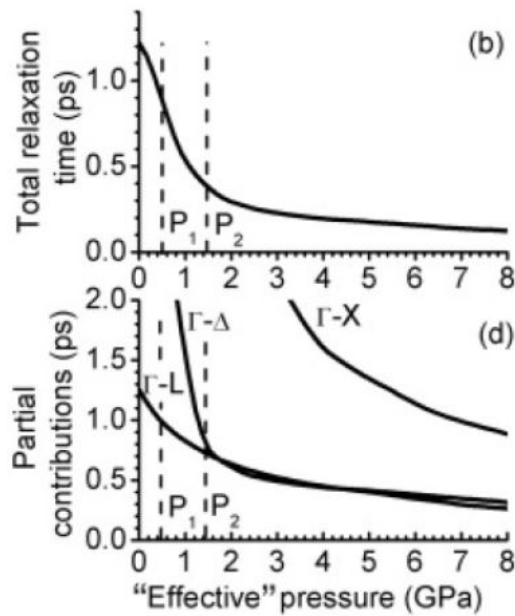


Рисунок 4.12: Время релаксации электрона в Γ минимуме зоны проводимости Ge при разных значениях внешнего давления.

Глава 5

Анализ вклада от рассеяния электронов на коротковолновых фононах в физические процессы.

5.1. Исследование процессов переноса заряда и тепла в кремнии на основе *ab initio* расчетов.

В последние годы значительно возрос интерес к термоэлектрическим материалам. В частности это связано с новыми ожиданиями материалов с большим коэффициентом полезного действия, появившимися в результате развития нанотехнологий [16, 17, 120]. С точки зрения теории важно иметь возможность предсказывать различные термоэлектрические характеристики, не обращаясь к подгоночным параметрам. Однако, несмотря на большие успехи в предсказании электронной структуры материалов, вычисление термоэлектрических транспортных свойств из первых принципов все еще является проблемой, даже в случае простых объемных материалов. В ряде посвященных этому работ предпринимались попытки использовать первопринципное описание зонной структуры в сочетании с приближением времени релаксации (ПВР) для механизмов рассеяния [19–22, 121–126]. Эти *ab initio* расчеты в значительной степени опираются на ПВР, и в большинстве случаев расчет *ab initio* ограничен вычислением электронной зонной структуры. Наша цель состоит в том, чтобы выйти за эти рамки, рассчитав методами *ab initio* темпы рассеяния и решив транспортное уравнение Больцмана без использования приближения времени релаксации. Si представляет идеальную систему для проверки способности методов *ab initio* предсказать транспортные коэффициенты. Общая теория уравнения Больцмана представлена в разделе 5.1.1. Методы *ab initio* использованные для расчета зонной структуры и усредненных деформационных потенциалов для междолин-

ного электрон-фононного взаимодействия описаны в разделе 5.1.2 . Результаты обсуждаются в секции 5.1.3 Они опубликованы в работе [127].

5.1.1. Учет вкладов от различных механизмов рассеяния в кинетическое уравнение.

Функция распределения электронов f получается путем решения уравнения Больцмана [128, 129] для стационарных состояний в присутствии постоянного однородного внешнего электрического поля E и температурного градиента ∇_T [130].

$$-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} v \cdot \left(eE + \nabla_T \frac{\varepsilon - \varphi}{T} \right) = \frac{-V}{8\pi^3} \int [f(k)(1 - f(k')) \times S(k, k') - f(k')(1 - f(k)) S(k', k)] dk' \quad (5.1)$$

Где ε - зонная энергия, ассоциирующаяся с точкой k в полуклассическом фазовом пространстве, φ - химический потенциал, v - скорость электрона, V - объем элементарной ячейки, $S(k, k')$ - вероятность перехода в единицу времени из точки k в точку k' . Линейное приближение [129] состоит в том, что $f(k)$ может быть записана как линейная функция приложенных внешних полей. В слабых полях

$$f(k) = f_0(k) + eE \cdot v(k) g(k) + \frac{\nabla_T}{T} \cdot v(k) g^*(k) \quad (5.2)$$

Где $f_0(k)$ – равновесное распределение Ферми-Дирака $g(k)$ и $g^*(k)$ - поправки первого порядка малости к $f_0(k)$ за счет внешнего электрического поля и градиента температуры. Предполагается, что носители заряда невырождены. Комбинация уравнения (5.1) и уравнения (5.2) приводит к двум линейным матричным уравнениям.

$$\xi = (S^{out} - S^{in}) g; \xi^* = (S^{out} - S^{in}) g^* \quad (5.3)$$

Где $\xi = (8\pi^3 v/V)(\partial f_0/\partial \varepsilon)$ и $\xi^* = (\varepsilon - \varphi) \xi$; ξ, ξ^* являются n -компонентными векторами; S^{out} и S^{in} это $n \times n$ матрицы где n -полное число точек , S^{out} – диагональна,

причем

$$S_{i,j}^{out} = \sum_{j=1}^n [S_{j,i} f_0^j + S_{i,j} (1 - f_0^j)] \quad (5.4)$$

Матрица S^{in} определяется соотношением

$$S_{i,j}^{in} = S_{i,j} f_0^j + S_{j,i} (1 - f_0^i) \quad (5.5)$$

, где $S_{i,j}$ означает $S(k_i, k_j)$. В диапазоне энергий $0.13eV$ выше дна зоны проводимости введена сетка из 40 значений энергии. Для каждого значения энергии ϵ решались уравнения (5.3) для набора точек k на изоэнергетической поверхности.

В нашем расчете разбиение зоны Бриллюэна производилось методом Жилата-Раубенхеймера [131] (см. следующий раздел). Матричные элементы S рассчитывались с учетом различных механизмов рассеяния, включая взаимодействие электронов с внутримолекулярными и междолинными фононами, ионизованными примесями и плазмонами.

$$S = S^{intra} + S^{inter} + S^{imp} + S^{plsm} \quad (5.6)$$

Где S^{intra} представляет рассеяние электрона на фоновом с исчезающим малым волновым вектором $q = 0$, для которого в процессе рассеяния начальное и конечное электронные состояния локализованы в одной и той же долине. Член S^{inter} представляет рассеяние электрона на фоновом с конечным значением волнового вектора $q \neq 0$, это междолинное рассеяние, при котором начальное и конечное электронные состояния принадлежат двум различным долинам. В кремнии этот механизм включает рассеяние из долины Δ , локализованной около точки X в одну из пяти других эквивалентных долин Δ' с $k' = k + q$. Матрица S^{imp} представляет вероятность рассеяния примесями. Первые три процесса рассеяния S^{intra} , S^{inter} и S^{imp} были рассчитаны в модели, предложенной Якобони и Реджиани [8]. Деформационные потенциалы, используемые для расчета S^{inter} , были вычислены *ab initio*, как описано в следующем разделе. Для расчета вероятности взаимодействия электронов с длинноволновыми акустическими фононами S^{intra}

мы пренебрегали энергией фонона и рассматривали процесс, как упругий. Междолинное рассеяние является неупругим процессом с вероятностью рассеяния S^{inter} , которая записывается, как [9]

$$S_{i,j}^{inter} = \frac{\pi}{V\eta\omega_{ph}} D^2 N_{ph} \delta(\varepsilon_i - \varepsilon_j - \hbar\omega_{ph}) \quad (5.7)$$

Здесь V – объем элементарной ячейки, η – плотность массы кристалла, ω_{ph} и D – эффективная частота фонона и деформационный потенциал, характеризующий данный канал рассеяния, N_{ph} – число заполнения фонона, ε_i и ε_j – энергии начального и конечного электронных состояний. В нашем расчете принято следующее приближение

$$f_0(\varepsilon_i) \delta(\varepsilon_i - \varepsilon_j \pm \hbar\omega_{ph}) \approx \delta(\varepsilon_i - \varepsilon_j) f_0(\varepsilon_i \pm \hbar\omega_{ph}) \frac{\rho(\varepsilon_i \pm \hbar\omega_{ph})}{\rho(\varepsilon_i)} \quad (5.8)$$

Здесь ρ – плотность состояний электронов. Наконец S^{plsm} , означает вероятность электрон-плазмонного взаимодействия, она была рассчитана на основе подхода Фичетти [132]. Коль скоро функция распределения f определена, проводимость электронов σ может быть вычислена, как

$$\sigma = \frac{2e}{8\pi^3} \int g(k) \frac{v \cdot E}{|E|} dk \quad (5.9)$$

Подвижность электронов определяется, как

$$\mu = \frac{\sigma}{eN} \quad (5.10)$$

Где N – концентрация носителей. Коэффициент Зеебека (thermopower) Q рассчитывается, если известно решение для g , как

$$\sigma Q = \frac{2e}{8\pi^3 T} \int (\varepsilon - \varphi) g v \cdot \frac{E}{|E|} dk \quad (5.11)$$

Наконец, для расчета электронного вклада в теплопроводность κ используется выражение

$$\kappa = -T\sigma Q^2 + \frac{2e}{8\pi^3} \int (\varepsilon - \varphi) g^* v \cdot \frac{E}{|E|} dk \quad (5.12)$$

5.1.2. Численное решение уравнения Больцмана на основе *ab initio* расчета зонной структуры и электрон-фононного рассеяния.

Уравнение Больцмана решалось совместно с зонной структурой кремния, рассчитанной из первых принципов и с константами связи для электрон-фононного взаимодействия, полученными *ab initio* для междолинного рассеяния [22, 80–82]. Расчеты были выполнены соответственно в рамках метода функционала электронной плотности (DFT) [78] и теории возмущений для метода функционала плотности (DFPT) [79]. Приближение локальной плотности (LDA) использовалось для обменно-корреляционного функционала. Мы использовали приближение псевдопотенциала и метод разложения по плоским волнам при решении уравнения Кона-Шэма. Для кремния использовался псевдопотенциал из работ [22, 101], базис плоских волн ограничивался энергией обрезания 45 Ry. В методе спецточек Монкхорста-Пака использовалось разбиение $4 \times 4 \times 4$ зоны Бриллюэна, что соответствует 10 неэквивалентным точкам в неприводимой части. Рассчитанное значение равновесного параметра решетки a кремния составляет 5.40 \AA (Рисунок 3.1). Положение минимума зоны проводимости Δ в неприводимой части зоны Бриллюэна оказалось в точке $k_s = (0, 0, k_0)2\pi/a$, причем наш расчет дает $k_0 = 0.84$ [22], литературные данные дают $k_0 = 0.85$ [99]. Каждая изоэнергетическая поверхность определялась заданным значением энергии ε над дном зоны проводимости и определялась путем вычисления из первых принципов. Для определения точек k , образующих изоэнергетическую поверхность, вначале неприводимая часть зоны Бриллюэна делится на небольшие параллелепипеды, $l_x = \frac{b_x}{N_x}$, $l_y = \frac{b_y}{N_y}$, $l_z = \frac{b_z}{N_z}$ где b_α и N_α базисные векторы обратной решетки и число сегментов в направлении α соответственно. В каждом элементарном параллелепипеде репрезентативная точка k при заданном ε находилась методом Брента [133]. Вес избранной точки рассчитывался, как площадь энергетической поверхности заключенной в параллелепипеде. Эта площадь, в свою очередь, рассчитывалась методом, предложенным Жила-

том и Раубенхеймером [131]. Изоэнергетическая поверхность в параллелепипеде аппроксимировалась плоскостью, пересекающей параллелепипед. Плоскость выбиралась так, совпадали градиенты энергии в репрезентативной точке k . Детали расчета можно найти в работе [131]. В том случае, когда параллелепипед достаточно мал, это оказывается достаточно хорошим приближением.

В уравнении Больцмана учет рассеяния на коротковолновых фононах S^{inter} выполнялся в приближении усредненных деформационных потенциалов, рассчитанных *ab initio* в разделе 3.4 и приведенных в (Таблица 3.3).

В отличие от усредненных значений для процессов с участием $f - TA$ и $g - LA$ фононов, наши *ab initio* значения деформационных потенциалов для других фононов, также полученные усреднением *ab initio* расчетов, могут значительно отличаться от набора деформационных потенциалов из работы [8]. Наиболее показательно в этом отношении рассеяние на $g - LO$ фоне (Таблица 3.3) и иллюстрирует необходимость в беспараметрических расчетах. Более того, наши расчеты дают дополнительные данные для рассеяния с участием $g - TO$ и $f - LO$ фононов, которые в предыдущих расчетах, основанных на эмпирических деформационных потенциалах, совершенно игнорировались (Таблица 3.3). Наконец, *ab initio* расчеты позволяют нам различить между деформационными потенциалами поперечных фононов, которые до этого рассматривались, как вырожденные [8]. Это приближение действительно справедливо для $f - TA$ рассеяния, так как $f - TA_1$ и $f - TA_2$ очень близки. Однако при учете рассеяния, включающего $f - TO_1$ и $f - TO_2$ фононы, следует быть более точным, так как найденные нами значения деформационных потенциалов оказались существенно различающимися (Таблица 3.3).

5.1.3. Результаты и обсуждение.

Для того, чтобы провести сравнение с экспериментом, необходимо учесть все механизмы рассеяния, описанные в разделе 5.1.1. На Рисунке 5.1 представлена подвижность электронов с обоими наборами деформационных потенциалов, представленными в Таблице 3.3, то есть с рассчитанными *ab initio* (сплошная линия) и с эмпирическими потенциалами Якобони и Реджиани (штриховая линия). Параметры всех других процессов рассеяния были взяты из работы [132]. В обоих случаях зонная структура рассчитывалась методом DFT. Сравнение между рассчитанными нами значениями подвижности и экспериментальными данными указывает на очень хорошее совпадение во всем диапазоне концентраций носителей.

Подвижность, рассчитанная с использованием эмпирических значений деформационных потенциалов из статьи [132] выше, чем рассчитанная нами в наших DFT расчетах.

Фактически эмпирические потенциалы Якобони и Реджиани [8], были подогнаны так, чтобы наилучшим образом подогнать экспериментальные данные. Мы связываем различия между двумя кривыми с тем, что в расчете *ab initio* мы учли большее число каналов рассеяния (см. Таблица 3.3). В области высоких концентраций ($N > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) вклад электрон-фононных процессов пренебрежимо мал и обе кривые совпадают.

Сравнение с теоретическим расчетом работы [22] (крестики на Рисунке 5.1, в которой использовались первопринципные расчеты, показывает несколько лучшее согласие наших результатов с экспериментом. Фактически уравнение (2) работы [22] в приближении времени релаксации эквивалентно вычислению усредненных деформационных потенциалов, что нами сделано явно (Таблица 3.3). Поэтому отличия не связаны с различием в подходе к вычислению деформационных потенциалов. Во первых, уравнение Больцмана решалось в приближении времени релаксации, т.е. в уравнении (5.3) только матрица S^{out} принима-

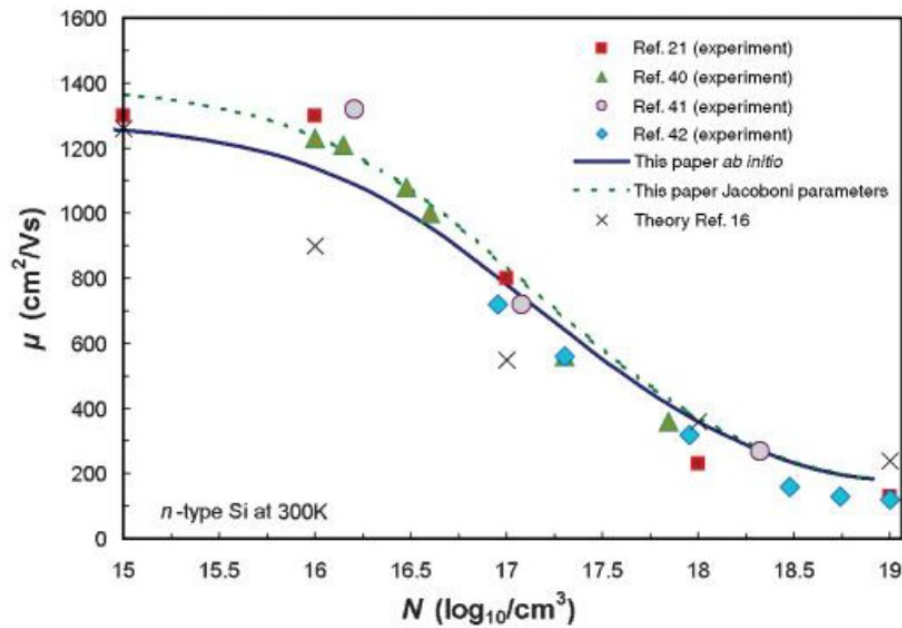


Рисунок 5.1: Зависимость подвижности электронов μ от концентрации N для Si n - типа при $T = 300\text{K}$. Сплошная и штриховая линии – рассчитанные нами результаты соответственно с использованием деформационных потенциалов для междолинного рассеяния *ab initio* и со взятыми из работы [8]. Крестики – теоретические расчеты из работы [22]. Квадраты, треугольники, кружки и ромбы – экспериментальные результаты из работ [8],[42],[134], [135] соответственно.

лась во внимание. В нашем расчеты мы выходим за рамки приближения времени релаксации, так как учитываем $S^{out} - S^{in}$. Во вторых, упругое рассеяние ионизованными примесями было в [22] также рассчитано *ab initio*, мы же опирались на модель Якобони и Реджиани, подобранные так, чтобы наилучшим образом воспроизвести экспериментальные данные. Наконец, в противоположность работе [22] мы включили электрон-плазмонное взаимодействие как в работе [133], которое становится важным в области высокого легирования ($N > 10^{17}\text{cm}^{-3}$).

Как видно из Рисунка 5.2 наши расчеты находятся в очень хорошем согласии существующими экспериментальными данными [133] для коэффициента Зеебека Q . Никаких значительных отклонений между значениями рассчитанны-

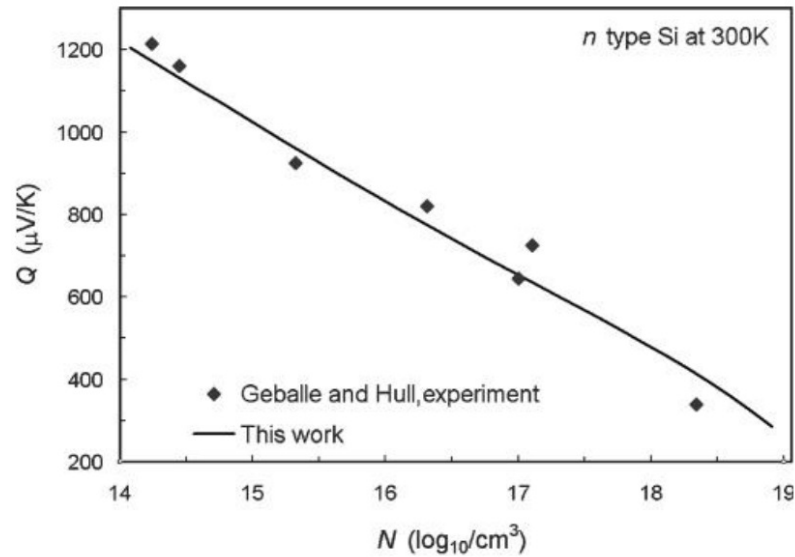


Рисунок 5.2: Коэффициент Зеебека Q как функция концентрации носителей для n-типа Si при $T = 300\text{K}$. Сплошная линия – наш расчет. Ромбы – экспериментальные данные из работы [133]. Величина N рассчитывалась, как $N_d - N_a$ где N_d и N_a соответственно концентрации доноров и акцепторов.

ми с использованием *abinitio* деформационных потенциалов и феноменологических деформационных потенциалов из работы [8] не наблюдается. Тепловые и электрические транспортные свойства Si интенсивно использовались ранее [8, 133]. Однако, лишь очень немногие из работ дают значения термоэлектрических коэффициентов в широком диапазоне концентраций примесей и температур. Для того, чтобы заполнить этот пробел, мы провели систематический расчет подвижности электронов μ , электрической проводимости σ , коэффициента Зеебека Q и теплопроводности κ , как функции температуры T и различных концентраций примесей которым соответствуют различные значения химического потенциала ϕ . На Рисунке 5.3 (а) наблюдается значительный рост μ с уменьшением температуры ниже 150K в согласии законом $\mu \propto 1/T^\alpha$, где α положительное число, возрастающее с $|\phi|$ [136]. Электропроводность $\sigma = eN\mu$ увеличивается с T так как большее количество носителей генерируется при большей температуре для заданного ϕ , несмотря на уменьшение μ с температурой. Как можно видеть,

для данного T проводимость σ имеет наибольшее значение, когда значение ϕ близко ко дну нижней зоны проводимости (панель(b)).

Значение Q (thermal power) уменьшается при данном химическом потенциале (панель(c)), как и ожидается на основании уравнения (5.9). Теплопроводность κ увеличивается с температурой при заданном ϕ . Эта тенденция однако противоположна наблюдаемой для нанопроволок, где тепловой транспорт определяется фононами.

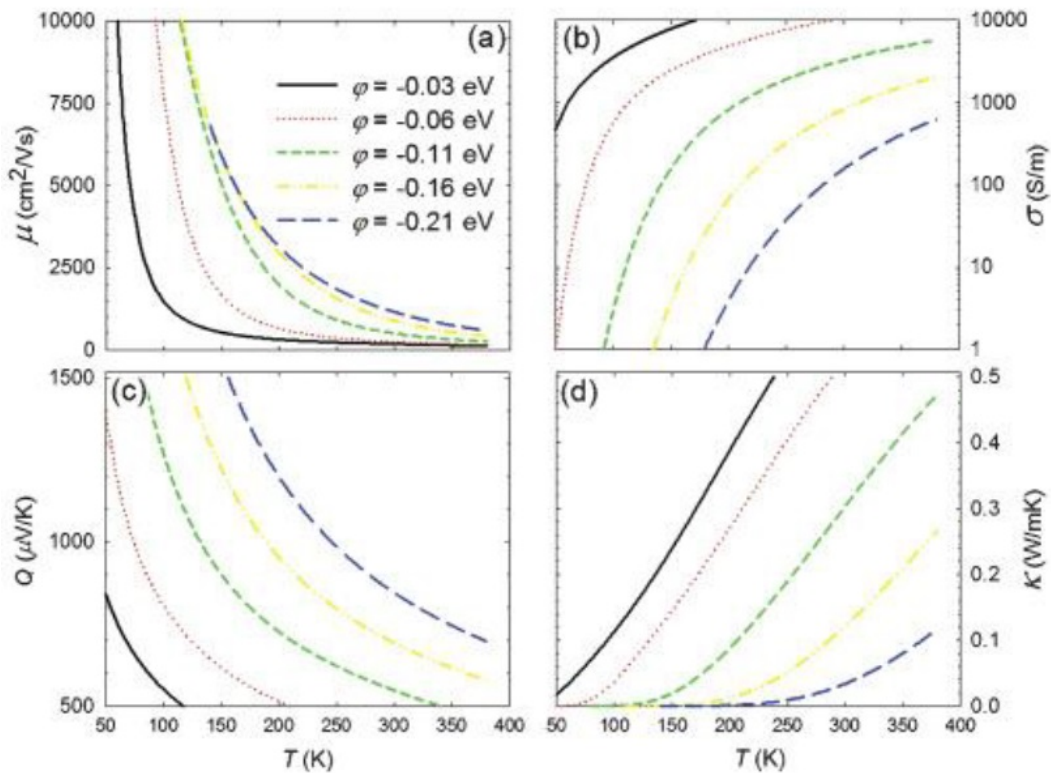


Рисунок 5.3: Термоэлектрические свойства n-типа Si как функции температуры T для пяти значений химического потенциала ϕ : (a) подвижность электронов; (b) электропроводность; (c) коэффициент Зеебека; (d) электронный вклад в теплопроводность. При расчете ϕ энергия отсчитывалась от дна зоны проводимости.

Мы также изучили эффект легирования на термоэлектрические свойства при данной температуре. Значение электронной подвижности μ почти постоянно

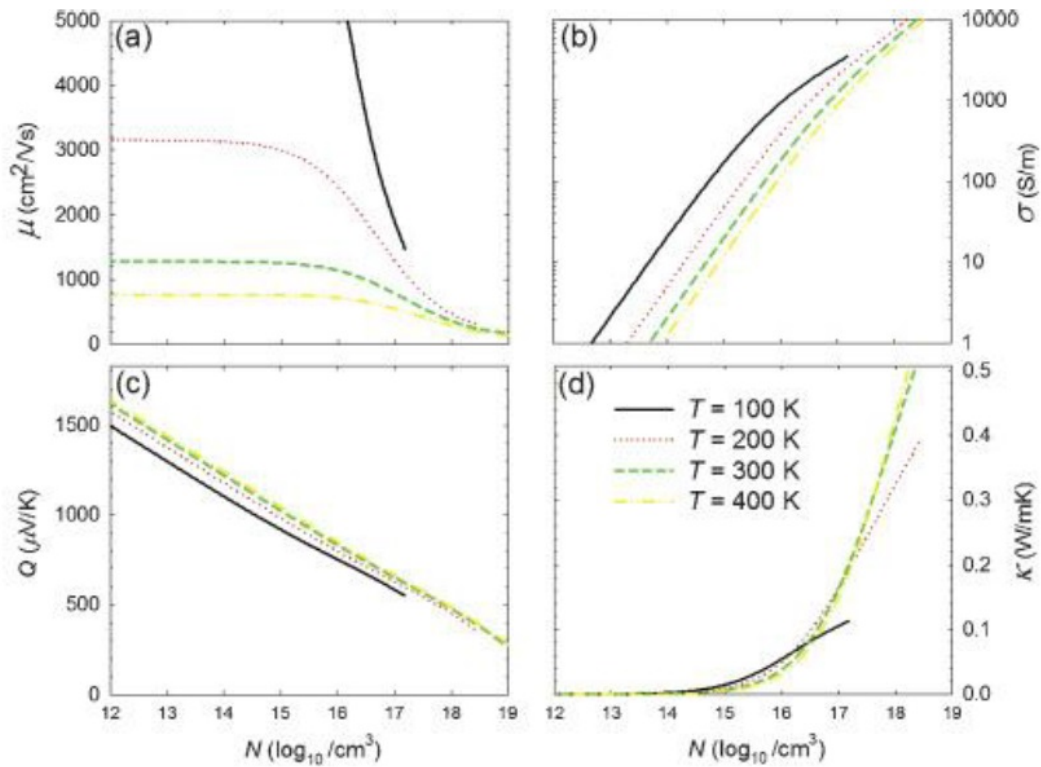


Рисунок 5.4: Термоэлектрические свойства n-типа Si в зависимости от концентрации N электронов для четырех различных значений температуры (a) подвижность электронов; (b) электропроводность (в логарифмической шкале); (c) коэффициент Зеебека; (d) электронный вклад в теплопроводность

при низких концентрациях $N < 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ и затем быстро уменьшается когда N становится больше 10^{16} cm^{-3} (панель(a) Рисунок 5.4).

Как можно видеть σ линейно возрастает с ростом N для малого легирования так как μ постоянного в этой области значений легирования (панель (b) Рисунок 5.4). При больших значениях концентраций носителей рост становится менее значительным за счет уменьшения подвижности. Далее, Q уменьшается почти линейно с увеличением $\log N$ (панель(c) Рисунок 5.4). Электронный вклад в теплопроводность κ также зависит от концентрации носителей в зоне проводимости (панель (d) Рисунок 5.4). Мы можем видеть, что κ очень мала в области малого легирования ($N < 10^{15}\text{ cm}^{-3}$), значительный транспорт тепла электронами может наблюдаться только при высоких уровнях легирования.

С точки зрения сформулированных во введении основных целей нашего исследования наиболее важным представляется то, что разработанная нами методика первопринципного расчета междолинных переходов полностью исключает феноменологическую параметризацию в части, относящейся к электрон-фононной связи. Тем самым существенно уменьшается число феноменологических параметров в теории процессов переноса. При этом устраняется неоднозначность в описании электрон-фононного рассеяния, отмечавшаяся при обсуждении в разделе 3 (см. Таблица 3.2). Становится оправданным появление в теории "запрещенных" по симметрии каналов рассеяния. Получил обоснование и разработанный нами метод расчета соответствующего вклада в рассеяние. Следует отметить, что хотя кремний не относится к числу перспективных термоэлектрических материалов, полученные нами результаты могут определять направление для исследования материалов с большим коэффициентом полезного действия.

5.2. Расчет ширины спектральной линии прямого экситона в полупроводнике с непрямой запрещенной зоной под давлением.

В работах [36–42, 137, 138] экспериментально и теоретически исследованы случаи, когда дискретные уровни прямого экситона в кристаллах со структурой алмаза и цинковой обманки оказываются расположенными на фоне непрерывного спектра одноэлектронных зонных состояний. Они становятся резонансными с конечным временем жизни и поэтому возможна безызлучательная диссоциация экситона.

Подобная ситуация возникает, например, для прямого экситона в непрямозонном полупроводнике GaP [36, 137, 138]. В кристалле GaAs время жизни прямого экситона резко уменьшается в условиях высокого давления за пороговым значением, когда GaAs становится непрямозонным [37–41]. В условиях

высокого давления в кристалле Ge также появляются дополнительные условия, способствующие распаду прямого экситона на свободную электрон-дырочную пару [42]. Механизм распада экситонного состояния во всех этих случаях связан с испусканием фононов с большими волновыми векторами порядка размеров зоны Бриллюэна, иначе говоря, коротковолновых фононов. В связи с этим данные оптического эксперимента по зависимости времени жизни экситона от давления [42] представляют благоприятную возможность для проверки теоретических представлений о процессах электрон-фононного взаимодействия.

Теорию взаимодействия экситонов слабой связи с длинноволновыми фононами можно найти в книге [33]. Описание же электрон-фононного взаимодействия с участием коротковолновых фононов требует определенного обобщения методики, разработанной в книге [33], которое и представлено в настоящей работе. В работах [78, 79] эта теория с успехом применялась для расчета из первых принципов времен жизни прямого экситона в GaP, GaAs.

В качестве конкретного примера здесь более подробно рассмотрен расчет времени жизни экситона в Ge под давлением [111],[110],[139].

5.2.1. Общая теория распада прямого экситона в непрямозонном материале.

Наличие в кристалле несвязанной электрон - дырочной пары соответствует физической ситуации, когда из основного многоэлектронного состояния кристалла удален один валентный электрон в одночастичном состоянии $\psi_{vk_h(-\sigma)}(\xi_n)$ с волновым вектором k_h и спином σ и вместо него добавлен электрон в зоне проводимости в состоянии $\psi_{ck_e\sigma'}(\xi_m)$ с волновым вектором k_e и спином σ' . Здесь $\xi = (r, s)$; $\psi_{\lambda k\sigma}(\xi) = \psi_{\lambda k}(r)\chi_{\sigma}(s)$ - одночастичные блоховские состояния электронов, λ принимает значения (c, v) соответственно для зон проводимости и валентной, s - спиновая переменная, проекция спина σ принимает два возможных значения α и β .

Многочастичная волновая функция несвязанной электрон-дырочной пары, согласно [33] может быть записана в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных состояний

$$\begin{aligned} \Phi_{cv}^{\sigma\sigma'}(k_h, k_e, \{\xi\}) = \mathbf{A} \psi_{vk_1\alpha}(\xi_1) \psi_{vk_1\beta}(\xi_2) \psi_{vk_2\alpha}(\xi_3) \psi_{vk_2\beta}(\xi_4) \dots \times \\ \times \psi_{vk_h\sigma}(\xi_n) \psi_{ck_e\sigma'}(\xi_m) \dots \psi_{vk_N\alpha}(\xi_{2N-1}) \psi_{vk_N\beta}(\xi_{2N}) \end{aligned} \quad (5.13)$$

Оператор \mathbf{A} означает антисимметризацию по аргументам $\xi_1 \dots \xi_{2N}$ в произведении одночастичных функций. Удаление такого валентного электрона эквивалентно созданию дырки со спином $(-\sigma)$ и волновым вектором $(-k_h)$. Разумеется, ввиду двукратной занятости энергетических уровней основного состояния, одноэлектронное состояние $\psi_{vk_h\sigma}(\xi_n)$ в валентной зоне с тем же вектором k_h , но с противоположной проекцией спина σ остается занятым другим электроном.

Вслед за [33] перейдем к базису функций электрон-дырочных возбуждений в "экситонном" представлении :

$$\Theta_{cv}^{\sigma\sigma'}(K, R_L, \{\xi\}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ikR_L} \Phi_{cv}^{\sigma\sigma'}(k - K, k, \{\xi\}) \quad (5.14)$$

Здесь K - волновой вектор пары, как целого, центр тяжести пары помещен в вектор прямой решетки R_L .

Поскольку по определению $k_h = k - K$ и $k_e = k$, то $K = k_e - k_h$. В дальнейшем индексы c, v подразумеваются и могут быть опущены. Кроме того, электрон-фононное взаимодействие не может перевернуть спин, поэтому в рассматриваемом процессе $\sigma = \sigma'$, и спиновые индексы также в дальнейшем можно опустить. Связанное i -е состояние экситона, движущегося с квазиимпульсом K , может быть представлено, как разложение по базису из состояний виртуальных электронно-дырочных пар

$$\Psi_i(K, \{\xi\}) = \sum_{R_L, k_e, k_h} U_i^K(R_L) \Theta(k_e - k_h, R_L, \{\xi\}) \delta_{K, k_e - k_h} \quad (5.15)$$

Коэффициенты разложения $U_i^K(R_L)$ - это веса, с которыми виртуальная электронно-дырочная пара $\Theta(k_e - k_h, R_L, \{\xi\})$ входит в связанное состояние

$\Psi_i(K, \{\xi\})$. Они находятся из уравнения [33]

$$\sum_{R_L} \langle \Phi(K, R_L) | \hat{H}_0 | \Phi(K, R_L) \rangle U_i^K(R_L) = E_i(K) U_i^K(R_L) \quad (5.16)$$

где \hat{H}_0 - многочастичный гамильтониан электронной подсистемы в равновесной решетке, $E_i(K)$ - энергия экситона с квазиимпульсом K . Для экситона слабой связи применимо приближение огибающей функции, в книге [33] показано, что

$$\Psi_{nlm}(K, \{\xi\}) = \sum_{R_L} \exp\left(i \frac{m_e}{m_e + m_h} KR_L\right) F_{nlm}(R_L) \Theta(K, R_L, \{\xi\}) \quad (5.17)$$

где значения огибающей функции $F_{nlm}(R_L)$ на векторах прямой решетки совпадают с водородоподобной функцией $F_{nlm}(R_L) = \varphi_{nlm}(\rho)|_{\rho=R_L}$. Здесь $\rho = \frac{m_e r_e + m_h r_h}{m_e + m_h}$, r_e, r_h - координаты электрона и дырки в прямом пространстве. В приближении огибающей функции пренебрегается обменно-корреляционными эффектами, для энергии связанного состояния получается

$$E_{nlm}(K) = E_{band} + E_G - \frac{\mu e^{*4}}{2n^2 \hbar^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e + m_h)} \quad (5.18)$$

Здесь $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$, $e^{*2} = \frac{e^2}{\epsilon_0}$, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость кристалла E_{band} - энергия зонной структуры (сумма зонных энергий валентных электронов), $\frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e + m_h)}$ - кинетическая энергия экситона, $E_{nlm}^{bound}(K) = E_G - \frac{\mu e^{*4}}{2n^2 \hbar^2}$ - внутренняя энергия экситона. Огибающая функция удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_{R_L} |F_s(R_L)|^2 = 1 \quad (5.19)$$

Для дальнейшего удобно преобразовать многочастичную волновую функцию экситона к виду

$$\Psi_{nlm}(K, \{\xi\}) = \sum_k F_{nlm}\left(k - \frac{m_e}{m_e + m_h} K\right) \Phi(k - K, k, \{\xi\}) \quad (5.20)$$

где $F_{nlm}(Q) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_L} F_{nlm}(R_L) e^{-iQR_L}$ - Фурье-преобразование огибающей функции. Условие нормировки (5.19) сводится к

$$\sum_{Q \in BZ} |F_{nlm}(Q)|^2 = 1 \quad (5.21)$$

5.2.2. Экситон-фононное взаимодействие.

Для случая экситонов Ванье, ввиду слабой связи между электроном и дыркой, можно в качестве исходного приближения считать, что они независимо взаимодействуют с фононами. В этом случае многочастичный оператор взаимодействия электронов с фононами есть

$$\Delta\hat{H} = \sum_{iq} \delta\hat{h}_q(\xi_i) = \sum_{iq} \delta\hat{h}_q(r_i) \quad (5.22)$$

где $\delta\hat{h}_q(r_i)$ - одночастичный оператор взаимодействия фонона с волновым вектором q и i -го электрона. Нас в дальнейшем интересует процесс диссоциации, то есть распада экситона на несвязанные между собой электрон и дырку. Мы будем рассматривать в качестве исходного основное s - состояние экситона $\Psi_s(K, \{\xi\})$ с энергией $E_s(K)$, в качестве конечного состояния - несвязанные электрон и дырку с импульсами k_h, k_e соответственно.

Это состояние описывается многочастичной функцией пары $\Phi(k_h, k_e, \{\xi\})$, энергия этого состояния $E_{band} + \varepsilon_c(k_e) - \varepsilon_v(k_h)$. Закон сохранения энергии для процесса диссоциации, сопровождающегося излучением или поглощением фонона, запишется в виде

$$E_s(K) = E_{band} + \varepsilon_c(k'_e) - \varepsilon_v(k'_h) \pm \hbar\omega_q \quad (5.23)$$

где $\hbar\omega_q$ - энергия фонона, то есть

$$E_G - \frac{me^4}{2n^2\hbar^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e + m_h)} = \varepsilon_c(k'_e) - \varepsilon_v(k'_h) \pm \hbar\omega_q \quad (5.24)$$

Матричный элемент перехода из связанного состояния $\Psi_s(K, \{\xi\})$ в состояние несвязанной электронно-дырочной пары $\Phi(k_h, k_e, \{\xi\})$ имеет вид

$$M(k_h, k_e, K) = \int \Phi(k_h, k_e, \{\xi\}) \sum_{iq} \delta\hat{h}_q(\xi_i) \Psi_s(K, \{\xi\}) d^N \xi \quad (5.25)$$

При температурах, близких к абсолютному нулю, можно считать, что кинетическая энергия поступательного движения экситона в целом мала и положить квазиимпульс $K=0$. Расчет затем сводится к вычислению матричных

элементов между "виртуальными" электронно-дырочными ($e - h$) состояниями $\Phi(k'_h, k'_e, \{\xi\})|_{k'_e=k'_h=k}$, которые входят в связанное состояние с их весом $F_{nlm}(k)$, и конечным состоянием свободной пары $\Phi(k_h, k_e, \{\xi\})$

$$M(k_h, k_e, k) = {}_-\!F_{nlm}(k) \times \sum_i \int \Phi_{cv}^{m'n'*}(k, k, \xi_1 \dots \xi_{2N}) \widehat{\delta h}_q(r_i) \Phi_{cv}^{mn}(k, k, \xi_1 \dots \xi_{2N}) d^{2N} \xi \quad (5.26)$$

Учитывая, что $\int \dots d^{2N} \xi = \sum_{s_1 \dots s_{2N}} \int \dots dr_1 \dots dr_{2N}$, условие нормировки

$$\sum_s \chi_\sigma^+(s) \chi_{\sigma'}(s) = \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (5.27)$$

и закон сохранения квазиимпульса при рассеянии блоховского электрона на фоне

$$\int \psi_{nk}^*(r) \widehat{\delta h}_{\pm q}(r) \psi_{n'k'}(r) dr = \delta_{k', k \pm q} \int \psi_{nk}^*(r) \widehat{\delta h}_q(r) \psi_{n'k \pm q}(r) dr \quad (5.28)$$

после несложных, но громоздких преобразований получим

$$M(k_h, k_e, k) = A_{vv}(k_h, k_e, k) + A_{cc}(k_h, k_e, k) \quad (5.29)$$

где

$$A_{vv}(k_h, k_e, k) = \delta_{k_e, k} \delta_{k_h, k \pm q} F_s(k_e) \int \psi_{vk_h}^*(r) \widehat{\delta h}_{\pm q}(r) \psi_{vk}(r) dr \quad (5.30)$$

матричный элемент перехода с образованием фона с импульсом q между виртуальной ($e - h$) парой, соответствующей "вертикальному" возбуждению электрона с импульсом $k_e = k$ и парой: свободный электрон с импульсом k_e и свободная дырка с импульсом $k_h = k \pm q$. Поскольку $F_s(k)$ для экситона слабой связи - дельтаобразная функция, то в (5.30) длина вектора k (следовательно и k_e) эффективно ограничена малыми величинами $|k_e| \ll \frac{2\pi}{a}$. При этом типичная конфигурация валентной зоны, возникающая в задаче о распаде прямого экситона в непрямозонном материале такова (Рисунок 5.5), что невозможно найти волновой вектор в валентной зоне k_h такой, чтобы в (5.30) одновременно удовлетворялись законы сохранения энергии и импульса. Таким образом, ($h - h$) рассеяние, то

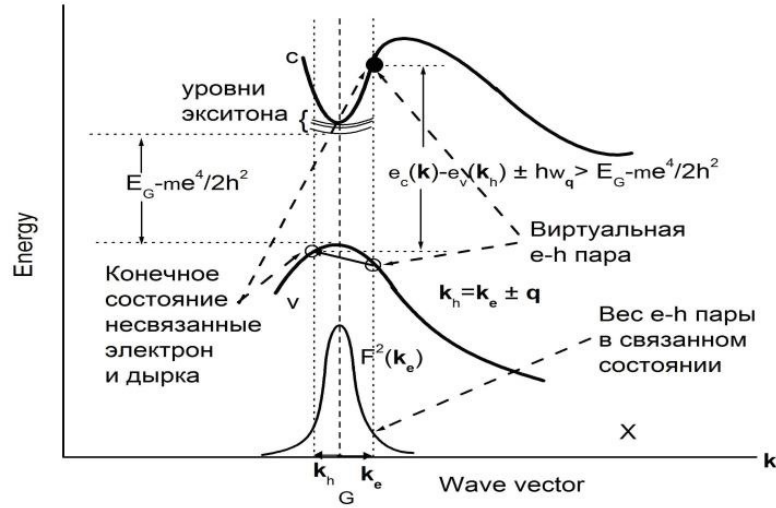


Рисунок 5.5: Схема электрон-фононного рассеяния в валентной зоне

есть в валентной зоне, на фоне в указанной конфигурации зон не приводит к распаду экситона.

Второе слагаемое

$$A_{cc}(k_h, k_e, k) = \delta_{k_h, k} \delta_{k_e, k \pm q} F_s(k_e) \int \psi_{ck}^*(r) \delta \hat{h}_{\pm q}(r) \psi_{ck}(r) dr \quad (5.31)$$

описывает матричный элемент перехода с образованием фона с импульсом q между виртуальной ($e-h$) парой, соответствующей "вертикальному" возбуждению электрона с импульсом $k = k_h$ и парой: свободная дырка с импульсом k_h и свободный электрон с импульсом $k \pm q$. Как видно из Рисунка 5.6, такой процесс с участием коротковолнового фона оказывается, вообще говоря, возможным. Полная вероятность рассеяния включает в себя, таким образом, только процессы рассеяния электронов внутри зоны проводимости с участием коротковолновых фононов. Энергии фона $\hbar\omega_q$, экситонных уровней $\frac{\mu e^*4}{2r\hbar^2}$ и кинетическая энергия экситона $\frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e+m_h)}$, малы по сравнению с запрещенной зоной. Пренебрегая ими, получим условие $\varepsilon_c(k_e) - \varepsilon_v(k_h) = E_G$. Полная вероятность перехода в единицу времени на основании "золотого правила" Ферми, запишется в виде

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{kq} |F_s(k)|^2 \left| \int \psi_{ck \pm q}^*(r) \delta \hat{h}_q(r) \psi_{ck}(r) dr \right|^2 \delta(\varepsilon_c(k \pm q) - \varepsilon_v(k) - E_G) \quad (5.32)$$

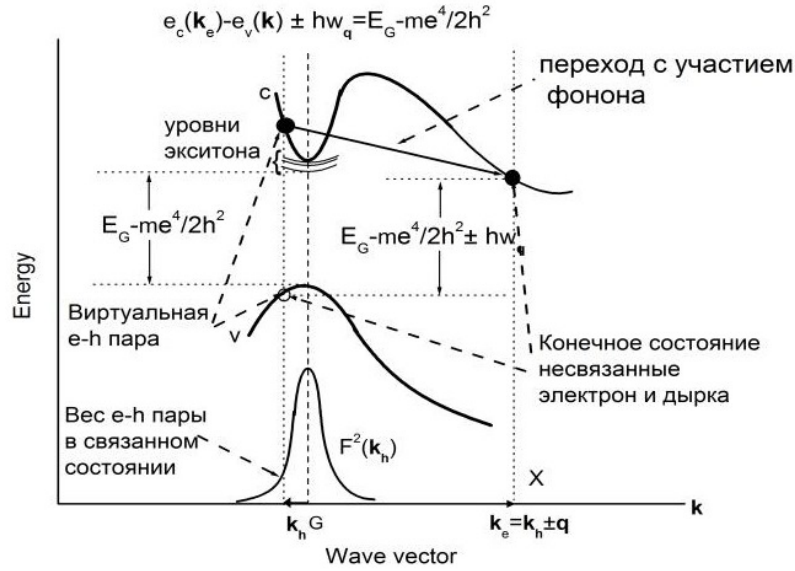


Рисунок 5.6: Схема распада экситона с электрон-фононным рассеянием в зоне проводимости

Воспользуемся интегральной теоремой о среднем, тогда

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\sum_k |F_s(k)|^2 \right) \times \sum_q \left| \int \psi_{c\bar{k}\pm q}^*(r) \widehat{h}_q(r) \psi_{c\bar{k}}(r) dr \right|^2 \times \delta(\varepsilon_c(\bar{k}\pm q) - \varepsilon_v(\bar{k}) - E_G) \quad (5.33)$$

Вследствие дельтаобразного вида функции $F_s(k)$ средняя точка \bar{k} близка к нулю. Поскольку $\sum_{k \in BZ} |F_s(k)|^2 = 1$, получаем для вероятности диссоциации экситона в единицу времени

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_q \left| \int \psi_{c\Gamma\pm q}^*(r) \widehat{h}_q(r) \psi_{c\Gamma}(r) dr \right|^2 \delta(\varepsilon_c(\pm q) - \varepsilon(\Gamma)) \quad (5.34)$$

где Γ означает, что состояние относится к центру зоны Бриллюэна, и учтено, что значение энергии в точке Γ зоны проводимости равно $\varepsilon(\Gamma)_v = \varepsilon_v(\Gamma) + E_G$.

5.2.3. Ширина спектральной линии прямого экситона в Ge под давлением.

Сравнение с экспериментом.

Результаты, полученные в предыдущем разделе означают, что задача о вероятности распада прямого экситона в непрямозонном материале сводится к вычислению вероятности "горизонтального" перехода с участием коротковолново-

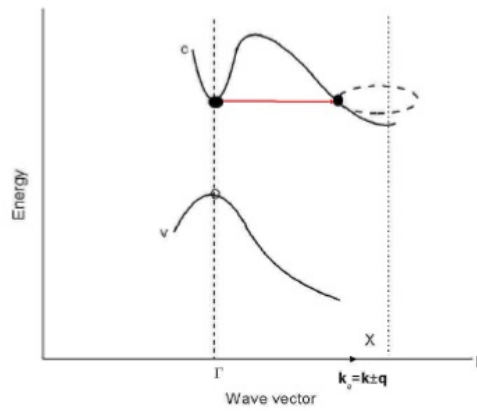


Рисунок 5.7: Схема «прямого» перехода электрона из центра зоны Бриллюэна в боковой минимум с участием коротковолнового фонона с волновым вектором q

го фонона из одночастичного блоховского состояния электрона в центре зоны Бриллюэна в боковые минимумы, схематически изображенного на Рисунок 5.7

Поскольку существует вероятность диссоциации экситона в процессе рассеяния с испусканием или поглощением фонона, то связанное состояние обладает конечным временем жизни, что проявляется в эксперименте в наличии ширины у спектральной линии поглощения. Эксперимент по измерению зависимости ширины спектральной линии прямого экситона в *Ge* от гидростатического давления рассматривался в работе Кардоны с сотрудниками [8].

В теории выражение для полуширины линии можно записать, как сумму вкладов от нескольких каналов электрон-фононного рассеяния $\Gamma(P) = \sum_i \Gamma_i(P)$. Индекс i нумерует боковой минимум (долину) зоны проводимости. Для германия имеется восемь L -долин и по шесть долин типа X и Δ . Парциальный вклад в полуширину $\Gamma_i(P) = \frac{\hbar}{2} W_i(P)$ выражается через вероятности перехода в единицу времени в i -ю долину, которые были рассмотрены в разделе 4.5. На Рисунке 5.8 приведены данные нашего расчета в сравнении с экспериментальными данными работы [8]. Как видно из 5.8 имеется очень хорошее согласие зависимости измеренных в эксперименте [41] и рассчитанных по нашей методике значений ширины спектральной линии экситона в широком диапазоне давлений.

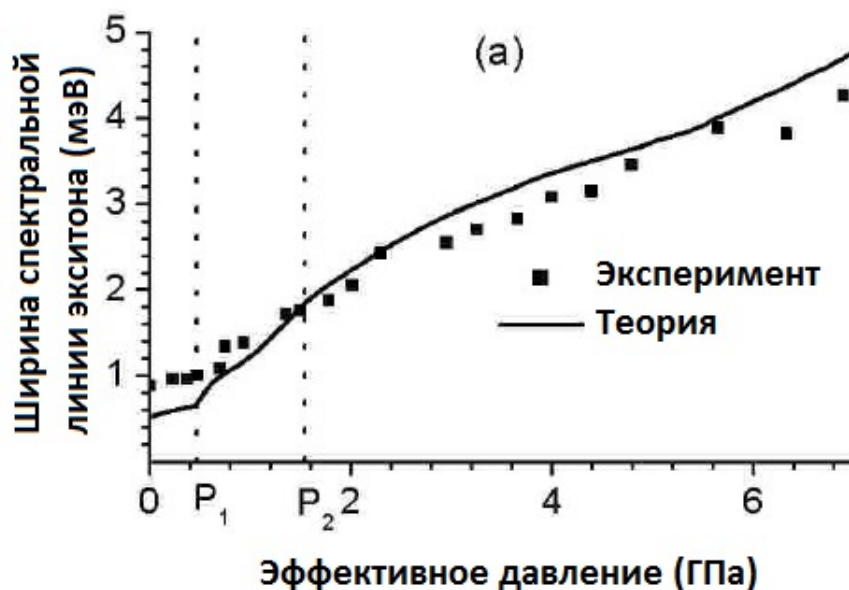


Рисунок 5.8: Зависимость ширины спектральной линии экситона в Ge в зависимости от внешнего давления [12]. Экспериментальные данные приведены в работе [8]

Рассчитанное время междолинного рассеяния при низких давлениях и низких температурах оказалось равным 1.3 пс [Рисунок 5.8]. Время жизни, которое можно определить из экспериментального значения ширины спектральной линии прямого экситона оказывается значительно меньшим [Рисунок 5.8]. Это является следствием неоднородного уширения которое присутствует в эксперименте, и которое в частности связано с изотопическим разупорядочением [19, 20]. Следовательно, наши значения следует рассматривать, как теоретический предел собственного времени жизни для электронов в минимуме Г. Обращает на себя внимание на быстрое уменьшение времени жизни для давлений, превышающих нормальное.

Отдельные вклады от трех долин в полную величину ширины спектральной линии экситона показаны на панели (с) Рисунок 5.9. Вклад рассеяния из долины Г в X долину в ширину линии составляет 20% при 8 GPa. Далее, при эффективном давлении, превышающем 2 GPa, наши расчеты несколько превы-

шают экспериментальные данные. Мы связываем это расхождение с величиной плотности конечных состояний в наших расчетах. Как видно из Рисунок 4.2 (а), с ростом давления в наших расчетах разность энергий между положением минимума Γ и другими долинами растет несколько быстрее по сравнению с экспериментом.

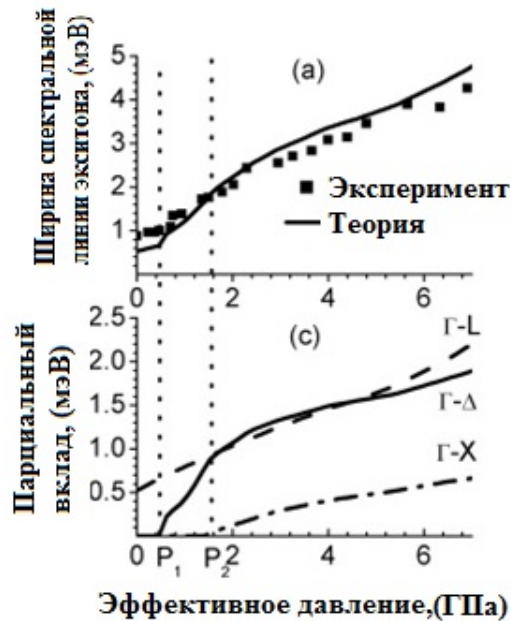


Рисунок 5.9: Зависимость ширины спектральной линии экситона в Ge в зависимости от внешнего давления [12]. Экспериментальные данные приведены в работе [8]

При рассеянии в L -долину вклады LA и LO фононов в полную величину ширины спектральной линии экситона при нормальном давлении составляют соответственно 0.3 и 0.2 meV [Рисунок 5.9 (а)]. Зависимость этих вкладов от давления различна, и составляет 0.45 meV (LA) и 0.25 meV (LO) когда давление достигает P_1 . Выше P_1 начинают давать вклад в рассеяние долины Γ в Δ поперечные (TO) фононы [Рисунок 5.9 (с)]. При давлении P_2 , вклады $\Gamma - L$ и $\Gamma - \Delta$ рассеяния в ширину спектральной линии экситона составляют 0.8 meV (LO), 0.65 meV (LA), и 0.35 meV (TO). При более высоких давлениях становится возможным рассеяние $\Gamma - X$ и в основном вкладом определяется LA и LO фононами

[Рисунок 5.9 (с)]. Наконец, при давлениях, превышающих P_2 , все фононы дают вклад в рассеяние электронов, что приводит к существенному уменьшению времени жизни экситона. При давлении 8 GPa вклад TA фононов составляет 36% от ширины линии, LA фононы дают 40% вклад. Один из выводов данной работы состоит в том что при нормальном давлении междолинное рассеяние обусловлено в основном LA и LO фононами, и что большая часть остальных фононов постепенно вовлекается в рассеяние в промежутке между 2 GPa и 8 GPa, так что три четверти вклада в ширину спектральной линии экситона при 8 GPa обусловлены LA и TA рассеянием.

В заключение этого раздела следует отметить, что непосредственное измерение параметров электрон-фононной связи в каком-либо эксперименте не представляется возможным. Проведенный нами выше анализ экспериментальной зависимости ширины спектральной линии экситона в широком диапазоне давлений в *Ge* является косвенным, но достаточно убедительным доказательством обоснованности разработанной методики первопринципного беспараметрического расчета процессов взаимодействия между электронной и колебательной системами кристаллов.

Заключение

В результате исследований получены следующие наиболее важные результаты:

1. Развита методика, позволяющая из первых принципов рассматривать процессы рассеяния электронов зоны проводимости на коротковолновых фононах в простых и бинарных полупроводниках. Показано, что междолинное рассеяние хорошо описывается в рамках метода теории возмущений функционала электронной плотности (DFPT).
2. Для бинарных полупроводниковых кристаллов впервые проведен систематический анализ процессов рассеяния электронов в зоне проводимости на коротковолновых фононах между высокосимметричными точками зоны Бриллюэна.
3. Самосогласованным образом рассчитаны вероятности рассеяния электронов на колебаниях решетки. Рассчитаны деформационные потенциалы для актуальных переходов $\Gamma - X$, $\Gamma - L$, $X - L$ и рассеяния между неэквивалентными долинами $X - \tilde{X}$ и $L - \tilde{L}$ в зоне проводимости кристаллов *AlP*, *AlAs*, *AlSb*, *GaP*, *GaAs*, *GaSb*, *InP*, *InAs*, *InSb*.
4. Комбинируя кинетическое уравнение Больцмана с первопринципными вычислениями констант электрон-фононной связи для междолинного рассеяния для кремния нам удалось улучшить точность вычислений за пределами приближения времени релаксации для определения термоэлектрических характеристик полупроводников. Достигнуто количественное согласие с экспериментом. Рассчитанные подвижность электронов и коэффициента Зеебека в кремнии при комнатной температуре хорошо согласуются с экспериментальными данными. Проведены систематические исследования влияния температуры и легирования, ранее не исследовавшиеся.

5. Построена теория и рассчитаны время релаксации электронов для рассеяния из Γ долины в X , L и Δ долины междолинными фононами в германии под давлением. Учет дисперсии деформационного потенциала оказывается необходимым, что не учитывалось в ранних упрощенных подходах. Полученные результаты, основанные на DFPT находятся в очень хорошем согласии с экспериментально измеренной шириной спектральной линии прямого экситона в этом материале. Вклады от каналов рассеяния $\Gamma - X$ и $\Gamma - \Delta$ разделены, и идентифицированы фононы, отвечающие за эти процессы. В частности, показано, что LO фононы дают достаточно существенный вклад при малых давлениях и температурах, несмотря на то, что оптический деформационный потенциал для виртуального перехода является запрещенным по симметрии. Время междолинного рассеяния рассчитывалось при низких и комнатных температурах и согласуется с данными оптических экспериментов при 20 и 300 К.

Литература

1. Ridley, B.K. Quantum Processes in Semiconductors 4th Edition / B.K. Ridley. — Oxford Science Publications, 1999. — Vol. 436.
2. Гантмахер, В.Ф. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. / В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон. — Наука, ФМЛ, 1984. — Т. 352.
3. Gunn, B. The Gunn effect / B. Gunn // Solid State Commun. — 1963. — Vol. 1. — P. 88–92.
4. Zollner, S. Microscopic theory of intervalley scattering in GaAs: k-dependence of intervalley deformation potentials / S. Zollner, S. Gopalan, M. Cardona // Phys. Rev. B. — 1991. — Vol. 44. — P. 13446 – 13451.
5. Rossi, F. Theory of ultrafast phenomena in photoexcited semiconductors / F. Rossi, T. Kuhn // Rev. Mod. Phys. — 2002. — Vol. 74. — P. 895 – 950.
6. Shah, J. Determination of intervalley scattering rates in GaAs by subpicosecond luminescence spectroscopy / J. Shah, B. Deveaud, T.C. Damen et al. // Phys. Rev. Lett. — 1987. — Vol. 59. — P. 2222–2225.
7. Katz, A. Intervalley scattering rates in GaAs measured by time-resolved four-wave mixing spectroscopy / A. Katz, R.R. Alfano // Appl. Phys. Lett. — 1988. — no. 53. — P. 1065–1071.
8. Jacoboni, C. / C. Jacoboni, L. Reggiani // Rev. Mod. Phys. — 1983. — no. 55. — P. 645–705.
9. Prinnila, M. / M. Prinnila, P. Kivinen, A. Savin et al. // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Vol. 95. — P. 206 602–1–4.
10. Zollner, S. / S. Zollner, S. Gopalan, M. Cardona // J. Appl. Phys. — 1990. — Vol. 68. — P. 1682–1685.
11. Zollner, S. / S. Zollner, J. Kircher, M. Cardona, S. Gopalan // Solid-State Electron. — 1989. — Vol. 32. — P. 1585–1592.
12. Zollner, S. / S. Zollner, et al. // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 48. — P. 7915 – 7929.

13. Гриняев, С.Н. / С.Н. Гриняев, Г.Ф. Караваев, В.Г. Тютюрев // ФТТ. — 1989. — Т. 23. — С. 1458–1451.
14. Гриняев, С.Н. / С.Н. Гриняев, Г.Ф. Караваев, В.Г. Тютюрев, В.А. Чалдышев // ФТТ. — 1988. — Т. Т.30. — С. 2753–2756.
15. Wang, J.Q. / J.Q. Wang, Z.Q. Gu, M.F. Li, W.Y. Lai // Phys.Rev. B. — 1992. — Vol. 46. — P. 12358 – 12364.
16. Harman, T. / T. Harman, P. Taylor, M. Walsh, B. LaForge // Science. — 2002. — Vol. 297. — P. 2229.
17. Chen R. / R. Chen R. D. W. L. e. a. // Nature (London). — 2008. — Vol. 451. — P. 163.
18. Venkatasubramanian, R. / R. Venkatasubramanian, E. siivola, T. Colpitts, and B. O’Quinn // Nature (London). — 2001. — Vol. 413. — P. 597.
19. Wang, D. / D. Wang, L. Tang, M. Long, Z Shuai // J. Chem. Phys. — 2009. — Vol. 131. — P. 224704.
20. Oh, M.W. / M.W. Oh, D.M. Wee, S.D. Park, et al. // Phys.Rev. — 2008. — Vol. 77. — P. 165119.
21. Huang, B.L. / B.L. Huang, M. Kaviany // Phys. Rev. — 2008. — Vol. 77. — P. 125209.
22. Restrepo, O. / O. Restrepo, K. Varga, S. Pantelides // Appl. Phys. Lett. — 2009. — Vol. 94. — P. 212103.
23. Ward, D.A. / D.A. Ward, D. Broido, A. Stewart, G. Deinzer // Phys. Rev. — 2009. — Vol. 80. — P. 125203.
24. Fischetti, M. / M. Fischetti // Phys. Rev. — 1991. — Vol. 44. — P. 5527.
25. Rode, D.L. / D.L. Rode // Phys. Status Solidi. — 1972. — Vol. 53. — P. 245.
26. Rieger, M. / M. Rieger, P. Vogl // Phys. Rev.l. — 1994. — Vol. 50. — P. 8138.
27. Abstreiter, G. / G. Abstreiter // Phys. Scr. — 1993. — Vol. 49. — P. 42.
28. Paul, D. / D. Paul // Semicond. Sci. Technol. — 2004. — Vol. 19. — P. R75.
29. Vogl, P. / P. Vogl, M. Rieger, J. Maewski, G. Abstreiter // Phys. Scr. — 1993. — Vol. 49. — P. 476.

30. Zhang, F. / F. Zhang, H. Crespi, P. Zhang // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102. — P. 156401.
31. Tanaka, K. / K. Tanaka, H. Ohtake, T. Suemoto // *Phys. Rev. Lett.* — 1993. — Vol. 71. — P. 1935.
32. Zhou, X.Q. / X.Q. Zhou, H.M. van Driel, G. Mak // *Phys. Rev.* — 1994. — Vol. 50. — P. 5226.
33. Нокс, Р. Теория экситонов / Р. Нокс // М:Мир. — 1966. — С. 219.
34. Шик, Ф.Я. / Ф.Я.Шик // *ФТП.* — 1974. — Т. 8. — С. 1841.
35. Кон, В. Электронная структура вещества- волновые функции и функционалы плотности / В. Кон // *УФН.* — 2002. — Т. 172. — С. 336–348.
36. Sell, D.D. New analysis of direct exciton transitions: Application to GaP / D.D. Sell, P. Lawaetz // *Phys. Rev. Lett.* — 1971. — Vol. 26. — P. 311–315.
37. Wang, W.B. The intervalley $X_6 \rightarrow \gamma$, l_6 scattering time in GaAs measured by ultrafast pump-probe infrared absorption spectroscopy / W.B. Wang, N. Ockman, M. Yan R.R. Alfano // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — Vol. 68. — P. 662–665.
38. Shah, J. Determination of intervalley scattering rates in GaAs by subpicosecond luminescence spectroscopy / J. Shah, B. Deveaud, T.C. Damen et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — Vol. 59. — P. 2222–2225.
39. Zollner, S. Microscopic theory of intervalley scattering in GaAs: k dependence of deformation potentials and scattering rates / S. Zollner, S. Gopalan, M. Cardona // *J.Appl.Phys.* — 1990. — Vol. 68. — P. 1682–1693.
40. Kann, M. Effect of electron-electron scattering on intervalley transition rates of photoexcited carriers in GaAs / M. Kann, A. Krivan, D. Ferry // *Phys. Rev. B.* — 1990. — Vol. 41. — P. 12659–12665.
41. Li, G.H. Intervalley scattering potentials of Ge from direct exciton absorption under pressure / G.H. Li, A.R. Goni, K. Syassen, M. Cardona // *Phys.Rev. B.* — 1994. — Vol. 49. — P. 8017–8023.
42. Patrick, W.J./ W.J. Patrick // *Solid-State Electron.* — 1966. — Vol. 9. — P. 203.

43. Гордиенко, А.Б. Методы электронной теории в материаловедении / А.Б. Гордиенко. — ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет» : Кемерово: ООО «Фирма Полиграф», 2008. — С. 255.
44. Loucks, T. Augmented Plane Wave Method: A Guide to Performing Electronic Structure Calculations / T. Loucks. — 1967. — P. 256.
45. Kohn, W. Solution of the schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic Lithium / W. Kohn, N. Rostoker // Phys. Rev. — 1954. — Vol. 94. — P. 1111–1120.
46. Ziman, J.M. Wave propagation through an assembly of spheres / J.M. Ziman // Phil. Mag. — 1961. — Vol. 6(8). — P. 617–638.
47. Phillips J.C. new method for calculating wave functions in crystals and molecules / J.C. Phillips , L. Kleinman // Phys. Rev. — 1959. — Vol. 116. — P. 257–294.
48. Hamann, D.R. Norm - conserving pseudopotentials / D.R. hamann, M. schluter, C. chiang // Phys. Rev. Lett. — 1979. — Vol. 43. — P. 1494–1497.
49. Bachelet, G.B. Pseudopotentials that work: from H to Pu / G.B. Bachelet, M. Schluter, D.R. Hamann // Phys. Rev. B. — 1979. — Vol. 26. — P. 4199–4228.
50. Kleinmann, L. Efficacious form for model pseudopotentials / L. Kleinmann, D.M. Bylander // Phys. Rev. Lett. — 1982. — Vol. 48. — P. 1425–1428.
51. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism / D. vanderbilt // Phys. Rev. B. — 1990. — Vol. 41. — P. 7892–7895.
52. <http://www.pwscf.org>.
53. Еняшин, А.Н. Моделирование структуры и электронного строения конденсированных фаз малых фуллеренов C_{28} , и ZnC_{28} / А.Н. Еняшин, В.В. Ивановская, Ю.Н. Макурин, А.Л. Ивановский // ФТТ. — 2004. — Т. 48. — С. 1522–1525.
54. Quantum- mechanical ab-initio calculations of properties of crystalline materials. — Ed. By C. Pisam. 67, Springer, 1996. — Lecture Note in Chemistry.

55. Heenen, P.H. Adiabatic time-dependent hartree-fock calculation of fusion cross sections application to $^{40}\text{Ca} - ^{40}\text{Ca}$ Nuclear / P.H. Heenen , H. Flocard, D. Vautherin // Physics A. — 1983. — Vol. 394. — P. 525–535.
56. Shimazaki, T. Energy band structure calculations based on screened hartree-fock exchange method: Si, AlP, AlAs, GaP, and GaAs / T. Shimazaki, Y. Asai // J. Chem. Phys. — 2010. — Vol. 172. — P. 224105–224105–7.
57. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. — 1964. — Vol. 136. — P. B864–B871.
58. Kohn, W. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects / W. kohn, L.J. sham // Phys. Rev. — 1965. — Vol. 140. — P. A1133–A1138.
59. Wigner, E.P. On the interaction of electrons in metals / E.P. Wigner // Phys. Rev. — 1978. — Vol. B18. — P. 1002–1011.
60. Ceperly, D.M. Ground state of the fermion one-component plasma: A monte carlo study in two and three dimensions / D.M. ceperly // Phys. Rev. — 1978. — Vol. B18. — P. 3126–3138.
61. Ceperly, D.M. Ground state of the electron gas by a stochastic method / D.M. ceperly, B.J. alder // Phys Rev. Lett. — 1980. — Vol. 45. — P. 566–569.
62. Perdew, J.P. Zunger self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J.P. perdew // Phys Rev. B. — 1981. — Vol. 23. — P. 5048–5079.
63. Perdew, J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. perdew // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 77. — P. 3865–3868.
64. Perdew, J.P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. perdew, A. chevary, S.H. vosko et al. // Ibid. — 1992. — Vol. B46. — P. 6671.
65. Baroni, S. Phonons and related crystal properties from density-functiona perturbation theory / S. Baroni, S. Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi // Rev. of Mod. Phys. — 2001. — Vol. 73. — P. 515–562.

66. Feynman, R.P. Forces in molecules / R.P. Feynman // *Phys. Rev.* — 2001. — Vol. 56. — P. 340–343.
67. Gerratt, J. / J. Gerratt, I.M. Mills // *Chem. Phys.,* — 1979. — Vol. 49. — P. 1719.
68. Amos, R.D. *Ab initio methods in Quantum Chemistry* / R.D. Amos // I, Wiley. — 1987. — P. 99.
69. Hwang, J. Phys. scissor mode applied to the yrast band of the rare-earth nuclei / J. hwang, W. chung // *Rev. C.* — 1990. — Vol. 42. — P. 1380–1385.
70. Faleev, S. Phys. scissor mode applied to the yrast band of the rare-earth nuclei / S. faleev , M. schilfgaarde, T. Kotani // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Vol. 93. — P. 126406– 126406–4.
71. Bruneval, F. Phys. scissor mode applied to the yrast band of the rare-earth nuclei / F. bruneval , N. Vast, L. Reining // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74. — P. 045102–045102–15.
72. Kotani, T. All-electron GW approximation with the mixed basis expansion based on the full-potential lmt0 method / T. Kotani, M. Schilfgaarde // *Solid State Commun.* — 2002. — Vol. 121. — P. 461–465.
73. Займан, Дж. Электроны и фононы / Дж. Займан, пер. с англ. — М, 1962. — С. 488.
74. Baroni, S. Ab initio calculation of the low-frequency raman cross section in silicon / S. Baroni, R. Resta // *Phys. Rev. B.* — 1986. — Vol. 33. — P. 5969–5971.
75. Ewald, P. die berechnung und elektrostatischer gitterpotentiale / P. Ewald // *Ann. Phys.* — 1921. — Vol. 64. — P. 253– 287.
76. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors / P. Gianozzi, S. Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni // *Phy. Rev. B.* — 1991. — Vol. 43. — P. 7231–7242.
77. Conwell, E. M., *High Field Transport in Semiconductors* / *Solid State Physics Supplement 9.* — New york edition. — Academic Press, 1967.
78. Sjakste, J. Intervalley scattering in GaAs: ab initio calculation of the effective parameters for Monte Carlo simulations / J. Sjakste, V. Tyuterev, N. Vast //

- Appl. Phys. A. — 2007. — Vol. 86. — P. 301–307.
79. Sjakste, J. / J. Sjakste, V. Tyuterev, N. Vast // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 74. — P. 235216–1–7.
80. Sjakste, J. / J. Sjakste, V. Tyuterev, N. Vast // Phys.Rev.Lett. — 2007. — Vol. 99. — P. 236405–1–4.
81. Zollner, S. / S. Zollner, M. Garriga, J. Kircher et al. // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 48. — P. 7915 – 7929.
82. Shah, J. / J. shah, B. deveaud, T.C. Damen et al. // Phys. Rev. Lett. — 1987. — Vol. 59. — P. 2222–2225.
83. Young, J. / J. Young, T. Gong, P. Fauchet, P. Kelly // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 50. — P. 2208–2212.
84. Cavicchia, M.A. / M.A. cavicchia, R. Alfano // Phys. Rev. B. — 1995. — Vol. 51. — P. 9629 – 9633.
85. Bachelet, G.B., / G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schluter // Phys. Rev. B. — 1982. — Vol. 26. — P. 4199 – 4228.
86. Perdew, J.P. / J.P. perdew, A. zunger // Phys. Rev. B. — 1981. — Vol. 23. — P. 5075–5080.
87. Monkhorst H.J. / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Phys. Rev. B. — 1976. — Vol. 13. — P. 5188–5192.
88. Tyuterev, G. / G. Tyuterev, N. Vast // Comp. Mat. Science. — 2006. — Vol. 38. — P. 350–353.
89. Onida, G./ G. Onida, L. Reining, A. Rubio // Rev. Mod. Phys. — 2002. — Vol. 74. — P. 601–659.
90. Landolt-Bornstein Numerical data and Functional Relationships in Science and Technology / Landolt-Bornstein. No. 22a. — New series. edition. — Springer-Verlag, 1987. — P. 451.
91. Gianozzi, P. / P. Gianozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni // Phys.Rev. B. — 1991. — Vol. 43. — P. 7231–7242.

92. Бир, Г.Л. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках / Г.Л. Бир, Г.Е. Пикус. — М, 1972. — С. 583.
93. Intervalley scattering and the role of indirect band gap AlAs barriers: application to GaAs/AlGaAs quantum cascade lasers / J. Tavish, Z. Ikonic, D. Indjin, P. Harrison // Acta Physica Polonica (A). — 2008. — Vol. 113. — P. 891–902.
94. Никитина, Л.Н. Самосогласованный расчет деформационных потенциалов для междолинных переходов с участием фононов в кристаллах $A^{III}B^V$ / Л.Н. Никитина, С.В. Обухов, В.Г. Тютюрев // редкол. "Изв. высш. учеб. заведений. Физика.". — 2008. — С. 19. — Деп. ВИНТИ 31.10.2008, № 845-B2008.
95. Никитина, Л.Н. Ab initio расчет деформационных потенциалов для междолинных переходов с участием фононов в кристаллах $A^{III}B^V$ со структурой сфалерита / Л.Н. Никитина, С.В. Обухов, В.Г. Тютюрев // Известия высших учебных заведений «Физика». — 2009. — № 7. — С. 78–83.
96. Никитина, Л.Н. Междолинное рассеяние электронов на фононах в кристаллах $A^{III}B^V$ / Л.Н. Никитина, С.В. Обухов, В.Г. Тютюрев // Научно-технические ведомости СПбГПУ, Физико-математические науки. — 2009. — № 2(77). — С. 34–38.
97. Tsai, M.H. / M.H. Tsai, J. Dow, R. Kasovsky // Phys.Rev.B. — 1988.
98. Ferry, D.K. / D.K. Ferry // Phys.Rev.B. — 1976. — Vol. 14. — P. 1605.
99. Birman, J.L. / J.L. Birman, M. Lax, R. Loudon // Phys.Rev. — 1966. — Vol. 145. — P. 620–622.
100. Karaiskaj, D. / D. Karaiskaj, J.A. Stotz, Meyer T. et al. // Phys. Rev. Lett. — 2003. — Vol. 90. — P. 186402.
101. Ashe M. / M. Ashe, O.G Sarbei // Phys.Stat.Sol.(b). — 1981. — Vol. 103. — P. 11.
102. Tsyplenkov, V.V. / V.V. Tsyplenkov, E. Demidov, K.A. Kovalevsky, N. Shastin // Semiconductors. — 2008. — Vol. 42. — P. 1016.
103. Pop, E. / E. Pop, R. Dutton and K. E. Goodson // J. Appl. Phys. — 2004. — Vol. 96. — P. 4998.

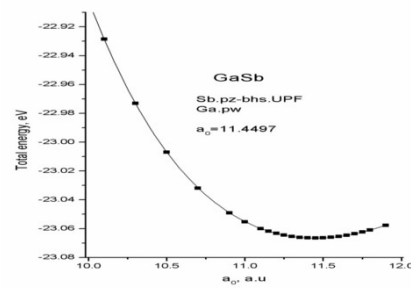
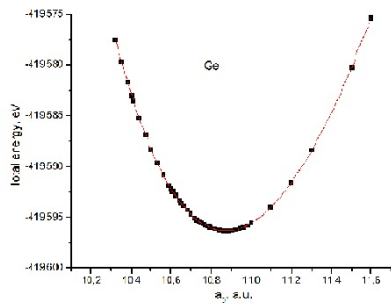
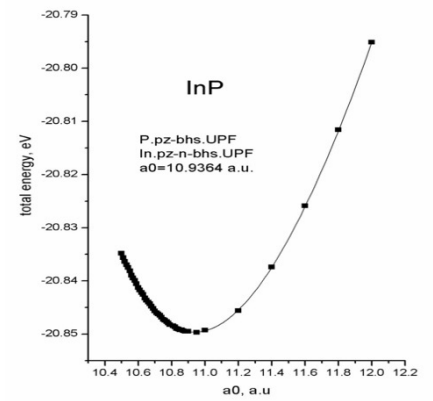
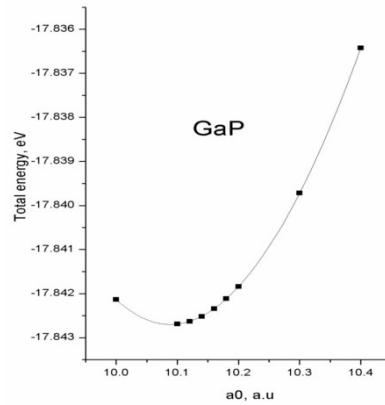
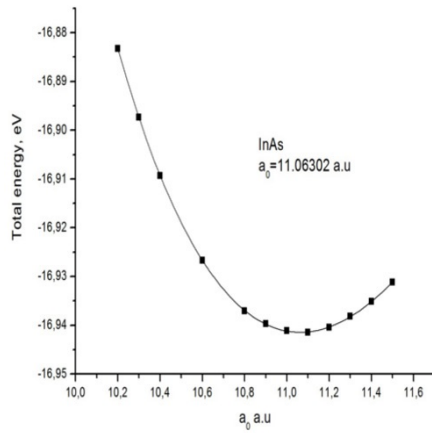
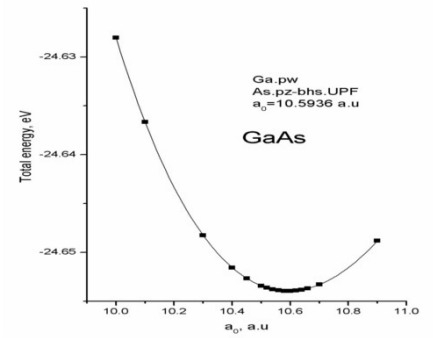
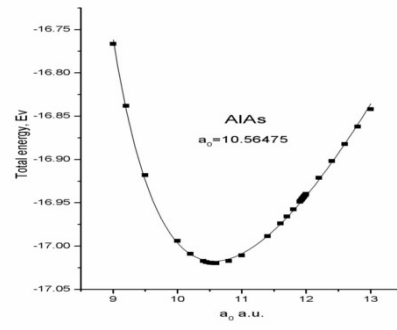
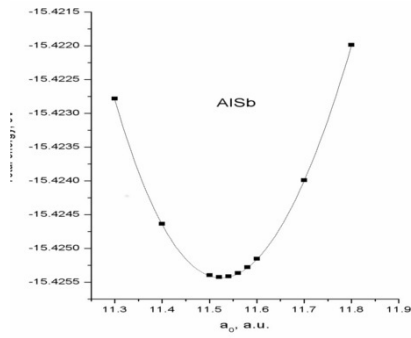
104. Tyuterev, V. theoretical intrinsic lifetime limit of shallow donor states in silicon / V. Tyuterev, N. Vast, J. Sjakste, S. // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 81. — P. 245212.
105. Обухов, С.В. Ab initio расчет деформационных потенциалов для междолинных фононов в кремнии / С.В. Обухов, В.Г. Тютюрев // "Физика твердого тела". — 2009. — Т. 51, в.6. — С. 1051–1054.
106. Obukhov, S.V. Ab initio calculation of the deformation potentials for intervalley phonons in silicon /S.V. Obukhov, V.G. Tyuterev // *Physics of Solid State.* — 2009. — Vol. 51. — P. 1110–1113.
107. Обухов, С.В. Ab initio расчет деформационных потенциалов коротковолновых фононов в кристаллическом кремнии / С.В. Обухов, В.Г. Тютюрев // Образование, наука, инновации- вклад молодых исследователей: материалы 3 (35) международной научно практической конференции/ Кемерово: ООО «ИНТ», 2008. - Вып. 9. - Т. 1. — 2008. — С. 485–488.
108. Bachelet, G.B. / G.B. Bacheletand, N.E. Christensen // *Phys. Rev. B.* — 1985. — Vol. 31. — P. 879.
109. Modak, A. / A. Modak, N. Svane, E. Christensen et al. // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79. — P. 153203.
110. Tyuterev, V.G. Ab initio calculation of electron-phonon scattering time in germanium / V.G. Tyuterev, N. Vast, J. Sjakste, S.V. Obukhov // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 84. — P. 035201–1– 035201–6.
111. Обухов, С.В. Расчет ширины спектральной линии прямого экситона в полупроводнике с непрямой запрещенной зоной / С.В. Обухов, В.Г. Тютюрев // Ред. ж. "Изв. вузов. Физ.". — 2011. — С. 20. — Деп. ВИНТИ РАН 24.08.2011, № 391-B2011.
112. Bachelet, G.B. Pseudopotentials that work: from H to Pu / G.B. Bachelet, M. Schluter, D.R Hamann // *Phys. Rev. B.* — 1982. — Vol. 26. — P. 4199–4228.
113. Murphy-armando, F. / F. Murphy-Armando S. Fahy // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 78. — P. 035202.

114. Hebling, J. / J. Hebling, M.C. Hoffmann, H.Y. Hwang et al // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81. — P. 035201.
115. Pavlov, S.G. / S.G. Pavlov, R.K. Zhukavin, E.E. Orlova et al. // Phys. Rev.Lett. — 2000. — Vol. 84. — P. 5220.
116. Mak, G. / G. Mak, W.W. Ruhle // Phys. Rev. — 1995. — Vol. 52. — P. R11584.
117. Krishnamurthy, S. / S. Krishnamurthy, M. Cardona // J. Appl. Phys. — 1993. — Vol. 74. — P. 2117.
118. Chattopadhyay, D. / D. Chattopadhyay, B. Nag // Phys. Rev. B. — 1971. — Vol. 4. — P. 1220.
119. Chattopadhyay, D. / D. Chattopadhyay, B. Nag // Phys. Rev. B. — 1973. — Vol. 7. — P. 4739.
120. Steger, M. / M. Steger, A. Yang , D. Karaiskaj et al. // Phys. Rev. — 2009. — Vol. 79. — P. 205210.
121. Madsen, G. / G. Madsen // J. Am. Chem. Soc. — 2006. — Vol. 128. — P. 12140.
122. Madsen G. / G. Madsen, Singh D. // Comput. Phys. Commun. — 2006. — Vol. 175. — P. 67.
123. Ishii, F. / F. Ishii, M. Onoue, T. Oguchi // Physica B. — 2004. — Vol. 351. — P. 316.
124. Thonhauser T. / T. Thonhauser, T.J. Scheidemantel, J.O. Sofo // Phys. Rev. B. — 2003. — Vol. 68. — P. 085201.
125. Ashcroft, N.W. / N.W. Ashcroft, N.D. Mermin. — Holt-Saunders.- Philadelphia., 1976.
126. Rode D.L. Semiconductors and Semimetals / D.L. Rode. — Academic.- NewYork., 1995.
127. Wang, Z. thermoelectric transport properties of silicon: Toward an ab initio approach / Z. Wang, V. Tyuterev, N. Vast, J. Sjakste, S. Obukhov, N. Mingo // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 83. — P. 205208.
128. Nag, B.R. Theory of Electrical Transport in Semiconductors / B.R. Nag. — Pergamon.- Oxford., 1972.

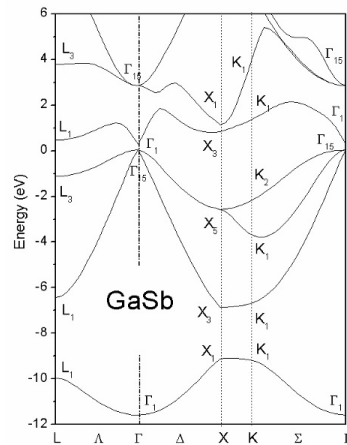
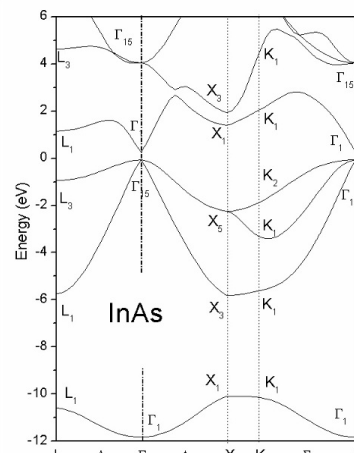
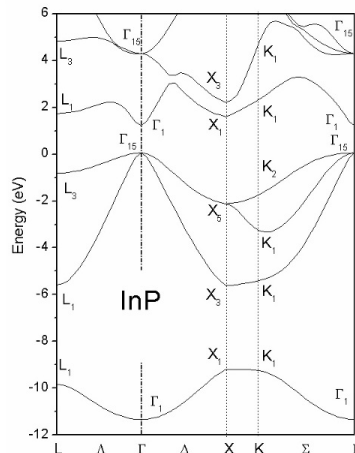
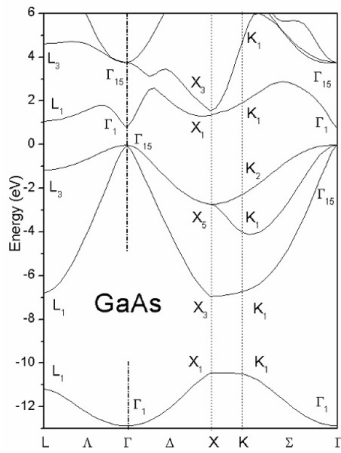
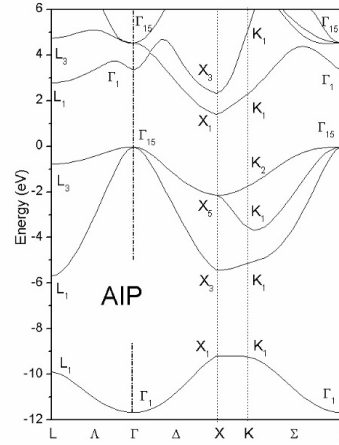
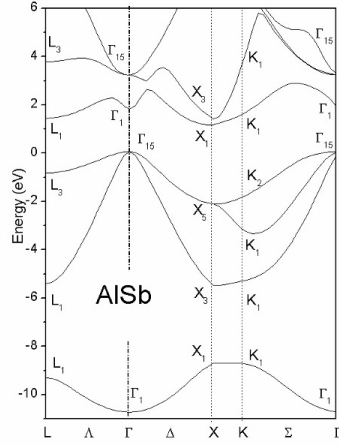
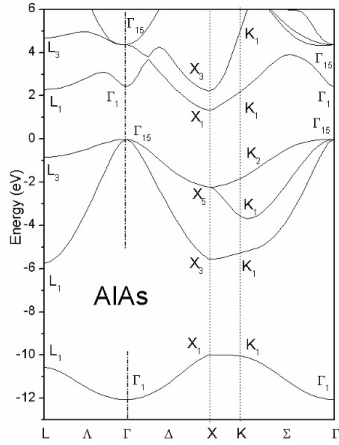
129. Fischetti, M. / M. Fischetti // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Vol. 44. — P. 5527.
130. Gilat, G. / G. Gilat, L.J. Raubenheimer // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 144. — P. 390.
131. Tyuterev, V. / V. Tyuterev, J. Sjakste, N. Vast // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 81. — P. 245212.
132. Brent, R. *Algorithms for Minimization Without Derivatives* / R. Brent. — Prentice-Hall.-Oxford, 1972.
133. Geballe, T.H. / T.H. Geballe, G.W. Hull // *Phys.Rev.* — 1955. — Vol. 98. — P. 940.
134. Morin F.J. / F.J. Morin J. M. // *Phys.Rev.* — 1954. — Vol. 96. — P. 28.
135. Granacher I. / I. Granacher // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1967. — Vol. 24. — P. 231.
136. Ziman, J.M. *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids* / J.M. Ziman. — Oxford University Press.- Oxford., 1960.
137. Zollner, S. Are transverse phonons important for Gamma - X -intervalley scattering / S. Zollner, J. Kircher, M. Cardona, S. Gopalan // *Solid-State Electron.* — 1989. — Vol. 32. — P. 1585–1592.
138. Zollner, S. Temperature dependence of the dielectric function and the interband critical-point parameters of GaP / S. Zollner, M. Garriga, J. Kircher, J. Humlicek, M. Cardona // *Phys.Rev. B.* — 1993. — Vol. 48. — P. 7915–7926.
139. Обухов, С.В. Расчет ширины спектральной линии прямого экситона в *Ge* под давлением / С.В. Обухов, В.Г. Тютерев // ВНКСФ — 17 Семнадцатая Всероссийская научная конференция студенто-физиков и молодых учёных. — 2011. — С. 196–197.

Приложение А

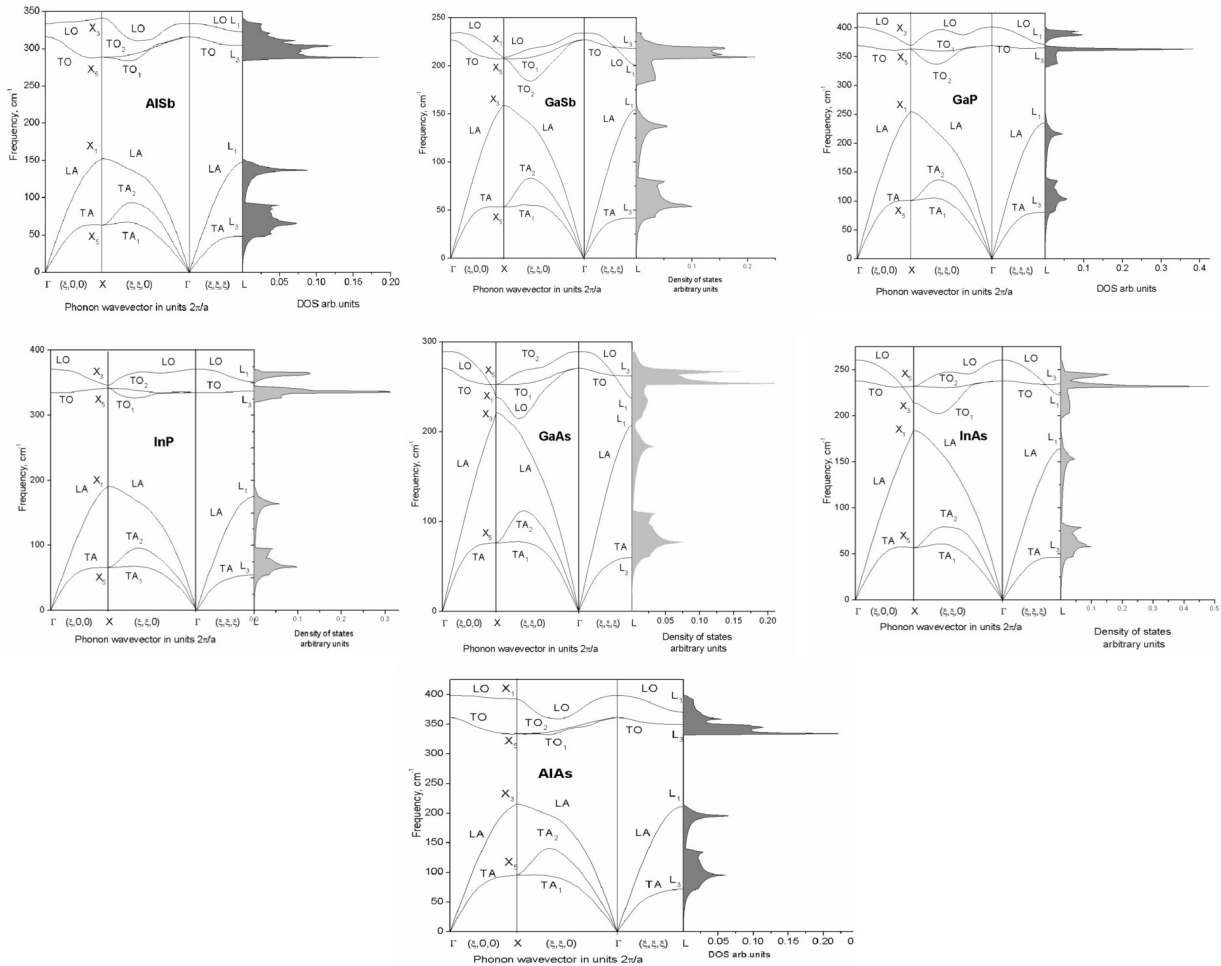
Зависимость полной энергии от постоянной кристаллической решетки



Приложение Б

Зонные спектры кристаллов $A^{III}B^V$ 

Приложение В

Колебательные спектры кристаллов $A^{III}B^V$ 

Приложение Г

Частоты фононов в высокосимметричных точках в кристаллах $A^{III}B^V$

Частоты для L -фононов в $A^{III}B^V$ (THz). Эксперимент [11],

DFT – наш расчет

	TA(L_3)		LA(L_1)		TO(L_3)		LO(L_1)	
	Эксп.	DFT	Эксп.	DFT	Эксп.	DFT	Эксп.	DFT
AlAs	-	2.13	-	6.34	-	10.48	-	11.09
AlP	-	3.12	-	10.05	-	12.67	-	11.95
AlSb	-	1.47	-	4.49	-	9.14	-	9.68
GaAs	1.86	1.80	6.26	6.24	7.83	7.87	7.14	7.12
GaP	2.50	2.35	6.45	7.04	10.64	10.92	12.16	11.10
GaSb	1.38	1.27	4.65	4.65	6.54	6.54	6.12	6.01
InAs	1.32	1.26	4.18	4.81	6.48	6.95	6.09	6.53
InP	1.65	1.60	5.00	5.23	9.50	10.10	10.2	10.53
InSb	0.98	0.98	3.81	4.04	4.82	5.60	5.31	4.97

Частоты для Г- фононов (THz), и высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_0 в кристаллах $A^{III}B^V$. Теор.- наш расчет,

Экспериментальные данные приводятся в [11]

	ω_L		ω_T		ϵ_0	
	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.
AlAs	10.95	12.11	10.83	10.85	9.4	8.16
AlP	14.79	15.03	13.12	13.18	8.3	7.5
AlSb	10.01	10.20	9.48	9.56	11.50	10.24
GaAs	8.68	8.55	8.12	8.01	12.70	10.89
GaSb	7.02	6.98	6.81	6.71	21.50	14.44
GaP	12.05	12.25	11.07	10.95	10.40	9.11
InAs	7.82	7.15	7.14	6.51	13.60	12.25
InP	11.12	10.30	10.06	9.20	10.80	9.61
InSb	6.02	5.90	5.73	5.54	17.80	15.68

Частоты (THz) поперечных X -фононов в кристаллах $A^{III}B^V$. Теор.- наш расчет, Экспериментальные данные из [11].

	$TA(X_5)$		$TO(X_5)$	
	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.
AlAs	2.85	-	10.00	-
AlP	4.17	-	12.27	-
AlSb	1.91	-	8.66	-
GaAs	2.28	2.36	7.60	7.56
GaP	2.99	3.13	10.86	10.65
GaSb	1.62	1.68	6.22	6.30
InAs	1.56	1.59	6.88	6.48
InP	1.96	2.05	10.24	9.70
InSb	1.18	1.12	5.44	5.38

Приложение Д

Константы электрон-фононного взаимодействия для кристаллов $A^{III}B^V$

**Константы электрон-фононного взаимодействия (10^8eV/cm) для рассеяния
из минимума X_3 в долину L_1 (участвуют все L –фононы)**

	$D_{LA}(L_1)$	$D_{TA}(L_3)$	$D_{LO}(L_1)$	$D_{TO}(L_3)$
AlAs	0.60	1.67	5.14	3.62
AlP	0.98	0.06	4.58	1.03
AlSb	0.77	0.38	5.01	1.53
GaAs	0.83	0.61	4.39	2.07
GaP	2.81	0.45	3.50	2.22
GaSb	0.88	0.65	3.56	1.84
InAs	0.58	1.07	2.28	1.62
InP	0.23	1.02	2.98	1.41
InSb	0.64	0.50	1.71	3.31

Константы электрон-фононного взаимодействия (10^8eV/cm) с участием L фононов.

	Рассеяние $\Gamma_{1v} \rightarrow L_{1v}$				Рассеяние $X_{1v} \rightarrow L_{1v}$							
	Участвуют только продольные фононы L_1				В рассеянии участвуют все L -фононы							
	$D_{LA}(L_1)$		$D_{LO}(L_1)$		$D_{TA}(L_3)$		$D_{LA}(L_1)$		$D_{TO}(L_3)$		$D_{LO}(L_1)$	
	RI	DFT	RI	DFT	RI	DFT	RI	DFT	RI	DFT	RI	DFT
AlSb	2.2	1.14	4.0	5.23	0.7	0.68	1.7	1.47	2.7	2.39	2.9	0.64
AlAs	-	1.20	-	6.01	-	0.73	-	1.33	-	1.95	-	0.45
AlP	-	2.34	-	4.34		0.62		1.31		0.21	-	0.82
GaAs	1.6	3.49	3.3	2.43	0.0	1.16	3.3	1.52	2.2	2.14	1.7	2.26
GaP	3.7	3.52	1.0	0.59	0.1	1.07	0.5	0.02	2.2	1.68	5.5	3.36
GaSb	1.5	2.27	2.8	3.04	0.7	0.99	2.6	2.25	2.3	2.26	1.4	1.26
InAs	-	3.73	-	0.53	-	0.45	-	2.08	-	1.97	-	3.52
InP	-	3.30	-	0.37	-	1.53	-	3.66	-	2.84	-	3.05
InSb	0.9	2.94	2.0	1.56	0.2	0.92	2.2	1.27	1.9	1.69	0.7	1.78

Рассеяние между неэквивалентными $X_1 - \tilde{X}_1$ минимумами

	Рассеяние между неэквивалентными $X_1 - \tilde{X}_1$ минимумами			Рассеяние между неэквивалентными $L_1 - \tilde{L}_1$ минимумами					
	Тип колебания	$D(X_1)$		Тип колебания	$D(X_1)$		Тип колебания	$D(X_3)$	
		<i>RI</i>	<i>DFT</i>		<i>RI</i>	<i>DFT</i>		<i>RI</i>	<i>DFT</i>
<i>AlAs</i>	$LO(X_1)$	8.9	9.65	$LO(X_1)$	0.6	0.84	$LA(X_3)$	1.0	0.88
<i>AlP</i>	$LO(X_1)$	8.1	7.57	$LO(X_1)$	0.3	0.83	$LA(X_3)$	0.9	0.79
<i>AlSb</i>	$LO(X_1)$	9.4	8.95	$LO(X_1)$	0.4	0.37	$LA(X_3)$	0.2	0.85
<i>GaAs</i>	$LA(X_3)$	6.3	7.79	$LA(X_3)$	0.8	0.15	$LO(X_1)$	0.6	1.68
<i>GaP</i>	$LA(X_1)$	6.0	6.72	$LA(X_1)$	0.6	0.22	$LO(X_3)$	0.5	2.13
<i>GaSb</i>	$LO(X_1)$	6.0	6.73	$LO(X_1)$	0.5	0.02	$LA(X_3)$	0.5	1.29
<i>InAs</i>	$LA(X_1)$	4.8	6.19	$LA(X_1)$	0.6	0.36	$LO(X_3)$	0.8	1.76
<i>InP</i>	$LA(X_1)$	4.8	5.76	$LA(X_1)$	0.6	0.39	$LO(X_3)$	0.7	2.36
<i>InSb</i>	$LO(X_1)$	4.5	5.48	$LO(X_1)$	0.6	0.13	$LA(X_3)$	0.4	1.37