

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.Ф. ИОФФЕ
Российской академии наук

на правах рукописи

Нестоклон Михаил Олегович

**ЭФФЕКТЫ АТОМАРНОЙ СТРУКТУРЫ ИНТЕРФЕЙСОВ
В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСИСТЕМАХ**

Специальность:

01.04.10 - физика полупроводников

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург

2017

Оглавление

Введение	5
1 Атомистические методы расчёта электронных состояний (обзор)	13
1.1 Вычислительная сложность квантовомеханических расчётов	14
1.1.1 Вычислительная сложность непосредственного расчёта	14
1.1.2 Метод Хартри – Фока и более сложные методы	16
1.2 Метод функционала плотности	19
1.2.1 Формулировка метода	19
1.2.2 Различные обменно-корреляционные функционалы	23
1.2.3 Различные базисы	25
1.3 Эмпирические методы	27
1.3.1 $k \cdot p$ метод	27
1.3.2 Метод псевдопотенциала	30
1.3.3 Метод сильной связи	31
2 Метод сильной связи. Проблемы и их решение	33
2.1 Метод сильной связи $sp^3d^5s^*$ и параметризация	33
2.1.1 Матричные элементы в номенклатуре Слэтера – Костера	35
2.1.2 Спин-орбитальное расщепление	38
2.1.3 Вариант метода с расширенным базисом $sp^3d^5s^*$	39

2.2	Расчёт электронных состояний в наноструктурах	41
2.3	Учёт упругих деформаций	49
2.3.1	Расчёт упругих деформаций в методе поля валентных сил . .	49
2.3.2	Включение упругих деформаций в гамильтониан сильной связи	54
2.3.3	Интерфейсные состояния в гетероструктурах InAs-AlSb	60
2.3.4	Описание твёрдых растворов	67
2.4	Расчёт матричных элементов оптических переходов	72
2.4.1	Процедура расчёта в методе сильной связи	72
2.4.2	Анизотропия оптических переходов на интерфейсе типа II . .	74
2.5	Краткие итоги	77
3	Спиновое расщепление подзон размерного квантования	79
3.1	Объёмная, структурная и интерфейсная инверсионная асимметрия .	79
3.1.1	Полупроводники с решёткой цинковой обманки	80
3.1.2	Полупроводники с решёткой алмаза	90
3.2	Спиновое расщепление в ямах, выращенных вдоль оси [110]	93
3.2.1	Симметричный анализ	94
3.2.2	Результаты расчёта в методе сильной связи	97
3.2.3	Метод плавных огибающих	99
3.3	Роль упругих деформаций в спиновом расщеплении в квантовых ямах	103
3.3.1	Эффективный гамильтониан	104
3.3.2	Расчёты в методе сильной связи	106
3.3.3	Результаты	108
3.4	Расщепление дираковских конусов в квантовой яме HgTe/HgCdTe . .	112
3.4.1	Расчёт в методе сильной связи	114
3.4.2	Описание в методе плавных огибающих	117

3.4.3	Проявление спинового расщепления в структурах [311]	120
3.5	Краткие итоги	122
4	Структуры на основе многодолинных полупроводников	124
4.1	Долинное расщепление в квантовых точках PbSe	124
4.1.1	Параметризация халькогенидов свинца в методе сильной связи	125
4.1.2	Расчёт нанокристаллов	127
4.1.3	Симметричный анализ	133
4.2	Долинное и спиновое расщепление в квантовых ямах Si/SiGe	135
4.2.1	Метод сильной связи	137
4.2.2	Результаты и обсуждение	140
4.2.3	Обобщённый метод плавных огибающих	144
4.3	<i>L–X</i> переключение в квантовых точках Ge/Si	150
4.3.1	Расчёт в методе сильной связи	152
4.3.2	Результаты расчёта при различных размерах ядра и оболочки	156
4.3.3	Заключение	161
4.4	Оптические свойства квантовых точек (In,Ga)As/GaP	162
4.4.1	Структура квантовых точек (In,Ga)As/GaP	164
4.4.2	Уровни энергии, волновые функции и оптическое поглощение	166
4.4.3	Влияние деформаций на оптические свойства	173
4.5	Спиновая релаксация за счёт междолинных переходов в объёмном Ge	174
4.5.1	<i>k·p</i> гамильтониан	175
4.5.2	Электрон-фононное рассеяние	177
4.5.3	Внутридолинное рассеяние	179
4.5.4	Междолинное рассеяние	183
4.6	Краткие итоги	186

5 Структура акцепторных состояний	189
5.1 Короткодействующий потенциал и обменное взаимодействие	190
5.1.1 Расчёты одиночной примеси	191
5.1.2 Влияние упругих деформаций	197
5.1.3 Случай магнитного акцептора	199
5.2 Волновая функция акцептора и туннельная микроскопия	204
5.2.1 Экспериментальные данные	205
5.2.2 Расчёт в методе сильной связи	206
5.3 Туннельная анизотропия магнетосопротивления	214
5.3.1 Расчёт	216
5.3.2 Результаты и обсуждение	218
5.4 Краткие итоги	221
Заключение	223
Список литературы	229

Введение

Наиболее актуальной областью современной физики полупроводников на данный момент является физика полупроводниковых наноструктур [1; 2]. Ограничение движения носителей заряда в одном или нескольких направлениях кардинально изменяет спектр квазичастиц за счёт размерного квантования. В результате оптические и транспортные свойства низкоразмерных систем существенно зависят от формы наноструктур и вида гетерограниц.

Возможность контролировать состав, размер и форму нанообъектов с использованием современных методов синтеза открывает возможность конструирования полупроводниковых наносистем с заданными параметрами и свойствами. Квантово-механическая инженерия является достаточно разработанной наукой, многие результаты в этой области за последние десятилетия перешли из предмета фундаментальных и прикладных исследований в область наукоёмких технологии.

При этом, несмотря на бурный прогресс, ряд обнаруженных в наносистемах явлений пока ещё не нашёл приложений в технике, и они остаются интересными для фундаментальной науки. Среди таких явлений нас будут прежде всего интересовать те, которые определяют тонкую структуру состояний в полупроводниковых наноструктурах, связанную с дополнительными внутренними степенями свободы: спином и долинным индексом носителей заряда. Они наиболее перспективны для приложений, основанных на новых фундаментальных принципах и при должном развитии могут привести к принципиально новым методам обработки информации, для которых предложены названия спинтроники [3; 4] и валлейтроники [5; 6].

Для точного контроля спиновой и долинной степеней свободы оказываются критически важны механизмы, приводящие к смешиванию электронных состояний в различных долинах и/или с противоположными спинами. Для спиновой структуры оказывается существенной, а для долинной структуры — определяющей роль гетероинтерфейсов: междолинное смешивание возможно только в меру нарушения трансляционной инвариантности, а понижение вращательной симметрии, связанное с выделенным направлением химических связей на интерфейсах приводит к смешиванию различных спиновых состояний. Для количественного описания роли интерфейсов требуются методы расчёта электронных состояний, которые учитывают локальную конфигурацию и химический состав на атомном уровне. Таким образом, требуется расчёт в рамках атомистических методов.

Перечисленные выше проблемы определяют актуальность темы диссертации, посвящённой расчёту в методе сильной связи ряда спин-зависимых, долинных и оптических эффектов, которые определяются атомарной структурой идеальных гетероинтерфейсов.

Целью работы является теоретическое исследование эффектов атомарной структуры интерфейсов в полупроводниковых наносистемах: спинового расщепления подзон размерного квантования в квантовых ямах, долинного расщепления состояний в квантовых ямах и квантовых точках, тонкой структуры энергетического спектра акцепторных состояний в полупроводниках, в том числе с учётом микроскопических упругих деформаций.

Научная новизна и практическая значимость работы состоит в разработке метода сильной связи, который позволяет на атомном уровне рассчитывать эффекты, связанные с влиянием интерфейсов на свойства полупроводниковых наноструктур. С помощью расчётов в методе сильной связи и анализа результатов в методе эффективной массы удалось теоретически исследовать ряд фундаментальных эффектов: изучить роль интерфейсов в линейном по волновому вектору спиновом расщеплении подзон размерного квантования в квантовых ямах; изучить ряд эффектов

тонкой долинной структуры в квантовых ямах и квантовых точках; показать, что свойства одиночных акцепторов существенно модифицированы локальной конфигурацией химических связей.

Основные положения выносимые на защиту:

1. Предложена оригинальная схема учёта упругих деформаций в методе сильной связи. Показано, что она позволяет не только количественно учесть на атомном уровне влияние упругих деформаций кристаллической решётки на зонную структуру полупроводниковых наносистем, но и проследить нелинейную зависимость зонной структуры тройных твёрдых растворов системы InGaAsSb от состава.
2. Расчёт оптических переходов на гетероинтерфейсе типа II в методе сильной связи демонстрирует, в согласии с экспериментом, высокую латеральную оптическую анизотропию.
3. Интерфейсный вклад в спиновое расщепление электронных состояний в квантовых ямах полупроводников A^{III}B^V сопоставим с вкладом Дрессельхауза, а в квантовой яме CdHgTe/HgTe/CdHgTe в области топологического перехода он качественно меняет энергетический спектр носителей тока, приводя, в частности, к раздвижке дираковских конусов.
4. В гетероструктурах с решёткой цинковой обманки, выращенных в направлении [110], упругие деформации за счёт рассогласования постоянных решётки, вносят существенный вклад в квантовых ямах AlGaAs/GaAs/AlGaAs и определяющий вклад в квантовых ямах InGaAs/InAs/InGaAs в спиновое расщепление электронных подзон.
5. В наноструктурах на основе многодолинных материалов, таких как квантовые ямы SiGe/Ge/SiGe и квантовые точки PbS, PbSe и Ge/Si/SiO₂, тонкая структура электронных состояний обусловлена междолинным смешиванием на интерфейсах.

6. Анизотропная часть короткодействующего потенциала оказывает заметное влияние на форму волновой функции дырки, связанной на глубоком акцепторе в полупроводниках с решёткой цинковой обманки и алмаза. В формировании изображений глубоких акцепторов, получаемых с помощью атомной туннельной микроскопии, ключевую роль играет взаимодействие состояния, связанного на нейтральном акцепторе, с поверхностью.

Апробация работы. Результаты исследований, вошедших в диссертацию, докладывались на 9-ом, 11-ом и 15-ом Международных симпозиумах “Наноструктуры: физика и технология” (С.-Петербург, 2001, 2003; Новосибирск, 2007), VII Российской конференции по физике полупроводников (Звенигород, 2005), Международных конференциях по физике полупроводников ICPS-28, ICPS-31, ICPS-34 (Вена, Австрия, 2006; Цюрих, Швейцария, 2012; Остин, США, 2014), 9-ой Международной конференции по физике и приложениям спин-зависимых явлений в твёрдом теле (Кобе, Япония, 2016), были представлены приглашенными докладами на 5-ом Российско-французском семинаре по нанонаукам и нанотехнологиям (Москва, 2008), Международном семинаре по эмпирическим методам в дизайне и моделировании полупроводниковых наноструктур (Дублин, Ирландия, 2010), Международном симпозиуме “Кремний и фотоника” (Ренн, Франция, 2013), Международном симпозиуме-школе “Одиночные примеси” (С.-Петербург, 2014), XII Российской конференции по физике полупроводников (Звенигород, 2015), 24-ом Международном симпозиуме “Наноструктуры: физика и технология” (С.-Петербург, 2016), XXI Симпозиуме “Нанофизика и наноэлектроника” (Нижний Новгород, 2017). Результаты исследований обсуждались также на семинарах ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Лаборатории фотоники и наноструктур (Маркуси, Франция), Технического университета Цюриха (Швейцария), университета Кобе (Япония), Санкт-Петербургского государственного университета, Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова. Основное содержание диссертации опубликовано в 27 научных статьях и одной главе в монографии.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из Введения, пяти глав,

Заключения и списка литературы. Она содержит 250 страниц текста, включая 55 рисунков и 16 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 298 наименований.

В первой главе приведён краткий обзор различных методов расчёта электронных состояний в полупроводниках. После общего введения, в котором обсуждается вычислительная сложность различных подходов на примере основных квантово-химических методов, более подробно рассмотрен метод функционала плотности, детально разобраны его достоинства и недостатки, обсуждается вычислительная сложность этого метода. Также сделан более обзор ряда эмпирических методов: метода псевдопотенциала, **kp** метода и эмпирического метода сильной связи, широко используемых в теории зонной структуры полупроводников.

Метод сильной связи детально рассматривается во второй главе диссертации. Эффективность расчётов с использованием этого метода критически зависит от точности описания зонной структуры объёмных полупроводников. Точность метода можно повышать, учитывая интегралы переноса не только между ближайшими атомами, но и с учётом вторых (третьих, т.д.) соседей. Альтернативным является использование большего базиса на каждом атоме, при этом ограничиваясь только ближайшими соседями. Показано, что второй вариант обладает рядом преимуществ: при использовании всего 10 базисных функций на каждом атоме он описывает зонную структуру всех основных полупроводниковых материалов Si, Ge, A^{III}B^{IV}, A^{II}B^{VI}, A^{IV}B^{VI}, с точностью до единиц мэВ, при этом он позволяет достаточно просто учитывать зависимость зонной структуры от упругих деформаций, рассчитывать не только электронные состояния, но и взаимодействие между носителями заряда, в том числе матричные элементы оптических переходов. Также, в этой главе кратко изложен алгоритм работы программы, разработанной автором для расчёта состояний в наноструктурах методом сильной связи.

В гетероструктурах с квантовыми ямами, в случае отсутствия в таких структурах центра пространственной инверсии, в меру волнового вектора электрона в плоскости квантовой ямы, может сниматься двукратное вырождение электронных

состояний по спину. Отсутствие центра инверсии может иметь различную природу: оно может быть обусловлено (а) отсутствием центра инверсии в объёмных материалах, (б) отсутствием макроскопической инверсионной симметрии структуры и (в) локальным понижением симметрии на интерфейсах. Исследованию различных аспектов такого линейного спинового расщепления, прежде всего, выяснению роли интерфейсов посвящена третья глава. В ней показано, что интерфейсы дают существенный вклад в линейные слагаемые типа Дрессельхауза в полупроводниках с решёткой цинковой обманки и приводят к появлению таких слагаемых в структурах на основе центросимметричных полупроводников с решёткой алмаза с симметричным гетеропотенциалом. Изучен интерфейсный вклад в квантовых ямах, выращенных вдоль направления [110], и показано, что упругие напряжения дают заметный вклад в спиновое расщепление в квантовых ямах AlGaAs/GaAs/AlGaAs, выращенных в направлении [110], и являются определяющими в квантовых ямах InGaAs/InAs/InGaAs, выращенных в направлении [110]. Отдельно изучен вид спектра в квантовых ямах CdHgTe/HgTe/CdHgTe, в которых без учёта интерфейсных эффектов при критической толщине ям спектр имеет вид дираковского конуса, двукратно вырожденного по спину. Показано, что с учётом интерфейсных слагаемых, вид спектра существенно модифицируется, происходит расщепление вырожденного по спину дираковского конуса на два сдвинутых по энергии.

Четвертая глава диссертации также нацелена на исследование тонкой структуры электронных состояний, но в ней исследуются эффекты, обусловленные многодолинной структурой энергетического спектра объёмных материалов. В отличие от спинового расщепления, долинное (иногда используется термин долинно-орбитальное) расщепление может проявляться уже при равном нулю волновом векторе, так как состояния в различных долинах не обязательно связаны друг с другом операцией обращения времени. Рассмотрена долинная структура электронных и дырочных состояний в квантовых точках, выращенных из PbSe, показано что величина долинного расщепления существенно зависит от точечной симметрии кван-

товых точек и вида поверхности квантовых точек. В квантовых ямах SiGe/Si/SiGe междолинное смешивание на интерфейсах осциллирует в зависимости от толщины квантовой ямы с периодом, который определяется расстоянием между долинами в обратном пространстве. Показано, что долинная структура состояний важна и для спиновой структуры состояний: осцилляции долинного расщепления определяют осцилляции константы линейного по волновому вектору спинового расщепления. Долинная структура электронных состояний также оказалась важна для оптических свойств квантовых точек ядро/оболочка Ge/Si, где в зависимости от соотношения размеров ядра и оболочки происходит переключение основного электронного состояния между состояниями в L долине и состояниями в X долине. Детальные расчёты в методе сильной связи позволили проследить такое переключение, так же как переключение между состояниями, локализованными в ядре и оболочке. Детально исследовано влияние структуры электронных состояний в прямом и обратном пространстве на вероятность оптических переходов в таких квантовых точках. В последнем разделе этой главы показано, что долинная структура является важной для спиновой релаксации в объёмном германии. Основным механизмом спиновой релаксации электронов в германии оказывается потеря спиновой когерентности в момент междолинных переходов при участии фононов.

В пятой главе диссертации исследуется тонкая структура энергетического спектра одиночных акцепторных примесей в GaAs. Для непосредственного анализа результатов расчёта методом сильной связи используется разложение локальной дырочной плотности по сферическим гармоникам. Рассмотрено снятие вырождения основного состояния дырки, локализованной на акцепторе, упругими напряжениями и электрическим полем и изменение при этом локальной плотности состояний. Исследована тонкая структура магнитной примеси, обусловленная обменным взаимодействием дырки с d -оболочкой примеси, и то, как эта тонкая структура модифицируется в присутствии упругих напряжений. Также исследован вид волновой функции акцептора вблизи поверхности, который может быть получен в экспери-

ментах по сканирующей туннельной микроскопии. Показано, что определяющую роль в формировании изображений играют поверхностные состояния. Кроме того, сделана оценка анизотропии туннельной прозрачности барьера, находящегося рядом с магнитной акцепторной примесью. Модификация волновой функции дырки в магнитном поле приводит к тому, что туннельная проницаемость такого барьера существенно зависит от направления магнитного поля как относительно плоскости барьера, так и в его плоскости.

В Заключении обобщены основные результаты работы.

Формулы и рисунки диссертации нумеруются по главам, нумерация литературы единая для всего текста.

Глава 1

Атомистические методы расчёта электронных состояний (обзор)

Хотя для теоретического описания процессов, происходящих в полупроводниках и структурах на их основе, используются практически все доступные теоретической физике методы от классической механики и статистической физики до квантовой теории поля, ключевую роль играет квантовая механика, которая позволяет изучать все основные свойства электронных и дырочных состояний в таких системах.

Основной задачей квантовомеханического расчёта применительно к полупроводниковым структурам является вычисление энергетических спектров квазичастиц и волновых функций электронных и дырочных состояний. Полученные в диссертации результаты в основном базируются на квантовомеханических расчётах с использованием метода сильной связи, поэтому в качестве введения в диссертацию мы приведём краткий обзор существующих подходов к решению задачи об электронном спектре наноструктур. Этот обзор не претендует на полноту и необходим в основном для того, чтобы подробно обосновать роль метода сильной связи в многообразии различных методов.

1.1 Вычислительная сложность квантовомеханических расчётов

1.1.1 Вычислительная сложность непосредственного расчёта

Для начала оценим сложность непосредственного численного решения задачи квантовой механики для системы содержащей N атомов. Число электронов s в такой системе прямо пропорционально числу атомов. Ниже будет использоваться обозначение, стандартное для вычислительной математики $s = O(N)$, смысл которого состоит в том, что s не превосходит $C \cdot N$, где C — некоторая константа.

Для простоты будем предполагать, что работает адиабатическое приближение, и нам достаточно решить задачу о движении s электронов в поле неподвижных ядер. Уравнения квантовой механики можно записать в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\psi &= E\psi \\ \mathcal{H} &= - \sum_{k=1}^s \sum_{\alpha=1}^3 \frac{\partial^2}{2m\partial^2 r_k^\alpha} + U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s), \end{aligned} \quad (1.1)$$

где m — масса свободного электрона, \mathbf{r}_k — координаты k -го электрона, а $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s)$ потенциал, включающий в себя потенциал ядер и энергию взаимодействия электронов между собой. Уравнения (1.1) представляют собой задачу на собственные значения для функции $\psi(x_1, x_2, \dots, x_s)$ $3s$ (в трёхмерном пространстве) переменных. Для простоты изложения мы в этом параграфе опускаем спиновый индекс, учёт которого не поменяет результаты анализа.

Не обсуждая пока что проблему решения этих уравнений, попробуем оценить, насколько сложно *выписать* (проверить) решение на компьютере. Пусть мы хотим записать решение “с разрешением N_{res} ”, то есть решение надо записать на сетке из N_{res} значений координаты. Грубо можно считать, что для системы из N атомов это разрешение должно быть пропорционально размеру системы с объёмом, пропорциональным N , то есть $N_{\text{res}} \sim N^{1/3}$. Коэффициент пропорциональности должен быть достаточно большим числом.

Например, для решения классической задачи это означало бы, что заданы коор-

динаты и скорости (или импульсы) каждой из s частиц в зависимости от момента времени t , который принимает N_t значений. Полным решением классической задачи будет $6s$ чисел для каждого значения времени, всего $6s \times N_t$ чисел, то есть $O(N)$.

Для решения задачи классической статистики это означало бы задание функции распределения для частиц на сетке в трёхмерном пространстве, которое пропорционально $N_{\text{res}}^3 \times N_t$ чисел, что также пропорционально $O(N)$.

Для квантовой механики полным решением задачи будет задание волновой функции в каждый момент времени. “С разрешением N_{res} ” тут будет означать значения функции в N_{res}^3 точках для каждого момента времени. Итого, $N_{\text{res}}^{3s} \times N_t$ чисел для полного решения задачи, то есть вычислительная сложность выписывания ответа (которая никак не может быть проще чем сложность решения) задачи составляет $O(N^s)$.

Так, решение квантовомеханической задачи для пяти частиц на сетке $1000 \times 1000 \times 1000$ задаётся волновой функцией в 15-мерном пространстве, в котором каждое значение координаты может принимать одно из 1000 значений, т.е., $1000^{15} = 10^{45}$ чисел. Оперативная память типичного современного компьютера вмещает порядка 16 Гб, это около 10^{10} чисел. Таким образом, непосредственное решение уравнений квантовой механики для системы с количеством электронов превышающим 3-4 невозможно.

Более строго, вычислительную сложность задач принято разделять на классы. Грубо можно считать, что все “решаемые в общем случае” задачи, то есть задачи, которые имеют универсальный алгоритм решения и этот алгоритм “не очень быстро” увеличивается в зависимости от числа, характеризующего размер задачи (в нашем случае это количество электронов в системе) принадлежат полиномиальному классу сложности P . Это означает, что вычислительная сложность зависит от числа входных параметров (размера задачи) полиномиально, то есть можно указать такое конечное число p , что вычислительная сложность задачи не больше чем

$O(N^P)$. Очевидно, прямое решение квантовомеханической задачи не принадлежит этому классу, а принадлежит более широкому классу EXP [7]. На относительной сложности квантовомеханической задачи основана надежда на то, что “квантовые” вычисления позволят решать более широкий класс задач, чем “обычные” компьютеры.

1.1.2 Метод Хартри – Фока и более сложные методы

Для полноты картины обсудим сложность некоторых стандартных приближений, используемых в зонной теории твёрдых тел. Например, в методе Хартри – Фока решение многочастичной задачи записывается в виде антисимметричной комбинации одночастичных функций $\phi_i(\mathbf{r}_i)$

$$\psi_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_s(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_s) & \cdots & \phi_s(\mathbf{r}_s) \end{vmatrix}. \quad (1.2)$$

Использование вариационного принципа приводит к уравнениям на одночастичные функции вида [8]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_i) + \mathcal{U}_{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) \right] \phi_{n_i}(\mathbf{r}_i) = \mathcal{E}_{n_i} \phi_{n_i}(\mathbf{r}_i), \quad (1.3)$$

где эффективная потенциальная энергия взаимодействия выражается через одночастичные волновые функции как

$$\mathcal{U}_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1) = \sum_j' \int \frac{e^2 |\phi_{n_j}(\mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 - \sum_j' \frac{\phi_{n_j}(\mathbf{r}_1)}{\phi_{n_i}(\mathbf{r}_1)} \int \frac{e^2 \phi_{n_i}(\mathbf{r}_2) \phi_{n_j}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2. \quad (1.4)$$

Здесь $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$, штрих у сумм обозначает исключение вклада с ϕ_1 . Уравнения (1.3),(1.4) как правило решаются итерационно. Для каждой итерации требуется найти s собственных функции одночастичного уравнения Шредингера и по ним построить эффективный потенциал. Для точного решения задачи на собственные значения необходимо $O(N^3)$ операций, при использовании итерационных методов необходимо как минимум $O(N^2)$ операций [9]. Это является оценкой снизу вычислительной сложности метода Хартри – Фока. Такая сложность позволяет использовать этот метод для систем содержащих довольно много атомов.

Стоит отметить, что формально метод Хартри – Фока принадлежит классу сложности NP [10; 11], который на данный момент считается более сложным [12], чем полиномиальный класс P, так что, несмотря на свою простоту, даже это простое приближение не гарантирует решения за конечное время для относительно небольшой системы. Более того, есть примеры тестовых задач, для которых метод Хартри – Фока демонстрирует неполиномиальную сложность [13]. Однако такая сложность алгоритма будет, видимо, проявляться, в основном, в задачах, для которой метод Хартри – Фока не применим из физических соображений (см. ниже). Принято считать, что в реальных задачах, для которых этот метод Хартри – Фока имеет смысл использовать, его сложность полиномиальная — $O(N^4)$, а с использованием варианта метода с экранированным кулоновским потенциалом асимптотически $O(N^2)$ [14].

Отметим также, что метод Хартри – Фока является достаточно грубым приближением. В квантовой химии принято разделять многочастичные эффекты, в меру которых точная многоэлектронная волновая функция задачи отличается от решения эффективной одночастичной задачи, на обменную и корреляционную часть. Проще всего проследить такое разделение на модельной задаче для двух электронов. Обменная энергия, которая даётся вторым слагаемым эффективного потенциала метода Хартри – Фока (1.4), учитывает невозможность двум электронам с одним спином находиться в одном квантовом состоянии. Однако, использование факторизации по одночастичным функциям игнорирует тот факт, что в настоящей многочастичной функции электроны должны “чувствовать” отталкивание между собой за счёт кулоновского взаимодействия. Этот вклад принципиально нельзя учесть, если раскладывать многочастичную функцию на одночастичные — он зависит от взаимного расположения электронов, то есть в точной многочастичной волновой функции должна быть корреляция между значениями координат разных электронов \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 .

Однако, волновую функцию в методе Хартри – Фока (1.3) можно рассматривать как первое слагаемое в разложении точной многочастичной волновой функции по

взаимодействию между электронами. Учёт следующих слагаемых в этом разложении может быть сделан, например, в методе конфигурационного взаимодействия, которое состоит в том, что функция записывается в виде ряда по слэтеровским определителям, в котором одна или несколько функций заменяются на возбуждённые: например “с одним возбуждением”, где ϕ_i заменена на ϕ_{s+k} ,

$$\psi_{SE}^{i;k}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} & 1 & & i & & s \\ \phi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_{s+k}(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_s(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_s) & \cdots & \phi_{s+k}(\mathbf{r}_s) & \cdots & \phi_s(\mathbf{r}_s) \end{vmatrix}, \quad (1.5)$$

или “с двумя возбуждениями”

$$\psi_{DE}^{ij;kl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} & 1 & & i & & j & & s \\ \phi_1(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_{s+k}(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_{s+l}(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_s(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_s) & \cdots & \phi_{s+k}(\mathbf{r}_s) & \cdots & \phi_{s+l}(\mathbf{r}_s) & \cdots & \phi_s(\mathbf{r}_s) \end{vmatrix}. \quad (1.6)$$

Очевидно, система *всех* таких функций будет полной. Метод, в котором многочастичная волновая функция записывается в виде

$$\psi_{FCI} = C^{(0)}\psi_{HF} + \sum_{ik} C_{i;k}^{(1)}\psi_{SE}^{i;k} + \sum_{ij} C_{ij;kl}^{(2)}\psi_{DE}^{ij;kl} + \dots \quad (1.7)$$

называется полным конфигурационным взаимодействием и позволяет, теоретически, получить точное решение многочастичной задачи. Однако, такая задача имеет экспоненциальную сложность, и практически им пользоваться нельзя.

Можно брать несколько первых сумм в ряде, таким образом “улучшая” метод Хартри – Фока, такой метод называется конфигурационным взаимодействием с одиночными/двойными/... возбуждениями.

Используемые в настоящее время в квантовомеханических расчётах методы в основном являются развитием метода конфигурационного взаимодействия с двойными или тройными возбуждениями и имеют вычислительную сложность, которая несколько превышает сложность метода Хартри – Фока, как правило это

$O(N^5)$ – $O(N^6)$, что ограничивает применимость таких методов небольшими молекулами [15].

Отдельно стоит упомянуть квантовый метод Монте-Карло. Его сложность достаточно тяжело оценить так как он является целиком вероятностным и основан на развитии алгоритма Метрополиса [16] применительно к решению уравнений квантовой механики. Недавно было явно продемонстрировано, что этот метод также обладает сложностью из класса NP [17]. По всей видимости такая сложность для метода Монте-Карло является в реальных задачах более жёстким ограничением, чем для метода Хартри – Фока, поскольку для последнего намного легче определить критерий сходимости.

1.2 Метод функционала плотности

1.2.1 Формулировка метода

Стандартная схема решения квантовомеханической задачи представляет собой следующую последовательность:

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s) \longrightarrow \text{Уравнение Шредингера} \longrightarrow \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \longrightarrow \text{наблюдаемые} . \quad (1.8)$$

То есть, для заданного потенциала решается уравнение Шредингера для электронов. Полученная в ходе решения уравнения Шредингера волновая функция одного из состояний используется для поиска наблюдаемых в этом состоянии. В том числе, можно найти среднюю электронную плотность, определённую как

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \cdots \int d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{r}, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 . \quad (1.9)$$

Очевидно, потенциал $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s)$ однозначно определяет $n(\mathbf{r})$ для каждого их состояний.

Как заметили (и потом строго доказали) Хоэнберг и Кон [18], по плотности электронов **в основном состоянии** можно однозначно определить потенциал $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_s)$. Схема доказательства в оригинальной работе — от противного. Из

предположения о существовании другого потенциала дающего ту же плотность в основном состоянии можно заключить, что исходное состояние было не основным. Поскольку потенциал однозначно определяется из плотности в основном состоянии, а зная потенциал можно решить уравнение Шредингера, то есть получить волновую функцию и найти любые наблюдаемые, значит все наблюдаемые в основном состоянии будут определяться исключительно электронной плотностью в основном состоянии.

Ключевая идея метода функционала плотности состоит в процедуре, которая позволяет получить электронную плотность в основном состоянии. Эта процедура в [18] формулируется в виде вариационного метода

$$E_v[n] = \min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle , \quad (1.10)$$

где \hat{T} – оператор кинетической энергии, а \hat{U} – оператор потенциальной энергии электронов. Плотность n_0 которая минимизирует этот функционал и будет плотностью в основном состоянии.

Можно заметить, что хорошо известное с начала XX века приближение Томаса – Ферми для расчёта многоэлектронных атомов является методом функционала плотности, в котором для поиска плотности в основном состоянии ищется минимум функционала

$$E^{\text{TF}}[n] = T_s^{\text{TF}}[n] + U_H[n] + V[n] , \quad (1.11)$$

где кинетическая энергия даётся в виде (приближение Томаса – Ферми)

$$T_s^{\text{TF}}[n] = \frac{3\hbar^2}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int (n(\mathbf{r}))^{5/3} d\mathbf{r} , \quad (1.12)$$

а взаимодействие между электронами записано как энергия Хартри (энергия “прямого” кулоновского взаимодействия)

$$U_H[n] = \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.13)$$

Даже одночастичную энергию непросто записать исключительно через плотность. Гораздо удобнее пользоваться волновыми функциями. Если определить

обменно-корреляционный потенциал по аналогии с обычным потенциалом как вариацию обменно-корреляционной энергии, то для метода функционала плотности можно использовать вариационный принцип

$$0 = \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta V[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta U_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r}). \quad (1.14)$$

Такой вариационный принцип практически ничем не будет отличаться от одночастичного вариационного принципа

$$0 = \frac{\delta T_S[n]}{\delta n(\mathbf{r})} + v_S(\mathbf{r}), \quad (1.15)$$

где v_S — потенциальная энергия электрона в одночастичном уравнении Шредингера.

Кон с Шэмом предложили [19] по аналогии с обычным подходам к решению задачи квантовой механики решать задачу о поиске электронной плотности основного состояния в методе функционала плотности решая нелинейное уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_S(\mathbf{r}) + v_H(n; \mathbf{r}) + v_{XC}(n; \mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.16)$$

где f_i — числа заполнения, для s электронов в основном состоянии

$$f_i = \begin{cases} 0, & i > s \\ 1, & i < s \end{cases}$$

Уравнения (1.16) называются уравнениями Кона – Шэма и его собственные энергии ϵ_i — энергии Кона – Шэма.

Стоит упомянуть важный момент. Часто расчёты методом функционала плотности используются для обсуждения спектра и свойств возбуждённых состояний. Типичный пример — зонная структура полупроводниковых материалов. При использовании для расчёта зонной структуры метода функционала плотности энергии Кона – Шэма сопоставляются энергиям квазичастиц в спектре электронной системы твёрдого тела. Строго говоря, у такого сопоставления нет физического обоснования. Метод функционала плотности (с точностью до правильной обменно-корреляционной

энергии) верен для основного состояния, а электроны и дырки в полупроводниках являются квазичастичными возбуждениями этого состояния, для корректного описания которых требуется учёт взаимодействия этих квазичастиц со всей электронной подсистемой. Для более строгого учёта возбуждённых состояний на основе расчёта основного состояния разработан ряд методов, таких как зависящий от времени метод функционала плотности (TDDFT [20]) или приближение GW [21], но их анализ выходит за рамки данного введения. Важно, что все они вычислительно намного сложнее чем метод функционала плотности.

Ещё одна принципиальная сложность метода функционала плотности состоит в поиске конкретного вида функционала энергии. Некоторые из составляющих этого функционала однако можно выписать. Например, сумму кинетических энергий отдельных электронов

$$T_S = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^* \nabla^2 \psi_i. \quad (1.17)$$

Неявная зависимость кинетической энергии от плотности определяет то, что в расчётах используются уравнения Кона – Шэма (1.16), а не формулировка в виде вариационного метода.

Тогда в энергии системы можно выделить отдельно кинетическую энергию отдельных электронов T_S , кулоновское взаимодействие отдельных электронов U_H и внешний потенциал V :

$$E[n] = T_S[n] + U_H[n] + V[n] + E_{XC}[n], \quad (1.18)$$

где мы назвали всё, что не записывается на одночастичном языке, как обменно-корреляционную энергию

$$E_{XC}[n] = \underbrace{T[n] - T_S[n]}_{\text{корреляции, } E_C[n]} + \underbrace{U[n] - U_H[n]}_{\text{обмен, } E_X[n]} \quad (1.19)$$

Обменное слагаемое можно написать точно — оно совпадает с обменной энергией в приближении Хартри – Фока

$$E_X[n] = -\frac{e^2}{2} \sum_{jk} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_k^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.20)$$

Обменно-корреляционная энергия обладает рядом свойств, которые для нас будут не очень интересны, за исключением того, что обменно-корреляционная энергия имеет скачок Δ_{XC} при изменении числа частиц [22]

$$\left. \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N+0} - \left. \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{N-0} = \Delta_{XC}, \quad (1.21)$$

где за $N \pm 0$ обозначен предел обменно-корреляционной энергии справа и слева вблизи плотности, соответствующей целому числу заполнения N . Однако, все “стандартные” обменно-корреляционные функционалы приводят к $\Delta_{XC} = 0$. Это приводит к ошибке в определении ширины запрещённой зоны в случае, когда уровень Ферми лежит в этой запрещённой зоны. При этом для типичных функционалов ошибка велика, порядка сотен мэВ, и может в отдельных случаях достигать единиц эВ. Это приводит к тому, что метод функционала плотности сложно использовать для полупроводников.

1.2.2 Различные обменно-корреляционные функционалы

Самый простой класс обменно-корреляционных потенциалов — так называемое приближение локальной плотности (LDA, Local Density Approximation). В этом приближении считается, что обменно-корреляционная энергия определяется обменно-корреляционным потенциалом v_{XC}^{LDA} , зависящим только от плотности в данной точке.

$$E_{XC}[n] = \int d\mathbf{r} v_{XC}^{LDA}(n(\mathbf{r})) \quad (1.22)$$

Функцию v_{XC}^{LDA} можно найти из сравнения с точно решаемой задачей. Например, в работе [23] аппроксимация найдена из сравнения с задачей об энергии однородного электронного газа, точно решённой квантовым методом Монте-Карло [24]. Результат достаточно громоздкий, самые часто используемые приближения полученные таким методом — функционалы Perdew – Zunger (PZ) [23] или Perdew – Wang (PW) [25].

Немного более сложное приближение состоит в том, что локальный обменно-корреляционный потенциал считается зависящим не только от электронной плот-

ности в данной точке, но и от её градиента (например, PBE [26])

$$E_{XC}[n] = \int d\mathbf{r} v_{XC}^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) . \quad (1.23)$$

Есть достаточно популярный класс функционалов, в которых к зависимости от плотности и её градиента добавляется зависимость от плотности кинетической энергии Кона – Шэма

$$E_{XC}[n] = \int d\mathbf{r} v_{XC}^{\text{meta-GGA}}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})) \quad (1.24)$$

$$\tau(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i |\nabla \phi_i(\mathbf{r})|^2 f_i \quad (1.25)$$

Один из таких функционалов (mBJ [27]) позволяет получить достаточно хорошо согласующуюся с экспериментально измеряемой шириной запрещённой зоны для основных полупроводников. Однако, он достаточно плохо описывает дисперсию на границе зоны Бриллюэна и свойства поверхности.

Дающий на данный момент наиболее хорошие результаты для полупроводников класс функционалов называется гибридными функционалами. В этом подходе уже нельзя определить обменно-корреляционный потенциал: к обменно-корреляционной энергии, полученной в рамках одного из вышеперечисленных приближений, добавляется обменная энергия, полученная в приближении Хартри – Фока (1.3).

Наиболее часто используемый функционал из этого класса HSE06 [28] строго говоря является более сложным: он относится к экранированным гибридным функционалом. В нём обменно-корреляционная энергия, полученная в рамках например приближения (1.23), не просто смешивается с обменной энергией, полученной в результате расчёта методом Хартри – Фока, но эти вклады перед суммированием умножаются на функцию, зависящую от координаты. Идея метода достаточно проста: обменно-корреляционная энергия на малых масштабах практически полностью складывается из чисто обменной энергии, для которой приближение Хартри – Фока точное. При этом на больших масштабах доминирует корреляционная энергия,

для которой метод Хартри – Фока неточен и простые обменно-корреляционные потенциалы должны давать намного более хороший результат.

Спин-орбитальное расщепление в большинстве подходов описывается в рамках второго порядка теории возмущений [29]. Строгий учёт спин-орбитального взаимодействия затруднён тем, что для схемы вывода метода функционала плотности одним из ключевых этапов является применение вариационного принципа и наличие основного состояния с минимальной энергией. У релятивистских уравнений нет минимума энергии: основному состоянию соответствуют состояния с минимальной положительной энергией, при этом есть бесконечное число состояний с отрицательной энергией. Поэтому непосредственный вывод уравнений, аналогичных уравнениям Кона – Шэма для релятивистского случая нельзя провести с той же строгостью. В большинстве практически значимых случаев учёт спин-орбитального взаимодействия по теории возмущений приводит к очень точным результатам (см. например [30]).

1.2.3 Различные базисы

Как показано в предыдущих параграфах, метод функционала плотности сводится к решению уравнений Кона – Шэма. Как и для любого дифференциального уравнения, численное решение этих уравнений возможно только в каком-то (возможно, заданном неявно) конечном базисе. Так как уравнения достаточно сложные и потенциал ядер, в котором решаются уравнения, достаточно нетривиальный — так, большие сложности представляют особенности $1/r$ кулоновского потенциала вблизи ядер, выбор базиса оказывается существенным для достижения удовлетворительной точности получаемых решений уравнений (1.16).

Исторически первым базисом был базисе функций, похожих на орбитальные функции в атоме — слэтеровские орбитали, Slater Type Orbitals (STO)

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \Theta, \phi) = C_{\text{norm}} Y_{l,m}(\Theta, \phi) r^{n-1} e^{-\zeta r}, \quad (1.26)$$

где C_{norm} – нормировочные постоянные, $Y_{l,m}(\Theta, \phi)$ – сферические гармоники ($l = 0, \dots, n-1, m \in [-l, l]$), ζ – параметр. Эти функции ведут себя в точности как атомные функции.

Исторически сложилось, что в квантовой химии часто используются гауссиановы орбитали (Gaussian Type Orbitals, GTO)

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \Theta, \phi) = C_{\text{norm}} Y_{l,m}(\Theta, \phi) r^{2n-2-l} e^{-\zeta r^2}, \quad (1.27)$$

или в декартовых координатах

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = C_{\text{norm}} x^{l_x} y^{l_y} z^{l_z} e^{-\zeta r^2} \quad (1.28)$$

где l_x, l_y, l_z – целые числа.

Гауссовы функции (1.27) обладают двумя недостатками: неверной асимптотикой при $r \rightarrow \infty$ (вдали от ядер) и неверной асимптотикой при $r \rightarrow 0$. Однако, в базисе (1.27) трёхцентровые (и четырёхцентровые) интегралы аналитически сводятся к двухцентровым, что резко упрощает численные расчёты.

Несмотря на то, что недавно удалось получить функции, которые совмещают достоинства обоих базисов [31], они не нашли применения в существующих пакетах квантовой химии.

Для периодических структур, например, твёрдых тел, достаточно естественно использовать базис плоских волн. Достоинства базиса очевидны, однако есть и недостатки. В частности, для атомов тяжелее водорода электронная плотность вблизи ядер на много порядков превышает электронную плотность “вдалеке” от ядер. Скорость изменения электронной плотности, соответственно, очень велика. Собственные функции уравнений Кона – Шэма, соответствующие внутренним атомным оболочкам (core electrons), быстро осциллируют вблизи ядра. Разложение таких функций по плоским волнам приводит к неизбежным сложностям в численной реализации. Как правило, эти сложности обходят, используя вместо настоящего потенциала ядер псевдопотенциалы.¹ Замена реального потенциала псевдопотенциалом позволяет исключить вклад в многоэлектронные взаимодействия от глубоких атомных

¹Надо отличать понятие псевдопотенциалов в методе функционала плотности от аналогичного

оболочек, что значительно снижает трудоёмкость расчётов [33; 34]. В частности, использование псевдопотенциалов позволяет избежать вычисления преобразования Фурье от волновых функций вблизи ядер.

Достоинства слэтеровских орбиталей и плоских волн сочетает базис LAPW (Linear-augmented-plane-waves) — комбинация плоских волн и атомных функций [35]. Для построения этого базиса выбираются радиусы R_{MT} , внутри которых используются базис (1.26), а вне — плоские волны. Оказывается, что эти функции можно на сферической границе $r = R_{MT}$ сшить аналитически. Такой базис является “самым точным” — он достаточно хорошо описывает как локализованные “атомные” состояния глубоких электронов, так и сильно делокализованные состояния валентных электронов, которые образуют зоны вблизи уровня Ферми в металлах и полупроводниках. Это однако не до конца компенсирует его вычислительную сложность, поэтому у каждого базиса есть своя “область” где он наиболее востребован. Есть также подход, который позволяет до некоторой степени “воспроизвести” подход использующийся в LAPW в базисе плоских волн (PAW, Projector Augmented Wave [36]).

1.3 Эмпирические методы

1.3.1 $k \cdot p$ метод

Этот метод появился в результате формализации приближения эффективной массы в полупроводниках. Пожалуй, в современном виде он был впервые сформулирован в статье Латтинжера и Кона [37], где было явно описано, какие приближения используются для получения уравнений движений квазичастиц. С тех пор метод активно использовался для описания различных полупроводниковых, низкоразмерных систем и полупроводниковых приборов.

понятия, возникающего в [полу]эмпирическом методе псевдопотенциала, который объясняется в параграфе 1.3.2. Хотя оба понятия основаны на пионерской работе Хелмана [32], в методе функционала плотности под псевдопотенциалом подразумевается потенциал для многоэлектронной задачи, из задачи удаляются только некоторые электроны, при этом есть выбор, какие электроны учитывать явно, а какие нет.

Метод состоит в том [1], что одночастичное уравнение Шредингера для электрона с неизвестным потенциалом

$$\mathcal{H}_0^{\text{KP}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U_0^{\text{KP}}(\mathbf{r}), \quad \hat{p} = -i\hbar\nabla \quad (1.29)$$

раскладывается вблизи интересующей точки экстремума зон в базисе, сформированном на основе блоховских функций $\psi_{nk}^{\text{KP}}(\mathbf{r})$

$$\phi_{nk}^{\text{KP}} = \psi_{n\mathbf{K}_0}^{\text{KP}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (1.30)$$

Здесь n нумерует зоны, которые учитываются в рассмотрении (есть различные варианты метода: 6-зонный, 8-зонный, 14-зонный и т.д.).

В базисе (1.30) гамильтониан (1.29) решается во втором порядке теории возмущений по оператору $\mathbf{k} \cdot \mathbf{P}_{nn'}$, здесь матричные элементы оператора импульса выражаются как

$$\mathbf{P}_{nn'} = \int \psi_{n\mathbf{K}_0}^{\text{KP}*} \hat{p} \psi_{n'\mathbf{K}_0}^{\text{KP}} dV. \quad (1.31)$$

В итоге, собственные энергии гамильтониана (1.29) записываются в виде

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{K}_0) + \frac{\hbar}{m} \sum_{\alpha} k_{\alpha} P_{nn}^{\alpha} + \sum_{\alpha\beta} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha\beta}} k_{\alpha} k_{\beta}, \quad (1.32)$$

где

$$\frac{1}{m_{\alpha\beta}} = \frac{1}{m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m^2} \sum_{n'} \frac{P_{nn'}^{\alpha} P_{n'n}^{\beta} + P_{nn'}^{\beta} P_{n'n}^{\alpha}}{E_n(\mathbf{K}_0) - E_{n'}(\mathbf{K}_0)}. \quad (1.33)$$

В настоящее время в существующих приборах $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ метод находится на границе применимости, так как современная полупроводниковая литография достигла разрешения, при котором характерным размером элемента размер затвора в транзисторах достигает 50 нм (то, что называется “14 нм” технологией производства процессоров). Толщина слоя квантовой ямы в коммерчески доступных полупроводниковых лазерных диодах и лазерах достигает 3 нм. Технологи за последние годы развили методы роста, позволяющие добиваться не только идеального качества, но и контролируемого состава интерфейсов [38–40]. При расстоянии между атомами

около 0.25 нм это означает, что существенную долю современных приборов могут составлять области вблизи интерфейсов и их описания **k·p** метод необходимо применять с осторожностью. Среди приближений метода одним из ключевых является плавность потенциала на масштабах постоянной решётки. Это приближение не работает вблизи гетерограницы, где потенциал испытывает резкое (нередко порядка единиц эВ) изменение на масштабе постоянной решётки. До тех пор, пока характерный масштаб толщин слоёв в гетероструктурах был порядка микрометров, неприменимость метода для описания интерфейсов и поверхности была неважна: доля поверхности в объёме приборов была мала и поверхностные эффекты можно было описать феноменологически, поскольку они приводили только к небольшим перенормировкам объёмных свойств. К тому же, невысокое качество гетероинтерфейсов приводило к тому, что детальное описание их свойств было бессмысленно: до распространения молекулярно-пучковой эпитаксии свойства поверхности и интерфейсов в основном определялись особенностями технологии, а не свойствами материалов.

Попытки детального описания интерфейсных свойств в рамках **k·p** метода предпринимались неоднократно [41–44]. Одной из проблем **k·p** метода, который стоит отметить отдельно — наличие нефизических решений из-за того, что в моделях которые содержат дифференциальные операторы больших, чем 2, степеней, есть решения с большими (порядка размера зоны Бриллюэна) волновыми векторами, которые надо исключать из решения [45]. Из-за таких решений возникает ряд математических проблем со сшиванием объёмных решений на гетерограницах [46–49].

Для полуколичественного анализа результатов атомистических расчётов в работах [A2; A12–A15; A18; A19] активно использовалось сравнение с результатами **k·p** метода в его самом простом варианте: в однозонную модель добавлялись граничные условия так, чтобы добиться наилучшего сравнения с результатами атомистического расчёта. При этом удаётся избежать всех вышеупомянутых проблем, однако,

такой подход не претендует на предсказательную силу: во всех вышеупомянутых работах $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ метод выступает в роли аналитической “интерполяции” полученных микроскопическим методом результатов.

1.3.2 Метод псевдопотенциала

Эмпирический метод псевдопотенциала был предложен в конце 50-х годов [50] как схема интерполяции зонной структуры полупроводников во всей зоне Бриллюэна, получаемая из расчёта собственных энергий одноэлектронного уравнения Шредингера

$$\mathcal{H}_{PP} = \frac{p^2}{2m} + V_{PP}(\mathbf{r}) \quad (1.34)$$

с эффективным эмперическим псевдопотенциалом V_{PP} , который представлялся в виде ряда Фурье

$$V_{PP}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} . \quad (1.35)$$

В оригинальной работе была предложена параметризация $V_{\mathbf{K}}$ зависящая от трёх констант, которой было достаточно чтобы описать основные особенности зонной структуры кремния.

К середине 60-х годов в классической работе Кона и Бергштрессера [51] метод псевдопотенциала был сформулирован в “современном” виде. В этой работе показано, что для описания дисперсии электрона в объёмном кремнии с точностью до 100 мэВ достаточно всего шести коэффициентов.

В конце 70-х было предложено использовать метод псевдопотенциала как интерполяцию расчётов в методе функционала плотности. Хотя идеологически метод псевдопотенциала и метод функционала плотности основаны на решении одночастичного уравнения для электрона с эффективным потенциалом, природа этого потенциала в двух методах кардинально отличается: в методе псевдопотенциала считается, что потенциал задаётся суммой эффективных потенциалов от атомов, в то время как в методе функционала плотности потенциал находится в ходе сложной самосогласованной процедуры. В работе Цунгера и Кона [52] было показано, что

метод функционала плотности может быть использован для того, чтобы получить параметры псевдопотенциала.

Однако, до настоящего времени метод функционала плотности достаточно плохо описывает возбуждённые состояния, в особенности ширину запрещённой зоны. Из-за этого, псевдопотенциалы извлечённые из такого расчёта приводили к достаточно плохому согласию с экспериментально наблюдаемой зонной структурой.

В середине 90-х годов удалось согласовать псевдопотенциалы, полученные из расчётов методом функционала плотности с эмпирическими псевдопотенциалами, такой подход авторы назвали полуэмпирическими псевдопотенциалами [53]. Они предложили стартовать с полученных из функционала плотности псевдопотенциалов и скорректировать их так, чтобы получить зонную структуру, совпадающую с известной из эксперимента. Численная реализация этого подхода продемонстрировала 99.9% совпадение волновых функций полученных с такими псевдопотенциалами с волновыми функциями, которые можно получить в рамках метода функционала плотности.

Такой подход позволяет рассчитывать наноструктуры [54–56]. Однако, у этого метода есть до конца не решённые проблемы с переносимостью параметров от одного материала к другому и описанию наноструктур с учётом упругих деформаций [57].

1.3.3 Метод сильной связи

Детально метод сильной связи будет представлен в следующей главе, здесь будет только краткое описание его достоинств с точки зрения сравнения с другими методами.

В эмпирическом методе сильной связи волновая функция ищется в виде разложения по “атомным” орбиталям, при этом орбитальные энергии и интегралы перекрытия подбираются для достижения наилучшего совпадения электронной дисперсии с экспериментом и/или расчётом в методе функционала плотности.

Одно из основных достоинств метода сильной связи состоит в том, что он яв-

ляется наиболее компактным из атомистических методов. Гамильтониан сильной связи представляет собой сильно разреженную матрицу с числом строк всего в 20 раз больше числа атомов в структуре (в $sp^3d^5s^*$ варианте метода). Как показано в следующей главе, современные итерационные методы позволяют находить небольшое число собственных векторов такой матрицы за очень небольшое время.

В методе сильной связи относительно просто учитываются упругие деформации в структуре, электрические поля. Достаточно просто рассчитываются оптические переходы [A10; A20; A23].

Метод не лишён недостатков: он не позволяет рассчитывать сложные системы, в которых важными становятся химические изменения. Так, его сложно использовать для точечных и протяжённых дефектов в полупроводниках. Хотя, например, для примесей замещения он достаточно эффективен [A26–A28].

С совершенствованием методов расчёта с помощью функционала плотности и более совершенных квантовомеханических расчётов метод сильной связи не теряет своей актуальности, превращаясь из самостоятельного эмпирического метода в инструмент для масштабирования более совершенных расчётов на системы, состоящие из миллионов атомов [58].

Глава 2

Метод сильной связи. Проблемы и их решение

Данная глава посвящена детальному описанию метода сильной связи. Мы сконцентрируемся на варианте метода с учётом только ближайших соседей, который использовался для расчётов различных эффектов, которые подробно описаны в следующих главах. После небольшого исторического обзора будет приведено краткое описание оригинальной программы, разработанной для расчётов методом сильной связи, а также дано описание оригинального вклада в развитие метода сильной связи: несколько модифицированной по сравнению с известной в литературе процедуре учёта упругих деформаций в методе сильной связи и использованию метода сильной связи для расчётов оптических свойств полупроводниковых наноструктур.

2.1 Метод сильной связи $sp^3d^5s^*$ и параметризация

Хотя в развитие метода внесли вклад много известных химиков и физиков, в его современном виде эмпирический метод сильной связи (ЕТВ, empirical tight-binding) был представлен в основополагающей статье Слэтера и Костера 1954 года [59]. Формализм основан на существовании [60] набора ортонормированных орбиталей (которые называются орбитали Лёвдина) $\phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Sn})$, локализованных в окрестности узлов кристаллической решётки. Здесь \mathbf{r}_{Sn} обозначает положение n -го атома в S -ой элементарной ячейке и α пробегает по различным атомоподобным орбиталам.

Трансляционная инвариантность позволяет ввести блоховские суммы

$$\Phi_{n\alpha}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_S \exp(i\mathbf{r}_{S_n} \cdot \mathbf{k}) \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{S_n}) , \quad (2.1)$$

где N_S — число рассматриваемых элементарных ячеек. Блоховские суммы формируют полный базис для кристаллических собственных состояний (блоховские функции), которые могут быть записаны в виде

$$\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{n\alpha} C_{n\alpha} \Phi_{n\alpha}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) . \quad (2.2)$$

Если подставить это выражение в уравнение Шредингера

$$\mathcal{H}\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}}\Phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

и явно воспользоваться ортогональностью орбиталей Лёвдина, получается набор линейных уравнений на коэффициенты $C_{n\alpha}$:

$$\sum_{n'\beta} H_{n\alpha, n'\beta} C_{n'\beta} = E_{\mathbf{k}} C_{n\alpha} , \quad (2.4)$$

в котором матричные элементы гамильтониана задаются как

$$H_{n\alpha, n'\beta} = \frac{1}{N_S} \sum_{SS'} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{S'n'} - \mathbf{r}_{S_n})] \langle \phi_{\alpha}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{S_n}) | \mathcal{H} | \phi_{\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{S'n'}) \rangle . \quad (2.5)$$

В эмпирическом варианте метода сильной связи явный вид орбиталей Лёвдина (так же как и потенциала) неизвестен, матричные элементы гамильтониана на базисных функциях в уравнении (2.5) не могут быть рассчитаны: в эмпирическом подходе они полагаются свободными параметрами и подгоняются, чтобы получить известные (полученные в эксперименте и/или в расчётах из первых принципов) особенности зонной структуры. Количество матричных элементов зависит от числа орбиталей на атоме и от того, на каком расстоянии обрывается взаимодействие между атомами.

Как показали Жанку с соавторами [61], модель с s , p , d и s^* орбиталями, ограничивающаяся только ближайшими соседями, получается “численно полной” в большом диапазоне энергий (15 эВ), что достаточно для практически идеального

воспроизведения зонной структуры во всей зоне Бриллюэна вверх до двух первых зон проводимости. Очень важный результат работы [61] состоит в том, что состояния свободного электрона (соответствующие блоховским функциям “пустого” кристалла) могут быть очень точно воспроизведены в $spds^*$ базисе. Это означает, что метод может использоваться для расчёта физических свойств поверхности.

Хотя и метод и строгая классификация матричных элементов были доступны с 1954 года, первой практической реализации метода Чади и Коэном [62] пришлось ждать до середины 70х из-за вычислительной сложности “обратной задачи”: в то время как расчёт зонной структуры по известным параметрам достаточно прост, найти стратегию параметризации по известной зонной структуре оказалось очень сложно.

2.1.1 Матричные элементы в номенклатуре Слэтера – Костера

В работе 1954 года Слэтер с Костером предложили очень компактную параметризацию метода сильной связи, которая основана на том, что матричные элементы гамильтониана считаются зависящими от расстояния и направления химической связи так же, как они зависели бы для матричных элементов на базисных функциях с определённым угловым моментом и его проекцией.

Более точно, был сделан [59] ряд предположений о матричных элементах гамильтониана в базисе орбиталей Лёвдина. В гамильтониан (2.5) входят интегралы вида

$$\langle \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) | \mathcal{H} | \phi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n'}) \rangle = \int \phi_\alpha^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \mathcal{H}(\mathbf{r}) \phi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n'}) .d\mathbf{r} \quad (2.6)$$

Сразу стоит отметить, что **по построению** метод сильной связи является одночастичным приближением, так как с самого начала предполагается, что существует одночастичный гамильтониан, который полностью описывает зонную структуру и состояния квазичастиц (и электронов и дырок). Это предположение было настолько стандартным для любых методов расчёта электронных свойств в середине XX века, что редко указывается как ограничение или явное предположение метода.

Явно указываются обычно следующие приближения:

Во-первых, интегралы (2.6) (экспоненциально) быстро убывают при увеличении расстояния между атомами $|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|$. При расчёте состояний обычно учитывают лишь матричные элементы (2.6) между атомом и соседями, принадлежащими его первой/второй/т.д. координационной сфере. При этом соответствующий метод называется методом с ближайшими/вторыми/т.д. соседями. В диссертации используется исключительно метод с ближайшими соседями, в котором интегралы (2.6) считаются отличными от нуля только для соседних атомов, которые связаны химической связью.

Во-вторых, интегралы (2.6) считаются функциями, зависящими только от $\mathbf{r}_{n'} - \mathbf{r}_n$. Эти интегралы, вообще говоря, зависят не только от положения атомов n и n' , но и от положения всех остальных атомов в структуре, которые неявно входят в гамильтониан электрона. Однако, достаточно стандартным для квантовой химии приближением является разделение на двухцентровые интегралы, в которых при интегрировании (2.6) учитывается зависимость гамильтониана только от \mathbf{r}_n и $\mathbf{r}_{n'}$ и трёхцентровые интегралы, которые учитывают положения всех остальных атомов кроме n и n' . Трёхцентровые интегралы, очевидно, малы по сравнению с двухцентровыми, и, если ими целиком пренебречь, остаётся только зависимость

$$\langle \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) | \mathcal{H} | \phi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{n'}) \rangle = V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{n'} - \mathbf{r}_n). \quad (2.7)$$

Основным результатом работы [59] является следующее упрощение. Слэтер с Костером заметили, что, например, для химической связи лежащей в направлении x , матричные элементы между орбиталью s -типа на одном атоме и орбиталями p_y и p_z на другом атоме должны быть равны, так как одни матричные элементы можно получить из других поворотом на 90 градусов. Эту идею можно формализовать следующим образом: введем интегралы, зависящие только от расстояния между атомами в виде $(l_1 l_2 l_-)$. Здесь l_1, l_2 — полный угловой момент, соответствующий орбитальной функции на атомах n и n' соответственно (s для s орбитали, p для орбиталей p_x, p_y, p_z и т.д.), а l_- — проекция относительного углового момента

$V_{s,s}$	$(ss\sigma)$
V_{s,p_x}	$l_{nn'}(sp\sigma)$
V_{p_x,p_x}	$l_{nn'}^2(pp\sigma) + (1 - l_{nn'}^2)(pp\pi)$
V_{p_x,p_y}	$l_{nn'}m_{nn'}(pp\sigma) - l_{nn'}m_{nn'}(pp\pi)$
V_{p_x,p_z}	$l_{nn'}n_{nn'}(pp\sigma) - l_{nn'}n_{nn'}(pp\pi)$
...	...

Таблица 2.1: Связь некоторых недиагональных матричных элементов гамильтониана сильной связи с параметрами Слэтера – Костера. Здесь $l_{nn'}$, $m_{nn'}$, $n_{nn'}$ — направляющие косинусы химической связи $\mathbf{r}_{n'} - \mathbf{r}_n$.

между орбиталями на двух атомах. При этом $l_- \leq \min\{l_1, l_2\}$, их принято обозначать σ , π , δ и т.д. Интегралы вида (2.7) для произвольного направления химической связи можно получить из параметров $(l_1 l_2 l_-)$ вращением, в предположении, что орбитали Лёвдина преобразуются так же, как сферические функции с данным угловым моментом. Для примера в таблице 2.1 приведено несколько выражений для связи интегралов вида (2.7) с параметрами Слэтера – Костера, полную таблицу можно найти в оригинальной работе [59].

Такой подход позволяет настолько уменьшить количество параметров, что становится возможным чисто эмпирический метод сильной связи: вместо того, чтобы искать матричные элементы в виде интегралов по функциям, полученным из какого-нибудь квантовохимического приближения (хотя такой подход тоже возможен и называется *ab initio* метод сильной связи [63]), параметры считаются независимыми величинами и находятся из соображений наилучшего совпадения зонной структуры объёмных материалов, посчитанной в методе сильной связи с зонной структурой материала, полученной из более точных методов. В качестве “более точных методов” до недавнего времени использовалась комбинация квантовохимических расчётов зонной структуры и экспериментальных данных, прогресс в квантовохимических расчётах на данный момент в принципе позволяет практически полностью отказаться от экспериментальных данных.

Недавно было предложен и реализован метод подбора параметров, при котором подбираются не только энергии квазичастиц, но и волновые функции [64; 65]. В та-

ком варианте метод сильной связи позволяет полноценно “масштабировать” сложные квантовохимические расчёты в методе функционала плотности на системы содержащие миллионы атомов, при этом не сильно ухудшая точность результатов по сравнению с исходным квантовохимическим расчётом.

Стоит также отметить, что в реальных расчётах для вычисления матричных элементов удобнее пользоваться не таблицами, приведёнными в работе [59], а более компактными выражениями из работы [66], в которой получена в явном виде связь интегралов (2.7) с параметрами Слэтера – Костера. Выражения намного сложнее чем в работе 1954 года, но для численной реализации они более удобны.

2.1.2 Спин-орбитальное расщепление

Общая схема метода, предложенная Слэтером и Костером, не учитывала спин-орбитальное взаимодействие, которое в полупроводниках может быть довольно сильным. Самая компактная схема учёта спин-орбитального расщепления валентной зоны в полупроводниках с решёткой цинковой обманки была предложена Чади в работе [67]. По аналогии с $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ методом, он предложил записать спин-орбитальное расщепление в “диагональные” матричные элементы между различными p -орбиталями на одном атоме. В таком подходе один параметр в полупроводниках с решёткой алмаза или два в решётке цинковой обманки явно соответствуют спин-орбитальному расщеплению валентной зоны в центре зоны Бриллюэна.

Подход Чади удивительно хорошо работает для описания спинового расщепления во всей зоне Бриллюэна основных полупроводниковых материалов. Более того, оказывается, что величина спин-орбитального расщепления на атомах зависит практически только от их зарядового состояния и мало зависит от окружения [68]. Пожалуй, наиболее полным обсуждением точности этого подхода является работа Жанку с соавторами [69]. Однако, стоит отметить, что у такого метода есть и недостатки. В работе Бойкина [70] было отмечено, что схема Чади предсказывает пренебрежимо малое линейное расщепление в валентной зоне объёмных полупроводниковых материалов [71], что плохо согласуется с экспериментальными данны-

ми для некоторых материалов Например, в объёмном GaSb максимум валентной зоны лежит по разным оценкам на 7.5-15 мэВ выше энергии валентной зоны в центре зоны Бриллюэна. Для решения этой проблемы Бойкиным было предложено добавить матричные элементы спин-орбитального взаимодействия между различными атомами. К сожалению, для расширения метода он использовал вариант метода сильной связи с учётом вторых соседей и его результаты тяжело использовать непосредственно в методе с учётом только первых соседей.

Недостатки подхода Чади не исчерпываются отмеченными Бойкиным проблемами. Можно также проверить, что спин-орбитальное расщепление в варианте предложенном Чади приводит к пренебрежимо малому значению линейного по волновому вектору спин-орбитального расщепления зоны проводимости, обусловленному одноосными деформациями вдоль кристаллографического направления [001]. Такое расщепление описывается гамильтонианом [71]

$$H_{\text{str}} = \frac{1}{2} C'_3 \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\psi}, \quad (2.8)$$

где C'_3 — материальный параметр, а $\boldsymbol{\psi}$ — псевдовектор, составленный из компонент тензора деформации $\boldsymbol{\varepsilon}$ и волнового вектора \mathbf{k} :

$$\boldsymbol{\psi} = \begin{bmatrix} (\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz})k_x \\ (\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx})k_y \\ (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})k_z \end{bmatrix}. \quad (2.9)$$

Метод Чади даёт пренебрежимо малое значение константы C'_3 , что плохо согласуется с теоретическими оценками сделанными на основе расчётов в методе функционала плотности [72].

2.1.3 Вариант метода с расширенным базисом $sp^3d^5s^*$

Минимальный базис, который позволяет описать состояния в ковалентных полупроводниках вблизи запрещённой зоны — sp^3 метод с одной функцией s -типа и тремя p -типа на каждом атоме. Было отмечено, что этот метод даёт достаточно неплохие результаты для основных прямозонных материалов [62]. Однако, достаточно

быстро стало понятно, что этого базиса недостаточно для описания непрямозонных материалов, таких как кремний или германий.

Фоглем было предложено для решения этой проблемы добавить ещё одну базисную функцию s типа, лежащую высоко в зоне проводимости, которую он назвал s^* [73]. Это позволяло параметризовать зонную структуру с минимумом зоны проводимости в точке, отличной от центра зоны Бриллюэна. Однако вскоре в работе [74] было отмечено, что вариант метода предложенный Фоглем обладает существенными ограничениями на массы на краю зоны Бриллюэна, который приводит к невозможности получить близкие к экспериментальным массы в зоне проводимости в кремнии. Также, как было показано в работе [75], в sp^3s^* методе с ближайшими соседями есть достаточно жёсткая связь между различными коэффициентами Латтинжера, которая приводит к невозможности количественного описания гофрировки валентной зоны основных полупроводниковых материалов.

К решению этой проблемы было два альтернативных подхода: можно было учитывать большее количество соседей или увеличивать количество орбиталей на каждом атоме.

Первый подход использовался в ряде работ [76–78], но его применение к наноструктурам затруднено из-за того, что переносимость параметров между различными материалами существенно ограничена. Дело в том, что двухцентровое приближение для атомов не из первой координационной сферы работает достаточно плохо: интегралы (2.6) будут существенно модифицироваться атомами, находящимися между двумя атомами, на которых вычисляется матричный элемент гамильтониана. То есть, параметры, описывающие матричные элементы гамильтониана, должны зависеть не только от пары атомов, но и, как минимум, от атомов на пути, по которому эти атомы связаны. Также, сложности возникают с учётом влияния деформации на электронные и дырочные состояния.

Альтернативный вариант был использован в классической работе Жанку с соавторами. Они предложили [61] добавить в метод с первыми соседями пять d -

орбиталей на каждом атоме. Авторы работы [61] назвали такой вариант метода “полным”, аргументируя это тем, что он допускает идеальное описание дисперсии свободного электрона. Сравнение зонной структуры полупроводниковых материалов с дисперсией свободного электрона также позволило упростить подбор параметров: в работе [61] были получены аналитически параметры сильной связи, соответствующие дисперсии свободного электрона. В книге Харрисона [79] приведены характерные значения орбитальных энергий для валентных электронов в атомах, которые позволяют оценить положения потолка валентной зоны и дна зоны проводимости основных ковалентных материалов. Комбинируя параметры из книги [79] с параметрами “свободного электрона”, полученными в работе [61], можно получить “оценочные” параметры сильной связи $sp^3d^5s^*$ метода, которые дают зонную структуру основных полупроводниковых материалов, достаточно близкую к экспериментально измеренной или полученной в более детальных расчётах зонной структуры. Остающееся отличие можно устранить, меняя параметры метода так, чтобы желаемые значения: энергии в особых точках зоны Бриллюэна, массы в этих точках и т.д., рассчитанные с помощью метода сильной связи и установленные из других методов, были максимально близки. Такая схема параметризации в работе [61] позволила в рамках $sp^3d^5s^*$ метода сильной связи получить практически идеальное описание ряда объёмных полупроводниковых материалов $A^{III}B^V$.

2.2 Расчёт электронных состояний в наноструктурах

В этом разделе кратко описана логика работы оригинального кода, который использовался для расчётов.

В этом разделе мы будем активно пользоваться термином сверхъячейка. Это определённый тремя векторами A_1, A_2, A_3 прямоугольный параллелепипед в трёхмерном пространстве, внутри которого содержатся все атомы структуры, для которой будет проводиться расчёт. Для сверхъячейки предполагаются периодические

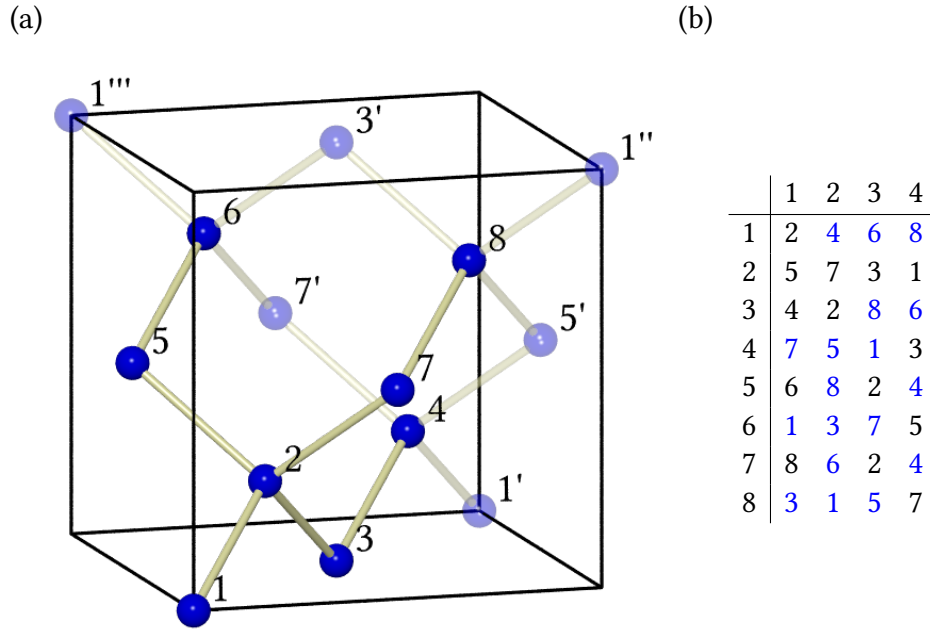


Рис. 2.1: (а) Положение атомов в кристаллографической элементарной ячейке полупроводника с решёткой алмаза. Атомы пронумерованы от 1 до 8. Атомы, которые получаются из них сдвигом на вектора элементарных трансляций и у которых есть химические связи с атомами в ячейке, показаны со штрихованными номерами. (б) Таблица, в которой перечислены соседи каждого атома. Цветом выделены нестандартные соседи.

граничные условия, но, в принципе, в той же схеме можно рассматривать квантовые точки с поверхностью – в таком случае просто нет ни одного атома вблизи границы сверхячейки. Для иллюстрации, на рис. 2.1 приведена кристаллографическая элементарная ячейка кристалла с алмазной решёткой. В этой ячейке 8 атомов.

В выражении для матричных элементов (2.5) отличны от нуля только элементы, в которых атом $S'n'$ является соседом атома Sn , можно считать, что между ними есть химическая связь (для всех обсуждаемых в диссертации материалов это так). Перепишем с учётом этого факта выражение для матричных элементов гамильтониана как

$$H_{n\alpha, n'\beta} = \frac{1}{N_S} \sum_S \sum_l^{NB(n;l)=S'n'} \exp [ik \cdot (\mathbf{r}_{NB(n;l)} - \mathbf{r}_{Sn})] V_{\alpha\beta} (\mathbf{r}_{NB(n;l)} - \mathbf{r}_{Sn}) , \quad (2.10)$$

где за $NB(n;l)$ обозначена пара: номер элементарной ячейки и номер атома внутри

элементарной ячейки для l -го соседа атома n . Ниже мы будем обозначать номер внутри ячейки l -го соседа (без номера элементарной ячейки) как $\text{nb}(n; l)$. В выражении (2.10) уже можно опустить суммирование по ячейкам S , при этом S' остаётся, так как l -й сосед n -го атома не всегда лежит в той же элементарной ячейке что сам атом n .

$$H_{n\alpha, n'\beta} = \sum_l \text{NB}(n;l)=S'n' \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{\text{NB}(n;l)} - \mathbf{r}_n)] V_{\alpha\beta} (\mathbf{r}_{\text{NB}(n;l)} - \mathbf{r}_n) \quad (2.11)$$

Когда l -й сосед атома n лежит в той же элементарной ячейке, что и сам атом n (то есть химическая связь между ними не проходит через границу сверхъячейки), будем говорить, что l -й сосед атома n — *нормальный* сосед атома n . В таком случае вектор химической связи можно вычислить просто как разницу координат атомов

$$\mathbf{r}_{\text{NB}(n;l)} - \mathbf{r}_n = \mathbf{r}_{\text{nb}(n;l)} - \mathbf{r}_n . \quad (2.12)$$

Если l -й сосед атома n лежит в соседней ячейке, мы будем говорить, что l -й сосед — *нестандартный* сосед атома n . В этом случае перепишем координаты второго атома как

$$\mathbf{r}_{\text{NB}(n;l)} = \mathbf{r}_{\text{nb}(n;l)} + \sum_i a_{n;l}^i \mathbf{A}_i , \quad (2.13)$$

где коэффициенты $a_{n;l}^{1,2,3}$ могут быть равны $0, \pm 1$ в зависимости от того, через какие границы сверхъячейки проходит связь между атомом n и его l -м соседом, а \mathbf{A}_i — вектора, определяющие сверхъячейку. Так, в ячейке на рис. 2.1 для атома с номером 1 мы должны определить коэффициенты $a_{n;l}$ для трёх нестандартных соседей. Пусть соседи первого атома пронумерованы как $\text{nb}(1; 1) = 2$, $\text{nb}(1; 2) = 4$, $\text{nb}(1; 3) = 6$, $\text{nb}(1; 4) = 8$. Тогда нестандартные соседи атома описываются в выражении (2.13) числами. $a_{1;2} = (-1, -1, 0)$; $a_{1;3} = (0, -1, -1)$; $a_{1;4} = (-1, 0, -1)$. Вектор химической связи, входящий в (2.11) выражается как

$$\mathbf{r}_{\text{NB}(n;l)} - \mathbf{r}_n = \mathbf{r}_{\text{nb}(n;l)} - \mathbf{r}_n + \sum_i a_{n;l}^i \mathbf{A}_i . \quad (2.14)$$

Такая сложная конструкция необходима для того, чтобы при построении гамильтониана сильной связи можно было избежать лишних вычислений: в выражении

$$H_{TB}(\mathbf{k}) = \begin{matrix} & \begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{matrix} & \begin{pmatrix} \hat{E}_{\text{dia}} & \hat{V}_{1,2}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{1',4}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{1''',6}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{1'',8}(\mathbf{k}) \\ \hat{V}_{2,1}^+(\mathbf{k}) & \hat{E}_{\text{dia}} & \hat{V}_{2,3}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{2,4}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{2,7}(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & \hat{V}_{3,2}(\mathbf{k}) & \hat{E}_{\text{dia}} & \hat{V}_{3,4}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{3',6}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{3'',8}(\mathbf{k}) \\ \hat{V}_{4,1'}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{4,3}(\mathbf{k}) & \hat{E}_{\text{dia}} & \hat{V}_{4,5'}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{4,7'}(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & \hat{V}_{5,2}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{5',4}(\mathbf{k}) & \hat{E}_{\text{dia}} & \hat{V}_{5,6}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{5'',8}(\mathbf{k}) \\ \hat{V}_{6,1'''}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{6,3'}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{6,5}(\mathbf{k}) & \hat{E}_{\text{dia}} & \hat{V}_{6,7'}(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & \hat{V}_{7,2}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{7',4}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{7',6}(\mathbf{k}) & \hat{E}_{\text{dia}} & \hat{V}_{7,8}(\mathbf{k}) \\ \hat{V}_{8,1''}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{8,3'}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{8,5'}(\mathbf{k}) & 0 & \hat{V}_{8,7}(\mathbf{k}) & \hat{E}_{\text{dia}} \end{pmatrix} \end{matrix}$$

Рис. 2.2: Схема заполнения матрицы гамильтониана на примере кристаллографической элементарной ячейки изображённой на рис. 2.1. Блоки, соответствующие нестандартным соседям, выделены цветом.

(2.11) для каждого атома мы можем найти блоки, входящие в матрицу гамильтониана перебором только ближайших соседей атома.

И окончательно,

$$H_{n\alpha, n'\beta} = \sum_l \text{nb}(n;l)=n' \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{n;l}) V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{n;l}), \quad (2.15)$$

$$\mathbf{r}_{n;l} = \mathbf{r}_{\text{nb}(n;l)} - \mathbf{r}_n + \sum_i a_{n;l}^i \mathbf{A}_i.$$

Возвращаясь к примеру кристаллографической элементарной ячейки, для построения гамильтониана сильной связи элементарной ячейки, изображённой на рис. 2.1, надо учесть не только химические связи между восемью атомами, но и химические связи с “нестандартными” соседями — эквивалентными атомами, с координатами, отличающимися на линейную комбинацию векторов $\mathbf{A}_{1,2,3}$ (атомы $1'$, $1''$, $1'''$, $3'$, $5'$, $7'$ на рис. 2.1)

В реальном расчёте рационально отдельно хранить координаты атомов и описание нестандартных соседей, так как в большинстве случаев количество таких атомов намного меньше числа атомов в структуре.

В базисе локальных орбиталей матрица гамильтониана будет разреженной матрицей с блоками 20×20 (для варианта метода $sp^3d^5s^*$) на диагонали (соответствует атомам) и вне диагонали по числу соседей каждого атома (соответствует химиче-

ским связям), см. рис. 2.2.

Блоки в гамильтониане будут матрицами с размером, определяющимся числом базисных функций. Диагональные блоки задаются в виде суммы диагональных энергий атомов и спин-орбитального расщепления

$$E_{\text{dia}} = E_{\text{dia}}^{\text{noso}} + E_{\text{dia}}^{\text{so}} \quad (2.16)$$

где

$$E_{\text{dia}}^{\text{noso}} = \begin{array}{c} \uparrow \quad \downarrow \\ \uparrow \left(\begin{array}{cc} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{array} \right) \downarrow \end{array} \quad (2.17)$$

а матрицы E_0 составлены из энергий орбиталей

$$E_0 = \begin{array}{c} s \\ s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \\ d_{yz} \\ d_{zx} \\ d_{xy} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{r^2-3z^2} \\ s^* \end{array} \begin{array}{c} s \\ E_s \\ E_p \\ E_p \\ E_p \\ E_d \\ E_d \\ E_d \\ E_d \\ E_d \\ E_{s^*} \end{array} \begin{array}{ccccccccc} p_x & p_y & p_z & d_{yz} & d_{zx} & d_{xy} & d_{x^2-y^2} & d_{r^2-3z^2} & s^* \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_p & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_p & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_p & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_d & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_d & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_d \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{s^*} \end{pmatrix} \end{array} \quad (2.18)$$

Спин-орбитальное расщепление будет замешивать только p орбитали, в выражении ниже остальные базисные функции опущены.

$$E_{\text{dia}}^{\text{so}} = \frac{1}{3} \Delta_{so} \begin{array}{c} p_x \uparrow \\ p_y \uparrow \\ p_z \uparrow \\ p_x \downarrow \\ p_y \downarrow \\ p_z \downarrow \end{array} \begin{array}{c} p_x \uparrow \\ p_y \uparrow \\ p_z \uparrow \\ p_x \downarrow \\ p_y \downarrow \\ p_z \downarrow \end{array} \begin{array}{c} p_x \downarrow \\ p_y \downarrow \\ p_z \downarrow \end{array} \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 & 0 & 0 & 1 \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 & -1 & i & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & -i & -i & 0 & 0 \\ 1 & i & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Матричные элементы переноса считаются диагональными по спину

$$\hat{V}_{n;l}(\mathbf{k}) = \begin{array}{c} \uparrow \\ \downarrow \end{array} \begin{pmatrix} \hat{V}(\mathbf{r}_{n;l})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{n;l}} & 0 \\ 0 & \hat{V}(\mathbf{r}_{n;l})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_{n;l}} \end{pmatrix}, \quad (2.20)$$

где матрицы $\hat{V}(\mathbf{r}_{n;l})$ строятся в соответствии с правилами, описанными в §2.1.1.

Особо стоит отметить, что так как в описании сверхячейки хранится описание всех соседей для каждого атома, матрицу можно построить за линейное по количеству атомов время $O(N)$, причём сразу в разреженном строчном формате (CSR, compressed sparse row), который удобен для быстрого умножения вектора на такую матрицу. Можно также создавать матрицу “на лету”, как часть процедуры умножения на матрицу (которая является ключевым элементом всех итерационных алгоритмов, см. ниже). Второй подход может быть быстрее при вычислениях на вычислительном кластере, когда скорость расчётов ограничена медленным обменом данными между различными вычислительными нодами. Однако, преимущество будет заметно только для расчётов очень больших систем. Для систем состоящих из не более чем миллиона атомов при параллельных вычислениях на небольшом количестве вычислительных узлов как правило эффективнее оказывается хранить матрицу в памяти.

Число отличных от нуля элементов в матрице гамильтониана сильной связи N_{HTB} достаточно велико, и зависит линейно от размера структуры. Его можно оценить сверху как

$$N_{HTB} \leq N \times (N_{nb} + 1) \times N_{orb}^2, \quad (2.21)$$

где N — число атомов в структуре, N_{nb} — число соседей у каждого атома, оно равно 4 для решёток цинковой обманки и алмазной решётки, которые в основном рассматриваются в диссертации, для решётки поваренной соли $N_{nb} = 6$ и N_{orb} — число базисных функций на каждом атоме, для варианта метода $sp^3d^5s^*$ это число равно 20. Стоит отметить, что реальное число ненулевых элементов в матрице несколько меньше оценки (2.21) так как а) некоторые матричные элементы равны нулю по симметрии, б) кроме того, в небольших периодических структурах некоторые атомы могут выступать одновременно в качестве стандартного и нестандартного соседа, при этом соответствующие матричные элементы (2.20) складываются и дают один блок в гамильтониане. Для больших реальных структур, N_{HTB} приблизительно в

полтора раза меньше оценки (2.21).

Следующий этап решения — решение задачи на собственные значения матрицы H_{TB} . Для матриц небольшого размера (например, для решения дисперсионного уравнения в примитивной ячейке содержащей два атома) использование разреженной матрицы непрактично и имеет смысл хранить гамильтониан как обычную матрицу размера $(N \cdot N_{orb}) \times (N \cdot N_{orb})$ и решать задачу на собственные значения стандартными средствами численной линейной алгебры [80]. Однако, прямой алгоритм обладает численной сложностью $O(N^3)$, что делает невозможным его использование для больших структур. В реальных расчётах использование прямого алгоритма поиска собственных значений невозможно для структур размером более нескольких сотен атомов.

Для решения задач линейной алгебры для больших разреженных матриц необходимо использовать итерационные алгоритмы [9; 81]. Некоторые результаты опубликованные по материалам диссертации были получены с использованием алгоритма Арнольди [82], реализованного в библиотеке ARPACK [83]. Однако, алгоритм позволяет эффективно находить только собственные значения на краю спектра, а интересующие в приложениях к физике полупроводников собственные значения, как правило, находятся вблизи запрещённой зоны, которая не находится на краю спектра. Поэтому для эффективной работы алгоритма необходимо применять преобразование спектра, которое приводит к тому, что собственные значения в интересующей области оказываются на краю спектра матрицы гамильтониана сильной связи. Наиболее эффективным является преобразование сдвиг-инверсия, когда вместо собственных значений матрицы H_{TB} ищутся максимальные собственные значения оператора

$$(H_{TB} - E_0^{SI})^{-1} \quad (2.22)$$

где E_0^{SI} — число, близкое к интересующей нас области собственных значений. Собственные вектора матриц H_{TB} и $(H_{TB} - E_0^{SI})^{-1}$ совпадают, а максимальные по модулю собственные значения оператора $(H_{TB} - E_0^{SI})^{-1}$ соответствуют собственным значе-

ниям оператора H_{TB} вблизи E_0^{SI} . При этом алгоритм Арнольди, как и любой другой Крыловский метод [9; 81] максимально быстро сходится для собственных векторов, соответствующих максимальным по модулю собственным значениям. Этот подход был использован в работах [A5; A13; A21; A22; A28], однако он обладает существенным недостатком: для преобразования сдвига-инверсии требуется решение системы линейных уравнений, которое даже для разреженной матрицы занимает достаточно много времени или требует много памяти для хранения факторизации матрицы в виде удобном для решения линейного уравнения. Поэтому, в работах [A23; A24] использовался алгоритм Арнольди с преобразованием сложения спектра, когда выполняется поиск *минимальных* собственных значений матрицы

$$(H_{TB} - E_0^{SF})^2 \quad (2.23)$$

С таким преобразованием итерационный процесс поиска собственных значений сходится гораздо медленнее, но зато вместо вычислительно затратного решения системы линейных уравнений используется двукратное умножение на матрицу, которое намного быстрее.

Численные эксперименты показали, что наиболее эффективен алгоритм Ланцоша с жирным перезапуском (Thick Restarted Lanczos, TRLan) впервые предложенный в работе [84]. Хотя как правило считается, что *все* крыловские методы хорошо сходятся только на краях спектра, более корректно утверждение о том, что сходимость собственных векторов, соответствующих тем или иным собственным значениям для всех крыловских методов обратно пропорциональна спектральной плотности вблизи этого собственного значения [9; 81]. Степень этой “пропорциональности” сильно зависит от конкретного метода и различные варианты в разной степени повышают сходимость для собственных значений в середине спектра. Стоит отметить, что нас интересуют в основном собственные значения, хотя и находящиеся в центре спектра матрицы гамильтониана, но расположенные вблизи запрещённой зоны: в спектре гамильтониана есть область в которой собственные значения отсутствуют. Как следствие, спектральная плотность недалеко от запрещённой зоны существен-

но понижена. Оказывается, что этого уменьшения спектральной плотности вблизи запрещённой зоны для алгоритма Ланцоша с жирным перезапуском достаточно, чтобы его сходимость была достаточно неплохой. Нескольких десятков перезапусков алгоритма оказывается достаточно для поиска несколько собственных значений недалеко от запрещённой зоны полупроводниковых квантовых точек на основе Si или A^{III}B^V. Этот метод вычисления собственных значений использовался в работах [A8; A9; A14; A15; A20; A26] и позволяет рассчитывать с помощью метода сильной связи электронные состояния в квантовых точках в реальном времени.

2.3 Учёт упругих деформаций

В данном разделе подробно объясняется процедура учёта упругих деформаций в рамках метода сильной связи. Стоит отметить, что хотя изложенная процедура и может быть обобщена для произвольных материалов, в представленном виде она использовалась только для материалов с решёткой цинковой обманки и материалов с решёткой алмаза (в работах [A8; A9; A14] и [A20] соответственно)

2.3.1 Расчёт упругих деформаций в методе поля валентных сил

Так как положения атомов являются входным параметром для эмпирического метода сильной связи, для учёта деформаций сначала требуется найти равновесные положения атомов и упругие деформации в структуре. В качестве нулевого приближения можно использовать классическую теорию упругости, экстраполируя её на атомистический уровень. Очевидно, для того чтобы выйти за рамки этого грубого приближения, требуется атомистическая теория упругости. Наиболее простой атомистической моделью является метод поля валентных сил (ПВС), или метод Китинга, предложенный в конце 60-х [85].

Упругая энергия в модели Китинга записывается в виде суммы двух слагаемых: растяжения связей U_d и изгиба связей U_Θ

$$U(\mathbf{R}) = U_d(\mathbf{R}) + U_\Theta(\mathbf{R}) . \quad (2.24)$$

В этом параграфе под \mathbf{R} подразумеваются все координаты атомов в структуре. Энергия растяжения связей равна

$$U_d(\mathbf{R}) = \frac{3}{16} \sum_i \sum_j \frac{\alpha_{ij}^{\text{VFF}}}{d_{ij}^2} \Phi_{ij} f_{ij}^2, \quad (2.25)$$

и энергия изгиба связей равна

$$U_\Theta(\mathbf{R}) = \frac{3}{16} \sum_i \sum_{j \neq l} \frac{\beta_{i,jl}^{\text{VFF}}}{d_{ij} d_{il}} \Phi_{ij} \Phi_{il} f_{i,jl}^2. \quad (2.26)$$

В этих выражениях определена “функция соседа” Φ_{ij} которая равна 1 только в случае когда атомы с номерами i и j соединены химической связью. В выражениях выше α^{VFF} и β^{VFF} – параметры модели Китинга, которые зависят от типа атомов. Вспомогательные функции определены как

$$f_{ij} = \sum_\alpha r_{ij}^\alpha r_{ij}^\alpha - d_{ij}^2 \quad (2.27)$$

$$f_{i,jl} = \sum_\alpha r_{ij}^\alpha r_{il}^\alpha - d_{ij} d_{il} \cos \Theta_{i,jl} \quad (2.28)$$

и зависят от векторов химических связей $r_{ij}^\alpha = r_j^\alpha - r_i^\alpha$. Как детально объясняется в разделе 2.2, в сверхъячейке при наличии периодических граничных условий для вектора химической связи надо использовать более сложное выражение (2.14). Здесь d_{ij} – равновесная длина химической связи, которая зависит только от типов атомов с номерами i и j , а $\Theta_{i,jl}$ – равновесный угол между химическими связями ij и il , который во всех материалах с решёткой алмаза и цинковой обманки считается равным $\cos \Theta_{i,jl} = -1/3$.

Для минимизации энергии используется метод сопряжённых градиентов [86]. В этом методе скорость расчёта сильно повышается, если есть возможность быстрого расчёта градиента функции. Численный расчёт градиента по функции возможен, но намного более вычислительно сложен. Вычисление энергии в приближении (2.24) требует $\mathcal{O}(N)$ операций, где N – число атомов в системе. Градиент сам имеет $3N$ компонент, так что численное вычисление градиента по функции энергии имеет

сложность $O(N^2)$. Для больших N это означает, что вычисление градиента по функции может быть невозможно. Непосредственное вычисление градиента (см. ниже) потребует всего $O(N)$ операций, так же как и вычисление самой функции.

Для расчёта градиента, сначала вычислим производные вспомогательных функций

$$\frac{\partial f_{ij}}{\partial r_k^\alpha} = 2r_{ij}^\alpha (\delta_{ki} - \delta_{kj}) , \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial f_{i,jl}}{\partial r_k^\alpha} = \delta_{ki} (r_{il}^\alpha + r_{ij}^\alpha) - \delta_{kj} r_{il}^\alpha - \delta_{kl} r_{ij}^\alpha . \quad (2.30)$$

Здесь δ_{ij} — символ Кронекера.

С использованием вспомогательных функций, можно получить градиент каждого из двух слагаемых в упругой энергии

$$\frac{\partial U_d}{\partial r_k^\alpha} = \frac{3}{2} \sum_j \frac{\alpha_{kj}^{\text{VFF}}}{d_{kj}^2} \Phi_{kj} f_{kj} r_{kj}^\alpha , \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial U_\Theta}{\partial r_k^\alpha} = \frac{3}{4} \left[\sum_{j \neq l} \frac{\beta_{k,jl}^{\text{VFF}}}{d_{kj} d_{kl}} \Phi_{kj} \Phi_{kl} f_{k,jl} r_{kj}^\alpha - \sum_i \sum_{l \neq k} \frac{\beta_{i,kl}^{\text{VFF}}}{d_{ik} d_{il}} \Phi_{ik} \Phi_{il} f_{i,kl} r_{il}^\alpha \right] . \quad (2.32)$$

Стоит отметить, что две суммы в градиенте от энергии изгиба химических связей (2.32) концептуально различны: первая содержит суммирование, аналогичное суммированию в упругой энергии, в то время как вторая содержит суммирование по первым и вторым соседям атома, соответствующего вычисляемой компоненте градиента.

Метод сопряжённых градиентов — итерационный алгоритм поиска минимума многомерной скалярной функции, на каждом шаге которого выполняется минимизация функции вдоль направления её градиента в данной точке. Этот алгоритм очень эффективно и быстро работает для случая, когда начальные условия заданы недалеко от минимума. Для улучшения сходимости как правило на каждом шаге берётся не минимум вдоль градиента, а точка между значением аргумента функции на предыдущем шаге и точкой минимума функции вдоль градиента. Это заметно улучшает сходимость и убирает возможные осцилляции вблизи минимума. Для

расчёта минимума упругой энергии этот метод очень хорошо подходит также из физических соображений: поведение координат атомов в численной реализации будет аналогично движению атомов под действием упругих сил.

Равновесные положения атомов после минимизации упругой энергии используются для построения гамильтониана сильной связи [61]. Хорошо известно, что для объёмных материалов [87–90] в дополнение к изменениям в фазовых факторах и масштабированию двухцентровых интегралов переноса пропорционально длинам химических связей (см. ниже), необходимо также учесть, что орбитали на атоме чувствуют “геометрию” деформированного кристалла, и их энергии должны таким образом быть сдвинуты и, возможно, расщеплены в соответствии с симметрией деформации. Было показано, что подход из работ [87–90] ведёт к удовлетворительной подгонке объёмных деформационных потенциалов. В работах [A8; A9; A14] нами было предложено обобщение этой схемы для случая атома в произвольном окружении. Рассмотрим катион C окружённый 4 различными анионами $A_i, i = 1 - 4$, расположенными в произвольных положениях, и определим локальный тензор деформации на этом катионе. Сначала определим номинальные положения анионов $\{r_{0i}\}_{i=1..4}$, используя длины химических связей, соответствующие объёмным параметрам решётки материалов CA_i и ориентацию химических связей [111]. После минимизации упругой энергии этот номинальный ненапряжённый тетраэдр превращается в реальный, с атомами в положениях $\{r_i\}_{i=1..4}$. Формы тетраэдров можно характеризовать тремя векторами $\{R_j\}_{j=1..3}$, которые выбраны в виде:¹ $R_1 = r_2 - r_1$, $R_2 = r_4 - r_3$, и $R_3 = 1/2(r_4 + r_3 - r_2 - r_1)$. Нетрудно найти матрицу T , связывающую номинальный и напряжённый наборы: $TR_{0j} = R_j$. Локальный тензор деформации ϵ на катионе определяется из полярного разложения $T = (1 + \epsilon)R$, где R — ортогональная матрица, которая описывает поворот от “номинального” тетраэдра к напряжённому. Можно заметить, что ϵ не описывает локальную конфигурацию атомов однозначно: она однозначно определяется относительным положением четырёх

¹В принципе, можно выбрать любую линейно независимую комбинацию этих векторов.

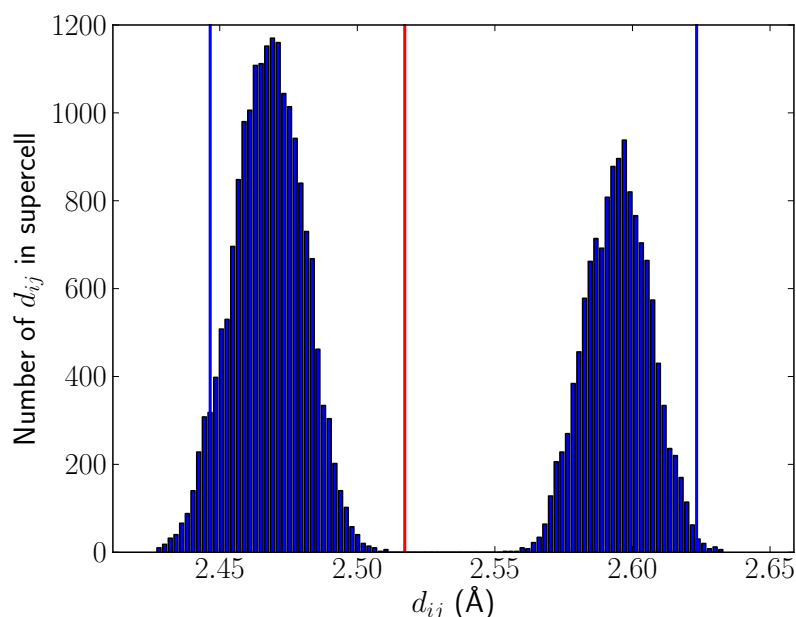


Рис. 2.3: Распределение длин химических связей в сверхъячейке случайного раствора InGaAs после минимизации упругой энергии (2.24). Вертикальные синие линии соответствуют длинам химических связей в объёмных InAs и GaAs, вертикальная красная линия показывает длину химических связей виртуального раствора $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$, полученную линейной интерполяцией [A9].

анионов, окружающих данный катион (и наоборот) и изменение положения катиона относительно окружающих его анионов не меняет таким образом определённый локальный тензор деформации. Для того, чтобы учесть положение катиона, можно использовать дополнительный внутренний вектор деформации \mathbf{u} , определённый как (масштабированное к межатомному расстоянию без деформации) смещение катиона от центра сферы, которая проходит через окружающие его анионы. Стоит отметить, что в объёмном материале тензор деформации и внутренний вектор деформации пропорциональны друг другу и связаны параметром Клейнмана ζ , такая зависимость не обязана выполняться в случае равновесных положений для произвольного химического окружения.

Отдельно стоит отметить расчёт внутренних деформаций в тройных растворах, выполненный нами в работе [A9]. Как было показано в измерениях EXAFS ещё

в 80-е годы [91; 92], в тройных твёрдых растворах длины отдельных химических связей остаются близкими к значениям в соответствующих бинарных материалах. Было интересно проверить, насколько хорошо такая ситуация описывается в методе поля валентных сил. Кроме того, такой расчёт требовался для расчёта электронных свойств случайного раствора в методе сильной связи (см. ниже). Для расчёта использовалась кубическая сверхъячейка размером $(10a)^3$ содержащая 8000 атомов. Атомы были случайно распределены в решётке цинковой обманки в соответствии с составом твёрдого раствора, затем были заданы периодические граничные условия, соответствующие постоянной решётки раствора a_0 , и равновесные положения атомов были найдены минимизацией упругой энергии рассчитанной в методе поля валентных сил (2.24). После минимизации были получены положения атомов в релаксированной структуре. Распределение длин химических связей для твёрдого раствора $\text{In}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}$ показано на рис. 2.3. Оно демонстрирует хорошее согласие с экспериментальными данными [91]. Хорошо видно, что в твёрдом растворе нет ни одной химической связи с длиной, соответствующей постоянной решётки раствора.

2.3.2 Включение упругих деформаций в гамильтониан сильной связи

Для расчёта состояний в наноструктурах с учётом влияния упругих деформаций метод сильной связи пришлось несколько модифицировать. За основу взята стандартная модель сильной связи $spds^*$, которая детально описана в разделе 2.1. Как было показано ранее [87–90], стандартный эмпирический метод сильной связи позволяет детальное описание электронной структуры недеформированных материалов, но его применимость к деформированным материалам ограничена. Для более полного описания деформаций использовалась процедура из работы [88]. Ниже приведено объяснение процедуры для объёмного материала. Процедура может быть использована для учёта деформаций в наноструктурах, процедура расчёта микроскопического тензора деформаций объясняется в параграфе 2.3.1.

Вклад в гамильтониан сильной связи от деформаций можно разделить на три

Таблица 2.2: Параметры зависимости от деформаций, использованные в расчётах в работах [A9; A14]. В дополнение к явно приведённым в таблице параметрам, $\alpha_{s^*} = 2.0$; $n_{s^*s^*\sigma} = n_{s^*d\sigma} = n_{dd\sigma} = n_{dd\pi} = n_{dd\delta} = 2.0$.

	InAs	GaAs	GaSb	InSb	AlAs
α_s^a	0.5603	0.0000	2.3379	3.7257	0.9720
α_p^a	1.9539	1.6257	1.6791	1.9344	1.8880
α_d^a	1.7005	2.4531	2.1356	1.7686	2.0600
α_s^c	0.5603	0.0000	2.3378	3.7257	0.9720
α_p^c	1.9539	1.6257	1.6791	1.9344	1.8880
α_d^c	1.7005	2.4531	2.1356	1.7686	2.0600
$n_{ss\sigma}$	5.4002	4.5619	4.5148	2.6840	2.0880
$n_{sp\sigma}$	4.4014	3.0363	6.1992	5.1288	5.7560
$n_{sd\sigma}$	6.8053	3.1594	5.8593	3.9353	4.4720
$n_{ss^*\sigma}$	5.8401	3.2676	4.8067	2.5400	2.8600
$n_{s^*p\sigma}$	6.8116	6.9229	5.4202	3.0409	3.2240
$n_{pp\sigma}$	6.9787	6.2602	3.5118	7.1611	5.1560
$n_{pp\pi}$	6.0189	7.0824	2.2676	4.5794	2.7960
$n_{pd\sigma}$	2.7559	3.5344	5.1031	2.6183	5.5920
$n_{pd\pi}$	6.0212	7.3976	4.9576	2.9027	4.8080
π_{001}	0.0952	0.1476	0.1130	0.1993	0.1000
π_{111}	0.1456	0.1588	0.1236	0.1000	0.1160

существенно различные части:

Первый вклад — масштабирование матричных элементов переноса в соответствии с длиной химической связи [61]

$$V_{n_1, n_2; l_1 l_2 L} = V_{n_1, n_2; l_1 l_2 L}^0 \left(\frac{r_{n_1, n_2}}{d_{n_1, n_2}} \right)^{n_{l_1 l_2 L}}, \quad (2.33)$$

где n_1 и n_2 — номера соседних атомов, $l_1 l_2 L$ нумерует соответствующие недиагональные параметры Слэтера – Костера (2.7), r_{n_1, n_2} — длина химической связи в реальной структуре с учётом деформаций, d_{n_1, n_2} — длина химической связи в недеформированном объёмном бинарном материале и $n_{l_1 l_2 L}$ — показатель степени в законе масштабирования [61]. В работе [A8] использовались “стандартные” параметры из статьи Жанку [61], а в работах [A9; A14] была выполнена оригинальная параметризация, приведённая в таблице 2.2.

Второй вклад, который также рассматривается в работах [87–90; 93] — сдвиг энер-

гий орбиталей, пропорциональный гидростатической компоненте тензора деформаций.

В работе [A8] использовался оригинальный подход из работы Жанку:

$$E_\beta = E_\beta^0 - \alpha^{J-M} \text{Tr} \varepsilon, \quad (2.34)$$

с константой из этой работы.

В работах [A9; A14] параметризация была кардинально пересмотрена, выражение (2.34) было переписано в виде

$$E_\beta = E_\beta^0 - \alpha_\beta (E_\beta - E_{\text{ref}}) \frac{\text{Tr} \varepsilon}{3}, \quad (2.35)$$

где β нумерует орбитали, α_β — параметры, приведённые в таблице 2.2. Для каждого бинарного материала опорная энергия определена как $E_{\text{ref}} = E_{s^*} - 6E_{\langle 1,0,0 \rangle}$, где $E_{\langle 1,0,0 \rangle} = \hbar^2(2\pi/a_0)^2/2m_0$ и a_0 — постоянная решётки. Опорная энергия введена, чтобы избежать зависимости параметров от выбора точки отсчёта диагональных энергий, которая меняется при учёте разрыва зон на интерфейсах между различными материалами. Масштабирование к энергии орбиталей, которое было предложено ранее [88], было выбрано для того, чтобы результат был точным для свободных электронов в кристалле, для которых энергия чисто кинетическая. Выбор опорной энергии обусловлен попыткой сохранить, в первом приближении, орбитали s^* теми же, что в пределе свободного электрона, и таким образом, число подгоночных параметров уменьшено фиксированием $\alpha_{s^*} = 2.0$. E_{ref} можно качественно считать усреднённым кристаллическим потенциалом.

Третий вклад — расщепление вырожденных диагональных энергий орбиталей в соответствии с симметрией деформации [87–90]. Простейшим подходом является использование поправки, пропорциональной тензору деформации [A8; A9; A14; 88]. Тензор деформации здесь — входной параметр, который можно получить в стандартной теории упругости или атомистическом методе, например методе поля валентных сил, см. параграф 2.3.1. Используя метод инвариантов, можно показать, что диагональный блок для p -орбиталей на одном атоме в гамильтониане сильной свя-

зи (базисные функции p_x, p_y, p_z) в линейном по компонентам тензора деформации порядке должен иметь вид

$$\delta\hat{H} = \begin{bmatrix} \lambda_1(\sqrt{3}\varepsilon_1 - \varepsilon_2) & \lambda_2\varepsilon_{xy} + \xi_u u_z & \lambda_2\varepsilon_{zx} + \xi_u u_y \\ \lambda_2\varepsilon_{xy} + \xi_u u_z & -\lambda_1(\sqrt{3}\varepsilon_1 + \varepsilon_2) & \lambda_2\varepsilon_{yz} + \xi_u u_x \\ \lambda_2\varepsilon_{zx} + \xi_u u_y & \lambda_2\varepsilon_{yz} + \xi_u u_x & 2\lambda_1\varepsilon_2 \end{bmatrix}, \quad (2.36)$$

где определены комбинации тензора деформаций, преобразующиеся по двумерному неприводимому представлению точечной группы T_d , $\varepsilon_1 = \sqrt{3}(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})$, $\varepsilon_2 = 2\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$, здесь $\varepsilon_{\alpha\beta}$ — компоненты тензора деформаций и \mathbf{u} — вектор внутренних напряжений [85]. Следуя работе [88] также полагается $\xi_u = \pm\lambda_2$, где знак “+” берётся для аниона и “−” для катиона. Чтобы параметризация была более компактной, в работах [A9; A14] предполагается, что параметры на анионе и катионе связаны соотношением:

$$\begin{aligned} \lambda_{1\tau} &= \frac{1}{2}(E_{p\tau} - E_{\text{ref}})\pi_{100}, \\ \lambda_{2\tau} &= -\frac{8}{3}(E_{p\tau} - E_{\text{ref}})\pi_{111}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Здесь τ — анион или катион и π_{100}, π_{111} — параметры, введённые в работе [88]. Стоит отметить, что в принципе, совершенно аналогичное расщепление можно добавить в гамильтониан для базисных функций d -орбиталей преобразующихся по неприводимому представлению Γ_{15} . Однако, в полупроводниках с решёткой цинковой обманки, влияние на деформационные потенциалы в точке Γ расщеплений p - и d -орбиталей аналогично, и для простоты, в работах [A9; A14] расщепление d орбиталей не учитывалось.

В работах [A9; A14] количество параметров уменьшено за счёт того, что коэффициенты $n_{l_1 l_2 l}$ для близких к состояниям свободного электрона состояний s^* и d принимаются равными 2 и считается, что они упорядочены в соответствии с химическими свойствами элементов. По сравнению с другими параметризациями с учётом деформаций, этот подход обладает относительно небольшим числом параметров. Тем не менее, определение параметров с учётом деформаций для тройных растворов

вида InGaAsSb затруднено из-за небольшого числа хорошо задокументированных деформационных потенциалов. Устойчивость параметризации была аккуратно проверена с помощью генетического алгоритма. Численные эксперименты показали, что есть несколько наборов параметров, которые точно описывают основные деформационные потенциалы и объёмные свойства объёмных двойных соединений не позволяют сделать однозначный выбор между ними. Чтобы компенсировать эту неоднозначность, в параметризацию в работах [A9; A14] было добавлено целевое значение нелинейности ширины запрещённой зоны от состава твёрдого раствора. Также было фиксировано значение вклада разрыва валентной зоны в нелинейность запрещённой зоны 30%. Деформационные потенциалы и нелинейность ширины зоны численно подогнаны так, чтобы воспроизводить рекомендованные значения в центре зоны Бриллюэна из работы [94]. Объёмные параметры эмпирического метода сильной связи приведены в таблице 2.3. Это слегка переработанный вариант параметров из статьи [61]. Стоит отметить, что в случае существенного изменения этих параметров, деформационные параметры также должны быть изменены.

Хотя представленный метод в представленном виде использовался только для объёмных материалов с решёткой цинковой обманки и алмазной решёткой, включение в гамильтониан сильной связи расщепления диагональных энергий орбиталей позволило также построить модель сильной связи для силицена [A6; A7]. Силицен представляет себе моноатомный слой атомов кремния, расположенный в гексагональной решётке. От структуры графена он отличается наличием “баклинга” — смещения атомов в различных подрешётках из плоскости листа силицена. Было показано, что для силицена можно использовать стандартные параметры кремния из работы [61], если учесть перенормировку диагональных энергий за счёт сильного искажения углов связей по сравнению с объёмным кремнием. Смешанная sp^2-sp^3 гибридизация p орбиталей означает, что энергия электронов на p_z орбитали, которая направлена поперёк плоскости листа силицена, существенно отличается от энергии $p_{x,y}$ орбиталей, лежащих в плоскости листа силицена. Учёт такого отличия позволя-

Таблица 2.3: Объёмные параметры эмпирического метода сильной связи, используемые для описания деформированных материалов и твёрдых растворов на основе InGaAsSb и AlGaAs. Все параметры в эВ.

	InAs	GaAs	GaSb	InSb	AlAs
a	6.0580	5.6500	6.0959	6.4794	5.6600
VBO	0.4000	0.0000	0.7600	1.0500	-0.5600
E_s^a	-6.4738	-5.9820	-6.0022	-6.1516	-6.5474
$E_{s^*}^a$	16.8502	19.4477	16.4645	14.7582	18.9475
E_s^c	-0.1418	-0.3803	-0.6905	-0.3634	0.3883
$E_{s^*}^c$	16.8393	19.4548	16.4745	14.8015	18.9438
E_p^a	2.4784	3.3087	2.3961	2.1150	2.9314
E_d^a	11.3833	13.2015	11.1422	9.8811	12.4961
E_p^c	5.2829	6.3801	5.7961	5.5198	5.7735
E_d^c	11.3991	13.2055	11.1469	9.9511	12.4992
$ss\sigma$	-1.5096	-1.6874	-1.4707	-1.2228	-1.8436
$s_a^*s_c\sigma$	-2.0155	-2.1059	-1.8137	-1.6619	-1.7884
$s_a s_c^*\sigma$	-1.1496	-1.5212	-1.2303	-1.3929	-1.3059
$s^*s^*\sigma$	-3.3608	-3.7170	-3.0680	-2.8985	-3.6128
$s_a p_c\sigma$	2.2807	2.8846	2.3357	2.2046	2.5778
$s_c p_a\sigma$	2.6040	2.8902	2.5600	2.3639	2.7962
$s_a^* p_c\sigma$	1.9930	2.5294	2.0586	1.6962	2.1581
$s_c^* p_a\sigma$	2.0708	2.3883	2.2985	1.9879	2.2397
$s_a d_c\sigma$	-2.8945	-2.8716	-2.6114	-2.3737	-2.5624
$s_c d_a\sigma$	-2.3175	-2.2801	-2.3460	-2.1767	-2.3841
$s_a^* d_c\sigma$	-0.6393	-0.6568	-0.6274	-0.5548	-0.8046
$s_c^* d_a\sigma$	-0.5949	-0.6113	-0.5925	-0.4875	-0.7492
$pp\sigma$	3.6327	4.4048	3.8153	3.4603	4.1971
$pp\pi$	-0.9522	-1.4471	-1.4133	-1.1630	-1.3146
$p_a d_c\sigma$	-1.1156	-1.6035	-1.2955	-1.3928	-1.6473
$p_c d_a\sigma$	-1.3426	-1.6260	-1.8115	-1.4145	-1.7603
$p_a d_c\pi$	1.2101	1.8423	1.6714	1.1921	1.7647
$p_c d_a\pi$	1.5282	2.1421	1.8909	1.7536	2.1100
$dd\sigma$	-0.8381	-1.0885	-0.9200	-0.6688	-1.2241
$dd\pi$	1.9105	2.1560	1.8697	1.4601	2.1770
$dd\delta$	-1.3348	-1.8607	-1.6545	-1.4373	-1.7585
$\Delta_a/3$	0.1558	0.1745	0.3841	0.3810	0.1721
$\Delta_c/3$	0.1143	0.0408	0.0410	0.1275	0.0072

ет достаточно хорошо описать зонную структуру силицена с использованием всего одного подгоночного параметра.

2.3.3 Интерфейсные состояния в гетероструктурах InAs-AlSb

Для гетероструктуры, выращенной в направлении (001), в пределе классической теории упругости расстояние между атомными плоскостями i и $i + 1$ даётся, для каждого молекулярного слоя, выражением $d_{i,i+1}^{\text{layer}} = d_{i,i+1}^{\text{layer}0} [1 + 2C_{12}/C_{11}(a_{0;i,i+1} - a_{0;s})/a_{0;s}]$, где $a_{0;i,i+1}$ — постоянная решётки бинарного материала соответствующего атомным плоскостям i и $i + 1$ и $a_{0;s}$ — постоянная решётки подложки. C_{12} и C_{11} — соответствующие константы упругости. Этот результат очевидно некорректен для интерфейсов, таких как Sb=In-As из-за того, что атом In имел бы две сильно деформированные связи Sb=In, и две совершенно недеформированные связи In-As.

Начиная с основополагающей работы Тамма [95] активно обсуждалось возможное существование собственных поверхностных и интерфейсных состояний в полупроводниках. В частности, активно обсуждалась ситуация на интерфейсах между материалами без общего атома, таких как InAs/GaSb, InAs/AlSb, BeTe/ZnSe или (InGa)As-InP. В этих материалах на интерфейсе есть химические связи, которых нет в объёмных материалах слева и справа от интерфейса, например, In-Sb или Ga-As в первом примере. Такие интерфейсные связи могут, в принципе, выступать как локальная потенциальная яма, в которой могут локализовываться носители. Этот тип интерфейсных состояний, при их наличии, зависит от локальных свойств интерфейса и для их описания требуется точное количественное атомистическое моделирование, невозможное в стандартном методе плавных огибающих [96]. Наличие интерфейсных состояний в системе InAs/AlSb было впервые предложено Крёмером с соавторами в 1992 [97] как возможное объяснение сильного легирования n-типа в номинально нелегированных сверхрешётках, но затем было показано, что возможные значения разрывов зон не допускают резонансных с зоной проводимости интерфейсных состояний. InAs/AlSb обладает порядком зон типа II (разрыв зон проводимости и валентной зоны имеет один знак, так что электроны локализуются в

InSb, а дырки в AlAs) со значением разрыва валентной зоны порядка 150-200 мэВ [94]. Система InAs/AlSb актуальна для технологии: например, как основа для оптоэлектронных устройств на основе межподзонных переходов, таких как каскадные лазеры [98] в среднем инфракрасном диапазоне.

Моделирование гетероинтерфейсов InAs/AlSb и ZnSe/BeTe в рамках метода сильной связи sp^3s^* было выполнено в работах [A2; A10; A11]. В этих ранних работах, в дополнение к естественным ограничениям модели sp^3s^* , не обсуждалось влияние больших деформаций интерфейсных связей: оно учитывалось как перенормировка интерфейсных двухцентровых интегралов V_{sp} , которые считались подгоночными параметрами. Рассмотрение с учётом детального моделирования упругой релаксации уменьшает количество подгоночных параметров до одного параметра, который при этом может быть получен из первопринципных расчётов: разрыва зон на интерфейсе. Целью работы [A8] было пересмотреть случай квантовых ям InAs-AlSb с использованием расширенной схемы сильной связи, включив в модель детальный учёт деформаций и определить пределы параметров, при которых могут существовать интерфейсные состояния в этой системе.

Подход к включению влияния деформаций в метод сильной связи подробно описан в параграфе 2.3.2. Он аналогичен предложенному в работе [99] и использованному для подхода эмпирического метода псевдопотенциала [100], или подходу из работы [90] для эмпирического метода сильной связи. Однако, до недавнего времени он не сравнивался с экспериментальными данными. Простейшим тестом является расчёт вставки из одного слоя In в матрице GaAs. Экспериментально измеренная ширина запрещённой зоны составляет 1.434 эВ и хорошо известна из измерения при низких температурах оптических свойств образцов, содержащих слой In толщиной порядка монослоя, который формирует большие островки монослойной толщины [101]. Расчёты, выполненные в работе [A8] дают значение в 1.414 эВ при использовании “натурального разрыва валентной зоны” в 0.23 эВ, который хорошо согласуется с экспериментальным значением для разрыва валентной

зоны в сверхрешётках $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}/\text{GaAs}$ [102]. Стоит отметить, что при использовании классической теории упругости ширина зоны в расчёте падает до 1.366 эВ, и учёт изменения электростатического потенциала из-за пьезоэффекта уменьшает ширину зоны на 4 мэВ. Остающееся расхождение между результатами расчёта в методе сильной связи и экспериментальными данными можно отнести к латеральной локализации носителей на флуктуациях состава вставки в эксперименте.

Перейдём к сверхрешёткам InAs/AlSb . В таблице 2.4 сравниваются межатомные расстояния в области интерфейса для сверхрешётки 8/8 InAs/AlSb , полученные в “классической” и “атомистической” моделях теории упругости. Можно заметить, что в расчётах в рамках поля валентных сил (см. §2.3.1) деформации вблизи интерфейса возмущают положения атомов на расстоянии порядка одного монослоя (3Å) по обе стороны от “аномальной” интерфейсной химической связи, с осциллирующим поведением, а затем расстояния между атомными плоскостями стабилизируются к значениям, предсказываемым классической теорией упругости. Несколько контринтуитивно, деформации аномальных интерфейсных связей в направлении оси роста больше (порядка 10%) в расчётах в соответствии с полем валентных сил по сравнению с результатами классической теории упругости.

В таблице 2.5 представлены значения компонент локального тензора деформации в узлах кристаллической решётки в сверхрешётке 8/8 InAs/AlSb , рассчитанные по положениям атомов, получившимся после минимизации упругой энергии методом поля валентных сил (см. параграф 2.3.1). Стоит отдельно отметить несколько неожиданный результат: наличие тригональной двухосной компоненты растяжения ϵ_{xy} на атомах с асимметричным химическим окружением.

Для всех материалов использовались параметры сильной связи из работы [61], см. также таблицу с параметрами в работе [A8]. Расчёт также требует значений разрыва зон на интерфейсах. Хорошо задокументированные разрывы для почти недеформированных гетеропар InAs/GaSb , InAs/AlSb и GaSb/AlSb — 570, 200 и 350 мэВ соответственно. Экспериментальные значения согласуются с первопринципными

	h bulk	h classical	h VFF
Al-Sb	1,5339	1.5437	1.5436
Sb=Al	1,5339	1.5437	1.5441
Al-Sb	1,5339	1.5437	1.5367
Sb=In	1,6198	1.7234	1.7323
In-As	1,5146	1.5041	1.4962
As=In	1,5146	1.5041	1.5046
In-As	1,5146	1.5041	1.5041
In-As	1,5146	1.5041	1.5041
As=In	1,5146	1.5041	1.5035
In-As	1,5146	1.5041	1.5132
As=Al	1,4150	1.3219	1.2958
Al-Sb	1,5339	1.5437	1.5541
Sb=Al	1,5339	1.5437	1.5428
Al-Sb	1,5339	1.5437	1.5436

Таблица 2.4: Расстояние между атомными плоскостями вблизи интерфейсов. Расчёты в модели поля валентных сил сделаны для сверхрешётки из нескольких периодов 8/8 InAs/AlSb, вращенной на подложке GaSb в направлении [001].

расчётами. К сожалению, случай InSb/InAs не настолько хорошо изучен. Прямые экспериментальные результаты отсутствуют и есть сильный разброс теоретических предсказаний от 400 мэВ [103] до 700 мэВ [104]. Слой InSb толщиной в один монослой очевидно выступает в качестве “потенциальной ямы” в валентной зоне, но неопределённость в значении разрыва валентной зоны означает, что точная глубина этой ямы неизвестна, и в дальнейшем полагается как единственный свободный параметр расчёта. Напротив, интерфейс AlAs выступает в качестве “потенциального барьера”, с также плохо документированной высотой, но влияние этой неопределённости на результат пренебрежимо мало. Если принять во внимание деформации за счёт рассогласования решётки, потолок валентной зоны AlSb лежит на 210.4 мэВ выше потолка валентной зоны недеформированного InAs. Энергия размерного квантования тяжёлой дырки в квантовой яме толщины 12.2 нм (40 монослоёв) — 6.4 мэВ. Так что, естественно ожидать, что основной дырочный уровень обладает энергией 204 мэВ. На рис. 2.4 показано изменение положения основного состояния дырки в сверхрешётке 20/40 InAs/AlSb в зависимости от сдвига потолка валентной зоны InSb

	$\epsilon_{xx}(\%)$	$\epsilon_{yy}(\%)$	$\epsilon_{zz}(\%)$	$\epsilon_{yz}(\%)$	$\epsilon_{zx}(\%)$	$\epsilon_{xy}(\%)$	$d_z(\%)$
In	-2.6466	-2.6466	3.0046	0.	0.	3.2722	4.3488
As	0.6256	0.6256	-0.9296	0.	0.	0.	0.1603
In	0.6256	0.6256	-0.6694	0.	0.	0.	0.0102
As	0.6256	0.6256	-0.6859	0.	0.	0.	0.0006
In	0.6256	0.6256	-0.6849	0.	0.	0.	0.
As	0.6256	0.6256	-0.6849	0.	0.	0.	0.
In	0.6256	0.6256	-0.6849	0.	0.	0.	0.
As	0.6256	0.6256	-0.6849	0.	0.	0.	0.
In	0.6256	0.6256	-0.6849	0.	0.	0.	0.
As	0.6256	0.6256	-0.6849	0.	0.	0.	0.
In	0.6256	0.6256	-0.6849	0.	0.	0.	0.
As	0.6256	0.6256	-0.6850	0.	0.	0.	0.
In	0.6256	0.6256	-0.6838	0.	0.	0.	0.0008
As	0.6256	0.6256	-0.7030	0.	0.	0.	0.0121
In	0.6256	0.6256	-0.4032	0.	0.	0.	0.1889
As	4.1635	4.1635	-4.1120	0.	0.	-3.5379	4.3987
Al	3.5280	3.5280	-3.3576	0.	0.	-4.1734	5.1700
Sb	-0.6454	-0.6454	0.9503	0.	0.	0.	0.2156
Al	-0.6454	-0.6454	0.6113	0.	0.	0.	0.0160
Sb	-0.6454	-0.6454	0.6365	0.	0.	0.	0.0012
Al	-0.6454	-0.6454	0.6346	0.	0.	0.	0.
Sb	-0.6454	-0.6454	0.6347	0.	0.	0.	0.
Al	-0.6454	-0.6454	0.6347	0.	0.	0.	0.
Sb	-0.6454	-0.6454	0.6347	0.	0.	0.	0.
Al	-0.6454	-0.6454	0.6347	0.	0.	0.	0.
Sb	-0.6454	-0.6454	0.6347	0.	0.	0.	0.
Al	-0.6454	-0.6454	0.6347	0.	0.	0.	0.
Sb	-0.6454	-0.6454	0.6348	0.	0.	0.	0.
Al	-0.6454	-0.6454	0.6336	0.	0.	0.	0.0008
Sb	-0.6454	-0.6454	0.6499	0.	0.	0.	0.0102
Al	-0.6454	-0.6454	0.4272	0.	0.	0.	0.1388
Sb	-3.2821	-3.2821	3.6568	0.	0.	2.6367	3.5802

Таблица 2.5: Локальный тензор деформации для сверхрешётки 8/8 InAs/AlSb, согласованной по постоянной решётки с подложкой GaSb.

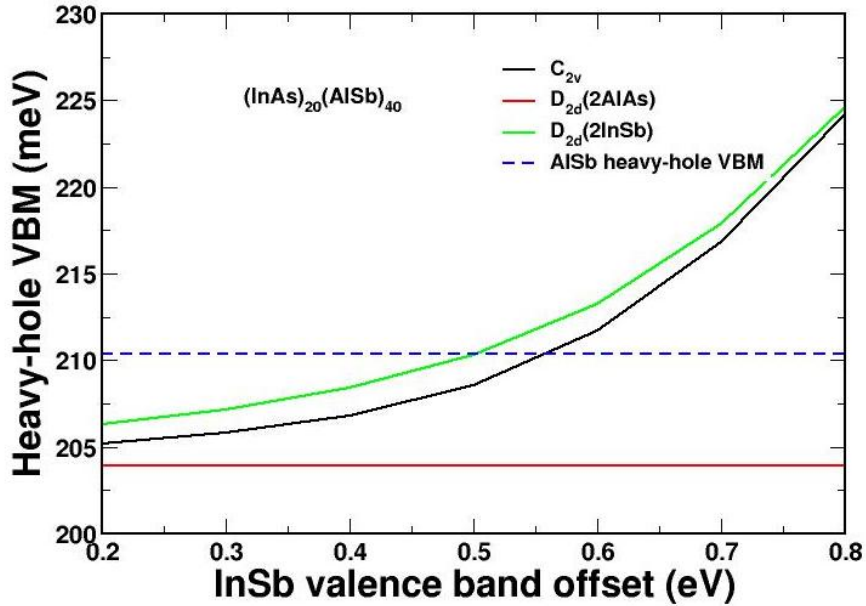


Рис. 2.4: Основная энергия дырки для сверхрешётки 20/40 InAs/AlSb с различной конфигурацией интерфейсов: C_{2v} , D_{2d} (2AlAs) и D_{2d} (2InSb). Энергии отсчитываются от потолка валентной зоны недеформированного InAs. Потолок валентной зоны (для тяжёлой дырки) в AlSb показан горизонтальной пунктирной линией при энергии 210.4 мэВ.

для трёх идеальных ситуаций: “ C_{2v} ” (разные интерфейсы AlAs и InSb), “ D_{2d} ” (2 AlAs интерфейса) и “ D_{2d} ” (2 InSb интерфейса). В случае C_{2v} для разрыва зон InAs/InSb больше чем 600 мэВ, основное состояние лежит выше потолка валентной зоны AlSb, так что оно очевидно локализовано на интерфейсе InSb. Для меньших значений разрыва зон основное состояние лежит между потолком валентной зоны AlSb и 204 мэВ: ситуация лучше описывается как обычная квантовая яма с возмущением притяжения на одном интерфейсе, которое уменьшает энергию размерного квантования и несколько сдвигает центр волновой функции. Как видно из рис. 2.5а, во всех случаях волновая функция сильно асимметрична по отношению к центру слоя AlSb: до тех пор, пока толщина AlSb остаётся конечной, трудно определить хороший критерий существования интерфейсного состояния. Численные эксперименты с большими толщинами показывают, что 500 мэВ — практическая энергия отсечки

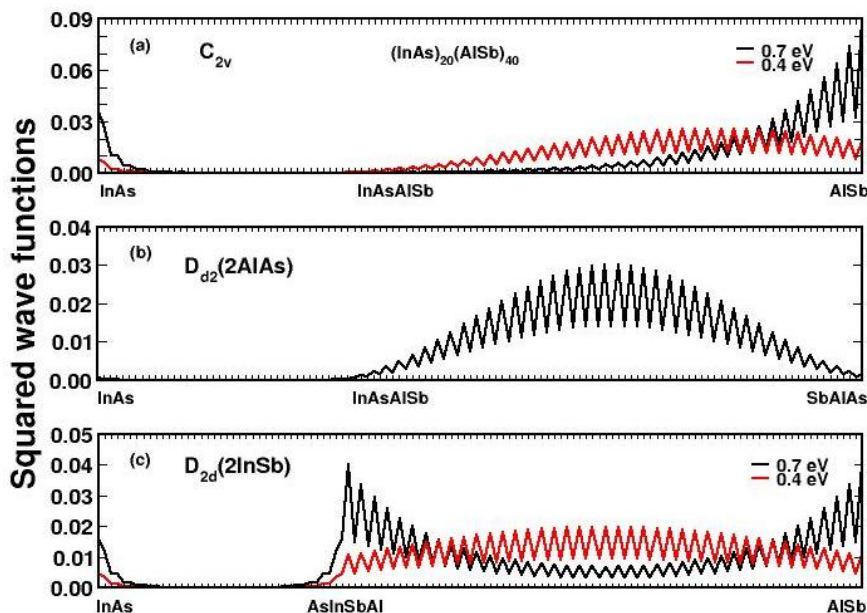


Рис. 2.5: (a) Волновая функция основного состояния дырки для сверхрешётки 20/40 InAs/AlSb при двух значениях сдвига валентной зоны InSb, 700 и 400 мэВ. Сплошная линия соединяет амплитуды коэффициентов сильной связи на атомах. Во всех материалах состояния на краю валентной зоны обладают сильно анионным характером; (b), (c) То же для конфигураций D_{d2} , 2 AlAs и D_{d2} , 2 InSb.

для существования связанного состояния на InSb интерфейсе между InAs и AlSb.

Случай D_{d2} с двумя интерфейсами AlAs, который представлен на рис. 2.4, 2.5(b), соответствует обычной квантовой яме. Конфигурация D_{d2} 2 InSb более интересна из-за того, что интерфейсные состояния могут существовать на обоих интерфейсах и, взаимодействуя, расщепляться на симметричное (связывающее) или антисимметричное (антисвязывающее) состояния, с величиной расщепления, сильно зависящей от толщины слоя AlSb [A2; A11]. Из-за этого взаимодействия энергия основного состояния практически не меняется при уменьшении толщины слоя AlSb. Этот результат показан на рис. 2.6. Похожая тенденция также наблюдается для интерфейсных состояний, связанных через слой InAs, но в гораздо меньшей степени из-за сильного затухания интерфейсных состояний внутрь InAs.

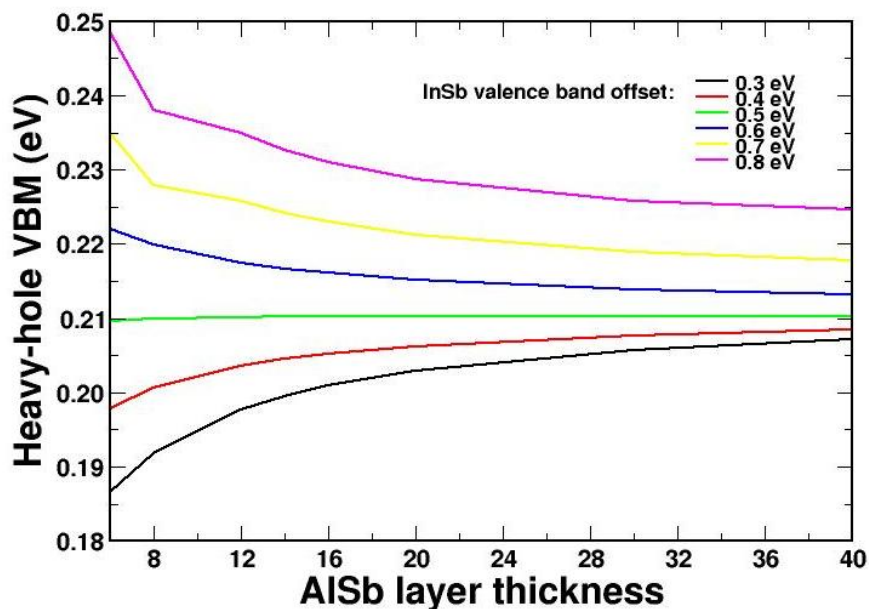


Рис. 2.6: Зависимость энергии основного состояния дырки от толщины AISb для конфигурации D_{2d} , 2 InSb.

2.3.4 Описание твёрдых растворов

Для атомистического расчёта твёрдых растворов “правильно” проводить расчёт достаточно большой сверхъядчейки со случайно выбранным распределением атомов, и затем проводить процедуру раскладывания (unfolding) полученной зонной структуры, возможно, усредняя результат по реализациям, чтобы получить эффективную зонную структуру раствора [105–108]. Однако, такой подход вряд ли возможен в рамках первопринципных расчётов, и вычислительно очень затратен даже в таких эмпирических методах как метод сильной связи [A1; 61]. Кроме того, для ряда приложений использование такого подхода является превышением точности: для расчёта оптических и транспортных свойств устройств на основе гетероструктур требуется метод, который учитывает особенности атомистической структуры максимально экономично с точки зрения вычислительной мощности. Для моделирования простых квантовых ям или проволок вычислительная сложность эмпирического метода сильной связи вполне сравнима с приближением эффективной массы: дискретиза-

ция дифференциальных уравнений $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ метода требует нефизически малого шага пространственной сетки, в то время как в атомистических подходах дискретизация гамильтониана ограничена снизу длиной химической связи. В то же время, эмпирический метод сильной связи упрощает рассмотрение границ, учитывает атомистическую симметрию интерфейса и свойства ультратонких слоёв, и даёт возможность расчётов во всей зоне Бриллюэна [A1].

Приближение виртуального кристалла (ПВК), которое является стандартным для подхода плавных огибающих, могло бы быть идеальным компромиссом между атомистическим разрешением и вычислительной сложностью: вместо полного атомистического расчёта твёрдого раствора в моделировании гетероструктур можно было бы использовать представление в методе сильной связи виртуального бинарного материала, который имитирует зонную структуру раствора. К сожалению, связь между зонной структурой твёрдого раствора и параметризацией в методе сильной связи исходных бинарных материалов не совсем прямая, так как в большинстве материалов наблюдается нелинейность материальных параметров (например, ширины запрещённой зоны) от состава твёрдого раствора. Это сильно ограничивает использование эмпирического метода сильной связи в моделировании приборов. В работе [A9] предложен оригинальный метод интерполяции параметров виртуально кристалла без привлечения дополнительных параметров.

Тройные материалы на основе InGaAsSb — идеальный контрольный набор для такой теории: свойства этих материалов хорошо задокументированы и они широко используются в современных устройствах электроники и оптоэлектроники. В то же время, они обладают свойствами, воспроизведение которых нетривиально: нелинейность запрещённой зоны в некоторых тройных растворах довольно большая, так, абсолютный минимум ширины запрещённой зоны достигается при $x = 0.4$ в твёрдом растворе $\text{InAs}_x\text{Sb}_{1-x}$. В работе [109] эта нелинейность учитывалась в методе сильной связи введением нелинейности диагональных энергий и матричных элементов переноса. Такой подход даёт разумное согласие с экспериментом, но за

	InAs	GaAs	GaSb	InSb	In _{0.2} Ga _{0.8} As	In _{0.53} Ga _{0.47} As	InAs _{0.4} Sb _{0.6}
E_g (эВ)	0.417	1.519	0.811	0.234	1.207	0.814	0.1239
m^* / m_e	0.0235	0.066	0.0402	0.0132	0.0519	0.037	0.0069
a_c (эВ)	-5.08	-7.17	-7.50	-6.94	-6.62	-5.88	-6.04
a_v (эВ)	1.00	1.16	0.80	0.36	1.22	1.23	0.40
b (эВ)	-1.80	-2.00	-2.00	-2.00	-1.35	-0.13	-0.54
d (эВ)	-4.25	-5.82	-5.09	-5.18	-5.22	-5.00	-4.86

Таблица 2.6: Некоторые параметры материалов, рассчитанные с использованием деформационных параметров из таблицы 2.2 и параметрами недеформированного гамильтониана эмпирической сильной связи из таблицы 2.3.

счёт большого числа дополнительных параметров. Наблюдаемая корреляция между нелинейностью параметров и рассогласованием решётки исходных бинарных материалов наводит на мысль, что рассогласование решётки является причиной сильной нелинейности, на этом основан подход, предложенный в работе [A9].

Параметры сильной связи твёрдого раствора $A_xB_{1-x}C$ конструируются из параметров сильной связи бинарных материалов AC и BC используя следующую процедуру: Сначала постоянная решётки твёрдого раствора находится как линейная интерполяция между постоянными решёток бинарных материалов (закон Вегарда). Затем учитывается перенормировка параметров сильной связи в соответствии с упругими деформациями, следуя процедуре, описанной в разделе 2.3, для того чтобы найти параметры материалов AC и BC, деформированных к постоянной решётки раствора. Затем параметры сильной связи раствора получаются линейной интерполяцией деформированных бинарных материалов.

Для сравнения с экспериментальными значениями используются значения из работы [110]. Как видно из рис. 2.7, сравнение близко к идеальному. Нелинейность ширины запрещённой зоны воспроизводится очень точно. Было также проверено, что изменение положения потолка валентной зоны и дна зоны проводимости отдельно хорошо согласуется с доступными экспериментальными данными. Также наблюдается разумное поведение основных свойств твёрдых растворов в ПВК, таких как эффективные массы и деформационные потенциалы. Эффективные массы элек-

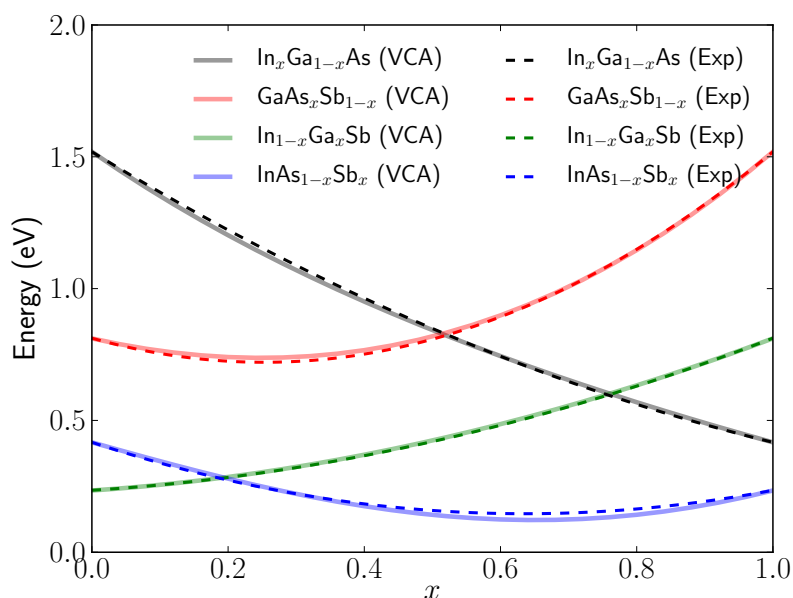


Рис. 2.7: Ширины запрещённой зоны в зависимости от состава для тройных растворов, рассчитанные в оригинальной интерполяции в рамках эмпирического метода сильной связи [A9] (сплошные линии) сравниваются с доступными экспериментальными данными (штриховые линии) [110].

тронов и дырок и деформационные потенциалы бинарных материалов и некоторых широко используемых растворов приведены в таблице 2.6.

Также в работе [A9] было проверено, насколько результаты приближения виртуального кристалла отличаются от случайного раствора — выбирается достаточно большая сверхъячейка, в ней случайным образом выбираются положения атомов в соответствии с их долей в растворе, в полученной ячейке проводится минимизация энергии упругих деформаций в соответствии с процедурой, описанной в §2.3.1. Полученные равновесные положения атомов и микроскопический тензор деформаций используется для того, чтобы построить матричные элементы гамильтониана сильной связи и найти несколько собственных энергий вблизи запрещённой зоны, используя оригинальную реализацию алгоритма итераций Ланцоша с жирным перезапуском [84]. По этим энергиям делается оценка ширины запрещённой зоны

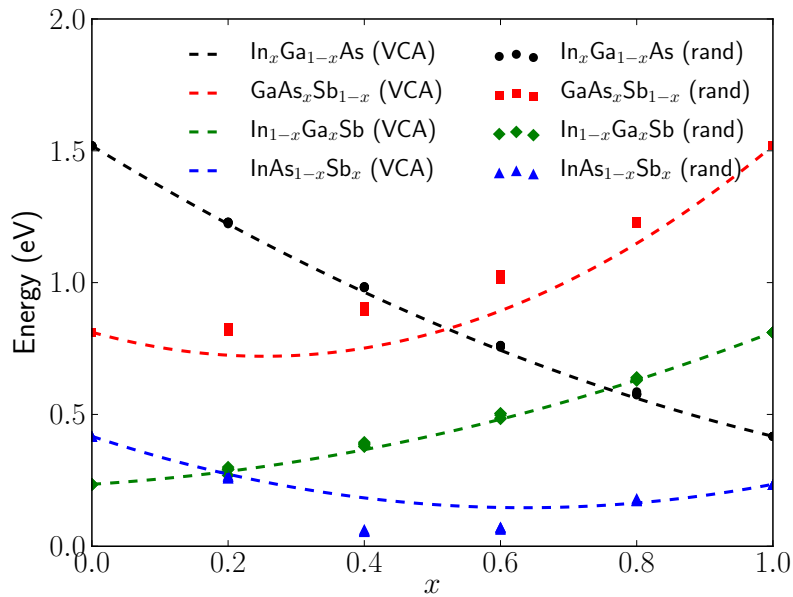


Рис. 2.8: Ширины запрещённой зоны случайного твёрдого раствора (символы) в зависимости от состава для сверхъядчейки $10a \times 10a \times 10a$, их сравнение с приближением виртуального кристалла (пунктирные линии).

твёрдого раствора. Её значение зависит от конкретного расположения атомов в рассматриваемой сверхъядчейке. Чтобы оценить ошибку из-за конечности сверхъядчейки расчёт повторяется для набора из пяти реализаций сверхъядчейки и полученные значения сравниваются с расчётом в рамках приближения виртуального кристалла. Результаты расчётов для всех четырёх тройных твёрдых растворов в зависимости от состава x представлены на рис. 2.8. Пунктирными линиями показана ширина запрещённой зоны рассчитанная в рамках приближения виртуального кристалла и точками показана ширина зоны случайного раствора. Как видно из графика, несмотря на то, что последний обладает нетривиальным распределением упругих напряжений и не может быть непосредственно сопоставлен с виртуальным кристаллом, ширины зон, рассчитанные с тем же набором параметров, находятся в хорошем согласии. Для более детального и точного сравнения требуется процедура раскладывания зон [105–108].

2.4 Расчёт матричных элементов оптических переходов

2.4.1 Процедура расчёта в методе сильной связи

Матричные элементы оптических переходов определяются матричными элементами оператора скорости [111]

$$\mathbf{v} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{\mathbf{r}}, \mathcal{H}] , \quad (2.38)$$

где \mathcal{H} — гамильтониан сильной связи, а $\hat{\mathbf{r}}$ — оператор координаты. Так как гамильтониан сильной связи \mathcal{H} нам известен, для вычисления оптических свойств нужны только матричные элементы оператора координаты на базисных функциях.

Кажется очевидным, что, в меру предположений метода о локальности и ортогональности базисных функций, матричные элементы оператора координаты будут определяться координатами центров атомов. Следуя этой логике, изначально было предложено [111; 112] использовать оператор координаты в виде

$$\hat{\mathbf{r}} = \sum_{n\alpha} \mathbf{r}_{Sn} |\phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\rangle \langle \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)| \quad (2.39)$$

где \mathbf{r}_n — координаты атома с номером n (здесь и ниже мы для краткости опускаем суммирование по элементарным ячейкам). Часто при вычислении оптических свойств с использованием метода сильной связи [A10; A11] ограничиваются (2.39), так как это позволяет получить матричные элементы оператора оптических переходов без использования дополнительных параметров, зная только матричные элементы гамильтониана.

Несложно показать, что оператор скорости в явном виде можно записать в базисе сильной связи как

$$\mathbf{v}_{n\alpha, n'\beta}(\mathbf{k}) = \frac{i}{\hbar} \sum_l \sum_{nb(n;l)=n'} \mathbf{r}_{n;l} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{n;l}) V_{\alpha\beta}(\mathbf{r}_{n;l}) , \quad (2.40)$$

то есть оператор скорости имеет ту же структуру, что гамильтониан, но диагональные блоки соответствующие атомам равны нулю, а недиагональные умножаются на вектора химических связей между атомами.

Как было указано в работах [113; 114], локальность функций не приводит с необходимостью к диагональности оператора координаты на одном атоме, это связано с неявной процедурой ортогонализации исходных атомных функций в эмпирическом методе сильной связи [115; 116]. Для более точного описания оптических переходов можно также учитывать [117] внутриатомные дипольные компоненты оператора координаты, при этом оператор координаты принимает более сложный вид

$$\hat{\mathbf{r}} = \sum_{n\alpha} \mathbf{r}_n |\phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\rangle \langle \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)| + \sum_{n\alpha\beta} \mathbf{d}_{n\alpha\beta} |\phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\rangle \langle \phi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)|, \quad (2.41)$$

где $\mathbf{d}_{n\alpha\beta}$ задаёт переходы между различными орбиталями на одном атоме. Как показано в [118; 119], из-за неполноты базиса эмпирического метода сильной связи, кроме появления дополнительных параметров, внутриатомные дипольные элементы $\mathbf{d}_{n\alpha\beta}$ приводят к тому что в эмпирический метод сильной связи нельзя добавить взаимодействие с электромагнитным полем в калибровочно-инвариантном виде [112]. В работе [119] предложен метод построения калибровочно-инвариантного эмпирического метода сильной связи с внутриатомными переходами. Стоит отметить, что в практических вычислениях отсутствие калибровочной инвариантности вряд ли представляет существенную проблему до тех пор, пока вычисления позволяют получать результаты с требуемой точностью.

Выражение (2.38) вместе с (2.39) или (2.41) позволяет вычислять вероятность перехода. В поляризации \mathbf{e} для пары уровней, задающихся векторами коэффициентов сильной связи $C_{n\alpha}^e, C_{n\alpha}^h$ вероятность перехода пропорциональна квадрату матричного элемента оператора скорости на этих векторах

$$\langle e | v | h \rangle = \sum_{n\alpha n'\beta} C_{n\alpha}^{h*} \mathbf{e} \cdot \mathbf{r}_{nn'} H_{n\alpha, n'\beta} C_{n'\beta}^e \quad (2.42)$$

Коэффициент пропорциональности зависит от нормировки волновых функций и типа системы (он будет различен для локализованных состояний, двумерного электронного газа или состояний в объёмном полупроводнике). Для вычисления

полного радиационного времени без учёта поляризации надо просуммировать по возможным направлениям излучения. Так, для квантовых точек радиационное время будет равно [A20]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4e^2\sqrt{\varepsilon_{\text{out}}}(E_e - E_h)}{3\hbar^2c^3} \mathcal{F}^2 |\langle e | v | h \rangle|^2, \quad (2.43)$$

где $\mathcal{F} = 3\varepsilon_{\text{out}}/(2\varepsilon_{\text{out}} + \varepsilon_{\text{in}})$ локальный полевой фактор выражающийся через константы диэлектрической восприимчивости точки ε_{in} и диэлектрической матрицы ε_{out} , E_e и E_h – энергии соответствующих состояний. Для учёта возможного вырождения состояний, скорость (2.43) надо просуммировать по конечным состояниям $|h\rangle$ с одинаковой энергией и усреднить по начальным состояниям $|e\rangle$.

2.4.2 Анизотропия оптических переходов на интерфейсе типа II

В кристаллах кубической симметрии тензор второго ранга изотропен. Поэтому оптические свойства таких кристаллов без учёта эффектов пространственной дисперсии и нелинейной восприимчивости также изотропны. В частности, коэффициент поглощения света не зависит от направления распространения и состояния поляризации световой волны, а фотолюминесценция не поляризована (в пренебрежении эффектами оптической памяти). Гетероструктура, выращенная на основе кубических композиционных материалов, обладает одноосной анизотропией по отношению к оси роста, но возникает ли при этом латеральная анизотропия, не столь очевидно. Пусть материалы SA и C'A' имеют кристаллическую решётку цинковой обманки (точечная группа T_d) и гетероструктура SA/C'A' выращена в направлении [001]. Здесь символы C, C' и A, A' обозначают соответственно катионы и анионы. В монокристалле SA каждый атом находится в тетраэдрическом окружении атомов другого сорта, откуда следует тетраэдрическая симметрия кристалла. Для атома на идеальном интерфейсе в гетероструктуре, например атома A две связи (скажем, C'–A) лежат в плоскости (110), а две другие (A–C) лежат в ортогональной плоскости ($1\bar{1}0$). В итоге, интерфейс SA/C'A' обладает симметрией точечной группы C_{2v} .

Пониженная симметрия интерфейса приводит к ряду эффектов, которые будут наиболее детально обсуждаться во введении раздела 3.1, а сейчас мы отдельно обсудим влияние пониженной симметрии интерфейса на оптические свойства гетеропереходов типа II.

Экспериментальный анализ поляризации краевой фотолюминесценции гетероструктур типа II показал [120–122], что для них оптическая анизотропия, оцениваемая по степени линейной поляризации, составляет несколько десятков процентов и может достигать 80%. По определению, в гетеропаре типа II электроны и дырки размерно квантованы в различных слоях и волновая функция электрона и дырки экспоненциально затухает в примыкающих слоях. Так как матричный элемент межзонной излучательной рекомбинации пропорционален перекрытию волновых функций электрона и дырки, при достаточно большом разрыве зон вклад в интеграл перекрытия вносит узкая область вблизи интерфейса. В итоге, пониженная C_{2v} симметрия интерфейса оказывается важна для оптических переходов, что приводит к гигантской линейной поляризации в многослойных образцах ZnSe/BeTe [122].

Для анализа гигантской латеральной оптической анизотропии гетероперехода ZnSe/BeTe в работе [A10] был выполнен в методе сильной связи расчёт оптических переходов в таких структурах. Так как использовался простейший вариант метода sp^3 , не было возможности точно учесть свойства интерфейса за счёт упругих напряжений и для анализа зависимости поляризации от свойств интерфейса предполагалось, что параметры сильной связи на интерфейсе могут существенно отличаться от объёмных.

Результат моделирования показал, что возможная линейная поляризация существенно зависит от химического состава интерфейса, см. рис. 2.9. В работе рассматривались только идеальные интерфейсы, которые имеют определённый химический состав: ZnTe или BeSe. В зависимости от этого состава расчёт давал существенную анизотропию (ZnTe) в широком диапазоне параметров, в том числе близких к ожидаемым или допускал заметную анизотропию только для параметров, существенно

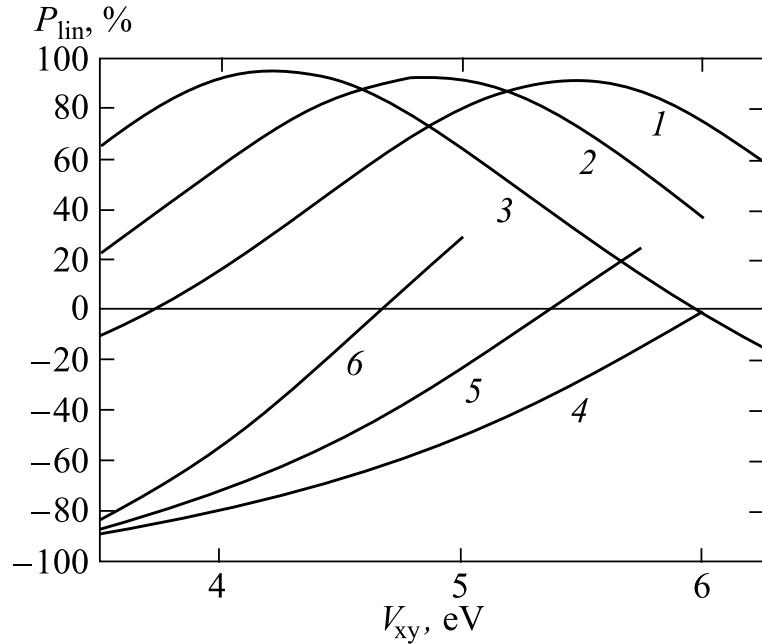


Рис. 2.9: Линейная поляризация фотолюминесценции в гетероструктуре ZnSe/BeTe в зависимости от параметра сильной связи V_{xy} на интерфейсе для гетероперехода с интерфейсной связью ZnTe (кривые 1,2,3) или BeSe (кривые 4,5,6). Параметры сильной связи для обоих материалов приведены в работе [A10]. Кривые 1, 2, 3 рассчитаны соответственно при значении диагональной энергии $E_{pc} = 5, 6, 7$ эВ для интерфейсного Zn, кривые 4, 5, 6 при $E_{pc} = 3, 4, 5$ эВ для интерфейсного Be. Для остальных интерфейсных параметров выбраны средние значения.

отличных от объёмных (BeSe). Стоит отметить, что в экспериментах более стабильно растёт как раз преимущественно интерфейс ZnTe так как рассогласование решётки для этого материала и объёмных ZnSe и BeTe относительно невелико.

К сожалению, ограниченность метода не позволила сделать однозначного вывода о величине эффекта и возможности его контроля, но расчёт показал применимость метода сильной связи для описания таких эффектов.

В работе [A11] результаты, полученные в [A10] были подтверждены в более совершенном расчёте в рамках sp^3s^* метода сильной связи с учётом спин-орбитального расщепления. Кроме того, в работе [A11] был рассмотрен гетеропереход типа II между InAs и AlSb, для которого также ожидалась существенная латеральная оптическая анизотропия. Результат моделирования предсказывает заметную, хотя и существен-

но меньшую латеральную оптическую анизотропию для интерфейса InSb. Также было показано, что в этой системе можно ожидать наличие локализованных на интерфейсе дырочных состояний.

Вопросу о наличии интерфейсных состояний в системе InAs/AlSb на интерфейсе с составом InSb также была посвящена работа [A8], результаты которой подробно изложены в параграфе 2.3.3. Метод сильной связи в варианте $sp^3d^5s^*$ без подгоночных параметров позволяет не просто оценить возможность наличия таких состояний, но сделать чёткий вывод о их формировании и свойствах. В работе [A8] было показано, что интерфейс понижает симметрию состояний, приводя к смешиванию тяжёлых и лёгких дырок на интерфейсе, что приводит к линейной поляризации излучения в направлении оси роста из-за C_{2v} симметрии системы [123; 124]. Валентные состояния в гетероструктурах InAs/AlSb локализованы в слое AlSb, с максимумом близко к химическим связям InSb. Они чувствуют сильное спин-орбитальное смешивание на атоме Sb и по этой причине ожидается относительно слабая поляризация фотолюминесценции. Анизотропия подтверждается расчётами: для сверхрешётки 20/40InAs/AlSb, в расчёте получается линейная поляризация (с главными осями вдоль направлений $[110]$ и $[\bar{1}10]$) равная 6%.

2.5 Краткие итоги

В главе 2 получены следующие основные результаты:

- Метод сильной связи позволяет точно рассчитывать энергетический спектр полупроводниковых наноструктур в широком диапазоне энергий с большой точностью, в том числе с учётом микроскопических деформаций и спин-орбитальных эффектов.
- Применение современных итерационных методов вычислительной линейной алгебры позволяет осуществлять в рамках метода сильной связи атомистические расчёты полупроводниковых наносистем, состоящих из миллионов атомов, с использованием персонального компьютера.

- Изучено формирование собственных интерфейсных состояний связанных с плоскостью химических связей In-Sb на интерфейсах в InAs/AlSb. Аккуратная параметризация объёмных материалов в рамках расширенного метода сильной связи $spds^*$ и недавний прогресс в предсказании разрывов зон фиксирует параметры сильной связи, описывающие эту систему. Обнаружено, что интерфейсные состояния дырочного типа, связанные с плоскостью связей In-Sb существуют в большом диапазоне допустимых значений разрыва зон на интерфейсе InSb/InAs.
- Был предложен простой и эффективный подход конструировать параметры эмпирического метода сильной связи тройных растворов в приближении виртуального кристалла. Он сочетает новую, компактную формулировку для параметров напряжений и линейную интерполяцию гамильтониана бинарных материалов, *деформированных к постоянной решётки раствора*. Показано, что можно получить идеальное описание нелинейности ширины запрещённой зоны тройных растворов в семействе материалов InGaAsSb. Более того, этот подход находится в хорошем согласии с расчётами раствора со случайным распределением атомов раствора в методе сверхячейки с теми же параметрами сильной связи.
- Расчёт межзонных матричных элементов оптических переходов в методе сильной связи показывает высокую латеральную оптическую анизотропию гетеропереходов типа II, обусловленную интерфейсами.

Глава 3

Спиновое расщепление подзон размерного квантования

Данная глава посвящена ряду эффектов, связанных со снятием спинового вырождения в квантовых ямах в отсутствие магнитного поля. Спин-орбитальное смешивание в низкоразмерных полупроводниковых структурах привлекает внимание так как оно позволяет управлять спинами носителей заряда, управляя их орбитальным движением [125; 126]. Заметным следствием спин-орбитального смешивания является расщепление электронных состояний в отсутствие магнитного поля. В квантовых ямах спиновое расщепление линейно по волновому вектору в плоскости k [127; 128]. Расщепление в нулевом поле определяет бóльшую часть спиновых свойств квантовых ям n -типа и ограничивает время жизни спина в широком диапазоне температур и плотностей носителей. На микроскопическом уровне спиновое расщепление электронных состояний возникает за счёт отсутствия центра инверсии в квантовой яме, которое может быть обусловлено объёмной, структурной или интерфейсной инверсионной асимметрией [A18; 129; 130].

3.1 Объёмная, структурная и интерфейсная инверсионная асимметрия

Понимание деталей электронных свойств полупроводниковых гетероструктур всегда было ключевым для приложений в информационных и телекоммуникационных

технологий. В настоящее время сохраняется большой интерес к спин-зависимым свойствам в связи с потенциалом устройств спинтроники [131] и квантовой обработки информации. Для спинового расщепления электронного спектра необходима комбинация двух факторов: спин-орбитального смешивания и инверсионной асимметрии [132]. По происхождению, спиновое расщепление можно разделить на (i) вклад от объёмной инверсионной асимметрии (ОИА), который был предложен Дрессельхаузом в 1954 году [133]; (ii) структурную инверсионную асимметрию (СИА), предложенную Рашбой [127; 134–136]; и (iii) интерфейсная инверсионная асимметрия (ИИА), обусловленная локальным нарушением поворотной симметрии на интерфейсе между двумя полупроводниками [137–142]. Последняя была детально исследована в теоретико-групповом анализе [143], расчётах в методе плавных огибающих [130] и измерениях релаксации циркулярной поляризации в квантовых ямах на основе различных полупроводниковых материалов $A^{III}B^V$ [144]. Однако, в структурах на основе полупроводников с решёткой цинковой обманки интерфейсный вклад появляется в комбинации с ОИА и СИА. В работе [145] было замечено, что в гетероструктурах на основе центросимметричных полупроводников, таких как кремний или германий, из-за наличия инверсии в объёмном кристалле вклад от ОИА отсутствует, и ИИА может целиком определять спиновое расщепление гетероструктур.

3.1.1 Полупроводники с решёткой цинковой обманки

Спин-орбитальное взаимодействие двумерных электронов в гетероструктурах на основе нецентросимметричных кубических полупроводников активно исследуется в последние десятилетия. Однако, до сих пор нет полного понимания относительной важности различных вкладов в спин-орбитальное взаимодействие даже в стандартных гетероструктурах GaAs/AlGaAs.

Для объёмных полупроводников $A^{III}B^V$ однозонный эффективный гамильтониан электронов со слагаемыми, учитывающими спин-орбитальное взаимодействие и анизотропию эффективной массы может быть получен из 14-зонного гамильто-

ниана [71]. Величина спин-орбитальных слагаемых в однозонном гамильтониане может быть получена из энергетических зазоров между различными зонами и межзонных матричных элементов оператора импульса в $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ гамильтониане.

Спин-орбитальное взаимодействие для двумерных электронов в гетероструктурах на основе полупроводников $A^{III}B^V$, выращенных в направлении [001], состоит из двух частей с различной симметрией: слагаемых типа Рашбы и Дрессельхауза. Изотропная часть спин-орбитального взаимодействия (вклад Рашбы) индуцирован электрическим полем в направлении оси роста. Микроскопически, этот вклад состоит из двух частей, которые обусловлены объёмной и интерфейсной инверсионной асимметрией соответственно (ОИА и ИИА) [146]. Аналогично, анизотропная часть спин-орбитального взаимодействия для электронов (вклад Дрессельхауза) содержит два слагаемых, связанных с ОИА и ИИА.

Впервые, анизотропные интерфейсные слагаемые в гамильтониане эффективной массы были предложены в работах [140–142] для дырочного гамильтониана в квантовых ямах [001] чтобы объяснить необычные оптические свойства этих структур. В работах [130; 147] было показано, что такие вклады в $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ гамильтониан приводят к интерфейсным спин-орбитальным слагаемым в эффективном гамильтониане электрона. Похожие интерфейсные слагаемые были получены в работе [148] из $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ гамильтониана с бесконечным числом зон. Анализ экспериментальных данных из работы [149] показывает, что вклад в анизотропию g -фактора от интерфейсов квантовых ям и от объёма имеют один порядок величины [150; 151]. Недавно, в 14-зонной модели было показано, что спин-орбитальные интерфейсные слагаемые естественным образом возникают в гамильтониане Латтинжера для двумерных дырок в квантовых ямах из GaAs [152].

Стоит отметить, что до сих пор сохраняются существенные расхождения в значении объёмной спин-орбитальной константы γ_c в различных полупроводниках [69; 71; 72; 153; 154]. Например, в работе [153] на основе экспериментальных данных по спиновому расщеплению электронной дисперсии в GaAs квантовых ямах был

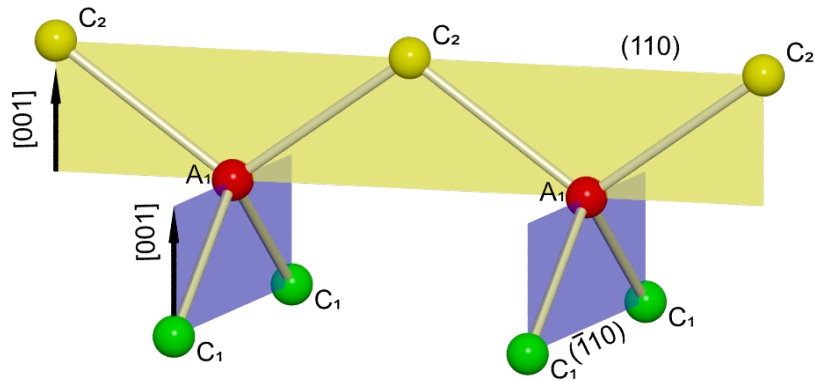


Рис. 3.1: Схема расположения химических связей на интерфейсе C_1A_1/C_2A_2 в гетероструктуре, выращенной вдоль направления $[001]$. Буквами С и А обозначены соответственно катионы и анионы.

сделан вывод, что объёмная спин-орбитальная константа γ_c в GaAs почти в два раза меньше чем было ранее принято в литературе [69; 71]. Однако, в интерпретации экспериментальных данных в работе [153] не учитывалось наличие анизотропных интерфейсных слагаемых.

Метод сильной связи позволяет учесть в одном расчёте как объёмное, так и интерфейсное вклады в спин-орбитальное взаимодействие двумерных электронов.¹ В работе [A12] расчёт спинового расщепления спектра энергии электронов в $[001]$ квантовых ямах из GaAs в методе сильной связи сравнивался с аналитическими результатами, полученными в однозонном электронном гамильтониане, содержащем объёмные [71] и два интерфейсных [150; 151] спин-орбитальных слагаемых. Было показано, что аналитические однозонные расчёты идеально воспроизводят результаты численных расчётов в методе сильной связи для различных квантовых ям с использованием всего двух интерфейсных параметров. Таким образом было можно

¹**k-p**-метод, в принципе, можно использовать для расчёта величины спин-орбитального взаимодействия в квантовых ямах. Для прямоугольных ям разрывы зон на интерфейсах приводят к интерфейсным слагаемым в однозонном гамильтониане для электронов и дырок. Однако, в данном случае использование **k-p** гамильтониана, содержащего конечное число зон, не является математически строгой процедурой, так как на резком интерфейсе происходит сильное смешивание состояний из *всех* зон.

оценить интерфейсные слагаемые и доказать важность интерфейсных слагаемых в спиновом расщеплении двумерных электронов в квантовых ямах GaAs.

Расчёт в методе сильной связи

Электронные состояния в структурах с квантовыми ямами рассчитаны в методе сильной связи с расширенным базисом $sp^3d^5s^*$, процедура детально описана в главе 2. Координатная система выбрана так, что катион находится в начале координат и один из соседних анионов расположен в направлении [111]. Такой выбор приводит к обратному знаку константы спинового расщепления γ_c и константы линейного спинового расщепления по сравнению с часто встречающимся выбором системы координат с анионом в начале координат.

Рассмотрим квантовую яму из GaAs с барьерами из твёрдого раствора $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$. Твёрдый раствор рассматривается в приближении виртуального кристалла: все параметры берутся как взвешенная линейная комбинация параметров GaAs и AlAs, что означает пренебрежение возможным эффектом нелинейности ширины зона и беспорядком. Это — хорошее приближение для гетероструктур GaAs/AlGaAs, но для других твёрдых растворов может быть необходимо более изощрённое приближение [A9].

Параметры сильной связи берутся из работы [61]. Для расчёта спинового расщепления выбирается волновой вектор \mathbf{k} , и его направление меняется в плоскости (001). Для ненулевого \mathbf{k} двукратное вырождение размерно квантованных электронов снимается, и расщепление пропорционально $|\mathbf{k}|$. Для каждого направления в плоскости рассчитывается расщепление $\Delta(\mathbf{k})$ и вектор \mathbf{s} среднего значения электронного спина для нижней спиновой ветви. Электрическое поле E_z , приложенное вдоль направления роста, приводящее к асимметрии квантовой ямы, учитывается в рамках стандартной процедуры (см. работу [112]) сдвигом диагональных энергий в меру локального электростатического потенциала на атомном узле.

Эффективный гамильтониан для электрона в (001) квантовой яме можно запи-

сать в виде

$$\mathcal{H}_{\text{eff}}(\mathbf{k}) = \beta (k_x \hat{\sigma}_x - k_y \hat{\sigma}_y) + \alpha (k_y \hat{\sigma}_x - k_x \hat{\sigma}_y) . \quad (3.1)$$

Здесь k_x, k_y — компоненты вектора \mathbf{k} вдоль направлений [100] и [010] соответственно, $\sigma_{x,y}$ — стандартно определённые матрицы Паули и β, α — константы линейного расщепления Дрессельхауза и Рашбы соответственно. Решение этого однозонного гамильтониана даёт расщепление между состояниями

$$\Delta(\mathbf{k}) = 2\sqrt{(\beta^2 + \alpha^2)k^2 + 4\alpha\beta k_x k_y} , \quad (3.2)$$

и среднее значение проекции спина для нижнего по энергии состояния

$$\begin{aligned} s_x^{\text{eff}} &= -\frac{\beta k_x + \alpha k_y}{\Delta(\mathbf{k})} , \\ s_y^{\text{eff}} &= \frac{\beta k_y + \alpha k_x}{\Delta(\mathbf{k})} . \end{aligned} \quad (3.3)$$

Расщепления и направление спина в зависимости от волнового вектора в плоскости, извлечённые из расчёта в методе сильной связи, подгоняются уравнениями (3.2), (3.3). Подгонка показана на рис. 3.2. Это позволяет извлечь константы Рашбы и Дрессельхауза β и α непосредственно из расчёта в методе сильной связи.

В согласии с симметричными соображениями, параметр α исчезает в нулевом электрическом поле, когда квантовая яма симметрична, и линейно растёт при увеличении E_z . Параметр Дрессельхауза β зависит от электрического поля E_z слабо: он начинает отличаться от значения в нулевом поле только когда изменение электростатического потенциала в районе интерфейсов $-eE_z a$ сравнимо с энергией размерного квантования.

Повторяя процедуру расчёта для различных квантовых ям, можно получить зависимость спин-орбитального смешивания от ширины квантовой ямы. Зависимость параметра Дрессельхауза β оказывается немонотонной. Это ожидаемо для линейного по k расщепления, происходящего [128] только из кубических по k слагаемых в гамильтониане объёмного кристалла: для широких ям величина $\langle k_z^2 \rangle$ стремится к нулю, значит ОИА тоже мало, а для узких ям волновая функция находится,

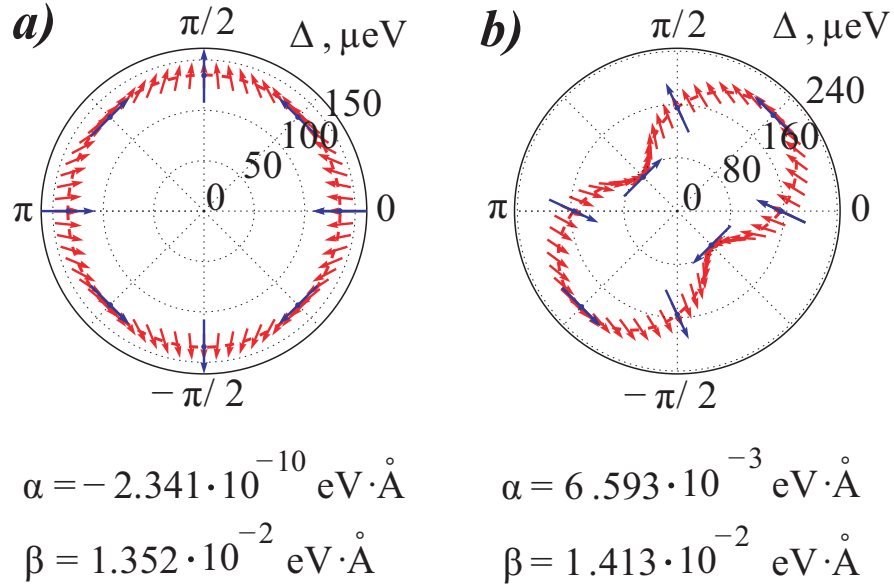


Рис. 3.2: Спиновые расщепления двумерных электронов и направление среднего значения спина в зависимости от угла волнового вектора в плоскости для $|k| = 5 \cdot 10^{-3} \text{\AA}^{-1}$, рассчитанные для квантовой ямы содержащей 30 атомных слоёв GaAs. Результат расчёта методом сильной связи (длинные синие стрелки) сравнивается с результатами, полученными с помощью однозонного гамильтониана (3.1) (пунктирная кривая для спинового расщепления и короткие красные стрелки для направления спина). На левой панели показаны результаты для нулевого электрического поля и на правой — результаты для электрического поля $1 \cdot 10^5 \text{ В/см}$.

в основном, в барьерах, где $\langle k_z^2 \rangle$ также мало при приближении энергии размерного квантования к энергии дна зоны проводимости в барьере. Очевидно, между этими (нулевыми) пределами объёмное слагаемое должно иметь максимум как функция толщины квантовой ямы.

С помощью метода сильной связи были рассчитаны значения констант спинового расщепления в зависимости от толщины квантовой ямы в диапазоне от 1 до 20 нм и электрических полей E_z в диапазоне от 0 до 10^5 В/см . Результаты этих расчётов для $E_z = 0$ и $E_z = 10^5 \text{ В/см}$ показаны на рис. 3.3.

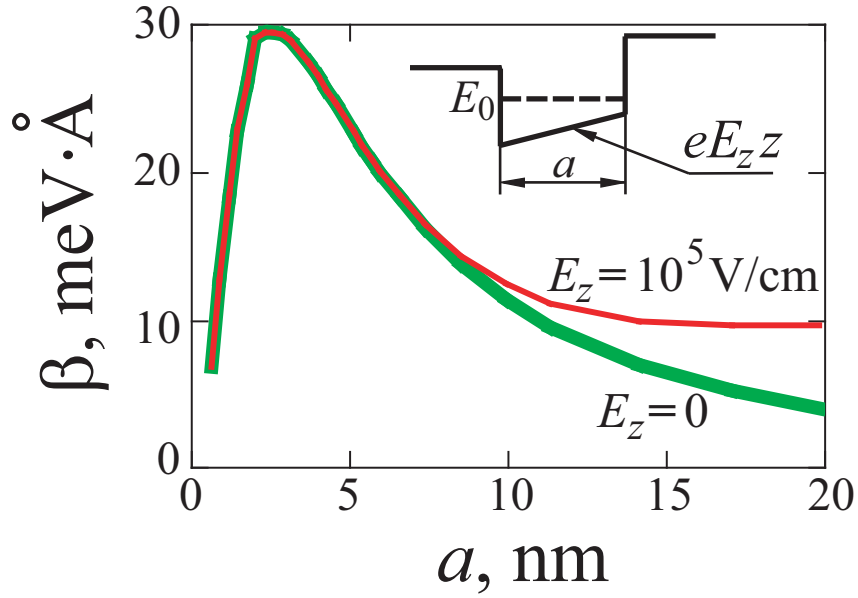


Рис. 3.3: Результат расчёта в методе сильной связи параметра спин-орбитального расщепления двумерных электронов β в зависимости от ширины квантовой ямы a для электрического поля $E_z = 0$ и $E_z = 10^5 \text{ В/см}$.

Спиновое расщепление в однозонном приближении

Кубическое слагаемое в гамильтониане полупроводника с решёткой цинковой обманки [71] в квантовых ямах, выращенных вдоль направления [001], можно записать в линейном по волновому вектору в плоскости порядке в виде:

$$\hat{H}_{BIA} = \frac{d}{dz} \gamma(z) \frac{d}{dz} (k_x \hat{\sigma}_x - k_y \hat{\sigma}_y), \quad (3.4)$$

Здесь $\gamma_c(z)$ — объёмный параметр, который зависит от материала слоя. Анализ экспериментальных данных для объёмного GaAs даёт значение γ_c около $25 \text{ эВ}\cdot\text{\AA}^3$ [71].

Интерфейсные вклады в спин-орбитальное взаимодействие для двумерных электронов в квантовой яме имеют ту же симметрию по отношению к операциям симметрии в плоскости xy , но вместо операции d^2/dz^2 они содержат дельта-функцию и

её производную, локализованные на интерфейсах ямы [147; 148; 150; 151]:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{int} &= \sum_{v=l,r} (\hat{H}_{int,0,v} + \hat{H}_{int,1,v}), \\ \hat{H}_{int,0,v} &= \zeta_v \delta(z - z_v) (k_x \hat{\sigma}_x - k_y \hat{\sigma}_y), \\ \hat{H}_{int,1,v} &= \xi_v \delta'(z - z_v) (k_x \hat{\sigma}_x - k_y \hat{\sigma}_y).\end{aligned}\tag{3.5}$$

Параметры $\zeta_{l,r}$ и $\xi_{l,r}$ определяются структурой химических связей атомов на интерфейсе.

Уравнения (3.5) предполагают непрерывность производной волновой функции на интерфейсах. При использовании однозонного электронного гамильтониана с различной массой в барьере и в яме производная волновой функции на интерфейсе терпит разрыв и надо модифицировать вид интерфейсного слагаемого (3.5).

Также, (3.5) предполагают некоторую фиксированную форму объёмного спин-орбитального слагаемого содержащего разрыв объёмного параметра Дрессельхауза $\gamma_c(z)$ на интерфейсах. Другой вид гамильтониана (3.4) также допускается. Например, можно считать его пропорциональным $[\gamma(z) d^2/dz^2 + d^2/dz^2 \gamma(z)]/2$ или $\gamma^{1/2}(z) d^2/dz^2 \gamma^{1/2}(z)$. Выбор, сделанный здесь, основан на наиболее простом виде уравнения (3.4).

Пусть $u(z)$ — волновая функция первого уровня размерного квантования электрона в однозонном приближении. Проекция операторов (3.4) и (3.5) на первую подзону, определяемую функцией $u(z)$, приводит к следующей форме объёмного и интерфейсного вкладов в анизотропное спин-орбитальное взаимодействие двумерных электронов:

$$\begin{aligned}\hat{H}_D &= \beta (k_x \hat{\sigma}_x - k_y \hat{\sigma}_y), \\ \beta &= - \int_{-\infty}^{\infty} dz \gamma(z) [u'(z)]^2 + \sum_{v=l,r} \{ \zeta_v u(z_v)^2 + \xi_v [u(z_v)]' \}.\end{aligned}\tag{3.6}$$

Рассмотрим прямоугольную квантовую яму. Параметр $\gamma_c(z)$ в этой структуре — ступенчатая функция с двумя различными значениями в яме и барьере:

$$\gamma(z) = \begin{cases} \gamma_b, & z < 0, \quad z > a \\ \gamma_w, & 0 < z < a \end{cases}.$$

Без электрического поля точечная симметрия квантовой ямы D_{2d} приводит к соотношениям между коэффициентами ζ_l и ζ_r для левого и правого интерфейсов: $\zeta_l = \zeta_r$, $\xi_l = -\xi_r$. Волновая функция $u(z)$ симметрична относительно центра квантовой ямы, и можно получить, что

$$\beta = - \int_{-\infty}^{\infty} dz \gamma(z) [u'(z)]^2 + 2\zeta u(z_r)^2 + 2\xi [u(z_r)^2]' . \quad (3.7)$$

Если электрическое поле приложено по нормали к плоскости квантовой ямы, соотношения $\zeta_l = \zeta_r$, $\xi_l = -\xi_r$ сохраняются, но волновая функция $u(z)$ не симметрична относительно центра ямы. В этом случае,

$$\beta = \beta_b + \beta_{int,0} + \beta_{int,1} ,$$

$$\beta_b = - \int_{-\infty}^{\infty} dz \gamma(z) [u'(z)]^2 , \quad (3.8)$$

$$\beta_{int,0} = \zeta [u(z_l)^2 + u(z_r)^2] ,$$

$$\beta_{int,1} = \xi \{ [u(z_l)^2]' - [u(z_r)^2]' \} .$$

Потенциальная энергия электрона в пустой прямоугольной квантовой яме в однородном электрическом поле E_z даётся выражением:

$$U(z) = eE_z z + \begin{cases} 0, & 0 < z < a \\ U_0, & z < 0, z > a \end{cases} \quad (3.9)$$

Здесь $e > 0$ – модуль заряда электрона. Для аналитического расчёта волновой функции $u(z)$ удобно заменить потенциал (3.9) модельным потенциалом, который показан на вставке рис. 3.3

$$\tilde{U}(z) = \begin{cases} eE_z z, & 0 < z < a \\ U_0, & z < 0 \\ U_0 + eE_z a, & z > a \end{cases} . \quad (3.10)$$

Основной уровень электрона E_0 – резонансный в реальном потенциале $U(z)$ (3.9). Ему соответствует стационарный уровень в модельном потенциале $\tilde{U}(z)$ (3.10). В дальнейшем предполагается что яма достаточно глубокая: $E_0 \ll U_0$. Приближение (3.10) применимо в электрических полях E_z для которых выполняется условие

$eE_z/\kappa \ll U_0$, где $\kappa = \sqrt{2m(U_0 - E_0)}/\hbar$ – обратная длина затухания электронной волновой функции в барьере.

Волновая функция основного состояния $u(z)$, соответствующая модельному потенциалу $\tilde{U}(z)$, выражается через функции Эйри в области квантовой ямы:

$$u(z) = c_A \text{Ai} \left(\frac{z - E_0/eE_z}{d} \right) + c_B \text{Bi} \left(\frac{z - E_0/eE_z}{d} \right) \quad (3.11)$$

и экспонент в барьерах:

$$\begin{aligned} u(z) &= c_l e^{\kappa_l z}, \quad z < 0, \\ u(z) &= c_r e^{-\kappa_r (z-a)}, \quad z > a. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Здесь $d = (2meE_z/\hbar^2)^{-1/3}$, $\kappa_l = \kappa = \sqrt{2m(U_0 - E_0)}/\hbar$, $\kappa_r = \sqrt{2m(U_0 + eE_z a - E_0)}/\hbar$. Коэффициенты c_A , c_B , c_l , c_r и собственную энергию E_0 можно рассчитать в зависимости от толщины квантовой ямы и электрического поля E_z численно.

Анализ относительной силы различных вкладов

Полученная зависимость $\beta(a)$ для $E_z = 10^5$ В/см подогнана аналитической зависимостью (3.8) методом наименьших квадратов. При этом учитывалось, что объёмный параметр γ_c имеет различное значение в яме и в барьерах. Так как рассматривается гетероструктура выращенная из твёрдого раствора $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$, считается, что отношение объёмных параметров в яме и барьере равно: $\gamma_c^{\text{barr}}/\gamma_c^{\text{QW}} = 0.7$. Из рис. 3.4а видно, что полученная в расчёте зависимость $\beta(a)$ очень точно воспроизводится аналитическим выражением (3.8) с тремя параметрами γ , ξ , ζ . Из подгоночной процедуры получают следующие значения объёмного и интерфейсных параметров: $\gamma_{\text{GaAs}} = -23 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^3$, $\xi = -1.5 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^3$, $\zeta = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ эВ} \cdot \text{Å}^2$.

Можно проверить, что для полученных параметров γ , ξ , ζ , аналитические зависимости $\beta(a)$ для любого поля E_z в интервале от 0 до 10^5 В/см хорошо согласуются с результатами расчётов в методе сильной связи. На рис. 3.4b показан результат расчёта в методе сильной связи и аналитический результат в однозонном приближении $\beta(a)$ для $E_z = 0$. Эти кривые практически совпадают. Полученный результат доказывает, что описание спин-орбитального взаимодействия для электронов в квантовых

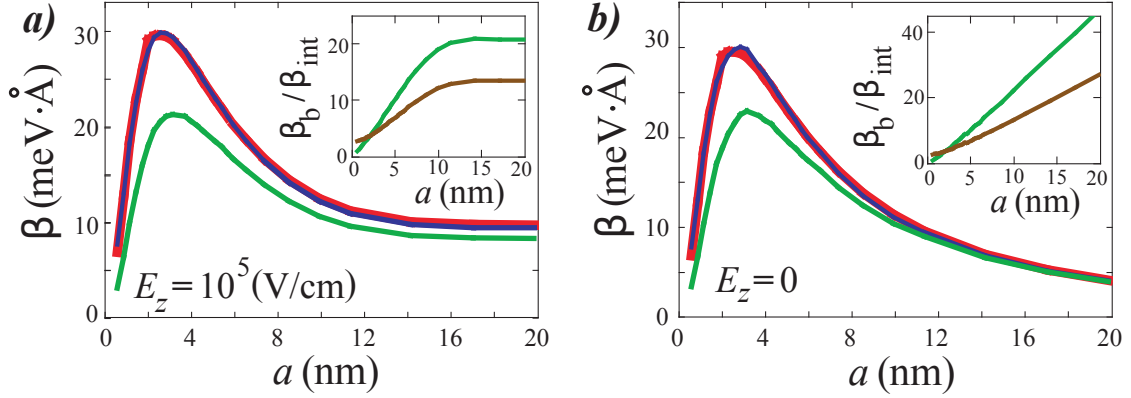


Рис. 3.4: Параметр спин-орбитального смешивания β в зависимости от ширины квантовой ямы. На панели (a) показан результат в электрическом поле $E_z = 10^5$ В/см, а на панели (b) в поле $E_z = 0$ В/см. Красными линиями показан результат расчёта в методе сильной связи. Синие кривые представляют аналитический однозонный расчёт, уравнения (3.7,3.8). Параметры γ_c , ξ , и ζ фиксированы для всех значений электрического поля; они подобраны так, чтобы аналитическая зависимость минимально отличалась от численных результатов в поле $E_z = 10^5$ В/см (красная кривая на панели (a)). Зелёные кривые — объёмный вклад $\beta_b(a)$ (с параметром γ_c полученном в процедуре минимизации). Вставки показывают отношения $\beta_b / \beta_{int,0}$ и $\beta_b / \beta_{int,1}$ интерфейсного и объёмного вкладов в параметр спинового расщепления β в зависимости от толщины квантовой ямы a .

ямах из GaAs с резкими интерфейсами в рамках однозонного приближения (3.4) и (3.5) адекватно.

Полученное значение коэффициента ξ в интерфейсном слагаемом $\hat{H}_{int,1,v}$ для GaAs квантовых ям по порядку величины соответствует оценке в рамках многозонной $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ модели [147].

3.1.2 Полупроводники с решёткой алмаза

В настоящее время для применений спинтроники исследуются различные полупроводниковые материалы. Среди них, квантовые ямы на основе SiGe/Si.² Хотя объёмные кремний и германий обладают центром инверсии, в структурах с квантовыми ямами центр инверсии отсутствует, и в них допускается спиновое расщеп-

²Структура SiGe/Si/SiGe представляет собой квантовую яму для электронов в слое кремния только с учётом влияния упругих деформаций на зонную структуру материалов.

ление электронных подзон, даже в отсутствие СИА [145]. Идеальные квантовые ямы SiGe/Si/SiGe с нечётным числом атомных слоёв Si характеризуется точечной симметрией D_{2d} и, значит, допускают линейные по \mathbf{k} слагаемые в эффективном гамильтониане электронов

$$\mathcal{H}^{(1)}(\mathbf{k}_{\parallel}) = \beta(\sigma_x k_x - \sigma_y k_y), \quad (3.13)$$

где σ_x, σ_y — матрицы Паули, \mathbf{k}_{\parallel} — двумерный волновой вектор с компонентами в плоскости k_x, k_y , и $x \parallel [100], y \parallel [010]$.

В работе [A18] был использован метод сильной связи и метод плавных огибающих для расчёта спинового расщепления подзон в зоне проводимости в квантовых ямах на основе полупроводников с алмазной решёткой. Полученные результаты представляют особый интерес в связи с экспериментальным изучением спиновой релаксации в Si/SiGe гетероструктурах [155; 156]. Расчёт спинового расщепления структуры Si/SiGe с идеальными интерфейсами позволяет оценить верхний предел времени спиновой релаксации в таких структурах.

Спиновое расщепление в зоне проводимости непосредственно связано с отражением электрона при нормальном падении на интерфейс. Спин-зависимое отражение электронной волны состоит из внутри и междолинного вкладов (см. раздел 4.2). Последнее осциллирует с толщиной квантовой ямы L , так же как спин-независимое долинное расщепление. Таким образом, обусловленное интерфейсами спиновое расщепление Δ_{spin} содержит два вклада: осциллирующий с L и плавно меняющийся. Детальное описание расчёта в методе сильной связи долинного и спинового расщепления в таких квантовых ямах будет представлено в следующей главе, в разделе 4.2, здесь будет приведён краткий симметричный анализ спинового расщепления.

Стоит отметить, что инвариантная форма чисто интерфейсного вклада (3.13) идентична форме ОИА (слагаемого Дрессельхауза) в квантовой яме из полупроводников с решёткой цинковой обманки (3.1). В этом смысле, ИИА может рассматриваться как обобщённое слагаемое Дрессельхауза. Квантовая яма с чётным N обладает группой точечной симметрии D_{2h} с центром инверсии, константа β равна нулю и

электронные состояния дважды вырождены. В электрическом поле $\mathbf{E} = (0, 0, E_z)$ приложенном вдоль направления оси роста z , симметрия структуры с квантовой ямой как с нечётным, так и с чётным числом монокристаллических слоёв Si понижается до C_{2v} и линейный по \mathbf{k} спин-зависимый гамильтониан приходит к виду совершенно аналогичному (3.1)

$$\mathcal{H}^{(1)}(\mathbf{k}) = \beta(\sigma_x k_x - \sigma_y k_y) + \alpha(\sigma_x k_y - \sigma_y k_x), \quad (3.14)$$

где второй вклад — слагаемое Рашба (или СИА). Для того, чтобы установить чётность α, β по отношению к инверсии электрического поля, заметим, что в точечной группе D_{2d} комбинация $h(\mathbf{k}) = \sigma_x k_x - \sigma_y k_y$, так же как чётные степени E_z — инварианты, в то время как комбинация $h'(\mathbf{k}) = \sigma_x k_y - \sigma_y k_x$ и нечётные степени E_z преобразуются по одному представлению B_2 (в обозначениях из [157]). Таким образом, для структур с нечётными N , коэффициенты β и α — соответственно, чётная и нечётная функции E_z . Их можно представить в виде

$$\begin{aligned} \beta(E_z; \text{odd } N) &= \beta_0 + c_\beta^{(2)} E_z^2 + c_\beta^{(4)} E_z^4 + \dots, \\ \alpha(E_z; \text{odd } N) &= c_\alpha^{(1)} E_z + c_\alpha^{(3)} E_z^3 + \dots, \end{aligned} \quad (3.15)$$

где $\beta_0 \equiv \beta(0)$ и $c_\beta^{(2n)}, c_\alpha^{(2n+1)}$ — независимые от поля коэффициенты. Аналогично, для структур с чётными N линейный по \mathbf{k} спин-зависимый гамильтониан можно представить в виде

$$\mathcal{H}^{(1)}(E_z; \text{even } N) = E_z [C_1 h(\mathbf{k}) + C_2 h'(\mathbf{k})], \quad (3.16)$$

где C_1, C_2 — чётные функции E_z . Приведённое выше представление немедленно следует из того, что по отношению к операциям симметрии из группы D_{2h} , как $h(\mathbf{k})$ так и $h'(\mathbf{k})$ преобразуются так же как E_z .

Целью работы [A19] было рассчитать и проанализировать зависимость α и β от электрического поля. Для этого использован метод сильной связи в расширенном варианте $sp^3 d^5 s^*$ [61] и рассчитаны долинные и спиновые расщепления в симметричных квантовых ямах в отсутствии и в приложенном электрическом поле. Чис-

ленный расчёт показывает, что спиновое расщепление сильно зависит от долиной структуры состояний, которая будет детально исследоваться в следующей главе.

3.2 Спиновое расщепление в ямах, выращенных вдоль оси [110]

Роль спин-зависимых слагаемых в основном исследовалась для квантовых ям, выращенных в направлении (001) из полупроводников с решёткой цинковой обманки [126; 158; 159], алмаза [A18; A19] и вюрцита [160]. Относительно мало внимания уделялось микроскопическим расчётам спинового расщепления в квантовых ямах ориентации (110), несмотря на то что особенности спин-орбитального взаимодействия в таких структурах [128; 161] и их потенциал для применения в устройствах спинтроники хорошо известен. Было показано, что время жизни спина электронов в квантовых ямах (110) может быть значительно длиннее, чем в ямах с другими кристаллографическими ориентациями [162; 163], достигая десятков наносекунд при низких температурах [164; 165], и реализуется спиновый транспорт на большие расстояния [165; 166]. Кроме того, зависимость спинового расщепления от ориентации k для этого направления роста приводит к ряду новых спиновых эффектов, которые отсутствуют в структурах (001), в том числе: тепловая ориентация электронных спинов [167], смешивание спиновых компонент в плоскости и вдоль оси роста [168; 169], ориентация спина неполяризованными оптическими импульсами [170] и т.д. В работе [A13] рассчитана дисперсия электронов с использованием расширенного *spds** метода сильной связи и впервые извлечены параметры спин-орбитального расщепления для таких структур. Метод сильной связи *spds** [61] воспроизводит объёмные свойства, включая коэффициент спинового расщепления Дрессельхауза γ с непревзойдённой точностью [69]. Кроме того, он позволяет явно учесть все вклады в спиновое расщепление: ОИА, СИА и ИИА. Расчёт проведён для наиболее интересных структур — квантовых ям GaAs/AlGaAs.

3.2.1 Симметричный анализ

Одиночный интерфейс (110) между двумя кристаллами с решёткой цинковой обманки проиллюстрирован на рис. 3.5. Интерфейс описывается точечной группой C_s , в которой есть только два элемента симметрии: единичный и плоскость отражения m_1 , перпендикулярная плоскости квантовой ямы. Плоскость отражения нормальна оси в плоскости $x' \parallel [1\bar{1}0]$ и содержит две оси: $y' \parallel [00\bar{1}]$ и $z' \parallel [110]$. Следовательно, асимметричная квантовая яма ориентации (110) описывается той же точечной группой симметрии. В таких структурах линейный по волновому вектору эффективный гамильтониан, описывающий спиновое расщепление электронных состояний в нулевом магнитном поле, имеет вид

$$H_{so} = \alpha_1 \sigma_{x'} k_{y'} - \alpha_2 \sigma_{y'} k_{x'} + \beta \sigma_{z'} k_{x'} , \quad (3.17)$$

где α_1 , α_2 и β — линейно независимые константы, $k_{x'}$ и $k_{y'}$ — компоненты волнового вектора и $\sigma_{x'}$, $\sigma_{y'}$, $\sigma_{z'}$ — матрицы Паули. Параметр β разрешён как в симметричных, так и в антисимметричных квантовых ямах (110), в то время как α_1 и α_2 отличны от нуля только в квантовых ямах со структурной инверсионной асимметрией. В самом деле, симметричная яма выращенная в направлении (110) обладает дополнительной плоскостью отражения m_2 параллельной интерфейсам и лежащей в центре квантовой ямы. В итоге вся структура описывается точечной группой C_{2v} .³ Плоскость m_2 запрещает линейное смешивание между компонентой полярного вектора \mathbf{k} в плоскости и аксиального вектора σ , что означает исчезновение как α_1 так и α_2 в симметричных квантовых ямах. Параметры α_1 и α_2 линейно независимы в квантовых ямах, описываемых точечной группой C_s . Различие между α_1 и α_2 не может быть получено в рамках модели Рашбы, которая даёт $\alpha_1 = \alpha_2$. Чтобы получить различие в микроскопическом расчёте зонной структуры необходимо принять во внимание как асимметрию квантовой ямы, так и кристаллической решётки. Уравнение (3.17)

³В самой структуре с квантовой ямой есть плоскость отражения m_2 при нечётном числе атомных слоёв в квантовой яме и скользящая плоскость отражения для чётного числа слоёв атомных плоскостей, но точечная группа содержит плоскость отражения m_2 как для чётного, так и для нечётного числа слоёв.

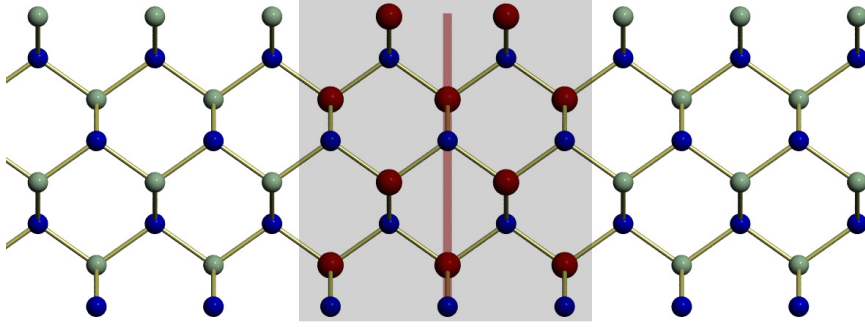


Рис. 3.5: Проекция расположения атомов а квантовой яме (110) на плоскость отражения $m_1 \parallel (1\bar{1}0)$. Вертикальная линия в центре ямы показывает плоскость отражения m_2 в симметричной квантовой яме (см. сноску на стр. 94). Одиночный интерфейс описывается точечной группой C_s .

можно переписать в более удобном виде

$$H_{so} = \alpha_+(\sigma_{x'}k_{y'} - \sigma_{y'}k_{x'}) + \alpha_-(\sigma_{x'}k_{y'} + \sigma_{y'}k_{x'}) + \beta\sigma_z k_{x'} , \quad (3.18)$$

где $\alpha_{\pm} = (\alpha_1 \pm \alpha_2)/2$. Первое слагаемое в правой части уравнения (3.18) описывает спин-орбитальное смешивание Рашбы. Второе слагаемое аналогично по виду линейному по \mathbf{k} смешиванию Дрессельхауза в квантовых ямах (001), однако в квантовых ямах выращенных вдоль (110) оно требует структурной инверсионной асимметрии и не происходит из кубических по \mathbf{k} слагаемых типа Дрессельхауза в объёмном кристалле. Наконец, третье слагаемое происходит из обычного кубического по \mathbf{k} смешивания Дрессельхауза в квантовых ямах выращенных вдоль (110). Таким образом, разница между α_1 и α_2 очевидно связана с интерференцией между кубической структурой решётки и структурной инверсионной асимметрией.

Собственные спиноры χ_s и энергии E_s ($s = \pm 1/2$) эффективного гамильтониана (3.18) можно найти аналитически. Энергии даются выражением

$$E_{\pm 1/2} = \pm \frac{1}{2} \Delta_{\mathbf{k}} , \quad (3.19)$$

где введено спиновое расщепление

$$\Delta_{\mathbf{k}} = 2\sqrt{(\alpha_+^2 + \alpha_-^2) k^2 + 2\alpha_+\alpha_-(k_{y'}^2 - k_{x'}^2) + \beta^2 k_{x'}^2} . \quad (3.20)$$

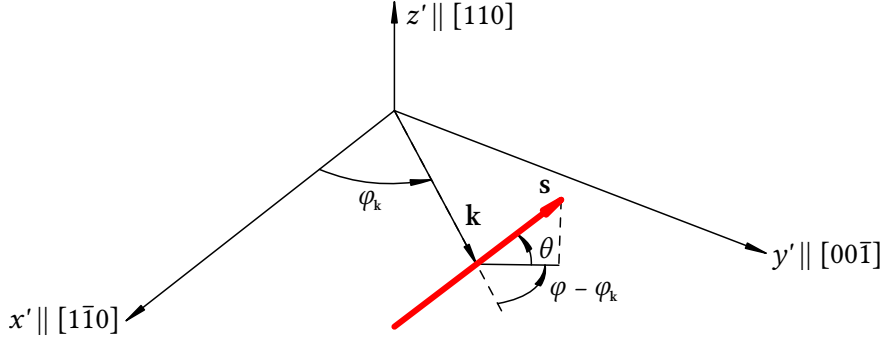


Рис. 3.6: Волновой вектор \mathbf{k} и вектор направления среднего спина \mathbf{s} определённые углами $\varphi_{\mathbf{k}}$, φ , и θ в сферической системе координат.

Декартовы компоненты среднего значения спина $\mathbf{s} = (1/2)\text{Tr} \chi_s^\dagger \boldsymbol{\sigma} \chi_s$ для нижней спиновой ветви имеют форму

$$s_{x'} = -\frac{\alpha_+ + \alpha_-}{\Delta_{\mathbf{k}}} k_{y'}, \quad s_{y'} = \frac{\alpha_+ - \alpha_-}{\Delta_{\mathbf{k}}} k_{x'}, \quad s_{z'} = -\frac{\beta}{\Delta_{\mathbf{k}}} k_{x'}. \quad (3.21)$$

Удобно ввести полярную систему координат, с вектором спина \mathbf{s} определённым азимутальным углом φ и полярным углом θ , а вектор в плоскости \mathbf{k} определён азимутальным углом $\varphi_{\mathbf{k}}$, см. рис. 3.6. В этой системе координат спиновое расщепление электронных состояний даётся выражением

$$\Delta_{\mathbf{k}} = 2k \sqrt{\left(\alpha_+^2 + \alpha_-^2 + \frac{\beta^2}{2} \right) + \left(\frac{\beta^2}{2} - 2\alpha_+ \alpha_- \right) \cos 2\varphi_{\mathbf{k}}}. \quad (3.22)$$

Азимутальный угол φ зависит только от отношения α_-/α_+ и знака α_+ и имеет вид

$$\begin{aligned} \varphi &= \arg(s_{x'} + i s_{y'}) \\ &= \varphi_{\mathbf{k}} + \frac{\pi}{2} \text{sign} \alpha_+ + \arg \left(1 - \frac{\alpha_-}{\alpha_+} \cos 2\varphi_{\mathbf{k}} + i \frac{\alpha_-}{\alpha_+} \sin 2\varphi_{\mathbf{k}} \right). \end{aligned} \quad (3.23)$$

В частности, в случае $|\alpha_-/\alpha_+| \ll 1$, уравнения (3.23) упрощаются до

$$\varphi \approx \varphi_{\mathbf{k}} + \frac{\pi}{2} \text{sign} \alpha_+ + \frac{\alpha_-}{\alpha_+} \sin 2\varphi_{\mathbf{k}}.$$

Это подразумевает, что отличие вектора в плоскости $\mathbf{s}_{\parallel} = (s_{x'}, s_{y'})$ от оси в плоскости перпендикулярной \mathbf{k} пропорционально отношению α_-/α_+ . Полярный угол θ даётся

выражением

$$\begin{aligned}\theta &= \arctan (s_{z'}/s_{\parallel}) \\ &= \arctan \left(\frac{-\beta \cos \varphi_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\alpha_+^2 + \alpha_-^2 - 2\alpha_+\alpha_- \cos 2\varphi_{\mathbf{k}}}} \right).\end{aligned}\quad (3.24)$$

Подгонка полученных в микроскопических расчётах зависимостей $\Delta_{\mathbf{k}}$, φ , и θ от угла $\varphi_{\mathbf{k}}$ феноменологическими уравнениями (3.22), (3.23) и (3.24) позволяет извлечь знаки и величины параметров спин-орбитального смешивания α_+ , α_- , и β .

3.2.2 Результаты расчёта в методе сильной связи

Рассмотрим квантовую яму из GaAs с барьерами $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$. Твёрдый раствор в барьерах рассчитывается в приближении виртуального кристалла, для всех параметров сильной связи используется линейная комбинация параметров GaAs и AlAs с весами пропорциональными составу. Это стандартное приближение [A19; 171], хотя в нём пренебрегается возможной нелинейной зависимостью параметров и беспорядком [A9]. Известно, что первый эффект в структурах GaAs/AlGaAs мал и, таким образом, едва ли влияет на результат. Исследование влияния беспорядка на спиновое расщепление находится за рамками обсуждаемых в этом разделе эффектов, однако стоит отметить что принципиальных проблем для такого расчёта с использованием метода сильной связи нет.

Электронные состояния в структуре с квантовой ямой рассчитаны в методе сильной связи с расширенным базисом $sp^3d^5s^*$ [61]. Система координат выбрана так, что анион находится в начале координат и один из соседних катионов находится в $(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$, где a_0 — постоянная решётки.⁴ Параметры сильной связи приведены в работе [61]. Для расчёта спинового расщепления мы выбираем малый, но конечный волновой вектор в плоскости \mathbf{k} и меняем его направление. При конечных \mathbf{k} (двукратное) вырождение размерно-квантованного электронного состояния снимается, причём расщепление пропорционально $|\mathbf{k}|$. Для каждого направления \mathbf{k} можно

⁴Этот выбор отличается от стандартной кристаллографической конвенции, в которой ситуация обратная — катион в начале координат, один из анионов в точке $a_0/4(1, 1, 1)$. Такой выбор однако часто используется в литературе по физике полупроводников и был использован в работе [A13].

рассчитывается расщепление Δ_k и вектор \mathbf{s} для нижней спиновой ветви. Типичное расщепление имеет порядок мкэВ при $k \approx 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$, см. рис. 3.7. Электрическое поле E_z приложенное вдоль направления роста учитывается в рамках стандартной процедуры [112] сдвигом диагональных энергий на локальный потенциал в узлах кристаллической решётки, см. раздел 2.2.

Расчёт показывает, что в симметричной квантовой яме спиновое расщепление Δ_k пропорционально $k_{x'}$ и вектор \mathbf{s} направлен вдоль направления роста в соответствии с представленным выше симметричным анализом. В электрическом поле $E_{z'}$ приложенном к квантовой яме, зависимость Δ_k и \mathbf{s} от направления \mathbf{k} становится более сложной, но при этом идеально описывается феноменологическими уравнениями (3.22)-(3.24) с тремя параметрами α_+ , α_- , и β . Пример такой зависимости, рассчитанной атомистически в рамках метода сильной связи и аналитического приближения с использованием уравнений (3.22)-(3.24), показаны на рис. 3.7. Для данной узкой квантовой ямы (толщиной 10 монослоёв) и химического состава спиновое расщепление в основном определяется параметром смешивания Дрессельхауза β даже в электрическом поле $E_{z'} = 10^5 \text{ В/см}$. Величина параметра Рашбы α_+ более чем на порядок превосходит величину параметра α_- .

Зависимость параметров спин-орбитального смешивания β , α_+ и α_- от приложенного электрического поля $E_{z'}$ для квантовой ямы толщиной 10 монослоёв показана на рис. 3.8. В соответствии с симметричным анализом параметры α_{\pm} равны нулю без поля, когда структура симметрична, и линейно увеличиваются с полем $E_{z'}$. Параметр Дрессельхауза β практически не зависит от электрического поля для данной толщины квантовой ямы и диапазона полей.

Повторяя процедуру расчёта для различных толщин квантовой ямы, можно получить зависимость параметров спин-орбитального смешивания от толщины квантовой ямы. Эта зависимость показана на рис. 3.9 для среднего магнитного поля при котором параметры α_{\pm} всё ещё линейные функции $E_{z'}$, а β практически не зависит от E_z . Зависимость параметра Дрессельхауза β от ширины квантовой ямы немона-

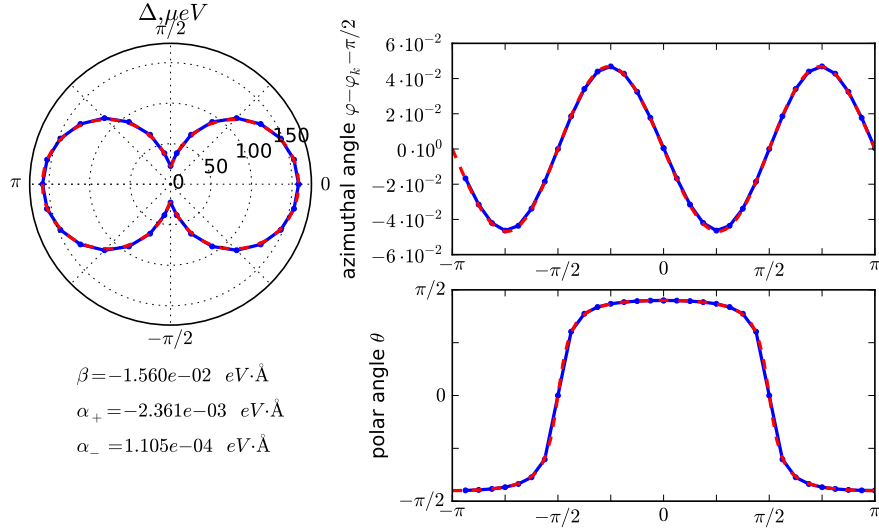


Рис. 3.7: Спиновое расщепление $\Delta_{\mathbf{k}}$ и углы φ и θ , определяющие ориентацию вектора среднего спина \mathbf{s} в зависимости от азимутального угла $\varphi_{\mathbf{k}}$ волнового вектора \mathbf{k} . Синими точками показаны результаты расчёта методом сильной связи для квантовой ямы толщиной 10 монослоёв ($\approx 20 \text{ \AA}$) из GaAs/Ga_{0.7}Al_{0.3}As в электрическом поле $E_{z'} = 10^5 \text{ В/см}$ и $|\mathbf{k}| = 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$. Красные линии — подгонка с использованием уравнений (3.22)-(3.24) с константами спин-орбитального смешивания, указанными на рисунке.

тонна. Это ожидаемо для линейного по \mathbf{k} расщепления в основном обусловленного кубическими по \mathbf{k} слагаемыми в объёмном кристалле. Более детально эта зависимость будет обсуждаться в параграфе 3.2.3. Параметр Рашбы α_+ увеличивается с шириной квантовой ямы и более чем на порядок превосходит α_- для данного состава квантовых ям. Интересно, что α_- зависит от толщины квантовой ямы немонотонно и даже меняет знак, конкретно для этой структуры при толщине $\approx 50 \text{ \AA}$.

3.2.3 Метод плавных огибающих

В этом параграфе подход плавных огибающих используется для описания спиновой структуры электронных состояний в квантовых ямах (110) и сравнивается с результатами расчёта в методе сильной связи. Начнём со спинового расщепления, обусловленного объёмной инверсионной асимметрией кристалла. В объёмных полупроводниках расщепление зоны проводимости в нулевом магнитном поле опи-

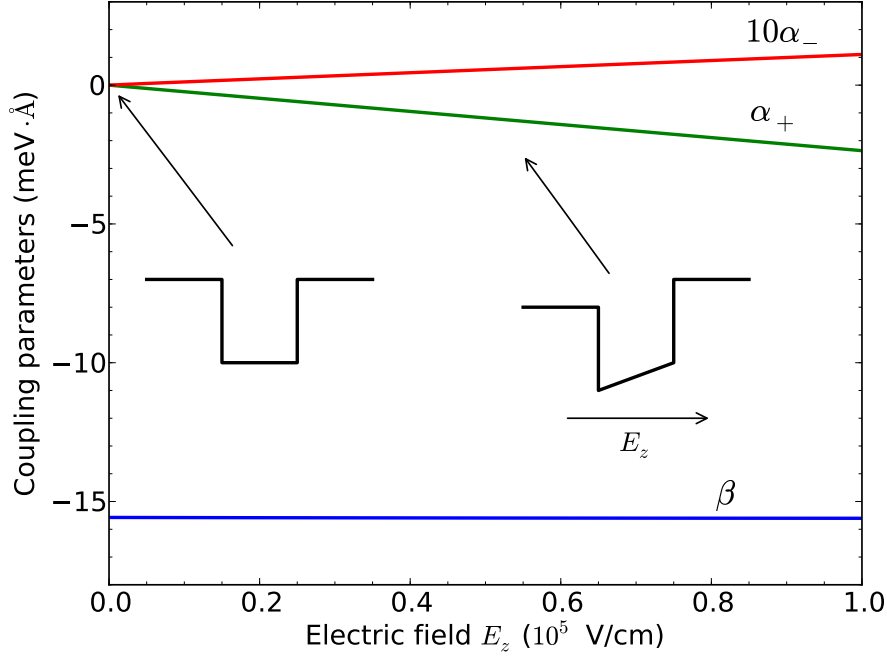


Рис. 3.8: Зависимость параметров спин-орбитального смешивания α_+ , α_- , и β от электрического поля E_z , рассчитанная для квантовой ямы GaAs/Ga_{0.7}Al_{0.3}As толщиной 10 монослоёв. Параметр α_- умножен на фактор 10.

сывается кубическим по \mathbf{k} слагаемым Дрессельхауза [133]

$$H_{k3} = \gamma_c [\sigma_x k_x (k_y^2 - k_z^2) + \dots], \quad (3.25)$$

где γ_c — материальная константа и $x \parallel [100]$, $y \parallel [010]$, $z \parallel [001]$ — кубические оси. Гамильтониан (3.25) может быть получен в рамках $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ теории при рассмотрении смешивания состояний зоны проводимости Γ_6 , валентных Γ_8 и Γ_7 и дальних зон проводимости Γ'_8 и Γ'_7 при конечных \mathbf{k} . Заменой системы координат от кубических осей (x, y, z) к осям (x', y', z') , связанным с квантовой ямой, выращенной в направлении $[110]$, и усреднением гамильтониана по огибающей электрона можно получить третье слагаемое в правой части уравнения (3.18) с параметром [128; 172]

$$\beta_{\text{kp}} = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} u(z) \hat{k}_{z'} \gamma_c \hat{k}_{z'} u(z') dz', \quad (3.26)$$

где $u(z')$ — электронная функция размерного квантования и $\hat{k}_{z'} = -i\partial/\partial z'$.

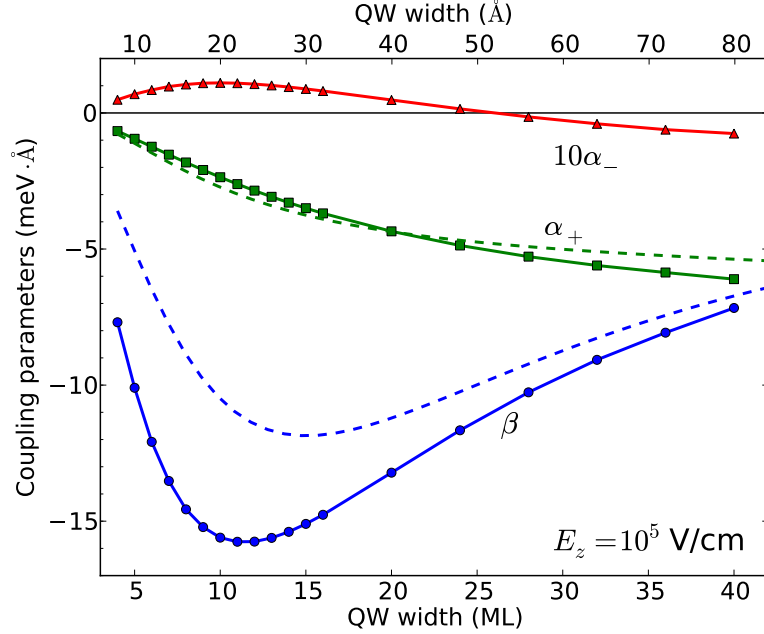


Рис. 3.9: Зависимость параметров спин-орбитального смешивания α_+ , α_- и β от толщины квантовой ямы для структуры GaAs/Ga_{0.7}Al_{0.3}As от электрического поля $E_z = 10^5$ В/см. Сплошными линиями показаны результаты расчёта в методе сильной связи, пунктирными линиями показаны результаты расчёта с использованием уравнений (3.26) и (3.27) на основе $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ теории. $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ расчёт проведён с использованием следующих параметров: разрыв зоны проводимости $V = 0.33$ эВ, эффективная масса $m^* = 0.067m_0$ (m_0 – масса свободного электрона), объёмная константа Дрессельхауза $\gamma_c(\text{GaAs}) = 24$ эВ $\cdot\text{Å}^3$ и $\gamma_c(\text{GaAlAs}) = 17$ эВ $\cdot\text{Å}^3$, $\lambda = 1.65$ эВ $\cdot\text{Å}^2$, $E_g = 1.52$ эВ, $\Delta = 0.34$ эВ, $E'_g = 2.02$ эВ, $\Delta' = 0.33$ эВ и $P = 9.8$ эВ $\cdot\text{Å}$. Параметры зонной структуры получены из расчёта в методе сильной связи.

Зависимость $\beta_{\text{кр}}$ от толщины квантовой ямы, рассчитанная в соответствии с уравнением (3.26), показана на рис. 3.9 пунктирной кривой. Параметр $\beta_{\text{кр}}$ определяется длиной локализации электрона и зависит от толщины квантовой ямы немонотонно. В широкой квантовой яме результаты расчёта в методе сильной связи и $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ методе идеально согласуются. Это показывает, что расщепление происходит из объёмной инверсионной асимметрии кристалла из которого выращена квантовая яма. В узкой квантовой яме, в которой волновая функция электрона заметно проникает в барьеры, согласие не настолько хорошее. Расхождение может определяться интерфейсными эффектами [A12; A18; 130] и особой структурой затухающих состояний

в барьерах [173] которые не учитываются в уравнении (3.9). Можно проверить, что такое расхождение не является характерной особенностью структур выращенных в направлении (110), оно возникает также в квантовых ямах выращенных вдоль [001].

Перейдём к обсуждению изотропного смешивания Рашбы происходящего из структурной инверсионной асимметрии квантовой ямы. Основной вклад в смешивание Рашбы приходит из различной вероятности найти электрон на левом и правом интерфейсах квантовой ямы. Соответствующий параметр Рашбы в $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ методе имеет форму (см. [172])

$$\alpha_{+,kp} = \lambda \left[u^2 \left(\frac{a}{2} \right) - u^2 \left(-\frac{a}{2} \right) \right], \quad (3.27)$$

где

$$\lambda = \frac{P^2}{3} \left[\frac{\Delta}{E_g(E_g + \Delta)} - \frac{\Delta'}{E'_g(E'_g + \Delta')} \right], \quad (3.28)$$

P — кейновский матричный элемент, E_g , E'_g , Δ , и Δ' — ширины зон и энергии спин-орбитальных расщеплений валентной зоны в точке Γ для материала квантовой ямы и барьера соответственно. Смешивание Рашбы исчезает для симметричной структуры, в которой $u^2(a/2) = u^2(-a/2)$ и для небольших полей пропорционально электрическому полю $E_{z'}$, приложенному по нормали к квантовой яме. Зависимость $\alpha_{+,kp}$ от ширины квантовой ямы, рассчитанная в соответствии с уравнением (3.27,) показана на рис. 3.9 пунктирной кривой и находится в идеальном согласии с результатами расчёта в методе сильной связи.

В отличие от β и α_+ , параметр α_- требует учёта как асимметрии квантовой ямы, так и кристаллической структуры решётки, и, таким образом, не может быть получен в рамках чистых моделей Рашбы или Дрессельхауза. Такой вклад в спиновое расщепление может быть обусловлен интерфейсной инверсионной асимметрией. Однако, тот факт что α_- меняет знак при увеличении толщины квантовой ямы (см. рис. 3.9) предполагает, что он определяется не только ИИА и не может быть феноменологически описан уравнением подобным (3.27). Аналитический расчёт α_- в рамках $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ теории требует аккуратного учёта гетероинтерфейсов

3.3 Роль упругих деформаций в спиновом расщеплении в квантовых ямах

Линейное по k спин-орбитальное расщепление электронных состояний в квантовых ямах на основе полупроводников с решёткой цинковой обманки обычно обсуждается в рамках спин-орбитального смешивания Рашбы которое происходит из-за структурной инверсионной асимметрии [127; 174], спин-орбитального смешивания Дресельхауза, возникающего из кубических по k слагаемых в спектре объёмного кристалла (ОИА) [128; 133], интерфейсной инверсионной асимметрии (ИИА) [A15; A18; 129; 130; 137–143], или их сочетания [A12; A19; 161; 172]. Хотя хорошо известно, что все структуры с квантовыми ямами упруго деформированы в меру рассогласования постоянных решётки материалов квантовой ямы и барьеров, а деформации также могут давать вклад в линейное по k спин-орбитальное смешивание [71; 175; 176], влиянием деформаций на спиновое расщепление обычно пренебрегается. В основном так происходит из-за того, что в наиболее изученных гетероструктурах GaAs/AlGaAs рассогласование решётки не превосходит 0.5%.

Недавно было экспериментально показано, что упругие деформации могут давать существенный вклад в спиновое расщепление структурах с рассогласованием решётки [177], но есть очень мало работ в которых этот эффект изучается теоретически. Упругие деформации из-за рассогласования решётки могут проявляться в спиновом расщеплении для квантовых ям, выращенных в любом направлении. Однако, этот эффект ожидается более выраженным в квантовых ямах ориентации, отличной от (001), так как сдвиговые (в кубических осях) деформации, естественным образом возникающие в низкосимметричных структурах, непосредственно замешивают состояния из зоны проводимости и валентной зоны [71; 175]. В данном разделе будут обсуждаться квантовые ямы, выращенные в направлении [110]. Для расчёта с учётом упругих деформаций используется расширенный метод сильной связи, см. раздел 2.3. Расчёт показывает [A14], что обусловленное деформациями спиновое расщепление может быть большим или доминировать в спиновых

свойствах структур, выращенных в направлении [110]. Метод сильной связи позволяет учесть влияние локальных деформаций, которые определяются локальной конфигурацией атомов и интерфейсных эффектов, на зонную структуру. Показано, что обусловленное деформацией спин-орбитальное смешивание заметно уже в квантовых ямах GaAs/AlGaAs. Расчёт, выполненный для квантовых ям на основе InGaAs, предсказывает, что упругие деформации являются основным источником спин-орбитального смешивания в электронных подзонах. Получающаяся константа Дрессельхауза спин-орбитального расщепления в квантовых ямах на основе InGaAs существенно превосходит константу в структурах GaAs/AlGaAs и, в зависимости от постоянной решётки подложки, может быть разного знака.

3.3.1 Эффективный гамильтониан

Эффективный гамильтониан, описывающий линейное по k расщепление электронных состояний в квантовой яме (110), можно в общем случае представить в виде суммы трёх вкладов [A13] (см. также раздел 3.2)

$$H_{so} = \beta \sigma_z k_{x'} + \alpha_+ (\sigma_{x'} k_{y'} - \sigma_{y'} k_{x'}) + \alpha_- (\sigma_{x'} k_{y'} + \sigma_{y'} k_{x'}), \quad (3.29)$$

где σ_j ($j = x', y', z'$) — матрицы Паули, $x' \parallel [1\bar{1}0]$ и $y' \parallel [00\bar{1}]$ — оси в плоскости и $z' \parallel [110]$ — ось роста. Первое слагаемое в правой части уравнения (3.29) — линейное по k слагаемое Дрессельхауза, которое происходит из ОИА и ИИА. Это слагаемое сильно зависит от деформаций. Второе слагаемое описывает изотропное спин-орбитальное смешивание Рашбы, которое происходит из СИА. Третье слагаемое появляется если учесть как атомную структуру интерфейсов квантовой ямы, так и структурную инверсионную асимметрию. Второе и третье слагаемое исчезают в симметричных квантовых ямах в отсутствие электрического поля.

Атомистические расчёты в методе сильной связи для квантовых ям (110) GaAs/Al_{0.7}Ga_{0.3}As [A13] (см. также раздел 3.2) показали, что значения β и α_+ находятся в неплохом согласии с результатами расчётов в методе плавных огибающих α_- , отсутствующий в изотропной модели Рашбы, на порядок меньше чем α_+ . Важно,

что в расчётах, выполненных в работе [A13], упругие деформации за счёт рассогласования решётки были “выключены”, так как считалось, что они пренебрежимо малы в гетероструктурах GaAs/AlGaAs.

Деформация объёмного кристалла полупроводника с решёткой цинковой обманки приводит к линейному по \mathbf{k} спиновому расщеплению электронного спектра. Соответствующий объёмный гамильтониан, записанный в кубических осях $x \parallel [100]$, $y \parallel [010]$, и $z \parallel [001]$, имеет вид [71]

$$H_{\text{str}} = \frac{1}{2} (C_3 \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varphi} + C'_3 \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\psi}), \quad (3.30)$$

где C_3 и C'_3 – материальные параметры, $\boldsymbol{\varphi}$ и $\boldsymbol{\psi}$ – псевдовекторы собранные из компонент тензора деформации $\boldsymbol{\varepsilon}$ и волнового вектора \mathbf{k} ,

$$\boldsymbol{\varphi} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xy}k_y - \varepsilon_{xz}k_z \\ \varepsilon_{yz}k_z - \varepsilon_{xy}k_x \\ \varepsilon_{xz}k_x - \varepsilon_{yz}k_y \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\psi} = \begin{bmatrix} (\varepsilon_{yy} - \varepsilon_{zz})k_x \\ (\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{xx})k_y \\ (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})k_z \end{bmatrix}. \quad (3.31)$$

В координатах $(x'y'z')$, соответствующих структуре, выращенной в направлении $[110]$, скалярные произведения $\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varphi}$ и $\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\psi}$ имеют вид

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\varphi} &= \frac{1}{2}(\varepsilon_{z'z'} - \varepsilon_{x'x'}) (\sigma_{x'}k_{z'} - \sigma_{z'}k_{x'}) \\ &\quad - \varepsilon_{x'y'} (\sigma_{y'}k_{x'} + \sigma_{z'}k_{y'}) - \varepsilon_{y'z'} (\sigma_{x'}k_{y'} - \sigma_{y'}k_{x'}), \\ \boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\psi} &= \frac{1}{2}(\varepsilon_{x'x'} - 2\varepsilon_{y'y'} + \varepsilon_{z'z'}) (\sigma_{x'}k_{z'} + \sigma_{z'}k_{x'}) \\ &\quad - \varepsilon_{x'z'} (\sigma_{x'}k_{x'} - 2\sigma_{y'}k_{y'} + \sigma_{z'}k_{z'}). \end{aligned} \quad (3.32)$$

Рассогласование решётки в структурах (110) приводит к появлению компонент тензора деформации $\varepsilon_{x'x'} = \varepsilon_{y'y'}$ и $\varepsilon_{z'z'}$, а недиагональные (в координатах квантовой ямы) компоненты не возникают. Тензор деформации можно разделить на две части: изотропную часть, которая приводит только к изменению положений зон и перенормировке параметров материала (эффективных масс, константы Дрессельхауза, C_3 , C'_3 и т.д.) и анизотропной части с нулевым следом, которая приводит к линейному по \mathbf{k} спин-орбитальному расщеплению. С учётом того, что электроны размерно

квантованы в направлении z' , то есть, $\langle k_{z'} \rangle = 0$, можно получить обусловленный деформацией вклад в спиновый гамильтониан

$$H_{\text{srt}}^{\text{QW}} = \frac{1}{4} (C_3 - C'_3) (\varepsilon_{x'x'} - \varepsilon_{z'z'}) \sigma_{z'} k_{x'}, \quad (3.33)$$

что соответствует дополнительному вкладу β_{str} в константу Дрессельхауза, см. уравнение (3.29),

$$\beta_{\text{str}} = \frac{1}{4} (C_3 - C'_3) (\varepsilon_{x'x'} - \varepsilon_{z'z'}). \quad (3.34)$$

Интересно сравнить β_{str} с обычной константой Дрессельхауза β для стандартной (110) квантовой ямы GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As. Деформационные константы для GaAs, полученные в расчётах из первых принципов в работе [72], равны $C_3 \sim 4 - 8$ эВ·Å и $C'_3 \sim 2$ эВ·Å. Недавние экспериментальные оценки дают $C_3 \approx 8.1$ эВ·Å и пренебрежимо малое C'_3 [178]. Типичные значения β лежат в пределах 7 – 15 мэВ·Å [A13]. Рассогласование решётки приводит к анизотропной части тензора деформации $\varepsilon = \varepsilon_{x'x'} - \varepsilon_{z'z'} \sim 1 \cdot 10^{-3}$. В предположении, что рассогласование приводит к деформации квантовой ямы, обусловленное упругими деформациями спин-орбитальное смешивание всего в несколько раз меньше обычного слагаемого ОИА в таких AlGaAs структурах.

Напротив, в квантовых ямах In_{0.2}Ga_{0.8}As/GaAs, в которых деформация $\varepsilon \sim 0.02$ и константа C_3 больше чем в GaAs (см. ниже), обусловленное упругими деформациями спиновое расщепление доминирует над остальными механизмами.

3.3.2 Расчёты в методе сильной связи

Для расчёта электронной дисперсии в квантовой яме и извлечения параметров спин-орбитального смешивания используется хорошо известный метод сильной связи в варианте $sp^3d^5s^*$ [A13; 61]. Детальное описание метода можно найти в главе 2. Процедура расчёта упругих деформаций детально изложена в параграфе 2.3.1, а включения рассчитанных деформаций в метод сильной связи в параграфе 2.3.2.

В этом разделе используется стандартная кристаллографическая система координат с катионом в начале координат и одним из соседних анионов с координатами

$(a_0/4, a_0/4, a_0/4)$, где a_0 — постоянная решётки. Стоит отметить, что противоположный выбор координатной системы (как в разделе 3.2) приводит к обратному знаку константы Дрессельхауза γ_c и константы C_3 .

Деформации микроскопически рассчитаны в приближении поля валентных сил (ПВС) [85] (см. также параграф 2.3.1), которая даёт надёжные результаты для маленьких и средних деформаций [179]. Для моделирования реалистичных структур латеральные векторы периодичности фиксируются, чтобы имитировать рост с согласованием решётки с подложкой. Положения атомов изменяются с использованием метода сопряжённых градиентов, чтобы минимизировать упругую энергию ПВС. После минимизации получаются положения атомов полностью отрелаксированной структуры. По координатам можно, используя процедуру, приведённую в § 2.3.1, извлечь микроскопический тензор деформаций, который потом учитывается при построении гамильтониана сильной связи, в соответствии с процедурой из § 2.3.2.

Для расчётов приведённых ниже используется набор параметров сильной связи из таблиц 2.3, 2.2. В таблице 3.1 просуммированы ширины зон E_g , эффективные электронные массы в Γ точке m_e , константы Дрессельхауза γ_c и константы деформационного потенциала a_c, a_v, b, d , и C_3 для некоторых объёмных двойных и тройных твёрдых растворов, полученные с использованием расчётов в методе сильной связи с параметрами, приведёнными в таблицах 2.3, 2.2.

Для твёрдых растворов метод сильной связи требует особой аккуратности для того, чтобы воспроизвести нелинейную зависимость ширины запрещённой зоны [109]. Для получения результатов, представленных в этом разделе, используется оригинальная схема интерполяции [A9]. Параметры сильной связи твёрдого раствора $A_xB_{1-x}C$ в приближении виртуального кристалла получаются из параметров сильной связи бинарных материалов AC и BC. Сначала постоянная решётки раствора находится как линейная интерполяция между постоянными решётки бинарных материалов. Затем, с учётом зависимости от деформаций с использованием проце-

	GaAs	AlAs	InAs	Al _{0.3} Ga _{0.7} As	In _{0.2} Ga _{0.8} As
E_g	1.519	3.130	0.417	2.000	1.207
m_e	0.0665	0.158	0.0235	0.0904	0.0519
$-\gamma_c$	24.21	9.12	45.39	16.04	28.61
a_c	-7.17	-5.64	-5.08	-6.74	-6.62
a_v	1.60	2.47	1.00	1.63	1.22
b	-2.00	-2.30	-1.80	-0.74	-1.35
d	-4.80	-3.40	-3.60	-4.39	-4.53
$-C_3$	8.12	-3.34	104.5	-2.65	15.10

Таблица 3.1: Ширины зон E_g (в эВ), эффективные массы электронов в Γ точке m_e (в единицах массы свободного электрона), объёмная константа Дрессельхауза γ_c (в эВ· Å^3) (см. сноску на стр. 109), константы деформационного потенциала a_c , a_v , b и d (в эВ) и C_3 (в эВ· Å) рассчитанные с использованием параметров сильной связи из таблиц 2.3 и 2.2.

дуры, представленной в разделе 2.3, параметры сильной связи материалов АС и ВС пересчитываются для гидростатически деформированных материалов так, чтобы постоянная решётки совпадала с постоянной решётки раствора. Наконец, параметры сильной связи определены как линейная интерполяция напряжённых бинарных материалов.

Также стоит отметить, что стандартная модель сильной связи $sp^3d^5s^*$ [61] не учитывает спин-орбитального смешивания орбиталей p и d , которое даёт основной вклад в константу C'_3 [71]. Отсутствие C'_3 имеет ту же природу, что отсутствие линейного по k спинового расщепления в валентной зоне Γ_8 объёмного кристалла [70; 71]. Возможное решение этой проблемы, предложенное Бойкиным [70], основано на включение в модель со вторыми соседями спин-орбитальных слагаемых, действующих между соседними атомами. Эта модель не имеет простого обобщения на метод сильной связи, подходящий для моделирования деформированных наноструктур.

3.3.3 Результаты

Для извлечения констант в спин-орбитальном гамильтониане (3.29) из расчёта в методе сильной связи используется процедура, детально описанная в разделе 3.2 [A13]. Однако, теперь учитываются также атомистические деформации, в соответ-

ствии с параграфом 3.3.2. Результаты показывают, что константы α_{\pm} , связанные со структурной инверсионной асимметрией, практически не зависят от деформации в квантовой яме. Таким образом, ниже обсуждается только параметр β и рассматриваются симметричные квантовые ямы.

Квантовые ямы GaAs/AlGaAs

Константа Дрессельхауза β в зависимости от толщины квантовой ямы для структур AlGaAs/GaAs/AlGaAs с различной деформацией изображена на рис. 3.10. Здесь представлены результаты для одной и той же структуры, но согласованной по параметру решётки с GaAs (сплошная линия) или с AlAs (пунктирная линия).⁵ Наблюдаемая зависимость β от толщины квантовой ямы немонотонна.

Из рис. 3.10 можно заключить, что широко используемое приближение, в котором считается что упругая деформация в гетероструктурах GaAs/AlGaAs отсутствует, не совсем правомерно для анализа спинового расщепления. Отношение констант Дрессельхауза β для структур, согласованных по постоянной решётки с GaAs и AlAs может достигать 2 для квантовой ямы толщиной 50 Å, несмотря на то, что деформация всего лишь порядка $2 \cdot 10^{-3}$.

Квантовые ямы InGaAs/GaAs

В то время как вклад деформационной части в спиновое расщепление в квантовых ямах GaAs/AlGaAs остаётся всего лишь поправкой, естественно ожидать, что в гетероструктурах, выращенных из растворов с существенным рассогласованием решётки, таких как InGaAs/GaAs, деформационный вклад доминирует в спиновом расщеплении.

В дополнение к большому рассогласованию решётки, константа C_3 в InAs почти на порядок превосходит константу в GaAs, см. таблицу 3.1. Большое значение C_3 можно объяснить в рамках $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ теории возмущений для объёмных кристаллов, где

⁵Система координат изменена по сравнению с использованной в разделе 3.2 и работе [A13], что приводит к противоположному знаку констант Дрессельхауза.

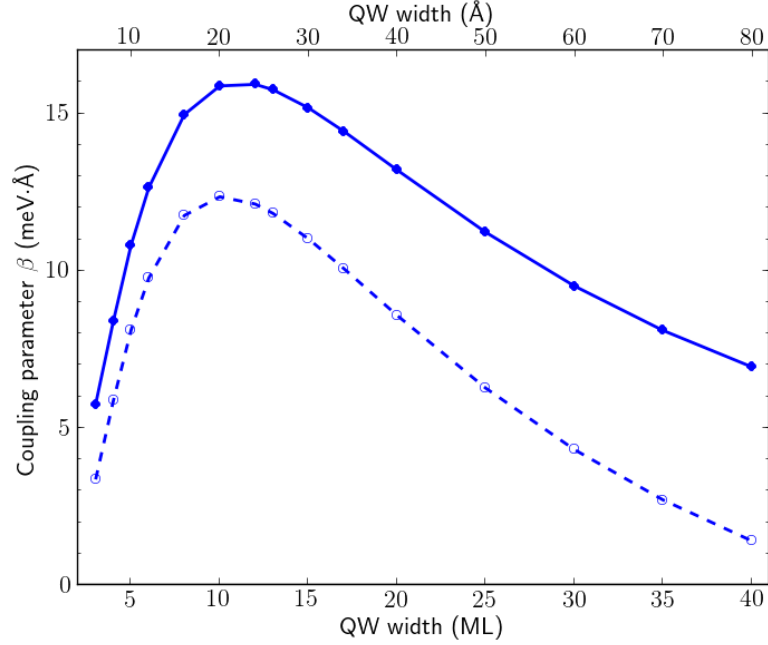


Рис. 3.10: Константа Дрессельхауза β в зависимости от толщины квантовой ямы (в монослоях, ML), рассчитанная для структуры $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}/\text{GaAs}/\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ с различной деформацией. Сплошной линией показаны результаты для структур, согласованных по постоянной решётки с GaAs, $a_0 = 5.65 \text{ \AA}$, (деформация в барьере $\epsilon = -8.6 \cdot 10^{-4}$). Пунктирной линией показаны результаты для квантовых ям, согласованных по постоянной решётки с AlAs, постоянная решётки $a_0 = 5.66$ (деформация в квантовой яме $\epsilon = 2.0 \cdot 10^{-3}$, в барьере $\epsilon = 2.9 \cdot 10^{-3}$).

основной вклад в C_3 даётся выражением [71]

$$C_3 = \frac{4}{3} \frac{C_2 P \Delta}{E_g (E_g + \Delta)}, \quad (3.35)$$

где C_2 — межзонная константа деформационного потенциала, P — кейновский матричный элемент и Δ — спин-орбитальное расщепление валентной зоны. Увеличение C_3 в InAs по сравнению с GaAs определяется уменьшением E_g и увеличением C_2 .

Рассчитанная в методе сильной связи зависимость констант Дрессельхауза от ширины для квантовых ям $\text{GaAs}/\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$, согласованных по постоянной решётки с GaAs и $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$, показан на рис. 3.11. Предел изменения спиновых расщеплений существенно превосходит наблюдаемый в структурах GaAs/AlGaAs,

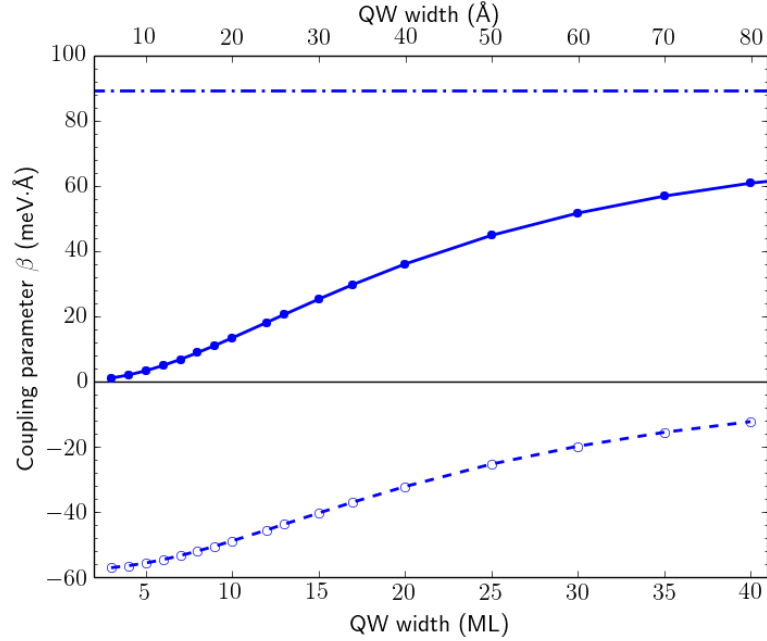


Рис. 3.11: Константа Дрессельхауза β в зависимости от толщины квантовой ямы рассчитанная для структуры GaAs/In_{0.2}Ga_{0.8}As/GaAs с различными деформациями. Сплошная и пунктирная кривые показывают результаты для структур согласованных по постоянной решётки с GaAs (деформация в яме $\epsilon = -0.024$) или In_{0.2}Ga_{0.8}As (деформация в барьере $\epsilon = 0.024$), соответственно. Штрихпунктирная линия показывает константу линейного спинового расщепления в объёмном растворе In_{0.2}Ga_{0.8}As выращенном вдоль [110] с $\epsilon = -0.024$ и константой C_3 из таблицы 3.1.

и константа Дрессельхауза обладает другой зависимостью от толщины квантовой ямы. Важно, что знак β различен для структур, согласованных по постоянной решётки с GaAs и InGaAs. В первом случае β стремится к нулю для узких ям и насыщается для напряжённого объёмного слоя InGaAs в широких ямах (штрихпунктирная кривая). Стоит отметить, что сама константа C_3 довольно существенно перенормируется в меру гидростатической компоненты тензора деформаций. Для второго случая, поведение противоположное: β стремится к константе β_{srt} напряжённого объёмного слоя GaAs для узких квантовых ям и исчезает в широких квантовых ямах. Влияние размерного квантования, которое было важным в квантовых ямах GaAlAs, маскируется деформационным вкладом.

3.4 Расщепление дираковских конусов в квантовой яме HgTe/HgCdTe

Изучение бесщелевых систем и систем с линейным спектром носителей заряда являются ключевыми для физики топологических изоляторов (ТИ) [180]. Хотя некоторые составы ТИ, такие как Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 , демонстрируют щель в трёхмерной зонной структуре, так что дираковские конуса можно изучать на их поверхности без модификации материала, объёмный кристалл теллурида ртути не имеет запрещённой зоны, так как уровень Ферми лежит в четырёхкратно вырожденной зоне Γ_8 [181]. Однако, топологический изолятор можно реализовать за счёт деформации HgTe, которая открывает щель в зоне Γ_8 [182; 183] или за счёт роста квантовых ям HgTe/CdTe [184; 185]. В последнем случае барьеры из CdTe (или $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$) приводят к размерному квантованию в HgTe с нормальной или инвертированной зонной структурой в зависимости от толщины квантовой ямы, так что квантовые ямы HgTe/CdTe принадлежат классу нормальных или топологических изоляторов.

В квантовых ямах HgTe/CdTe критической толщины подзона тяжёлых дырок $HH1$ меняется местами с подзоной электронов $E1$ [186], запрещённая зона исчезает и элементарные возбуждения ведут себя как безмассовые двумерные дираковские фермионы [187; 188]. В ранних теоретических оценках [184] использовалась модель, которая неявно предполагала что в структуре с квантовой ямой HgTe/CdTe есть центр инверсии. Как следствие, симметрия состояний в подзонах $E1$ и $HH1$ разная, так что эти состояния не смешиваются и могут пересекаться. Однако, в решётке цинковой обманки центр инверсии отсутствует. Кроме того, структура с квантовой ямой имеет пониженную по сравнению с объёмом симметрию. В самом деле, каждый из интерфейсов (001) имеет точечную симметрию C_{2v} , что приводит к точечной симметрии симметричной квантовой ямы D_{2d} . Для аналогичных квантовых ям GaAs/AlAs хорошо известно, что в группе D_{2d} состояния $E1$ и $HH1$ преобразуются по одинаковым спинорным представлениям [100; 129; 137–143]. Таким образом, состояния $E1$ и $HH1$ могут смешиваться, что приводит к антипересечению, а не

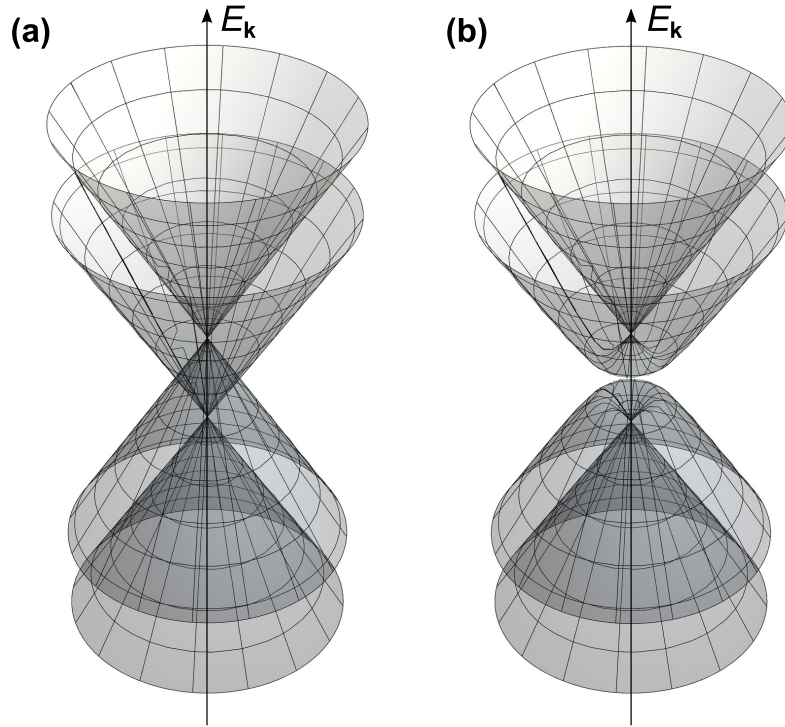


Рис. 3.12: Спектры энергии квантовых ям HgTe/CdHgTe с (a) критической и (b) близкой к критической толщиной. Спектры построены по уравнениям (3.38) для (a) $\delta = 0$ и (b) $\delta = \gamma_{1-h}/2$.

пересечению этих уровней при нулевом векторе в плоскости \mathbf{k} .

Как отмечено в работах [189–192], в случае квантовых ям HgTe/CdTe понижение симметрии приводит к расщеплению состояний при $\mathbf{k} = 0$. Теория, идентифицирующая источник этого расщепления (объём или интерфейс) и предсказывающая его величину, была впервые построена в работе [A15]. Экспериментальные данные по слабой локализации и осцилляциям Шубникова-де-Гааза также свидетельствует о сильном спин-орбитальном расщеплении состояний [193]. В работе [A15] представлена микроскопическая теория дираковских состояний в квантовых ямах HgTe/CdTe, которая предсказывает очень большую (~ 15 мэВ) щель между вершинами дираковских конусов при критической толщине. Было показано, что это расщепление в основном обусловлено интерфейсным расталкиванием E_1 - HH_1 , которое диктуется точечной симметрией D_{2d} , не учитываемой в рассмотрении методом плавных

огибающих, но естественно возникающей в атомистических расчётах. С использованием этих результатов также проведён детальный анализ дираковских состояний, который необходим для понимания транспортных явлений. В качестве основного результата, на рис. 3.12 показаны спектры энергии для квантовых ям (а) критической толщины $L = L_c$, и (б) близкой к критической толщине $L \neq L_c$. Даже для симметричных структур критической толщины, дираковские состояния расщеплены в центре зоны и спектр состоит из двух конусов, сдвинутых относительно друг друга. Для $L \neq L_c$ спектр становится более сложным: у него есть щель и экстремумы на окружности в пространстве импульсов. В [A15] изучена природа антипересечения и получено количественное описание спектра энергии и кратко проанализированы следствия расщепления спектра для свойств квантовых ям.

Механизм, приводящий к расщеплению в квантовых ямах с симметричным потенциалом, происходит из объёмной инверсионной асимметрии кристалла и интерфейсной инверсионной асимметрии. Относительная важность этих вкладов может быть получена только из атомистических расчётов.

3.4.1 Расчёт в методе сильной связи

Детали расчёта в методе сильной связи подробно изложены в главе 2. Для расчётов квантовых ям HgTe/CdTe в работе [A15] использовалась простейшая модель sp^3 в которой орбитальный индекс пробегает по орбиталям типа s и трём типа p , умноженным на базисные спиноры.

Параметры сильной связи, использованные для расчётов зонной структуры квантовой ямы HgTe/CdTe, приведены в таблице 3.2. Параметры подобраны, чтобы воспроизводить зонную структуру (зазоры энергий и эффективные массы) объёмных кристаллов HgTe и CdTe. Энергетические зазоры были рассчитаны в пакете WIEN2k [194] с использованием обменно-корреляционного потенциала mBJ [27], который даёт хорошее согласие с экспериментом для этих материалов [196]. Эффективные массы определены из $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ параметров зонной структуры [195], которые были выбраны из сравнения с экспериментальными данными. Зазоры энергий и

	HgTe	CdTe
E_{sa}	-8.3491	-9.4200
E_{sc}	-3.8332	-1.2731
E_{pa}	2.1509	0.5800
E_{pc}	1.9005	2.9190
$ss\sigma$	-1.3560	-1.2125
$s_a p_c \sigma$	2.6871	2.2262
$s_c p_a \sigma$	1.2910	2.4611
$pp\sigma$	2.9785	2.9661
$pp\pi$	-0.6403	-0.6213
$\Delta_a/3$	0.2907	0.3303
$\Delta_c/3$	0.1984	0.0595

Таблица 3.2: Параметры сильной связи (в эВ) для объёмных кристаллов HgTe и CdTe.

эффективные массы, которые можно получить из метода сильной связи с параметрами из таблицы 3.2 и соответствующие референсные параметры сравниваются в таблице 3.3. Различием постоянных решётки пренебрегается, постоянная решётки считается равной $a = 6.453 \text{ \AA}$.

В модели сильной связи sp^3 практически все параметры можно определить из электронных энергий в высокосимметричных точках зоны Бриллюэна. Процедура параметризации аналогична процедуре описанной в работе [73] для материалов $A^{III}B^V$. Для материалов $A^{II}B^{VI}$, в которых валентная зона существенно смешивается с нижней d зоной, эта процедура была модифицирована: при подгонке в качестве референсных значений используются массы в валентной зоне, а не энергии $E_v(X)$. Стоит отметить, что с использованием только энергий в характерных точках зоны Бриллюэна однозначно фиксировать параметры нельзя. В работе [73] для параметризации использовалась разница энергий p -орбиталей на анионе и катионе, которая рассчитывалась по эмпирической формуле, приведённой в приложении цитируемой статьи. В работе [A15] в качестве дополнительного параметра использовалась разница энергий p и s орбиталей на катионе, взятая из расчёта методом функционала плотности.

На рисунке 3.13 показаны результаты расчёта в методе сильной связи спектра

	HgTe		CdTe	
	TB	Reference	TB	Reference
$E(\Gamma_6^v)$	-11.9665	-11.97 ¹	-11.6801	-11.68 ¹
$E(\Gamma_7^v)$	-0.7275	-0.728 ¹	-1.3523	-1.347 ¹
$E(\Gamma_8^v)$	0.0000	0.000	-0.5756	-0.570 ²
$E(\Gamma_6^c)$	-0.2158	-0.217 ¹	0.9870	0.987 ¹
$E(\Gamma_7^c)$	3.8007	3.510 ¹	4.0717	3.500 ¹
$E(\Gamma_8^c)$	4.5406	4.683 ¹	4.4644	4.426 ¹
m_{lh}^{001}	0.0268	0.027 ²	-0.1094	-0.115 ²
m_{lh}^{111}	0.0281	0.029 ²	-0.0969	-0.107 ²
m_{hh}^{001}	-0.3155	-0.32 ²	-0.4022	-0.493 ²
m_{hh}^{111}	-0.6703	-0.67 ²	-0.7628	-0.709 ²
m_e^{001}	-0.0319	-0.031 ²	0.0960	0.090 ²
m_e^{111}	-0.0319	-0.031 ²	0.0960	0.090 ²

¹Значения полученные в расчёте пакетом WIEN2k [194] с обменно-корреляционным функционалом из работы [27]

²Значения взяты из работы [195]

Таблица 3.3: Референсные параметры зонной структуры и параметры полученные в методе сильной связи с использованием параметров из таблицы 3.2.

энергии квантовых ям HgTe/CdTe. Ход подзон в зависимости от толщины квантовой ямы при $k = 0$ показан на рис. 3.13а. Расчёты дают большое значение энергии антипересечения между подобным электронному уровню $E1$ и подобным уровню тяжёлых дырок $HH1$ в точке Γ . Метод сильной связи (также как метод псевдопотенциала, см. [A15]) предсказывает щель порядка 15 meV, что намного превосходит оценки в несколько meV только за счёт объёмной инверсионной асимметрии [190; 191] и однозначно указывает на то, что смешивание подзон определяется в основном интерфейсным вкладом.

На рисунке 3.13b показана дисперсия энергии $E(\mathbf{k})$ смешанных состояний $E1$ и $HH1$, рассчитанная в методе сильной связи для толщины квантовой ямы в 16 монослоёв, что очень близко к критической толщине. Точно выполнить условие $L = L_c$ (где $\delta = 0$) в структуре с целым числом монослоёв невозможно. Спектр состоит из четырёх практически линейных ветвей, которые расщеплены при $k = 0$. Наклон ветвей даёт скорость 6.1×10^7 см/с, что близко к скоростям 7.2×10^7 см/с [188]

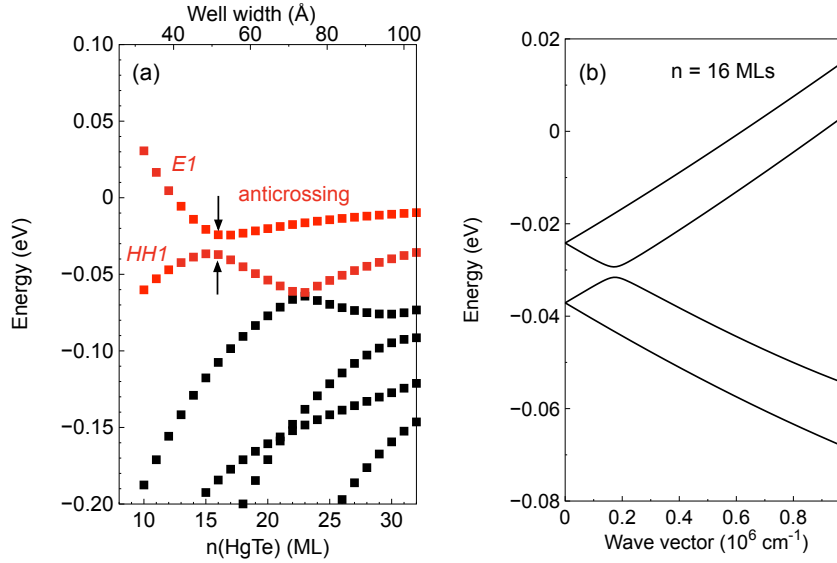


Рис. 3.13: (а) Энергии подзон размерного квантования в (001) квантовых ямах $(\text{HgTe})_n/\text{CdTe}$ в зависимости от числа монслоёв HgTe, полученные в методе сильной связи sp^3 . (б) Электронная дисперсия $E(\mathbf{k})$ в квантовой яме толщиной 16 монслоёв.

и 6.4×10^7 см/с [197], определённым из циклотронного резонанса в квантовых ямах HgTe/HgCdTe критической толщины. Две средние ветви антипересекаются при некотором волновом векторе $k_0 \approx 0.17 \times 10^6$ см⁻¹ с энергетическим зазором, который очень чувствителен к отклонению толщины квантовой ямы L от L_c . В квантовых ямах с $L \approx L_c$, рис. 3.13b эта щель намного меньше чем расщепление при $k = 0$.

3.4.2 Описание в методе плавных огибающих

На основе атомистических расчётов в работе [A15] был построен эффективный модельный гамильтониан, который учитывает правильную точечную симметрию D_{2d} квантовой ямы. В этой модели рассматривается базис из четырёх блоховских состояний, которые формируют дираковские состояния. Это приближение работает до тех пор, пока щель антипересечения при $\mathbf{k} = 0$ меньше, чем расстояние по энергии от подзон E1, HH1 до других подзон размерного квантования. Базисные функции

имеют вид [184]

$$\begin{aligned}
|E1, +1/2\rangle &= f_1(z)|\Gamma_6, +1/2\rangle + f_4(z)|\Gamma_8, +1/2\rangle, \\
|HH1, +3/2\rangle &= f_3(z)|\Gamma_8, +3/2\rangle, \\
|E1, -1/2\rangle &= f_1(z)|\Gamma_6, -1/2\rangle + f_4(z)|\Gamma_8, -1/2\rangle, \\
|HH1, -3/2\rangle &= f_3(z)|\Gamma_8, -3/2\rangle,
\end{aligned} \tag{3.36}$$

где $f_1(z)$, $f_3(z)$, и $f_4(z)$ – плавные огибающие, z – направление оси роста, $|\Gamma_6, \pm 1/2\rangle$, $|\Gamma_8, \pm 1/2\rangle$, и $|\Gamma_8, \pm 3/2\rangle$ – базисные функции состояний Γ_6 и Γ_8 в точке Γ зоны Бриллюэна. Эффективный гамильтониан 4×4 , описывающий смешивание при отличном от нуля волновом векторе в плоскости \mathbf{k} , может быть построен в теории представлений групп. Принимая во внимание, что в точечной группе D_{2d} состояния $|E1, \pm 1/2\rangle$ и $|HH1, \mp 3/2\rangle$ преобразуются по спинорному представлению Γ_6 , а компоненты вектора k_x, k_y по неприводимому представлению Γ_5 , можно получить линейный по волновому вектору эффективный гамильтониан в виде

$$H = \begin{pmatrix} \delta & iAk_+ & 0 & i\gamma_{1-h} \\ -iAk_- & -\delta & i\gamma_{1-h} & 0 \\ 0 & -i\gamma_{1-h} & \delta & -iAk_- \\ -i\gamma_{1-h} & 0 & iAk_+ & -\delta \end{pmatrix}, \tag{3.37}$$

где A , δ , и γ_{1-h} – линейно независимые параметры, $k_{\pm} = k_x \pm ik_y$, $x \parallel [100]$ и $y \parallel [010]$ – оси в плоскости. Значение 2δ даёт энергетический зазор между подзонами $E1$ и $HH1$ в пренебрежении смешиванием; δ может меняться от положительных величин к отрицательным при изменении толщины квантовой ямы L . В частности, $\delta = 0$ для критической толщины $L = L_c$ [186]. Параметр A определяет скорость дираковских фермионов. В $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели он даётся выражением $A = (P/\sqrt{2}) \int f_1(z)f_3(z)dz + \delta A$, где P – кейновский матричный элемент и δA описывает вклады далёких зон. Наконец, γ_{1-h} описывает смешивание состояний $E1$ и $HH1$ при $\mathbf{k} = 0$ в квантовых ямах на основе полупроводников с решёткой цинковой обманки [190; 191], $2|\gamma_{1-h}| \approx 15$ мэВ как следует из рис. 3.13.

Решение секулярного уравнения для гамильтониана (3.37) даёт спектр энергии

$$E_{1,4} = \mp \sqrt{\delta^2 + (Ak + \gamma_{1-h})^2}, \quad E_{2,3} = \mp \sqrt{\delta^2 + (Ak - \gamma_{1-h})^2}. \tag{3.38}$$

Соответствующие волновые функции даются выражением

$$\Psi_{1,4} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} a_{1,4} \\ b_{1,4} e^{-i\varphi} \\ -a_{1,4} e^{-i\varphi} \\ b_{1,4} \end{pmatrix}, \quad \Psi_{2,3} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} a_{2,3} \\ b_{2,3} e^{-i\varphi} \\ a_{2,3} e^{-i\varphi} \\ -b_{2,3} \end{pmatrix}, \quad (3.39)$$

где

$$\begin{aligned} a_{1,2} &= -i\sqrt{(E_{1,2} + |\delta|)/E_{1,2}} \operatorname{sign}(Ak \pm \gamma_{1-h}), \\ b_{1,2} &= \sqrt{(E_{1,2} - |\delta|)/E_{1,2}}, \\ a_{3,4} &= i\sqrt{(E_{3,4} + |\delta|)/E_{3,4}}, \\ b_{3,4} &= \sqrt{(E_{3,4} - |\delta|)/E_{3,4}} \operatorname{sign}(Ak \mp \gamma_{1-h}) \end{aligned} \quad (3.40)$$

для $\delta > 0$ и $a_{1,2} = -ib_{1,2}$, $b_{1,2} = ia_{1,2}$, $a_{3,4} = ib_{3,4}$, и $b_{3,4} = -ia_{3,4}$ для $\delta < 0$; $k = |\mathbf{k}|$, и φ — полярный угол волнового вектора \mathbf{k} , $e^{i\varphi} = k_+/k$. Коэффициенты a_j и b_j определены так, что волновые функции (3.39) непрерывны в \mathbf{k} -пространстве.

Большое антипересечение между подзонами $E1$ и $HH1$ при $\mathbf{k} = 0$, выявленное в атомистических расчётах, показывает, что смешивание подзон в основном происходит из-за интерфейсной инверсионной асимметрии, связанной с выделенным направлением химических осей на интерфейсе. Так как подзона $E1$ сформирована из базисных функций электрона и лёгкой дырки, подзона $HH1$ — из тяжёлой дырки, см. уравнение (3.36), они эффективно смешиваются за счёт смешивания тяжёлой и лёгкой дырки на интерфейсах — хорошо известного эффекта в квантовых ямах на основе полупроводников с решёткой цинковой обманки [100; 137–143]. Это короткодействующее смешивание можно моделировать, добавляя в эффективный гамильтониан Латтинжера интерфейсные слагаемые, которые принимают во внимание низкую пространственную симметрию одиночных интерфейсов. Дополнительные слагаемые относящиеся к левому (L) и правому (R) интерфейсам имеют вид

$$V_{L,R} = \pm \hbar^2 t_{l-h} / (\sqrt{3} a_0 m_0) \{J_x J_y\}_s \delta(z - z_{L,R}), \quad (3.41)$$

где t_{l-h} — вещественная константа смешивания, a_0 — постоянная решётки, m_0 — масса свободного электрона, $\{J_x J_y\}_s = (J_x J_y + J_y J_x)/2$, J_x и J_y — матрицы углового момента

$3/2$, и $z_{L,R}$ — положения интерфейсов. Слагаемое, пропорциональное t_{l-h} , приводит к смешиванию подзон $E1$ и $HH1$ с параметром

$$\gamma_{l-h} = \frac{\hbar^2 t_{l-h}}{2a_0 m_0} [f_3(z_R)f_4(z_R) - f_3(z_L)f_4(z_L)] . \quad (3.42)$$

Так как плавные огибающие $f_3(z)$ и $f_4(z)$ имеют различную чётность, параметр γ_{l-h} отличен от нуля. Сравнивая результаты атомистических расчётов с $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ моделью, можно получить $t_{l-h} \approx 1.5$. Экстраполяция на квантовые ямы $\text{HgTe}/\text{Cd}_{0.7}\text{Hg}_{0.3}\text{Te}$, структуру которая обычно используется в эксперименте [185; 187; 188], даёт $t_{l-h} \approx 1.1$ и $2|\gamma_{l-h}| = 10 \text{ meV}$.

Расщепление дираковских состояний может отразиться на ряде эффектов, включая слабую локализацию, осцилляции Шубникова-де-Газа и квантовый эффект Холла, спектры поглощения терагерцового излучения, рамановского рассеяния и т.д.

В работе [A15] построена зависимость спектров поглощения для структур с толщиной, близкой к критической. В структуре с двумя расщеплёнными дираковскими конусами спектр поглощения имеет ступеньку при энергии $\hbar\omega = 2|\gamma_{l-h}|$, несмотря на то, что запрещённой зоны в спектре нет. Это поведение диктуется правилами отбора и законом сохранения энергии: прямые оптические переходы в квантовой яме критической толщины разрешены только между ветвями $1 \rightarrow 3$ и $2 \rightarrow 4$ и эти переходы возможны при $\hbar\omega \geq 2|\gamma_{l-h}|$. В квантовых ямах толщины отличной от критической ветви 2 и 3 антипересекаются при отличном от нуля волновом векторе и прямые оптические переходы между ними становятся разрешёнными. Это приводит к появлению в спектре поглощения дополнительного резкого пика при $\hbar\omega = 2|\delta|$. Форма пика определяется сингулярностями ван Хофа в плотности состояний.

3.4.3 Проявление спинового расщепления в структурах [311]

Как уже упоминалось выше, сильное спин-орбитальное расщепление подзон, связанное с интерфейсными слагаемыми в квантовых ямах $\text{HgTe}/\text{CdHgTe}$, может наблюдаться в экспериментах по слабой локализации и осцилляциям Шубникова-

де-Гааза [193]. В экспериментах спиновое расщепление проявляется как различная концентрация электронов (дырок) в двух подзонах. Для описания экспериментальных результатов был проведён расчёт в методе сильной связи для квантовых ям, выращенных в направлении [311]. Микроскопические деформации были рассчитаны в методе поля валентных сил [85] и добавлены в метод сильной связи с использованием стандартной процедуры [61]. Использовались параметры сильной связи, подогнанные к зонной структуре HgTe и CdTe, см. параграф 3.4.1. Отметим, что в работе [A15] считалось, что изменение ионности материала совпадает со значением, которое можно получить из расчёта из первых принципов. Более физическим, однако, является использование другого параметра: изменения электростатического потенциала на анионе Te слева и справа от интерфейса. Этот параметр затем подбирается для точного воспроизведения параметров интерфейса. Параметры сильной связи в работе [A15] соответствуют выбору этого параметра равному 1 эВ, что соответствует расчётам из первых принципов для гетеропары HgTe/CdTe. В работе [A16] было показано, что для того, чтобы более точно учесть свойства интерфейса между HgTe и твёрдым раствором $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ ($x \approx 0.5$), надо предположить, что этот параметр равен 500 мэВ. Это приводит к пропорциональному уменьшению обусловленного интерфейсами спинового расщепления.

Плотности носителей в подзонах можно рассчитать как $S_k/(2\pi)^2$, где S_k — площадь внутри контура в k -пространстве при постоянной энергии Ферми. Стоит отметить, что этот контур не является кругом из-за отсутствия в структуре аксиальной симметрии. Результаты расчёта в методе сильной связи показаны на рис. 3.14 сплошными линиями, расчёт в $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ методе — пунктирными линиями, а экспериментальные данные — точками. Видно, что метод сильной связи гораздо лучше воспроизводит экспериментальные результаты, чем $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ метод. Это говорит о том, что интерфейсные слагаемые необходимы для описания эксперимента и они достаточно адекватно описываются в атомистическом расчёте.

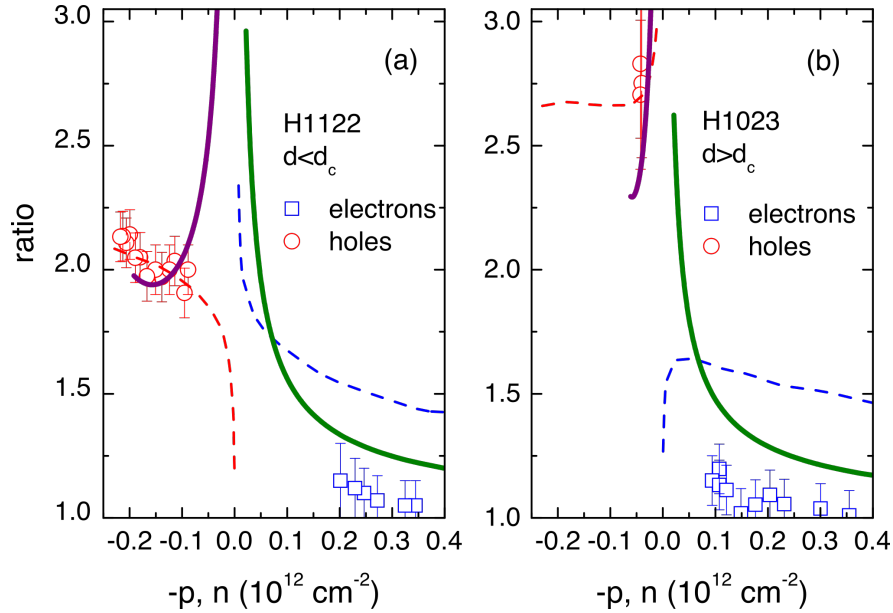


Рис. 3.14: Отношение плотностей носителей в двух расщеплённых подзонах в образцах с нормальной (а) и инвертированной (б) зонной структурой. Точками показаны экспериментальные данные, пунктирной линией — расчёт в $\mathbf{k}\text{-p}$ методе, сплошными линиями — расчёт в методе сильной связи.

3.5 Краткие итоги

В главе 3 получены следующие основные результаты:

- Атомистические расчёты показывают, что в спиновое расщепление в квантовых ямах наряду с вкладами от объёмной и структурной инверсионной асимметрии даёт вклад интерфейсная инверсионная асимметрия.

Также, оказывается, что интерфейсный вклад присутствует в структурах с квантовыми ямами на основе полупроводников с решёткой алмаза, в которых объёмная инверсионная асимметрия отсутствует.

- Тонкая структура зоны проводимости в квантовых ямах, выращенных вдоль низкосимметричного направления $[110]$, изучена в атомистическом моделировании и в обобщённом методе плавных огибающих. Показано, что расщепление в нулевом магнитном поле описывается тремя независимыми пара-

метрами α_+ , α_- , и β , которые извлечены из микроскопических расчётов. Два из параметров спин-орбитального смешивания, Рашбы α_+ и Дрессельхауза β находятся в хорошем согласии с методом эффективной массы. Третий, α_- , требует учёта интерфейсной инверсионной асимметрии. Малая величина параметра α_- по сравнению с α_+ согласуется с малой величиной интерфейсной инверсионной асимметрии в гетероструктурах с общим анионом.

- Выполнен атомистический расчёт спин-орбитального расщепления электронной подзоны в квантовых ямах на основе полупроводников $A^{III}B^V$ в направлении $[110]$ и выявлена важная роль деформаций, которые естественным образом возникают в гетероструктурах. Деформационный вклад в спин-орбитальное смешивание существенно перенормирует константу Дрессельхауза в квантовых ямах GaAs/AlGaAs, которые обычно рассматриваются как недеформированные, и доминирует в спиновом расщеплении в квантовых ямах InGaAs/GaAs с существенным рассогласованием решётки.
- Расщепление дираковских состояний в квантовых ямах HgTe/CdTe критической и близкой к критической толщине было рассчитано в методе сильной связи. В структурах критической толщины расщепление между конусами достигает 10 мэВ и, в основном, определяется смешиванием тяжёлой и лёгкой дырок на интерфейсе.

Глава 4

Структуры на основе многодолинных полупроводников

В этой главе, так же как и в предыдущей, изучается тонкая структура электронных состояний. Здесь исследуются эффекты, обусловленные многодолинной структурой энергетического спектра ряда объёмных полупроводников. Трансляционная инвариантность в наноструктурах нарушается на интерфейсах, что приводит к смешиванию состояний из различных долин. В отличие от рассмотренного в предыдущей главе спинового расщепления, долинное (иногда используется термин долинно-орбитальное) расщепление может проявляться уже при равном нулю волновом векторе, так как состояния в различных долинах не обязательно связаны друг с другом операцией обращения времени. Для описания таких эффектов требуется атомистический метод, который хорошо описывает зонную структуру полупроводников во всей зоне Бриллюэна.

4.1 Долинное расщепление в квантовых точках PbSe

Интерес к почти сферическим нанокристаллам из халькогенидов свинца (PbSe, PbS) недавно резко возрос из-за потенциала их применения в фотовольтаике. Такие нанокристаллы обладают рядом особенностей по сравнению с квантовыми точками из полупроводников $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$, так как экстремумы зоны проводимости и валентной зоны в халькогенидах свинца находятся в четырёх неэквивалентных L точках

зоны Бриллюэна. Обусловленное размерным квантованием долинные смешивание и анизотропия эффективной массы должны быть приняты во внимание для полного описания свойств таких нанокристаллов [198; 199]. Хотя кристаллическая структура нанокристаллов хорошо установлена экспериментально, стехиометрия, точечная симметрия и структурная однородность нанокристаллов халькогенидов свинца, выращенных различными методами остаётся предметом дискуссий [200; 201].

В этом разделе будут рассмотрены нанокристаллы практически сферической формы, как центрированные на катионе или анионе с центром инверсии, так и нанокристаллы без центра инверсии и показано, что тип структуры влияет на долинные и спин-орбитальное расщепление уровней размерно квантованных носителей. В частности, в нанокристаллах без центра инверсии долинные и спин-орбитальное расщепление уровней оказывается существенно подавлено. Этот эффект необычен, так как, как правило, более высокая симметрия системы приводит к бóльшему вырождению энергетических уровней, в то время как в данном случае подавление расщеплений возникает в нанокристаллах меньшей симметрии. Это странное поведение удаётся объяснить с привлечением аппарата теории групп.

4.1.1 Параметризация халькогенидов свинца в методе сильной связи

Халькогениды свинца (PbSe, PbS) — полупроводниковые прямозонные материалы с кристаллической решёткой поваренной соли и узкой запрещённой зоной [202]. Экстремумы как зоны проводимости, так и валентной зоны находятся в четырёх эквивалентных точках L зоны Бриллюэна:

$$\mathbf{k}_{1,2} = \frac{\pi}{a} (1, \pm 1, \pm 1), \quad \mathbf{k}_{3,4} = \frac{\pi}{a} (-1, \pm 1, \mp 1), \quad (4.1)$$

где a — постоянная решётки. Точность эмпирического метода сильной связи зависит от выбора базиса и точности описания зонной структуры объёмных материалов. Простейшая параметризация халькогенидов свинца в методе сильной связи основана на базисе из трёх p орбиталей, которые играют основную роль в формировании

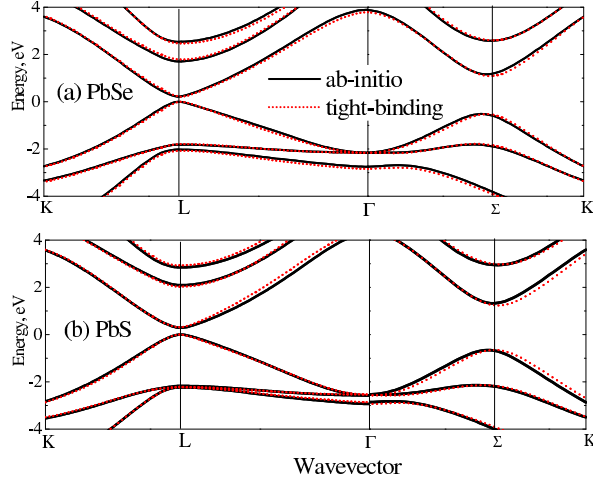


Рис. 4.1: Дисперсия электронной энергии объёмных кристаллов PbSe (a) и PbS (b) рассчитанные из первых принципов [207] (сплошная кривая) и в методе сильной связи с параметрами из таблицы 4.1 (пунктирная линия).

состояний вблизи экстремумов зон [203; 204]. Количественно более точные модели включают также орбитали s^* и d [198; 205]. Имеется не очень много работ [204], где была бы сделана попытка воспроизвести массы электронов и дырок вблизи точек L . При этом p^3 модель со вторыми соседями [204] недостаточно точно воспроизводит объёмную дисперсию вдали от точки L [199]. Следовательно, даже наиболее совершенная параметризация халькогенидов свинца [198] неприменима [206] для адекватного описания нанокристаллов.

Поэтому была предложена [A17] независимая параметризация в рамках $sp^3d^5s^*$ метода сильной связи с учётом только ближайших соседей для расчёта электронной дисперсии в объёмных PbSe и PbS путём подгонки электронной дисперсии, полученной в рамках GW приближения [207]. Целевые значения эффективных масс носителей вблизи L точек были взяты из эксперимента [208]: $m_{c,l}^{\text{exp}} = 0.070 m_0$, $m_{c,t}^{\text{exp}} = 0.040 m_0$, $m_{h,l}^{\text{rmp}} = 0.068 m_0$, $m_{h,t}^{\text{exp}} = 0.034 m_0$ для PbSe и $m_{c,l}^{\text{exp}} = 0.105 m_0$, $m_{c,t}^{\text{exp}} = 0.080 m_0$, $m_{h,l}^{\text{exp}} = 0.105 m_0$, $m_{h,t}^{\text{exp}} = 0.075 m_0$ для PbS (здесь m_0 — масса свободного электрона), так как даже наиболее современные расчёты из первых принципов [207] не позволяют удовлетворительно воспроизвести значения эффективных масс в полупроводниках.

Таблица 4.1: Параметры сильной связи для PbSe и PbS. Интегралы переноса измеряются в эВ и даны в обозначениях Слэтера – Костера [59]. Спин-орбитальные расщепления определены в соответствии с работой [67].

	PbS	PbSe		PbS	PbSe
$a_0, \text{Å}$	5.900	6.100	$s_a^* p_c \sigma$	2.606	2.258
E_{sa}	-10.596	-10.722	$s_c^* p_a \sigma$	2.177	1.731
E_{sc}	-5.444	-6.196	$s_a d_c \sigma$	-1.852	-1.917
E_{pa}	-1.797	-1.463	$s_c d_a \sigma$	-1.399	-1.256
E_{pc}	4.819	4.279	$s_a^* d_c \sigma$	0.040	0.146
E_{da}	7.468	7.984	$s_c^* d_a \sigma$	-0.792	-0.271
E_{dc}	20.900	26.114	$pp\sigma$	2.223	2.159
E_{s^*a}	17.878	15.117	$pp\pi$	-0.468	-0.463
E_{s^*c}	25.807	28.244	$p_a d_c \sigma$	-1.200	-1.272
$ss\sigma$	-0.567	-0.292	$p_c d_a \sigma$	-1.219	-1.332
$s^* s^* \sigma$	-2.478	-1.346	$p_a d_c \pi$	0.442	0.912
$s_c s_a^* \sigma$	-1.535	-0.654	$p_c d_a \pi$	0.983	0.966
$s_a s_c^* \sigma$	-0.693	-1.743	$dd\sigma$	0.778	0.244
$s_a p_c \sigma$	1.623	1.611	$dd\pi$	1.202	1.826
$s_c p_a \sigma$	1.371	1.291	$dd\delta$	-1.305	-1.235
Δ_a	0.096	0.420	Δ_c	2.380	2.380

Получающиеся эффективные массы, равные $m_{c,l} = 0.068 m_0$, $m_{c,t} = 0.041 m_0$, $m_{h,l} = 0.069 m_0$, $m_{h,t} = 0.039 m_0$ для PbSe и $m_{c,l} = 0.098 m_0$, $m_{c,t} = 0.079 m_0$, $m_{h,l} = 0.104 m_0$, $m_{h,t} = 0.074 m_0$ для PbS, достаточно близки к экспериментальным значениям. Подобранные параметры сильной связи приведены в таблице 4.1. Константы спин-орбитального расщепления на p орбиталях Pb, Se и S не менялись в процессе подгонки и были взяты из работ [68] и [209]. Рассчитанная дисперсия показана на рис. 4.1 пунктирными линиями и демонстрируют хорошее согласие с результатами GW расчёта [207] (сплошные кривые).

4.1.2 Расчёт нанокристаллов

При моделировании нанокристаллов надо учесть, что реальная структура квантовых точек зависит от деталей процесса роста и может отличаться от образца к образцу. Среди образцов, которые исследовались до недавнего времени, можно различить

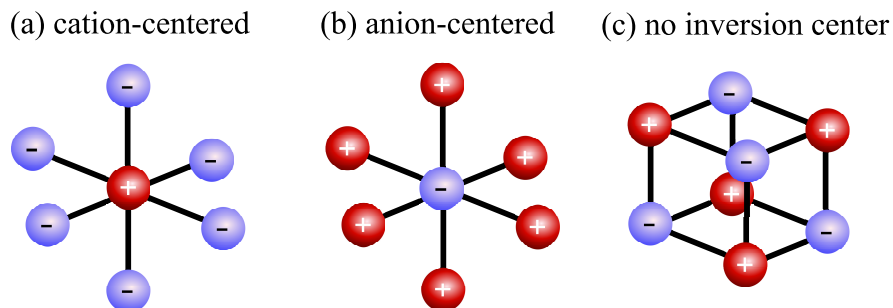


Рис. 4.2: Центральная часть нанокристаллов трёх типов.

нанокристаллы принадлежащие к двум типам. Первый тип (I) характеризуется по нестехиометричности. Нанокристаллы такого типа исследовались Мореельсом и др. [200]. Нанокристаллы второго типа (II) характеризуются отсутствием центра инверсии. Образцы этого типа изучались в работах Чо и др. [210].

Мы будем рассматривать нанокристаллы с различной микроскопической геометрией, относящейся к одному из двух типов. Они изображены на рис. 4.2. Для структур типа Ia, Ib, показанных на рис. 4.2а, 4.2б, центр сферического нанокристалла находится на атоме катиона (аниона), в то время как для структуры показанной на рис. 4.2с центр сферы лежит посередине между катионом и анионом на прямой параллельной направлению $[111]$. Оба типа нестехиометрических квантовых точек Ia и Ib обладают центром инверсии и характеризуются кубической группой симметрии O_h . Стехиометрические квантовые точки типа II не обладают центром инверсии и характеризуются группой симметрии тетраэдра T_d .

Стоит отметить что квантовые точки не могут быть идеально сферическими из-за дискретности кристаллической решётки. Здесь рассматриваются точки сформированные атомами, лежащими в пределах сферы заданного радиуса. Удобно задавать этот радиус безразмерным целым числом, а именно, числом атомных слоёв от центра квантовой точки до поверхности сферы в направлении $[001]$ N_{001}^{AL} .

В отличие от ковалентных полупроводников, халькогениды свинца характеризуются сильной ионной химической связью, которые делают их относительно нечув-

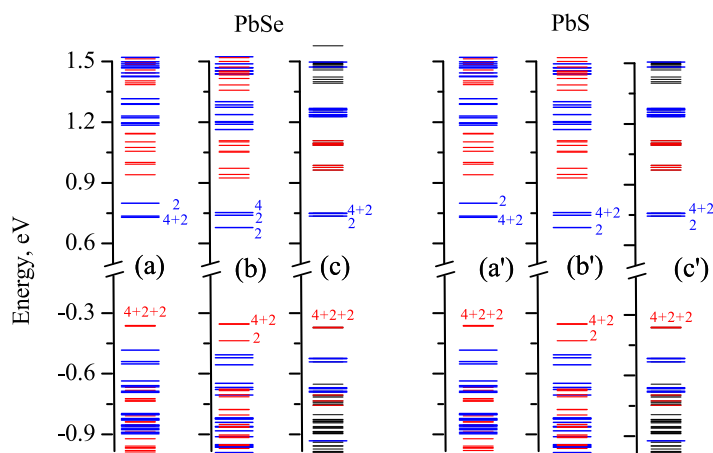


Рис. 4.3: Уровни энергии в нанокристаллах PbSe (a,b,c) и PbS (a',b',c') нанокристаллах с диаметром $D \approx 4.9$ нм и $D \approx 4.6$ нм соответственно. Панели (a–c) и (a'–c') соответствуют нанокристаллам центрированным на катионах или анионах, и нанокристаллам без центра инверсии (см. рис. 4.2). Чётные и нечётные состояния отмечены соответственно толстой синей и короткой красной линиями. Тонкие чёрные линии относятся к состояниям без определённой чётности. Вырождения нижних электронных и дырочных состояний указаны рядом с соответствующими линиями.

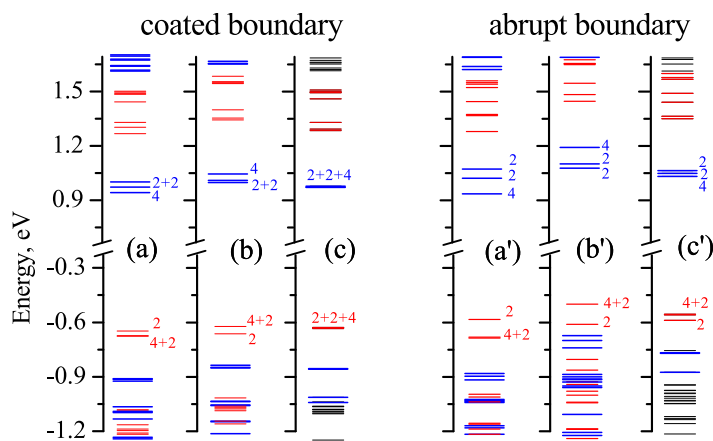


Рис. 4.4: Уровни энергии в нанокристаллах PbS с диаметром $D \approx 2.5$ нм с пассивированной поверхностью (a,b,c) и резкими (a',b',c') граничными условиями. Обозначения совпадают с обозначениями на рис. 4.4. Детали расчёта приведены в тексте.

ствительными к химии поверхности [206]. Даже без пассивации, поверхностных состояний в запрещённой зоне нанокристаллов халькогенидов свинца не возникает.

Уровни энергии, рассчитанные для размерно квантованных состояний носителей нанокристаллов PbSe и PbS с диаметром $D \approx 5$ нм (соответствует 9 оболочкам), показаны на рис. 4.3. Для каждого материала три панели (a, b, c и a', b', c') соответствуют трём возможным типам Ia, Ib, II, нанокристалло, схематически показанным на рис. 4.2.

Все состояния могут быть разделены на хорошо определённые группы, которые характеризуются определённой чётностью. Для нанокристаллов с центром инверсии, каждое состояние автоматически обладает определённой чётностью. Для квантовых точек без центра инверсии можно определить проекторы на чётное и нечётное состояния. В дальнейшем предполагается, что такие состояния обладают определённой чётностью, если квадрат модуля составляющей с определённой чётностью отличается более чем в три раза.

Расщепления энергии для каждого мультиплета, характеризующегося определённой чётностью, явно видны на рис. 4.3, и их можно объяснить как обусловленное размерным квантованием междолинное смешивание. Наличие такого расщепления было впервые отмечено в работе [199]. Однако, зависимость расщеплений от геометрии нанокристаллов была впервые отмечена в работе [A17].

Бросается в глаза особенность на рис. 4.3с: подавление расщеплений для нанокристаллов типа II которые не обладают центром инверсии. Напротив, для квантовых точек с центром инверсии [панели (a), (b), (a'), (b') рис. 4.3] мультиплеты основных состояний как электронов так и дырок имеют хорошо различимую структуру с заметным расщеплением даже для достаточно больших квантовых точек. Для квантовых точек PbS эффект более заметен, чем для квантовых точек из PbSe.

Для демонстрации устойчивости подавления расщеплений в нанокристаллах типа II на рис. 4.4 приведены уровни рассчитанные для нанокристаллов PbS малого

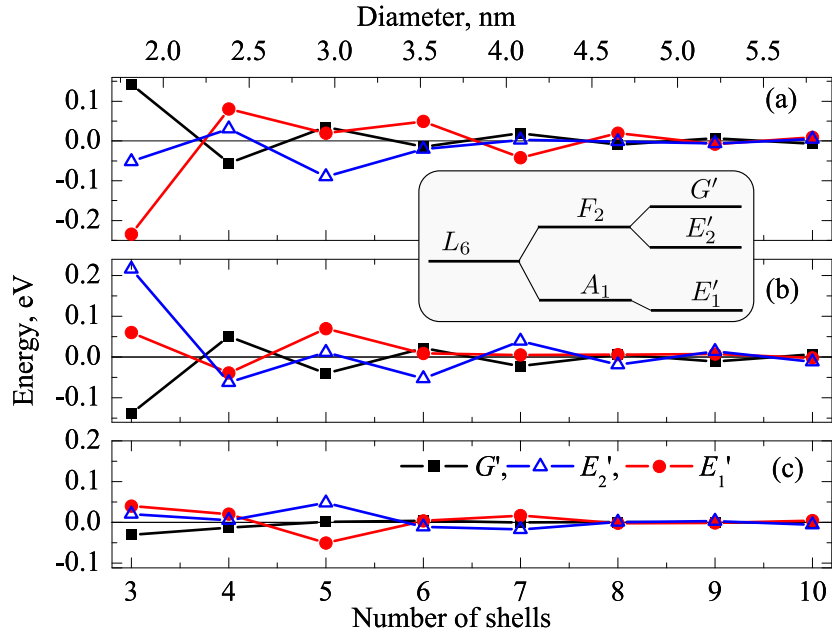


Рис. 4.5: Энергии уровней, относящихся к мультиплету основного состояния электронов зоны проводимости в нанокристаллах PbS в зависимости от диаметра нанокристалла. Панели (a), (b), (c) соответствуют нанокристаллам, центрированным на Pb или S, и нанокристаллам без центра инверсии, см. рис. 4.2. Квадраты, треугольники и кружки соответствуют состояниям с симметрией G' , E_2' and E_1' , см. схему расщепления уровней на вставке.

диаметра $D \sim 2.5$ нм. Панели (a', b', c') были рассчитаны с использованием тех же граничных условий, что и на рис. 4.3, без пассивации. Панели (a, b, c) рассчитаны для нанокристаллов, покрытых дополнительной оболочкой атомов толщиной в один атомный слой. Для слоя оболочки положительная (отрицательная) энергия атомов была соответственно увеличена (уменьшена) на 4 эВ. В результате, потенциал границы нанокристалла становится более плавным, чем без "покрытия". Из сравнения панелей (a, b, c) и (a', b', c') на рис. 4.3 можно заключить, что ширина зоны нанокристалла слабо зависит от покрытия. С другой стороны, долинные расщепления сильно зависят от границы, и существенно подавлены для пассивированных нанокристаллов с более плавной границей. Однако, расщепления по-прежнему заметно меньше в нанокристаллах типа II по сравнению с типом I, см. рис. 4.3с.

Для анализа загадочного поведения долинного расщепления было проведено

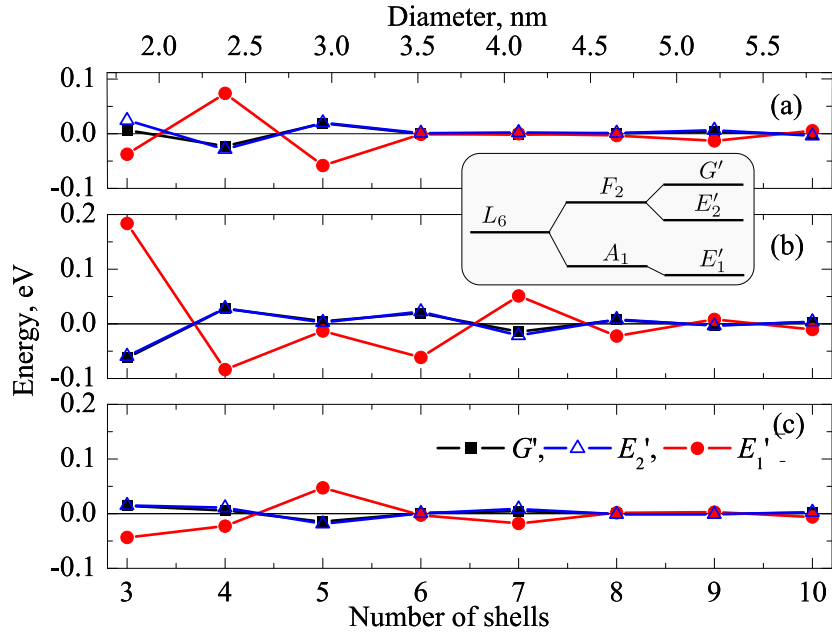


Рис. 4.6: То же, что на рис. 4.5, но для основного состояния валентной зоны.

исследование его зависимости от диаметра нанокристаллов. В рамках приближения эффективной массы, основное состояние размерно-квантованных носителей четырехкратно вырождено по долинному индексу и двукратно вырождено по спину, то есть полное вырождение восьмикратное. Если пренебречь спином и рассмотреть только долинное расщепление, основное состояние расщепляется на состояние симметрии A_1 (синглет) и состояние симметрии F_2 (триплет), как показано на вставке на рис. 4.5,4.6. С учётом спина шестикратно вырожденный уровень, соответствующий триплету, расщепляется спин-орбитальным взаимодействием на двукратно вырожденный уровень симметрии E'_2 и четырёхкратно вырожденный уровень симметрии G' [157]. В результате, основное состояние расщепляется на три мультиплета: два дублета (симметрии E'_1 и E'_2) и четырёхкратно вырожденный уровень симметрии G' . Если не учитывать пространственную инверсию, симметричный анализ для точечных групп T_d и O_h не отличается. Таким образом, этот симметричный анализ подходит для всех типов геометрии нанокристаллов, приведённых на рис. 4.2.

На рис. 4.5 и 4.6 показаны энергии получающихся мультиплетов в зоне прово-

димости (валентной зоне) в нанокристаллах PbS в зависимости от диаметра нанокристалла. Панели (а)–(с) соответствуют трём геометриям нанокристаллов которые определены выше (см. рис. 4.2). Энергии состояний отсчитаны от среднего значения $(E_{E'_1} + E_{E'_2} + 2E_{G'})/4$. Расщепления сильно осциллируют с размером квантовой точки N_{001}^{AL} (см. стр. 128) в нанокристалле. Такие осцилляции типичны для долинных расщеплений в различных полупроводниковых структурах [A18; 211; 212]

Сравнение панелей (а) и (b) на рис. 4.5, 4.6 и панелей (с) на рис. 4.5,4.6 ясно показывает, что подавление долинных расщеплений в нанокристаллах без центра инверсии — общее свойство характерное для нанокристаллов большого диапазона размеров. Хотя определённые исключения из этого правила возможны, например, для состояния из валентной зоны нанокристалла с 5 оболочками (см. рис. 4.6), подавление расщеплений систематическое.

4.1.3 Симметричный анализ

Аномальное подавление долинного расщепления в нанокристаллах халькогенидов свинца без центра инверсии требует объяснения. Для учёта долинного смешивания рассмотрим электронные состояния в четырёх неэквивалентных L долинах объёмного полупроводника и пренебрежём $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ смешиванием состояний из зоны проводимости и валентной зоны [202]. Тогда волновая функция размерно квантованных электронов в j -й L долине может быть записана как $\langle \mathbf{r} | L_j \rangle = e^{i\mathbf{k}_j \mathbf{r}} u_j(\mathbf{r}) \Phi_j(\mathbf{r})$, где $\Phi_j(\mathbf{r})$ — плавная огибающая, $u_j(\mathbf{r})$ — периодическая блоховская амплитуда объёмного состояния в j -й долине и спиновые индексы опущены. Без учёта анизотропии масс огибающие $\Phi_j(\mathbf{r})$ инвариантны при вращениях. Обусловленное размерным квантованием междолинное смешивание пропорционально матричным элементам

$$I_{j,k} = \langle L_j | H_{\text{QD}} | L_k \rangle, \quad j, k = 1 \dots 4, \quad j \neq k, \quad (4.2)$$

где H_{QD} — микроскопический гамильтониан квантовой точки. Можно показать, что интеграл $I_{j,k}$ равен нулю, когда в квантовой точке отсутствует центр инверсии, то есть когда она принадлежит к типу II. Для этого перепишем $I_{j,k}$ воспользовавшись

периодичностью блоховских амплитуд в виде

$$I_{j,k} \approx \int_{u.c.} e^{-i\mathbf{k}_j \mathbf{r}} u_j^*(\mathbf{r}) H_{\text{bulk}} e^{i\mathbf{k}_k \mathbf{r}} u_k(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \times \sum_{\mathbf{r}_n} e^{i(\mathbf{k}_k - \mathbf{k}_j) \mathbf{r}_n} \Phi_j^*(\mathbf{r}_n) \Phi_k(\mathbf{r}_n), \quad (4.3)$$

где интеграл в правой части берётся по элементарной ячейке (*u.c.* означает unit cell) и содержит гамильтониан объёмного материала, а суммирование производится по всем элементарным ячейкам (или анионам) *внутри квантовой точки*. В выражении (4.3) приближённое равенство подчёркивает, что мы пренебрегли тем, что граница квантовой точки не совпадает с границами крайних элементарных ячеек и тем, что потенциал вблизи границы может включать в себя дополнительные слагаемые. Для геометрии типа II сумма

$$\sum_{\mathbf{r}_n} e^{i(\mathbf{k}_k - \mathbf{k}_j) \mathbf{r}_n} \Phi_j^*(\mathbf{r}_n) \Phi_k(\mathbf{r}_n) \quad (4.4)$$

в точности равна нулю, вне зависимости от радиуса квантовой точки. Чтобы это показать, можно воспользоваться следующим хорошо известным фактом [157]: если функция описывающая некоторую кристаллическую систему преобразуется по определённому представлению группы симметрии системы, то сумма этой функции по кристаллическим узлам решётки может быть отлична от нуля только когда разложение этого представления по неприводимым содержит единичное представление.

Есть три линейно независимых функции $\exp[i(\mathbf{k}_k - \mathbf{k}_j) \mathbf{r}_n]$, которые можно выбрать, как показано в первой колонке таблицы 4.2. Таблица 4.2 даёт значения этих экспонент, когда \mathbf{r}_n пробегает по координатам анионов. Последняя колонка Таблицы 4.2 показывает что экспоненты преобразуются по векторному неприводимому представлению F_2 точечной группы T_d , отличному от единичного A_1 . Следовательно, в квантовых точках типа II выражение (4.3) равно нулю. Таблица 4.3 даёт значения некоторых экспонент, когда \mathbf{r}_n пробегает по координатам анионов. Последний ряд таблицы 4.3 показывает, что сумма экспонент остаётся инвариантной относительно таких вращений. Формально, экспоненты преобразуются по прямой сумме двух неприводимых представлений $A_1^+ \oplus E^+$ группы O_h . Таким образом, для квантовых

Таблица 4.2: Фазы в уравнении (4.3) для координат анионов на рис. 4.2с.

	$\frac{a}{4}(1, 1, 1)$	$\frac{a}{4}(1, \bar{1}, \bar{1})$	$\frac{a}{4}(\bar{1}, 1, \bar{1})$	$\frac{a}{4}(\bar{1}, \bar{1}, 1)$	
$e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\mathbf{r}_n}$	-1	-1	1	1	$-x$
$e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3)\mathbf{r}_n}$	-1	1	-1	1	$-y$
$e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4)\mathbf{r}_n}$	-1	1	1	-1	$-z$

Таблица 4.3: То же что в таблице 4.2 но для анионов на рис. 4.2а.

	$(\pm\frac{a}{2}, 0, 0)$	$(0, \pm\frac{a}{2}, 0)$	$(0, 0, \pm\frac{a}{2})$	
$e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)\mathbf{r}_n}$	1	-1	-1	
$e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3)\mathbf{r}_n}$	-1	1	-1	
$e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4)\mathbf{r}_n}$	-1	-1	1	
$\sum_{j=2}^4 e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_j)\mathbf{r}_n}$	-1	-1	-1	A_1^+

точек типа Ia выражение (4.3) отлично от нуля.

Это рассмотрение не работает, если функция $\Phi_j(\mathbf{r})$ анизотропна. Этот случай реализуется в реальных нанокристаллах из халькогенидов свинца из-за того, что в объёмных халькогенидах продольная масса в L долине больше поперечной. Следовательно, в реальных кристаллах без центра инверсии долинное расщепление не равно в точности нулю, но определяется степенью анизотропии эффективной массы в долине L . Это объясняет тот факт, что в нанокристаллах PbS расщепление меньше чем в PbSe, как видно из сравнения панелей (с) и (с') на рис. 4.3.

4.2 Долинное и спиновое расщепление в квантовых ямах Si/SiGe

Общее свойство долин в зоне проводимости на краю зоны Бриллюэна — их вырождение (6 для долин X , 4 для долин L), которое приводит к сильному долинному смешиванию когда они складываются на двумерную зону Бриллюэна квантовой ямы [A18; A19; 211; 213] или смешиваются в одномерные состояния в квантовых точках [A17; A20; 214]. Долинное смешивание — другое проявление локального трёхмерно-

го изменения кристаллического потенциала на полупроводниковых интерфейсах и для количественных оценок необходима информация о строении интерфейсов на атомном уровне, недоступная в рамках $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели. Параметры, описывающие долинное смешивание должны извлекаться из микроскопических расчётов, например из расчётов из первых принципов или моделирования в эмпирических атомистических методах таких как атомистический псевдопотенциал [54] или метод сильной связи [A1; 61; 79]. Долинное смешивание сильно зависит от направления роста и осциллирует в зависимости от числа слоёв формирующих квантовую яму для электрона в X или L долине. Оно также зависит от общей симметрии квантовой ямы и может зависеть от внешнего электрического поля. Спиновое расщепление в латеральном направлении в таких системах происходит из-за взаимного влияния долинного смешивания и спин-зависимых слагаемых в гамильтониане электрона. Случай квантовых ям для долины L , сформированных в системе GaSb/AlSb и выращенных в направлении [001], впервые детально обсуждался в работе [211]. В этом случае основные слагаемые приходят из ОИА инвариантов, характерных для долин L вместе со смешиванием L долин. Для Si/Ge квантовых ям, выращенных в направлении [001], взаимное влияние ИИА и смешивание X долин было исследовано в рамках $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ модели и полуколичественно оценено в рамках метода сильной связи sp^3s^* [A18]. В работе [A19] расширенный метод сильной связи использовался вместе с методом плавных огибающих для расчёта спинового расщепления зоны проводимости, происходящего из взаимного влияния долинного смешивания и с ИИА и влиянием электрического поля в квантовых ямах Si/SiGe.

Как было показано в §3.1.2, в квантовых ямах Si/SiGe допускаются спин-зависимые слагаемые вида¹

$$\mathcal{H}^{(1)}(\mathbf{k}) = \beta(\sigma_x k_x - \sigma_y k_y) + \alpha(\sigma_x k_y - \sigma_y k_x), \quad (4.5)$$

В работе [A18] было показано, что величина спинового расщепления в кванто-

¹В статьях [A18; A19] используется другое обозначение для констант Дрессельзауза и Рашбы: α β соответственно. В диссертации используются более распространённые в литературе обозначения.

вых ямах Si с барьерами SiGe определяется осцилляциями долинного расщепления в зависимости от толщины квантовой ямы. Расчёт долинных и спиновых расщеплений выполнен в методе сильной связи sp^3s^* и результаты расчётов сравниваются с обобщённой моделью эффективной массы.

В работе [A19] исследовано влияние встроенного электрического поля E_z на спиновое расщепление. Коэффициенты в (4.5) зависят от электрического поля E_z . Вид этой зависимости определяется чётностью числа атомных слоёв кремния N .

При чётных N

$$\begin{aligned}\beta(E_z; \text{odd } N) &= \beta_0 + c_\beta^{(2)} F_z^2 + c_\beta^{(4)} F_z^4 + \dots, \\ \alpha(E_z; \text{odd } N) &= c_\alpha^{(1)} E_z + c_\alpha^{(3)} F_z^3 + \dots,\end{aligned}\tag{4.6}$$

где $\beta_0 \equiv \beta(0)$ и $c_\beta^{(2n)}, c_\alpha^{(2n+1)}$ — не зависящие от поля коэффициенты.

При нечётных N

$$\mathcal{H}^{(1)}(E_z; \text{even } N) = E_z [C_1 h(\mathbf{k}) + C_2 h'(\mathbf{k})],\tag{4.7}$$

для нечётных N . Здесь C_1, C_2 — чётные функции поля E_z .

Микроскопический расчёт долинного и спинового расщеплений был выполнен в методе сильной связи $sp^3d^5s^*$. Расчёты также могут быть интерпретированы в рамках зонного приближения.

4.2.1 Метод сильной связи

Для расчёта расщеплений электронных подзон в работе [A18] был использован метод сильной связи sp^3s^* , что позволило понять основные качественные свойства спинового расщепления в таких квантовых ямах и продемонстрировать величину эффекта, которая допускает его экспериментальное наблюдение. В следующей работе [A19] был использован расширенный метод сильной связи $sp^3d^5s^*$, развитый Жанку с соавторами [61]. В дальнейшем изложении будем в основном ориентироваться на вторую работу [A19]. Метод сильной связи $sp^3d^5s^*$ идеально воспроизводит зонную структуру непрямозонных полупроводников, электронные и дырочные массы. В

частности, параметризация, использованная в работе [A19] воспроизводит положение $k_0=0/852\pi/a_0$ минимума зоны проводимости в Si, что является нетривиальным результатом [78]. Более того, было продемонстрировано [211], что получающиеся спиновые расщепления в зоне проводимости хорошо описываются во всей зоне Бриллюэна. Как обсуждалось выше в разделе 2.1, одним из основных достоинств метода является простота его применения для моделирования наноструктур.

Детали расчёта методом сильной связи приведены в разделе 2.2. Чтобы сосредоточиться на внутренней симметрии структуры, для твёрдого раствора SiGe используется приближение виртуального кристалла. Таким образом, не учитывается влияние беспорядка на электронные свойства, реальный учёт случайного расположения атомов Ge и Si в решётке также может привести к модификации спиновых свойств таких структур [215]. Параметры сильной связи оптимизированы для того, чтобы детально воспроизвести зонную структуру раствора. Напряжения в структуре рассчитаны двумя способами: В первом способе положения атомов выбраны в соответствии с моделью Ван де Валля [104], а во втором положения атомов оптимизировались в соответствии с моделью поля валентных сил [85] с параметрами SiGe из работы [216]. Существенных отличий между расчётами в рамках теории упругости и в атомистическом методе нет.

Для того, чтобы воспроизвести экспериментально наблюдаемый разрыв зоны проводимости Si/Si_{1-x}Ge_x, в дополнение к изменению параметров сильной связи в работе [A19] была учтена зависимость потенциала структуры от напряжений [217; 218]. Разрыв валентной зоны таким образом выступает в качестве независимого параметра модели. Этот подход даёт замечательное описание зонной структуры короткопериодических сверхрешёток Si/Ge, в полном согласии с первопринципными расчётами [219].

В плоскости интерфейса (001) ставятся периодические граничные условия. Из-за периодичности в направлениях [100] и [010] можно ввести волновой вектор \mathbf{k} в плоскости, и для данного значения \mathbf{k} построить гамильтониан сильной связи с дискрет-

ным спектром. Для того, чтобы упростить численное решение также используются периодические граничные условия в направлении $[001]$, при этом барьер берётся достаточно толстым, чтобы исключить влияние его толщины на вычисленные значения α и β . Без учёта долинного расщепления, но с учётом спина, электронные состояния с $k_x = k_y = 0$ четырёхкратно вырождены. Рассмотрим дисперсию нижней подзоны $e1$. Обусловленное интерфейсами смешивание долин приводит к расщеплению состояния $|e1, \mathbf{k} = 0\rangle$ на два вырожденных по спину состояния, обозначим их $v+$ (верхняя подзоны) и $v-$ (нижняя подзоны). При отличном от нуля \mathbf{k} каждая подзона, $v+$ и $v-$, испытывает спин-орбитальное расщепление описываемое выражением (4.5) с коэффициентами $\alpha_{v\pm}$ и $\beta_{v\pm}$ для долинно-расщеплённых подзон $v\pm$. Удобно переписать (4.5) в координатной системе $x_1 \parallel [110]$, $y_1 \parallel [1\bar{1}0]$ следующим образом:

$$\mathcal{H}^{(1)}(\mathbf{k}) = (\beta_{v\pm} + \alpha_{v\pm})\sigma_{y_1}k_{x_1} + (\beta_{v\pm} - \alpha_{v\pm})\sigma_{x_1}k_{y_1}. \quad (4.8)$$

Введём разность энергий $\Delta_{so}^{(\pm)}(\mathbf{k} \parallel [1\bar{1}0])$ для состояний $|v\pm, \mathbf{k} \parallel [1\bar{1}0]\rangle$ со спином, параллельным и антипараллельным $[110]$, и $\Delta_{so}^{(\pm)}(\mathbf{k} \parallel [110])$ для состояний $|v\pm, \mathbf{k} \parallel [110]\rangle$ со спином, поляризованным параллельно и антипараллельно $[1\bar{1}0]$. Модуль $\Delta_{so}^{(\pm)}(\mathbf{k})$ даёт спиновое расщепление подзон $v\pm$, а знак $\Delta_{so}^{(\pm)}(\mathbf{k})$ определяет относительное положение расщеплённых спиновых подуровней. Из уравнения (4.8) и определения $\Delta_{so}^{(\pm)}(\mathbf{k})$ следует, что константы $\alpha_{v\pm}$, $\beta_{v\pm}$ можно найти из следующих предельных соотношений

$$\begin{aligned} \beta_{v\pm} &= \lim_{k \rightarrow +0} \frac{\Delta_{so}^{(\pm)}(\mathbf{k} \parallel [110]) + \Delta_{so}^{(\pm)}(\mathbf{k} \parallel [1\bar{1}0])}{4|\mathbf{k}|}, \\ \alpha_{v\pm} &= \lim_{k \rightarrow +0} \frac{\Delta_{so}^{(\pm)}(\mathbf{k} \parallel [110]) - \Delta_{so}^{(\pm)}(\mathbf{k} \parallel [1\bar{1}0])}{4|\mathbf{k}|}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Следует отметить, что, так как изучаемые квантовые ямы достаточно неглубокие, чтобы избежать нелинейных эффектов, необходимо рассматривать достаточно малые значения k_x, k_y .

4.2.2 Результаты и обсуждение

Численные расчёты: структура без поля

В работе [A19] рассчитано долинное и спиновое расщепление в симметричных квантовых ямах из Si с барьерами $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ в зависимости от толщины квантовой ямы. Для раствора SiGe использовались параметры сильной связи, оптимизированные так, чтобы точно воспроизвести реальную зонную структуру твёрдого раствора. Стратегия параметризации раствора SiGe в приближении виртуального кристалла следующая: параметры Ge и Si сначала пересчитаны с учётом гидростатических напряжений за счёт изменения постоянной решётки от чистого материала к раствору, и взята из линейная интерполяция. Небольшие отличия от экспериментально наблюдаемых значений были подправлены изменением нескольких двухцентровых параметров. Для атомов на интерфейсе используется линейная комбинация параметров чистого Si и твёрдого раствора.

Параметры сильной связи оптимизированы для объёмных материалов. Однако, разрывы зон на интерфейсах также важны. Для разрыва зоны проводимости для долины X_z использованы параметры из статьи Шэфлера 150 мэВ [218].

На рисунке 4.7 изображены результаты расчёта для симметричной структуры с одиночной квантовой ямой с нечётным числом слоёв кремния N зажатой между толстыми барьерами $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$: (а) долинного расщепления Δ_v и (b) констант $\beta_{v\pm}$ для расщеплённых по долинам подзон $e1$. Расщепления в зависимости от N осциллируют [A18; 213; 220; 221]. Вид зависимости константы спинового расщепления, впервые рассчитанный в работе [A18], также находится в качественном согласии с предыдущими расчётами. На рис. 4.7 крестики в вершинах ломаной линии показывают расчёт в рамках приближения плавных огибающих, см. ниже. Стоит отметить, что для упрощения сравнения с результатами других авторов на рис. 4.7(a) показаны долинные расщепления не только в диапазоне $15\div 50 \text{ \AA}$, но и в диапазоне $60\div 70 \text{ \AA}$.

Расчёты в расширенном методе сильной связи $sp^3d^5s^*$, выполненные в работе [A19], демонстрируют существенное отличие от первых оценок [A18]. Долинное

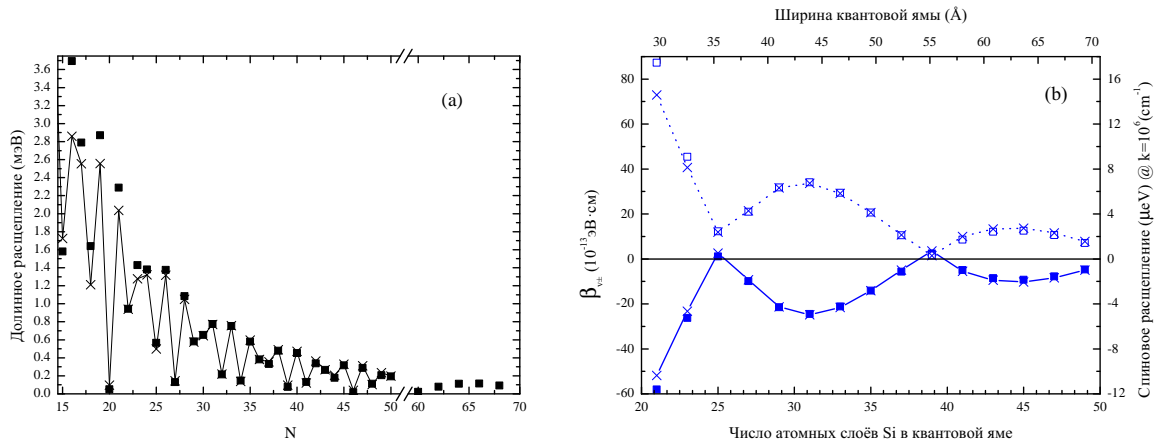


Рис. 4.7: (а) Долинное расщепление Δ_v в зависимости от N в структуре с квантовой ямой $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0.25$) без приложенного электрического поля. Квадраты и вершины ломаной линии представляют, соответственно, результаты расчёта в методе сильной связи и расчёт в приближении плавных огибающих. (б) Константы спинового расщепления $\beta_{v\pm}$ в зависимости от числа моноатомных слоёв кремния N в той же системе (только нечётные N). Спиновое расщепление показано заполненными и незаполненными квадратами (расчёт сильной связи $sp^3d^5s^*$, β_{v-} и β_{v+} соответственно) и крестиками (приближение плавных огибающих).

расщепление заметно (почти в три раза) меньше, в то время как спиновое расщепление больше почти в шесть раз. Различие между численными результатами неудивительно так как аккуратный расчёт в методе сильной связи для кремния и растворов на его основе возможен только в модели $sp^3d^5s^*$.

Впервые теоретические значения для долинного расщепления были получены в методе сильной связи [213; 221] и в методе псевдопотенциала [220]. Хотя первые две работы используют метод расчёта, аналогичный использованному в работе [A19], прямое сравнение не представляется возможным из-за различной параметризации раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и различного состава ($x = 0.2$ в работе [213] и 0.3 в работе [221]) и использованного разрыва зоны проводимости. Тем не менее, качественно результаты расчётов согласуются. Например, для квантовой ямы содержащей, 64 атомных слоя Si (32 мономолекулярных слоёв, толщиной 9 нм), в работе [A19] получено значение долинного расщепления ~ 0.11 мэВ, в то время как в работах [213] и [221] получаются совпадающие значения ~ 0.2 мэВ.

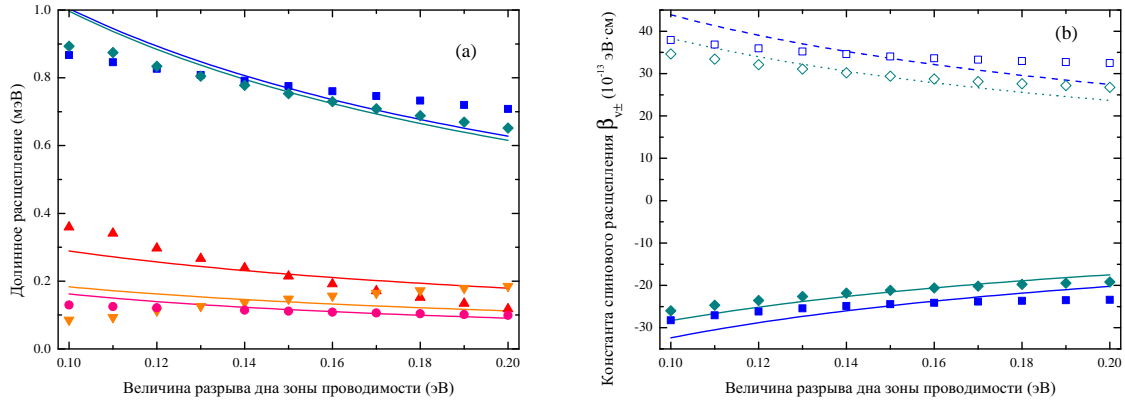


Рис. 4.8: Долинное (а) и спиновое (b) расщепления для нижней подзоны проводимости в зависимости от величины разрыва зоны проводимости. (а) Долинное расщепление рассчитанное для пяти квантовых ям с $N= 31(\blacksquare)$, $32(\blacktriangle)$, $33(\blacklozenge)$, $34(\blacktriangledown)$ и $64(\bullet)$ моноатомными слоями кремния. (b) Константы спинового расщепления β_{V-} ($\blacksquare, \blacklozenge$) и β_{V+} (\square, \diamond) для 31 (\blacksquare, \square) и 33 (\blacklozenge, \diamond) атомных слоёв Si. Аппроксимация в рамках обобщённого метода плавных огибающих показана соответствующими линиями.

Несколько проще сравнение с работой [220]. Рисунок 1 в цитируемой работе показывает зависимость долинного расщепления от содержания Ge в барьерном слое для квантовой ямы с 16 атомными слоями кремния. В частности, для квантовой ямы $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}/\text{Si}/\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ получается долинное расщепление порядка 2.5 мэВ [220], в то время как оценка в [A19] даёт 3.7 мэВ. Это удовлетворительное согласие, особенно с учётом того, что два значения получены в двух совершенно различных моделях для довольно узких квантовых ям, в которых особенно важны интерфейсные эффекты.

На рисунке 4.8 показаны долинное расщепление и константы спинового расщепления в зависимости от разрыва зоны проводимости для квантовых ям с 31, 32, 33, 34 и 64 атомными слоями Si. Пятая структура взята для того, чтобы облегчить сравнение с работами [213; 221]. На рис. 4.8, в дополнение к результатам расчёта в методе сильной связи, показаны аналитические результаты в обобщённом методе плавных огибающих. Детальное обсуждение аналитического подхода приведено в Параграфе 4.2.3. Здесь мы только отметим замечательное согласие аналитического подхода и микроскопических расчётов для зависимости от толщины квантовой ямы

и удовлетворительное согласие для зависимости величин от разрыва зон.

Численные расчёты при наличии электрического поля

На рисунке 4.9 изображена зависимость констант спинового расщепления от электрического поля F_z для двух подзон, полученных долинным расщеплением из $e1$. В соответствии с симметричным анализом, расчёты показывают, что спиновое расщепление становится анизотропным в квантовых ямах с нечётным числом атомных плоскостей и появляется в квантовых ямах с чётным числом атомных плоскостей. Само долинное расщепление слабо меняется с полем.

Для определения коэффициентов $\alpha_{v\pm}$ и $\beta_{v\pm}$ были выполнены расчёты в методе сильной связи спиновых расщеплений для значений волнового вектора $\mathbf{k} \parallel [110]$ и $\mathbf{k} \parallel [1\bar{1}0]$ и затем из выражений (4.9) были непосредственно получены константы α и β . Электростатический потенциал выбран в виде линейной функции z внутри и снаружи квантовой ямы. Область постоянного электрического поля продолжается глубоко в барьеры для того, чтобы пренебречь влиянием выбора профиля потенциала на спиновое расщепление. Поле выбрано достаточно слабым, чтобы туннелированием электрона из квантовой ямы в барьер можно было пренебречь.

При нулевом электрическом поле, $\alpha=0$ для любых значений N , и аналогично, $\beta = 0$ для чётных N . В этом случае спиновое расщепление $\Delta_{so}(\mathbf{k})$ не зависит от азимутального угла волнового вектора \mathbf{k} . Однако, при увеличении поля различие в значениях α и β для квантовых ям с $N = 31, 32, 33, 34$ уменьшается.

Дальнейшее обсуждение спинового расщепления в зависимости от электрического поля будет проведено в следующем §4.2.3. Достаточно отметить, что для небольших полей коэффициенты $\beta_{v\pm}$ в квантовых ямах с нечётными N — линейные функции F_z^2 . Напротив, в квантовых ямах с чётным числом атомных плоскостей, в которых спиновое расщепление в нулевом поле отсутствует, $\beta_{v\pm}$ пропорциональны F_z . Важно, что обусловленное полем изменение $\beta_{v\pm}$ (для нечётных N) становится сравнимым с нулевым значением $\beta_{v\pm}$ в достаточно небольших полях $F_z \sim 4 \cdot 10^4$ В/см.

В работе [A18] была также разработана обобщённая модель плавных огибающих

для того, чтобы показать, что спиновое расщепление в макроскопически симметричных квантовых ямах полностью определяется интерфейсами. При отличном от нуля электрическом поле работают два механизма: Структурная инверсионная асимметрия и Интерфейсная инверсионная асимметрия. Одной из целей работы [A19] являлось сравнение роли двух механизмов, для чего в ней был проделан анализ результатов показанных на рис. 4.8,4.9 в рамках обобщённого метода плавных огибающих.

4.2.3 Обобщённый метод плавных огибающих

В работе [A18] был предложен обобщённый метод плавных огибающих для описания долинного и спинового расщеплений. В работе [A19] было показано, что он хорошо описывает расщепления в присутствии электрического поля.

Волновая функция электрона записывается в виде

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot \rho} [\varphi_1(z)\psi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) + \varphi_2(z)\psi_{-\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})], \quad (4.10)$$

где $\psi_{\pm\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) = e^{\pm i\mathbf{k}_0 z} u_{\pm\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})$ — функция Блоха электрона в точках экстремума $\pm\mathbf{k}_0$ на линии Δ в зоне Бриллюэна. Спинорные огибающие φ_1, φ_2 в уравнении (4.10) удобно записать в виде биспиноров

$$\hat{\varphi}(z) = \begin{bmatrix} \varphi_1(z) \\ \varphi_2(z) \end{bmatrix}. \quad (4.11)$$

Эффективный гамильтониан, действующий на $\hat{\varphi}(z)$, записывается в виде матрицы размерности 4×4 , состоящей из стандартного гамильтониана нулевого приближения

$$\mathcal{H}_0 = \frac{\hbar^2}{2} \left[-\frac{d}{dz} \frac{1}{m_l(z)} \frac{d}{dz} + \frac{k_x^2 + k_y^2}{m_t(z)} + U(z) \right], \quad (4.12)$$

не зависящего от долинных и спиновых индексов, и обусловленного интерфейсами δ -функционального возмущения

$$\mathcal{H}' = \hat{V}_L \delta(z - z_L) + \hat{V}_R \delta(z - z_R). \quad (4.13)$$

Здесь m_l и m_t — продольная и поперечная массы электрона в долине Δ объёмного материала, z_L и z_R — координаты левого и правого интерфейсов, потенциальная

энергия $U(z)$ относится к дну зоны проводимости в кремнии и даётся выражением

$$U(z) = V\theta_b(z) - eE_z z$$

где V — разрыв зоны проводимости, $\theta_b(z) = 1$ в барьерных слоях SiGe и $\theta_b(z) = 0$ в слое Si. Общий вид матриц $\hat{V}_{L,R}$ был получен в [A18] из соображений симметрии.

В нулевом приближении, т.е. в пренебрежении долинно-орбитальным и спин-орбитальным смешиванием ($\hat{V}_{L,R} = 0$), решение даётся биспинором

$$\hat{\phi}(z) = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} \chi(z),$$

где c_1, c_2 — не зависящие от z спиноры и функция $\chi(z)$ удовлетворяет уравнению Шрёдингера

$$\mathcal{H}_0 \chi(z) = E \chi(z). \quad (4.14)$$

В дальнейшем мы рассматриваем только нижнюю подзону размерного квантования $e1$.

Следующим шагом является учёт обусловленного интерфейсами не зависящего от спина смешивания между долинами \mathbf{k}_0 и $-\mathbf{k}_0$, описываемого матрицами

$$\hat{V}_R = \begin{bmatrix} 0 & \Lambda_R \\ \Lambda_R^* & 0 \end{bmatrix}, \quad \hat{V}_L = \begin{bmatrix} 0 & \Lambda_L \\ \Lambda_L^* & 0 \end{bmatrix},$$

где $\Lambda_R = \lambda e^{-ik_0 a}$, $\Lambda_L = \lambda^* e^{ik_0 a}$, $a = z_R - z_L = Na_0/4$ — ширина квантовой ямы, a_0 — постоянная решётки кремния и λ — комплексный коэффициент.

В терминах огибающей $\chi(z)$ матричный элемент долинного смешивания можно записать в виде

$$\langle 1 | \mathcal{H}' | 2 \rangle = |\lambda| [(\chi_L^2 + \chi_R^2) \cos(k_0 a - \phi_\lambda) + i(\chi_L^2 - \chi_R^2) \sin(k_0 a - \phi_\lambda)], \quad (4.15)$$

где $|\lambda|$ и ϕ_λ — модуль и фаза коэффициента λ , $\chi_{R,L}$ — значения огибающей χ на правом и левом интерфейсе, $\chi(\pm a/2)$, соответственно. Энергия расщеплённых долинно-орбитальным смешиванием состояний равна $E_\pm = E_0 \pm |\langle 1 | \mathcal{H}' | 2 \rangle|$, где E_0 — собственная энергия уравнения (4.14), так что долинное расщепление равно

$$\Delta_v = 2|\langle 1 | \mathcal{H}' | 2 \rangle| = 2|\lambda| \sqrt{\chi_L^4 + \chi_R^4 + 2\chi_L^2 \chi_R^2 \cos[2(k_0 a - \phi_\lambda)]}. \quad (4.16)$$

Биспиноры верхнего (v+) и нижнего (v-) состояний даются выражением

$$\hat{\phi}_{v\pm,s}(z) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} c_s \\ \pm e^{-i\phi_M} c_s \end{bmatrix}, \quad (4.17)$$

где c_s – спинор \uparrow для спина электрона $s = 1/2$ и \downarrow для спина электрона $s = -1/2$, ϕ_M – фаза матричного элемента (4.15).

Расчёты в методе сильной связи показывают, что спиновое расщепление намного меньше долинного Δ_v . Следовательно, спиновое расщепление можно рассматривать независимо для верхнего и нижнего долинных состояний (4.17). Соответствующие матричные элементы равны

$$\mathcal{H}'_{ss'}(\mathbf{k}; e1, \pm) = M_{1s,1s'} \pm \left(\text{Re}\{M_{1s,2s'}\} \cos \phi_M + \text{Im}\{M_{1s,2s'}\} \sin \phi_M \right), \quad (4.18)$$

где нижние индексы 1, 2 нумеруют долины $\mathbf{k}_0, -\mathbf{k}_0$ и $s, s' = \pm 1/2$ – спиновые индексы, $M_{1s,1s'}$ и $M_{1s,2s'}$ – компоненты матриц 2×2 M_{11}, M_{12} , связанными с аналогичными матрицами 2×2 $V_{R,11}, V_{L,11}, V_{R,12}, V_{L,12}$ выражениями

$$M_{11} = \chi_L^2 V_{L,11} + \chi_R^2 V_{R,11}, \quad M_{12} = \chi_L^2 V_{L,12} + \chi_R^2 V_{R,12}.$$

Спин-зависимые вклады в $V_{R,11}, V_{L,11}, V_{R,12}, V_{L,12}$ являются линейными комбинациями $h(\mathbf{k})$ и $h'(\mathbf{k})$, см. [A18]:

$$\hat{V}_R = \begin{bmatrix} S h(\mathbf{k}) + S' h'(\mathbf{k}) & [\lambda + p h(\mathbf{k}) + p' h'(\mathbf{k})] e^{-ik_0 a} \\ [\lambda^* + p^* h(\mathbf{k}) + p'^* h'(\mathbf{k})] e^{ik_0 a} & S h(\mathbf{k}) + S' h'(\mathbf{k}) \end{bmatrix}. \quad (4.19)$$

Аналогичное уравнение справедливо для \hat{V}_L с коэффициентами которые зависят от λ, S, S', p, p' , вид этой зависимости определяется операцией симметрии: зеркальным поворотом S_4 (для нечётных N) или пространственной инверсией i (для чётных N), которая переводит правый интерфейс в левый. Учитывая соотношение между коэффициентами, входящими в матрицы \hat{V}_R и \hat{V}_L , и обозначения, принятые в [A18], можно записать спиновые гамильтонианы (4.18) в виде (4.5), а именно,

$$\mathcal{H}^{(1)}(\mathbf{k}; e1, v\pm) = \beta_{v\pm} h(\mathbf{k}) + \alpha_{v\pm} h'(\mathbf{k}). \quad (4.20)$$

Для коэффициентов $\alpha_{v\pm}, \beta_{v\pm}$, описывающих спиновое расщепление расщеплённых по долинам подзон, получается

$$\beta_{v\pm} = [\chi_R^2 - (-1)^N \chi_L^2] S \pm |p| H_\beta(\phi_p), \quad (4.21)$$

$$\alpha_{v\pm} = (\chi_R^2 - \chi_L^2) S' \mp |p'| H_\alpha(\phi_{p'}).$$

Здесь

$$H_\beta(\phi) = \chi_R^2 \cos(k_0 a - \phi + \Phi) - (-1)^N \chi_L^2 \cos(k_0 a - \phi - \Phi)$$

$$H_\alpha(\phi) = \chi_R^2 \cos(k_0 a - \phi + \Phi) - \chi_L^2 \cos(k_0 a - \phi - \Phi),$$

$$\Phi = \arg \left(\chi_L^2 e^{i(k_0 a - \phi_\lambda)} + \chi_R^2 e^{-i(k_0 a - \phi_\lambda)} \right),$$

параметры S, S' описывают внутридолинные вклады в обусловленное интерфейсами спиновое смешивание электронов, а параметры $p = |p| e^{i\phi_p}, p' = |p'| e^{i\phi_{p'}}$ описывают спин-зависимое междолинное смешивание. Осциллирующий характер долинного и спинового расщеплений в зависимости от толщины квантовой ямы обусловлен интерференцией электронных волн из-за отражения с изменением долинного индекса от левого и правого интерфейсов.

Сравнение расчёта методом сильной связи и метода плавных огибающих

В отсутствие электрического поля, $\chi_L^2 = \chi_R^2$, $\Phi = 0$ для положительных и $\Phi = \pi$ для отрицательных значений $\cos(k_0 a - \phi_\lambda)$, и уравнения (4.16), (4.21) сводятся к

$$\Delta_v = 4\chi_L^2 |\lambda \cos(k_0 a - \phi_\lambda)|,$$

$\alpha_\pm = \beta_\pm = 0$ при чётных N , и

$$\beta_{v\pm} = 2\chi_L^2 [S \pm \eta |p| \cos(k_0 a - \phi_p)], \quad \alpha_{v\pm} = 0$$

для нечётных N . Здесь $\eta = e^{i\Phi} = \text{sign}\{\cos(k_0 a - \phi_\lambda)\}$. Кривые на рис. 4.7 рассчитаны при следующих параметрах: $|\lambda| = 65 \text{ meV} \cdot \text{\AA}$, $\phi_\lambda = 0.013\pi$, $|p| = 44.5 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2$, $\phi_p = 0.095\pi$, $S = 6.5 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^2$.

²В статье [A19] указаны значения, отличающиеся в 100 раз. В статье есть неточность, рисунки в статье построены с коэффициентами, указанными здесь.

Видно, что обобщённый метод эффективной массы позволяет адекватно описывать долинное и спиновое расщепление в зависимости от толщины квантовой ямы. Аналитический подход всего лишь с пятью параметрами идеально воспроизводит сложный микроскопический расчёт.

Сравнение результатов, полученных в [A19], с экспериментальными данными работы [155] показывает хорошее согласие. С поправкой [222] экспериментальные результаты дают значение $\sim 3.4 \times 10^{-13}$ эВ·Å для константы спинового расщепления β_{v-} в квантовой яме толщиной 120 Å. Расчёт в методе сильной связи для структуры с 85 атомными слоями кремния даёт $\beta_{v-} = 2.1 \times 10^{-13}$ эВ·Å без электрического поля. При приложении электрического поля 0.3 В/Å, расчёт даёт $\beta_{v-} = 4.1 \times 10^{-13}$ эВ·Å и $\alpha_{v-} = 1.1 \times 10^{-13}$ эВ·Å. Более детальное сравнение надо проводить с аккуратностью, так как влияние беспорядка и встроенных электрических полей может оказывать значительное влияние. Однако совпадение по порядку величины показывает, что расчёт согласуется с доступными экспериментальными данными.

Согласно рис. 4.8 зависимость спинового расщепления от разрыва зон в рамках метода сильной связи согласуется с атомистическим расчётом только качественно. Очевидно, изменение разрыва зон должно приводить к сложной зависимости граничных условий на интерфейсах.

Рисунок 4.9 воспроизводит основной результат работы [A19]. Согласие двух подходов, очевидное из рис. 4.9а, показывает, что обобщённый метод плавных огибающих правильно воспроизводит физику спинового расщепления, обусловленного электрическим полем. Более того, тот факт, что это согласие сохраняется в электрическом поле без добавления в явном виде вкладов в (4.21), ответственных за структурную анизотропию, показывает, что в этой системе интерфейсный вклад доминирует. Этот результат согласуется с расчётами спинового расщепления подзон проводимости в гетероструктурах $A^{III}B^V$, в которых этот вклад, пропорциональный среднему значению электрического поля, составляет несколько процентов от интерфейсного вклада [223]. Стоит отметить, что выражение (4.21) для $\beta_{v\pm}$ содержит толь-

ко параметры, которые можно извлечь из рис. 4.7, и следовательно, аналитические кривые на рис. 4.9а рассчитаны без дополнительных параметров. Дополнительные подгоночные параметры, использованные для подгонки результатов численного расчёта на рис. 4.9б, следующие: $|p'| = 700 \text{ мЭВ} \cdot \text{Å}^2$, $\phi_{p'} = \pi$ и $S' = 70 \text{ мЭВ} \cdot \text{Å}^2$.

В пределе больших полей $\chi_L \chi_R / (\chi_L^2 + \chi_R^2) \rightarrow 0$ так что или $\chi_L^2 \ll \chi_R^2$ или $\chi_L^2 \gg \chi_R^2$, и выражения (4.16), (4.21) упрощаются до

$$\Delta_v = 2|\lambda| \max\{\chi_L^2, \chi_R^2\},$$

$$\beta_{v\pm} = 2 \text{sign}\{E_z^{N+1}\} [S \pm |p| \cos(\phi_p - \phi_\lambda)] \max\{\chi_L^2, \chi_R^2\},$$

$$\alpha_{v\pm} = 2 \text{sign}\{E_z\} [-S' \mp |p'| \cos(\phi_{p'} - \phi_\lambda)] \max\{\chi_L^2, \chi_R^2\}.$$

Так как один из интерфейсов становится недоступен для электрона, осциллирующее поведение исчезает в сильных полях.

Надо отметить, что чётность коэффициентов $\alpha_{v\pm}$ и $\beta_{v\pm}$, следующая из этих уравнений, согласуется с общими симметричными соображениями (4.6) и (4.7). Также, сдвиг на один атомный слой квантовой ямы как целого приводит к изменению знака $\beta_{v\pm}$, в то время как знак $\alpha_{v\pm}$ не меняется. В самом деле, учитывая, что в алмазной решётке ближайшие соседи лежат в плоскостях (110) и ($\bar{1}\bar{1}0$), моноатомный сдвиг эквивалентен повороту вокруг оси z на угол $\pi/2$. При этом преобразовании комбинация $h(\mathbf{k}) = \sigma_x k_x - \sigma_y k_y$ меняет знак, в то время как $h'(\mathbf{k}) = \sigma_x k_y - \sigma_y k_x$ не меняется.

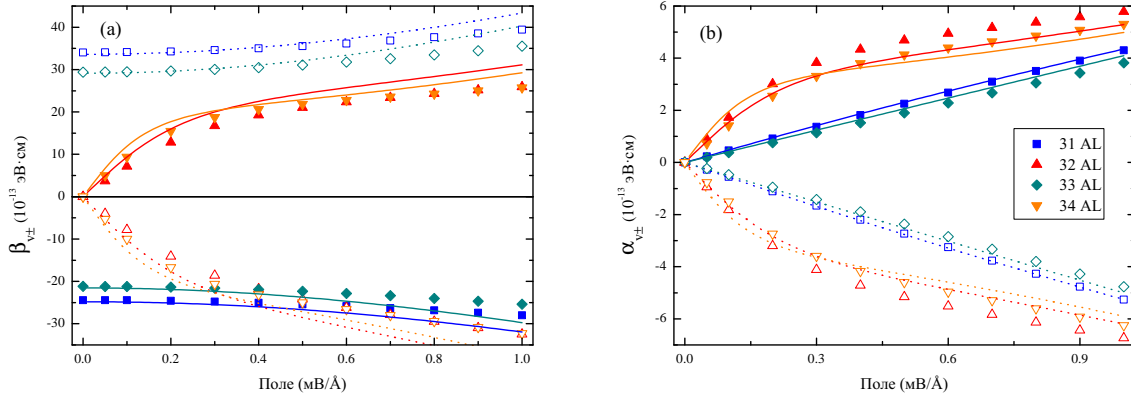


Рис. 4.9: Константы спинного расщепления $\alpha_{v\pm}$ и $\beta_{v\pm}$ для нижней подзоны проводимости в зависимости от электрического поля E_z рассчитанные для четырёх квантовых ям с 31, 32, 33 и 34 моноатомными слоями кремния. Символами показан расчёт в методе сильной связи. Линии показывают аналитический расчёт в рамках метода обобщённых плавных огибающих.

Γ=====

4.3 L - X переключение в квантовых точках Ge/Si

Германиевые наноструктуры вызывают большой интерес для приложений оптоэлектроники в качестве эмиттеров и детекторов [224]. Правила отбора для непрямых переходов подавлены в наноструктурах за счёт размерного квантования, что потенциально позволяет сильно увеличить вероятность радиационных переходов и контроля ширины запрещённой зоны изменением размера [212; 225]. К сожалению, германиевые нанокристаллы в нормальных условиях окисляются при действии кислорода. Это ведёт к формированию кислородных центров, которые выступают в качестве радиационных центров с быстро затухающей сине-зелёной эмиссией (см. например [225; 226]) или в качестве ловушек, которые сильно уменьшают вероятность излучательных переходов (см. например [225]). Несмотря на эти сложности, германиевые и Ge/Si наноструктуры заслуживают внимания, так как демонстрируют свойства, привлекательные для многоэкситонной генерации, которые перспективны для фотовольтаики. Более того, для интегрированной оптоэлектроники и

фотоники германий остаётся более дешёвым и совместимым с полупроводниковой индустрией дополнением к кремнию, по сравнению с полупроводниками $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$.

Возможный путь для квантово-механической инженерии — добавление в Ge таких примесей, как Si [227] или элементы третьей группы [228], или создание наноструктур ядро-оболочка: Ge/Si [229] или Ge/ $A^{II}B^{VI}$ [230]. Использование упругих деформаций растяжения ведёт к модификации зонной структуры, делая его более прямозонным [104; 224]. В отличие от кремния этот эффект явно выражен из-за небольшой разницы между прямыми ($\Gamma-\Gamma$) и непрямыми ($\Gamma-L$) переходами. Получение упруго напряжённых систем возможно за счёт создания наноструктур типа ядро-оболочка, таких как нанопроволоки или нанокристаллы. Кремний и германий формируют гетероструктуры типа II и можно ожидать, что в наноструктурах на основе Si/Ge дырки локализованы в кремниевой области. Однако, между материалами есть рассогласование решётки в 4%, следовательно, ход зон модифицирован деформацией. Германиевые нанокристаллы, покрытые тонкой кремниевой оболочкой, также перспективны, так как Si выступает как защитное покрытие, исключая формирование оксидного слоя GeO, который в противном случае приводит к образованию дефектов и подавлению фотоэмиссии.

Недавно необычно яркая и быстро затухающая (~ 1 нс) фотолюминесценция была продемонстрирована для совместно напылённого SiO_2 , обогащённого Ge и Si [231]. Свойства таких нанокристаллов ядро-оболочка обсуждались в литературе в основном с использованием $k \cdot p$ метода, который нечувствителен к долинным эффектам, критически важным в понимании электронной структуры этих систем. Также, недостаточно внимания уделялось сложному профилю упругих деформаций в реальных нанокристаллах, которые усложняют детали их электронной структуры.

Расчёты в методе функционала плотности маленьких нанокристаллов ядро-оболочка Si/Ge и Ge/Si, выполненные в работах [232; 233], предсказывают размерное квантование типа II с дырками локализованными в Ge и электронами в Si. Для нано-

кристаллов ядро-оболочка Si/Ge и Ge/Si расчёты в методе сильной связи выполнены в работах [234; 235], однако, в ограниченном диапазоне: изучались носители в Ge/Si системе ядро-оболочка с оболочкой большой фиксированной толщины в 5 нм [234] и в больших Ge/Si куполообразных наноструктурах с диаметром основания в диапазоне $5 \div 45$ нм [235]. В работе [A20] впервые исследованы нанокристаллы с большими германиевыми ядрами и тонкой кремниевой оболочкой. Эти системы могут быть относительно просто получены химическим синтезом [236] или напылением [237].

4.3.1 Расчёт в методе сильной связи

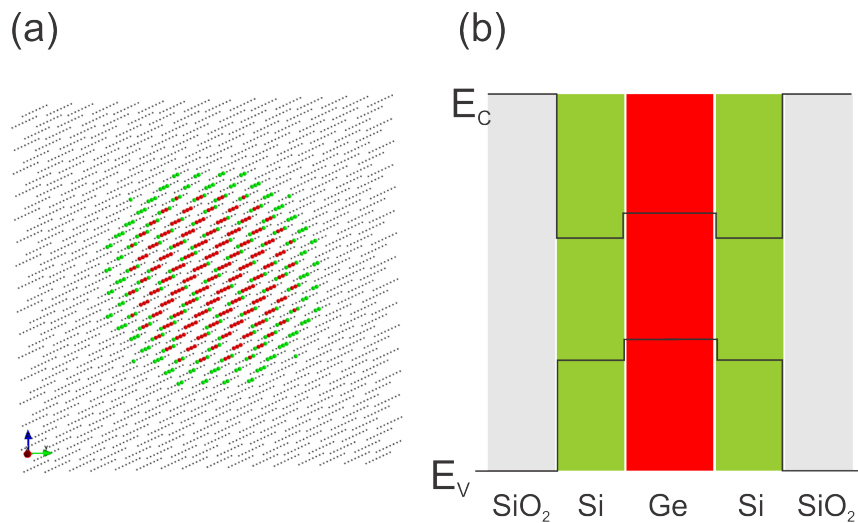


Рис. 4.10: Схема исследованных Ge/Si нанокристаллов ядро-оболочка. (a) Трёхмерный рисунок расположения атомов в одной из реально рассчитанных структур. Атомы Ge показаны красными точками: атомы Si зелёными и атомы, которые моделируют матрицу SiO₂, серыми. (b) Схематическое изображение зонной диаграммы кристаллов.

Рассматриваемые структуры схематически изображены на рис. 4.10а. Они состоят из германиевого ядра нанокристалла с диаметром D_{core} (красные атомы), и кристаллической кремниевой оболочки диаметра D_{shell} (зелёные атомы) внутри аморфной матрицы из SiO₂ (серые атомы). Координаты атомов оптимизировались так, чтобы минимизировать упругую энергию, рассчитанную в стандартном методе поля

валентных сил [85], см. §2.3.1. Этот подход достаточно неплохо работает для ковалентных полупроводников и позволяет найти упругие деформации на атомном уровне с достаточно хорошей точностью [238]. Матрица SiO_2 моделировалась как виртуальный кристалл с решёткой цинковой обманки с зонной структурой как у α -кварца.

Электронный спектр был получен с использованием стандартной модели сильной связи $sp^3d^5s^*$ [61] и параметризации [87]. Так как общепринятая параметризация α - SiO_2 в методе сильной связи отсутствует, в работе [A20] были получены оригинальные параметры сильной связи, которые воспроизводит экспериментально наблюдаемые ширины и разрывы зон [212]. Разрывы зоны проводимости и валентной зоны между Si, Ge и SiO_2 приводят к гетероструктуре II типа, зонная диаграмма которой схематически изображена на рис. 4.10b. Соответственно, рассчитанная в методе сильной связи зонная структура объёмных Ge, Si и SiO_2 показана на рис. 4.11a-c. Объёмные кристаллы Si и Ge обладают сильно различающейся зонной структурой с минимумами зоны проводимости, находящимися, соответственно, в X и L долинах. Потолок валентной зоны, однако, лежит в Γ точке во всех материалах.

Нанокристаллы обладают дискретным набором энергий E_i и волновых функций ψ_i . Волновая функция i -го состояния (см. раздел 2.1)

$$\psi_i = \sum_{n,\alpha} C_{n\alpha}^{(i)} \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \quad (4.22)$$

определяется набором комплексных коэффициентов $C_{n\alpha}^{(i)}$, определённых на решётке \mathbf{r}_n в трёхмерном пространстве. Волновые функции метода сильной связи тяжело анализировать без постобработки, которая извлекает физически значимые величины. Очевидным примером является пространственное распределение электронной плотности: Локальная плотность состояний (ЛПС), которую можно определить как

$$n^i(\mathbf{r}) = \sum_{n,\alpha} |C_{n,\alpha}^{(i)}|^2 \frac{e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{r}_n)^2/a_r^2}}{(\sqrt{\pi}a_r)^3}, \quad (4.23)$$

где $C_{n\alpha}$ — коэффициенты сильной связи на n -м атоме, a_r — параметр сглаживания, который логично выбирать одного порядка с межатомным расстоянием, и \mathbf{r}_n —

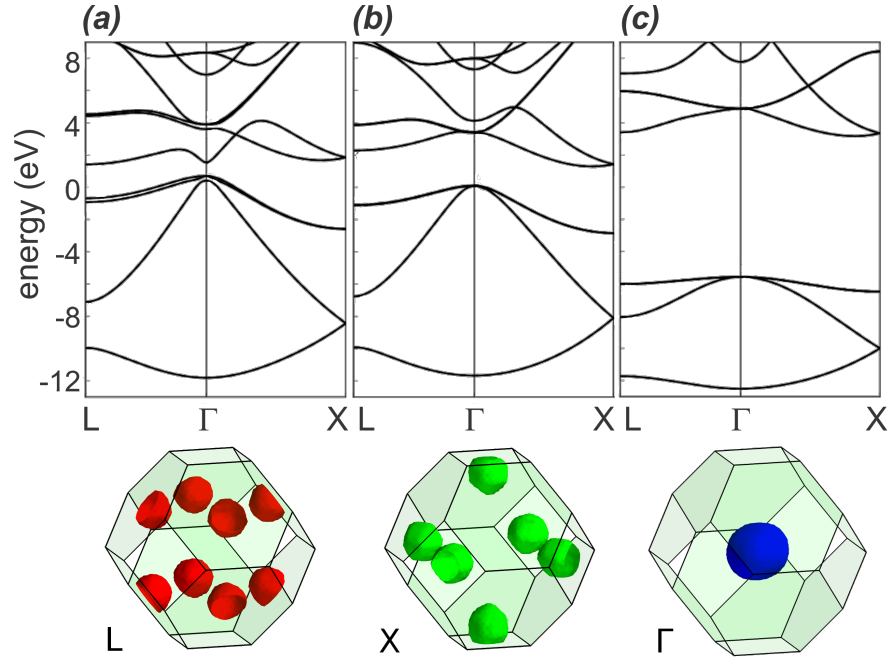


Рис. 4.11: Зонная структура, рассчитанная в методе сильной связи для объёмных (a) Ge, (b) Si и (c) SiO₂. (d) Зона Бриллюэна с поверхностями постоянного значения локальной плотности в k -пространстве для типичных электронных состояний, локализованных вблизи L , X и Γ для реального нанокристалла.

положение n -го атома. Уравнение (4.23) для ЛПС позволяет проследить распределение электронной плотности в реальном пространстве для конкретного состояния. Однако, одной ЛПС в реальном пространстве недостаточно для того, чтобы визуализировать все особенности электронных состояний. Чтобы проследить долинную структуру состояний, в работе [A20] было предложено использовать ЛПС в обратном пространстве. Для этого надо сделать преобразование Фурье волновой функции локализованных носителей полученной методом сильной связи. Для решётки в прямом пространстве \mathbf{r}_n можно формально определить решётку в обратном пространстве [239]. Для конечной структуры рассмотрим большую сверхъячейку и воспользуемся периодическими граничными условиями. Сверхъячейка определена как параллелограмм вырезанный из идеальной решётки цинковой обманки векторами \mathbf{A}_i , $i = 1, 2, 3$. Этот параллелограмм определяет решётку в обратном про-

пространстве с базисными векторами

$$\mathbf{B}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{A}_2 \times \mathbf{A}_3}{\mathbf{A}_1 \cdot [\mathbf{A}_2 \times \mathbf{A}_3]}, \quad (4.24)$$

остальные вектора получаются циклической перестановкой.

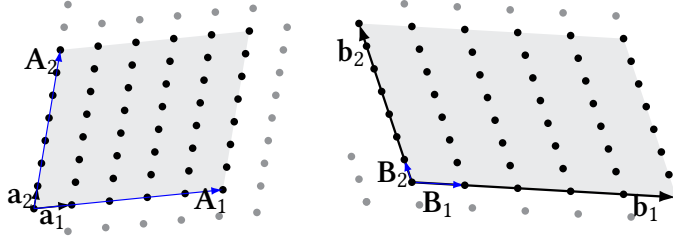


Рис. 4.12: Иллюстрация базисных векторов в прямом пространстве ($\mathbf{a}_i, \mathbf{A}_i$) и обратном пространстве ($\mathbf{b}_i, \mathbf{B}_i$) для решётки ($\mathbf{a}_i, \mathbf{b}_i$) и суперъячейки ($\mathbf{A}_i, \mathbf{B}_i$).

В примитивной ячейке решётки алмаза два атома. Положения атомов первой подрешётки определены из базисных векторов гранецентрированной кубической решётки $\mathbf{a}_{1,2,3}$, а атомы второй подрешётки сдвинуты на вектор $\mathbf{a}_0/4(1, 1, 1)$. По векторам \mathbf{a}_i можно построить векторы обратной решётки $\mathbf{b}_{1,2,3}$, которые также формируют решётку в обратном пространстве. Первая зона Бриллюэна решётки определяется векторами \mathbf{B}_i если мы положим вектора $\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} = \sum_i \mathbf{B}_i n_i$ равными в том и только в том случае когда они отличаются на линейную комбинацию векторов \mathbf{b}_i .

$$\mathcal{K}_{\text{BZ}} = \{ \mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} \mid \mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3} - \mathbf{k}_{n'_1, n'_2, n'_3} \neq m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \} \quad (4.25)$$

Нетрудно показать, что число векторов $\mathbf{k}_{n_1, n_2, n_3}$ в первой зоне Бриллюэна в точности совпадает с числом примитивных ячеек в свехъячейке ограниченной векторами \mathbf{A}_i . Определение векторов $\mathbf{a}_i, \mathbf{A}_i, \mathbf{b}_i$ и \mathbf{B}_i проиллюстрировано на рис. 4.12. С использованием этих определений можно ввести дискретное преобразование Фурье как

$$C_{l\tau\alpha}^{\mathbf{k}} = \sum_{n \in \text{подрешётке } \tau} C_{n\alpha} e^{i\mathbf{r}_n \mathbf{k}_l}, \quad \mathbf{k}_l \in \mathcal{K}_{\text{BZ}}. \quad (4.26)$$

Уравнение (4.26) удовлетворяет основным свойствам, которые следует ожидать от преобразования Фурье: норма векторов сохраняется, ортогональность состояний сохраняется. Если рассмотреть состояние с хорошо определённым волновым вектором

\mathbf{k}_0 , его “преобразование Фурье” $C_{l\tau\alpha}^{\mathbf{k}}$ будет иметь резкий пик на $\mathbf{k}_l \sim \mathbf{k}_0$. Это свойство позволяет приписать локализованные состояния к определённым долинам.

Аналогично определению ЛПС в реальном пространстве (4.23), можно определить ЛПС в обратном пространстве как

$$n^i(\mathbf{k}) = \sum_{l\tau\alpha} |C_{l\tau\alpha}^{\mathbf{k}(i)}|^2 \frac{e^{-(\mathbf{k}-\mathbf{k}_l)^2/q^2}}{(\sqrt{\pi}q)^3}, \quad (4.27)$$

где q — сглаживание в k -пространстве, которое удобно выбирать порядка $|\mathbf{V}_i|$. Для иллюстрации этой процедуры на рис. 4.11d изображены поверхности постоянного уровня ЛПС в обратном пространстве, построенные в соответствии с (4.27) для нескольких состояний, которые демонстрируют принадлежность к долине Γ , L и X для реалистичного расчёта нанокристаллов, см. ниже. Нетрудно заметить, что ЛПС в обратном пространстве в самом деле чётко показывает долинную структуру.

4.3.2 Результаты расчёта при различных размерах ядра и оболочки

Перейдём к детальному анализу влияния кристаллической кремниевой оболочки на электронную структуру и перестройки плотности состояний по сравнению с нанокристаллами без оболочки. В работе [A20] был рассчитан ряд систем с фиксированным германиевым ядром диаметром 2.9 нм и различной толщиной оболочки 0, 0.12, 0.25, 0.54, 0.78, 0.93 и 1.06 нм. Окисел SiO_2 моделировался как мягкий материал, что физически эквивалентно свободным граничным условиям на интерфейсе Si/SiO_2 . Однако, упругие деформации между германиевым ядром и кремниевой оболочкой (которые качественно приводят к сжатию ядра и растяжению оболочки) полностью включены в моделирование и дают заметный вклад в модификацию зонной структуры.

Рисунок 4.13b показывает разрешённую по энергии ЛПС для дырочных и электронных уровней в направлении радиуса,

$$n(r, E) = \frac{1}{r^2} \sum_i \sum_{n,\alpha} \left| C_{n\alpha}^{(i)} \right|^2 e^{-\frac{(r-r_n)^2}{a_r^2}} e^{-\frac{(E-E_i)^2}{a_E^2}}. \quad (4.28)$$

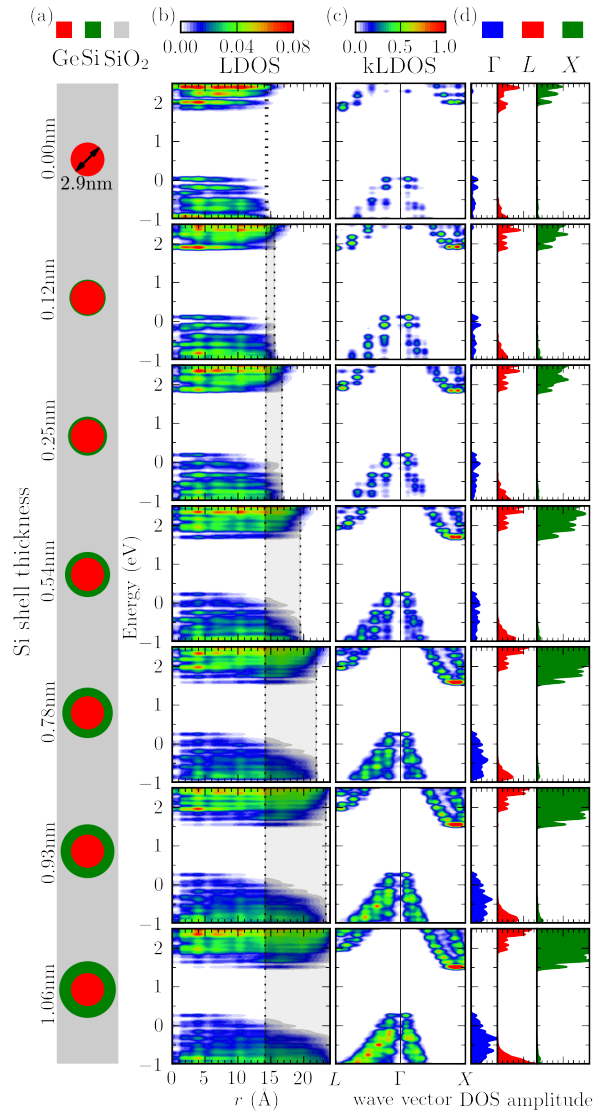


Рис. 4.13: (а) Схематическое изображение исследованных нанокристаллов ядро-оболочка Ge/Si с фиксированным диаметром ядра 2.9 нм и изменяющейся толщиной оболочки от 0.00 до 1.30 нм. (б) Разрешённая по энергии ЛПС в прямом пространстве (4.28). Положение Si оболочки выделено серым. (с) Разрешённая по энергии ЛПС в обратном пространстве (4.29), k меняется вдоль L - Γ - X . (д) Плотность состояний, разрешённая по долинам. Три панели показывают ПС в долинах Γ (синий), L (красный) или X (зелёный).

где индекс n нумерует атомы с расстоянием до центра квантовой точки r_n , i нумерует различные решения с энергией E_i , два параметра уширения равны соответственно $a_r = 1 \text{ \AA}$ и $a_E = 50 \text{ мэВ}$. Дополнительный фактор $1/r^2$ добавлен в (4.28), чтобы получить результат, аналогичный обычной плотности состояний, которая удовлетворяет условию $n(E) \sim \int n(r, E) d^3r$. Цветом показана плотность состояний от высокой (красным) до низкой (синим) и вертикальные серые линии показывают границу между ядром и оболочкой. Область оболочки показана серым. В полном соответствии с качественным анализом, в нанокристаллах с достаточно толстой оболочкой электроны становятся локализованными в оболочке. Однако, из-за небольшого разрыва зон между Ge и Si, степень локализации относительно слабо выражена.

Стоит отдельно проанализировать микроскопическую структуру локализованных состояний также в обратном пространстве. Она может быть визуализирована с помощью разрешённой по энергии ЛПС в обратном пространстве (в работе [240] использовался термин “размытая зонная структура”), которая может быть посчитана согласно

$$n(\mathbf{k}, E) = \sum_i \sum_{l, \tau, \alpha} \left| C_{l\tau\alpha}^{k(i)} \right|^2 e^{-\frac{(\mathbf{k}-\mathbf{k}_i)^2}{a_k^2}} e^{-\frac{(E-E_i)^2}{a_E^2}}, \quad (4.29)$$

где $a_k = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ и $a_E = 50 \text{ мэВ}$. Затем обратное пространство складывается на неприводимую часть зоны Бриллюэна с использованием точечной симметрии обратной решётки и для визуализации берётся срез функции $n(\mathbf{k}, E)$ плоскостью xy с волновым вектором \mathbf{k} , пробегающим вдоль пути $L-\Gamma-X$ в качестве координаты “ x ” и энергии в качестве координаты “ y ”. Стоит отметить что интегрирование по углу в выражении (4.29) не предполагается, в отличие от (4.28): распределение ЛПС в прямом пространстве практически изотропно, в то время как ЛПС в обратном пространстве существенно локализована вблизи долин (см. рис. 4.11d). Результаты расчётов представлены на рис. 4.13с. Цветом показана локальная плотность состояний от больших (красным) до малых значений (синим). Видно, что даже в этих относительно маленьких нанокристаллах, зонная структура явно проявляет свойства объёма. Когда толщина кремниевой оболочки увеличивается, энергия “ветки

L ” несколько возрастает и, одновременно с этим, энергия “ветки X ” уменьшается, см. рис. 4.13с.

На рис. 4.13d оценивается состав долин размерно-квантованных состояний путём интегрирования плотности в обратном пространстве вблизи X , Γ и L точек. В результате получается плотность состояний отдельно в трёх долинах. Из рисунка 4.13d видно, что состояния валентной зоны в основном образованы состояниями долины Γ . С другой стороны, структура локализованных состояний в зоне проводимости меняется от состояний долины L до состояний долины X (долинное переключение) по мере того как увеличивается толщина кремниевой оболочки. Этот эффект более заметен в нанокристаллах меньшего радиуса и имеет пороговый характер. Интересно что кремниевая оболочка приводит не только к переключению зоны проводимости из L в X долину, но также ведёт к резкому уменьшению ширины запрещённой зоны всей системы.

Перейдём к анализу скоростей излучательной рекомбинации в зависимости от толщины кремниевой оболочки для германиевых нанокристаллов диаметра 2.9 нм. Скорость бесфононных оптических переходов между состояниями $|e\rangle$ и $|h\rangle$ в зоне проводимости и валентной зоне даётся выражением [198] (см. также раздел 2.4)

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4e^2 \sqrt{\varepsilon_{\text{out}}}(E_e - E_h)}{3\hbar^2 c^3} \mathcal{F}^2 \sum_i |\langle e | v_i | h \rangle|^2, \quad (4.30)$$

где $\mathcal{F} = 3\varepsilon_{\text{out}}/(2\varepsilon_{\text{out}} + \varepsilon_{\text{in}})$ – фактор локального поля, E_e и E_h – энергии соответствующих состояний. Для учёта возможного вырождения состояний скорость (4.30) должна быть просуммирована по конечным состояниям $|h\rangle$ с одинаковой энергией и усреднена по начальному состоянию $|e\rangle$. В [A20] использовано диагональное приближение (2.39) для оператора координаты. Это означает, что внутриатомные оптические переходы не учитываются, что оправдано для ковалентных полупроводников [241].

Расчитанные скорости бесфононных излучательных переходов представлены на рис. 4.14. Каждый переход показан цветной точкой. Чтобы проследить долинную структуру электронного состояния. Цвет на рис. 4.14а показывает, какой долине при-

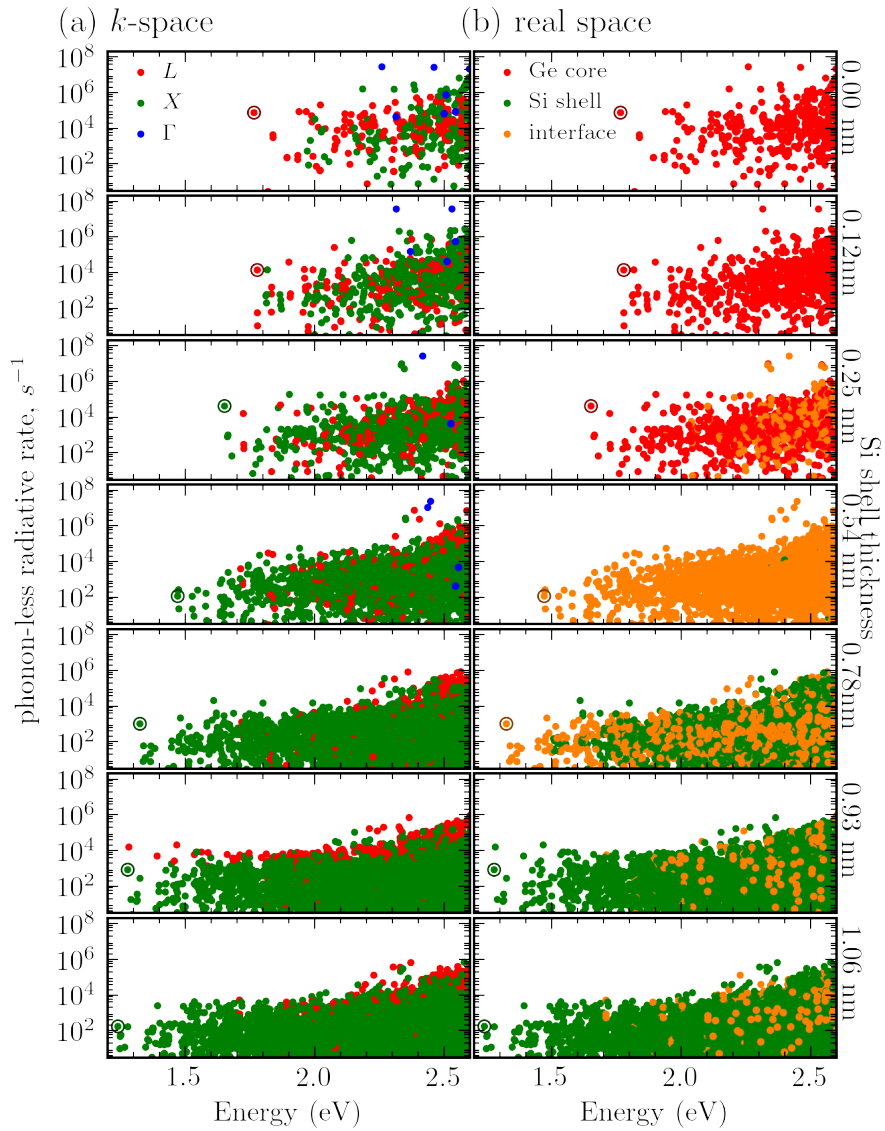


Рис. 4.14: Скорости бесфононных излучательных переходов. Цветом показана структура электронных состояний в обратном (a) и прямом (b) пространствах. Переход из основного состояния выделен кружком вокруг символа.

надлежит соответствующее состояние. Синий цвет соответствует доле электронной плотности больше 40% вблизи точки Γ , зелёный точке X и красный точке L . Рисунок чётко показывает уменьшение ширины запрещённой зоны для более толстых кремниевых оболочек, в соответствии с рис. 4.13. Также, долинные переключения явно видно, так как основной переход меняется от долины L к долине X для более толстых оболочек. Более того, добавление оболочки также ведёт к существенному уменьшению скорости переходов, что очевидно связано с изменением структуры волновой функции электронного состояния в обратном пространстве.

Связь пространственной структуры состояний со скоростями оптических переходов показана на рис. 4.14b. Здесь цвет показывает локализацию электронной плотности с локализацией, превышающей 40% в германиевом ядре (красным) или кремниевой оболочке (зелёным). Оранжевым показаны состояния без преимущественной локализации в определённой области. Рисунок показывает, что несмотря на то, что локализация электронов в ядре на рис. 4.13b не очень хорошо выражена, скорости переходов существенно уменьшаются для кремниевой оболочки уже при толщине 0.5 нм. Таким образом, подавление скорости несколько “обгоняет” локализацию электронов в оболочке, которая становится заметной только для оболочек толще 0.8 нм. Это означает, что долинные переключения играют существенно большую роль в уменьшении скорости излучательных переходов чем пространственная локализация, важная для типичных гетероструктур II рода.

4.3.3 Заключение

На основе атомистических расчётов проведён детальный анализ нанокристаллов ядро-оболочка Ge/Si, которые могут быть получены химическим синтезом [236] или совместным напылением [237]. Детально проанализирована связь оптических переходов в системе со структурой волновых функций электронов в прямом и обратном пространстве.

Так как кремниевая оболочка приводит к упругому сжатию германиевого ядра, в таких структурах невозможно индуцировать прямую зону в Ge. Ранее было пока-

зано [232; 233], что нанокристаллы Ge/Si и Si/Ge представляют гетероструктуры II рода. В оригинальных расчётах больших систем [A20] было показано, что необходимо разделить два явления: локализацию электронов в кремниевой оболочке и $L - X$ переключение минимума зоны проводимости. Локализация в оболочке не очень ярко выражена и может наблюдаться только для нижнего состояния зоны проводимости, когда толщина оболочки превышает приблизительно 0.7 нм. С другой стороны, долинное переключение проявляется уже для двухатомной кремниевой оболочки. Валентная зона остаётся в Γ точке для всех моделированных структур. Долинное переключение приводит к сильному уменьшению скоростей бесфононных излучательных переходов. Оптическая ширина зоны и её зависимость от толщины оболочки находятся в хорошем качественном согласии с экспериментальными результатами, полученными в работе [237].

Для более толстых оболочек Si чувствительность ширины зоны к толщине оболочки сильно уменьшается. В основном это связано с упругими деформациями, индуцированными в оболочке, которые модифицируют разрывы энергий в валентной зоне и зоне проводимости. Это означает, что резкая зависимость энергии переходов в Ge нанокристаллах может быть сглажена кремниевой оболочкой, позволяя более тонкую подстройку оптических свойств больших массивов нанокристаллов.

4.4 Оптические свойства квантовых точек (In,Ga)As/GaP

В работах [A21–A24] изучена сложная зонная структура квантовых точек InGaAs/GaP с низким содержанием In. В методе сильной связи было выполнено атомистическое моделирование электронных и оптических свойств квантовых точек GaAs/GaP. Было показано [A24], что основную роль в оптических свойствах играют переходы между дырками, локализованными в точках, и электронами, сформированными из X_Z долин и локализованными в матрице GaP за счёт поля деформаций [A21]. Расчёты подтверждаются экспериментальными данными.

В последнее время много внимания уделяется интеграции излучающих структур на кремниевых логических элементах [242]. На данный момент такая интеграция реализована только в виде размещения светоизлучающих устройств на основе полупроводников $A^{III}B^V$ на готовых кремниевых устройствах. Более перспективной представляется монокристаллическая интеграция путём эпитаксиального выращивания лазерных структур на кремниевых подложках, так как такой подход позволит использовать для светоизлучающих устройств типичное для кремниевой технологии масштабирование. К сожалению, дефекты, неизбежно возникающие в процессе гетероэпитаксии $A^{III}B^V/Si$, существенно ограничивают применимость такого подхода: чтобы избежать деградации светоизлучающей структуры необходим толстый буферный слой, что кардинально снижает оптическую связь с кремниевой подложкой. Недавно было предложено использовать систему GaP/Si, в которой практически отсутствует рассогласование решётки (0.37% при комнатной температуре). К сожалению, достоинство в виде отсутствия структурных дефектов практически полностью компенсируется плохими оптическими свойствами непрямозонного GaP. Для того, чтобы решить эту проблему, было предложено использовать структуры на основе GaAsPN с квантовыми ямами. Квантовый выход таких структур однако остаётся небольшим из-за того, что сильно деформированный GaAs также становится непрямозонным и добавление азота не может сделать этот материал хорошо излучающим [243].

Тем не менее, была продемонстрирована [244] прямозонная фотолюминесценция при комнатной температуре из структур с квантовыми точками (In,Ga)As/GaP, интегрированных на кремнии. Структурные исследования [244; 245] показали сложный и неоднородный профиль состава индия в таких квантовых точках. Также было замечено, что X долина проводимости в GaP находится близко к энергии электронов из Γ долины, размерно квантованных в квантовой точке. Этот вывод был подтверждён микроскопическими расчётами [A21–A23]. В работе [A24] был выполнен более детальный анализ электронных и дырочных состояний в квантовых точках

GaAs/GaP с микроскопической структурой, полученной в ходе характеристики реальных структур, рассчитаны оптические переходы между этими состояниями и спектры поглощения таких точек. Результаты расчёта показывают хорошее согласие с экспериментальными данными по фотолюминесценции с временным разрешением и пьезофотолюминесценции.

4.4.1 Структура квантовых точек (In,Ga)As/GaP

Недостаток точных данных о форме квантовых точек обычно является основным ограничением для расчётов электронной структуры, так как без этой информации бессмысленно сравнивать расчёты с экспериментальными данными. Одним из достоинств полностью атомистических расчётов в методе сильной связи является возможность расчёта точек любой формы, которую однако надо достаточно точно задать. Прогресс в электронной просвечивающей и сканирующей туннельной микроскопии позволяет получить очень точное описание морфологии квантовой точки, даже если она находится в покрывающем слое. На рисунке 4.15a,b представлены вид сверху (a) и поперечное сечение (b) изображений, полученных сканирующей туннельной микроскопией квантовых точек (In,Ga)As/GaP с низким содержанием In. Квантовые точки были получены молекулярно-пучковой эпитаксией. Как видно на рис. 4.15a, морфология незарощенной квантовой точки может быть получена с атомным разрешением. Результат такой реконструкции представлен на рис. 4.15c. При заращивании GaP, морфология квантовой точки может несколько измениться за счёт интердиффузии. Чтобы проверить влияние заращивания на форму квантовой точки, в работе [A24] была также выполнена сканирующая микроскопия раскола [110] структуры с зарощенной квантовой точкой, см. рис. 4.15b. Из него видно, что латеральный размер квантовой точки и углы граней очень близки к наблюдаемым на рис. 4.15c. Это позволяет предположить, что геометрия квантовой точки практически не изменяется при заращивании слоем GaP. С другой стороны, зарощенные квантовые точки обладают несколько меньшей высотой, с более плавной гранью на вершине по сравнению с непокрытыми квантовыми точками из-за переноса массы

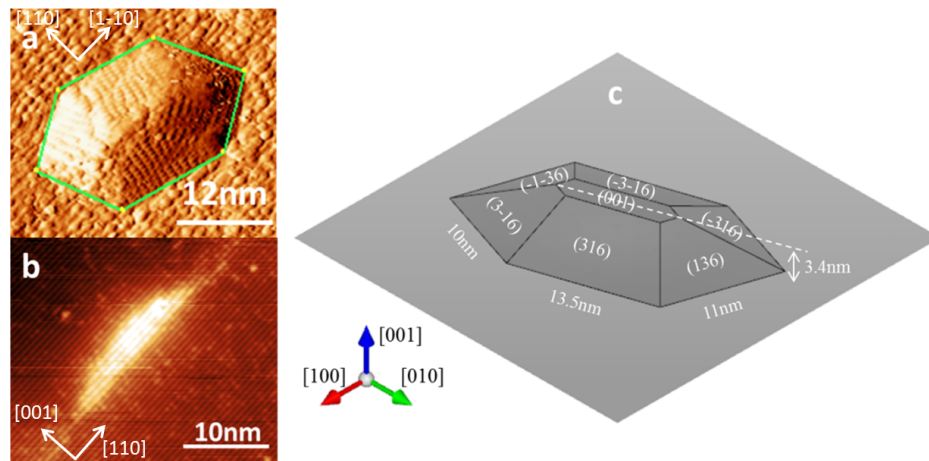


Рис. 4.15: Вид сверху (а) и поперечное сечение (б) изображений, полученных сканирующей туннельной микроскопией квантовых точек (In,Ga)As/GaP с низким содержанием In. (с) Геометрия квантовой точки, использованная в расчётах методом сильной связи.

в процессе зародивания. В связи с этим в расчётах использовались усечённые квантовые точки, как показано на рис. 4.15с. На поперечном сечении рис. 4.15б также наблюдается тонкий смачивающий слой, что учтено в расчётах путём добавления квантовой ямы толщиной в один монослой.

Хотя геометрия квантовых точек достаточно точно восстанавливается на атомном уровне, вопрос о их составе остаётся. Даже двумерная карта, которую можно извлечь из поперечной туннельной микроскопии и которая даёт состав индия в сечении квантовой точки, не позволяет достаточно точно воспроизвести распределение доли In/Ga в трёхмерии на атомном уровне. Однако, средний состав In в квантовых точках ниже 15%. В связи с этим в расчётах рассмотрены точки из чистого GaAs как эталонная система для дальнейших теоретических исследований влияния неоднородного профиля In.

4.4.2 Уровни энергии, волновые функции и оптическое поглощение

Сначала строится сверхъячейка из атомов Ga, As и P, регулярно расположенных в идеальной недеформированной решётке цинковой обманки с постоянной решётки GaP, распределение сортов атомов определяется положением граней, представленных на рис. 4.15с. Для расчётов упругих свойств и расчётов методом сильной связи на внешних границах структуры используются периодические граничные условия. Размер сверхъячейки в плоскости около 36×36 нм, что эквивалентно плотности квантовых точек $7.7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Толщина материала барьера в направлении [001] взята в 86 монослоёв GaP, распределённых между буферным слоем под квантовой точкой и покрывающим слоем над квантовой точкой, толщины обоих примерно в три раза превышают высоту квантовой точки.

Поле деформаций

После того как заданы начальные положения атомов, ищется их положение, минимизирующее упругую энергию, рассчитанную в методе поля валентных сил [85], см. §2.3.1, с параметрами, которые воспроизводят основные упругие константы объёмных материалов C_{11} и C_{12} . Стандартная модель Китинга воспроизводит упругую константу C_{44} с довольно заметной ошибкой и недостаточно хорошо воспроизводит нелинейные эффекты. Однако, для GaAs и GaP ошибка меньше 11%. Более того, конкретно для случая структур, выращенных в направлении [001], сдвиговые деформации, которые определяются константой C_{44} , намного меньше гидростатической и двухосной компонент деформаций. Для того, чтобы смоделировать двухосные деформации, определяющиеся подложкой, мы фиксируем вектора периодических граничных условий в плоскости (001), в то время как вектор периодических граничных условий в направлении оси роста [001] может меняться. На рисунках 4.16а и 4.16б показан двумерный профиль упругих деформаций в плоскости (001), пересекающей квантовую точку в середине её высоты. Микроскопический расчёт показывает, что поле деформаций внутри квантовой точки довольно однородно. Деформации в мат-

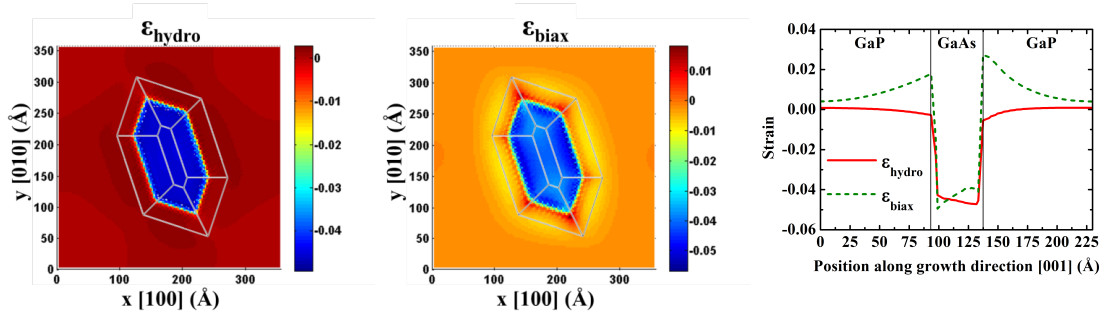


Рис. 4.16: (a) и (b) поле деформаций в квантовой точке GaAs/GaP, на которых соответственно показана гидростатическая ($\epsilon_{\text{hydro}} = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}$) и двухосная ($\epsilon_{\text{biax}} = \frac{1}{2}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) - \epsilon_{zz}$) компоненты в плоскости на середине высоты квантовой точки. (c) Гидростатическая и двухосная компоненты вдоль направления роста [001].

рице GaP уменьшаются до нуля по мере того, как мы отходим от квантовой точки (это гарантирует независимость результатов расчёта от границ сверхъячейки). Рисунок 4.16с показывает профиль деформаций в направлении оси роста на прямой, проходящей через середину квантовой точки. Из этого профиля видно, что двухосные деформации положительны вблизи квантовой точки в GaP барьере [A23].

Электронные состояния

Для того, чтобы найти собственные энергии и волновые функции носителей в квантовой точке, использовался метод сильной связи $sp^3d^5s^*$ с учётом спин-орбитального расщепления, см. главу 2. Параметры сильной связи были взяты из [61], так как известно, что они хорошо воспроизводят экспериментально известные ширины зон и эффективные массы основных материалов A^{III}B^V. Собственные вектора гамильтониана рассчитаны с помощью алгоритма Ланцоша с использованием сложения спектра [9]. Результаты расчёта в методе сильной связи для первых четырёх уровней размерного квантования дырки представлены в таблице 4.4 (каждый уровень двукратно вырожден по спину). Основные состояние дырки находятся на 0.458 эВ ниже потолка валентной зоны в объёмном GaP, это значение находится в согласии с расчётами, выполненными в работе [A21] с использованием комбинации

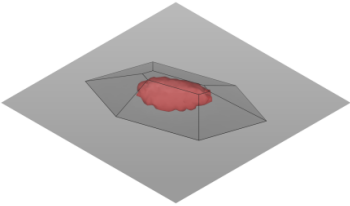
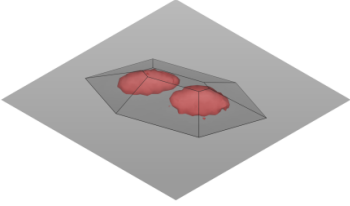
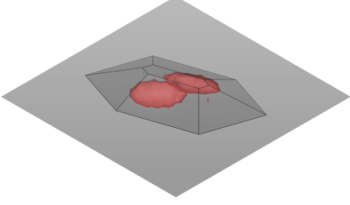
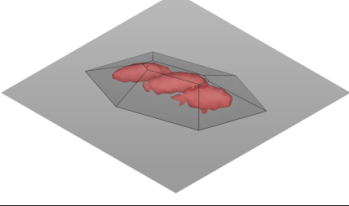
	Энергия (эВ)	ЛПС	разложение по орбиталям
НН1	0.458		$s=0.37\%$ $s^*=0.04\%$ $p_x=35.1\%$ $p_y=40.3\%$ $p_z=3.7\%$ $d_{yz}=8.95\%$ $d_{zx}=10.7\%$ $d_{xy}=0.8\%$ $d_{x^2-y^2}=0.004\%$ $d_{3z^2-r^2}=0.009\%$
НН2	0.441		$s=0.56\%$ $s^*=0.06\%$ $p_x=35.3\%$ $p_y=38.5\%$ $p_z=5.5\%$ $d_{yz}=8.95\%$ $d_{zx}=10.1\%$ $d_{xy}=1.2\%$ $d_{x^2-y^2}=0.009\%$ $d_{3z^2-r^2}=0.01\%$
НН3	0.430		$s=0.59\%$ $s^*=0.07\%$ $p_x=34.8\%$ $p_y=35.8\%$ $p_z=8.7\%$ $d_{yz}=8.85\%$ $d_{zx}=9.3\%$ $d_{xy}=1.9\%$ $d_{x^2-y^2}=0.01\%$ $d_{3z^2-r^2}=0.02\%$
НН4	0.426		$s=0.68\%$ $s^*=0.07\%$ $p_x=34.5\%$ $p_y=37.5\%$ $p_z=7.3\%$ $d_{yz}=8.68\%$ $d_{zx}=9.7\%$ $d_{xy}=1.6\%$ $d_{x^2-y^2}=0.02\%$ $d_{3z^2-r^2}=0.02\%$

Таблица 4.4: Первые четыре состояния дырки в квантовой точке GaAs/GaP. Энергия отсчитана от потолка валентной зоны GaP. Волновая функция изображена в виде поверхности постоянной амплитуды вероятности, так что вероятность найти дырку внутри этой области превышает 80%. Разложение по орбиталям дано в терминах орбиталей метода сильной связи (состояния со спином вверх и вниз просуммированы).

метода сильной связи и $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ метода для квантовых точек без индия. В последней колонке представлен состав электронной плотности по орбиталям. Основная часть микроскопической волновой функции образована p_x и p_y орбиталями для всех представленных в таблице состояний, что соответствует микроскопической структуре состояний образованных тяжёлыми дырками. Расщепление между двумя первыми уровнями всего 17 мэВ, оно определяется удлинённой формой квантовой точки.

Точно в таком же виде результаты для нескольких электронных состояний представлены в таблице 4.5. Для основного состояния (2.248 эВ) электронная волновая

функция локализована не внутри квантовой точки GaAs, а вне её в матрице GaP близко к вершине точки. Аналогичная пространственная структура состояний была ранее предложена для объяснения оптических свойств квантовых точек Ge/Si [246].

Можно заметить, что основная часть волновой функции образована орбиталями p_z , d_{xy} и $d_{3z^2-r^2}$. Это характерно для состояний из долины X_z . Чтобы подтвердить этот вывод, было сделано дискретное преобразование Фурье для каждой волновой функции для проверки распределения плотности в обратном пространстве. Результаты представлены в таблице 4.6 и показывают, состояния из каких долин в основном образуют размерно-квантованные уровни. Фурье-образ основного состояния подтверждает, что оно в основном образовано из состояний долины X_z (более 95%) с небольшой примесью состояний из Γ точки (0.02%).

Впервые утверждение о том, что основное состояние электрона в данной системе образовано преимущественно X_z долиной, было сделано в работе [A23]. Было замечено, что матрица GaP сильно деформирована вблизи вершины квантовой точки. Это приводит к большим положительным двухосным деформации, см. рис 4.16с. Двухосные деформации приводят к относительному изменению энергии долин поперёк ($X_{x,y}$) и вдоль (X_z) деформаций. В квантовой точке GaAs двухосные деформации отрицательны, что приводит к тому, что долины $X_{x,y}$ сдвинуты вниз по энергии и долина X_z сдвинута вверх. Однако, в матрице GaP ситуация обратная и ниже по энергии лежит долина X_z . Из-за этого электронное состояние лежит на 119 мэВ ниже долины X в недеформированном объёмном GaP.

Если посмотреть на лежащие выше по энергии состояния в таблице 4.5, можно заметить, что они все находятся в интервале в 40 мэВ (от 2.26 до 2.30 эВ). Как показывает разложение первого электронного состояния (2.262 эВ) в таблицах 4.5 и 4.6, они все являются состояниями, образованными из долины X_z , механически локализованными в областях над и под квантовой точкой. Этот результат находится в хорошем согласии с расчётами деформаций, показанными на рис. 4.16с, где было замечено, что двухосные деформации положительны в GaP матрице над и под квантовой точ-

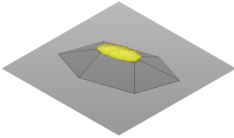
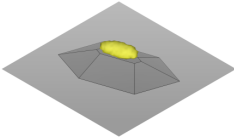
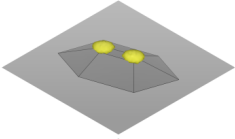
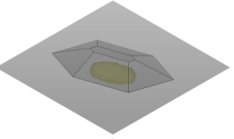
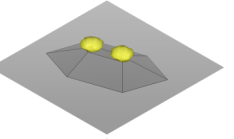
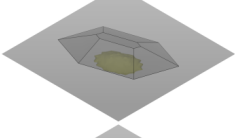
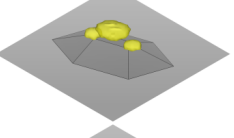
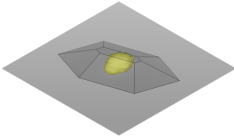
	Энергия (эВ)	ЛПС	разложение по орбиталям
EX_z1	2.248		$s=7.8\%$ $s^*=2.2\%$ $p_x=0.14\%$ $p_y=0.15\%$ $p_z=43.9\%$ $d_{yz}=6e-3\%$ $d_{zx}=1e-2\%$ $d_{xy}=18\%$ $d_{x^2-y^2}=3e-4\%$ $d_{3z^2-r^2}=28.1\%$
EX_z2	2.262		$s=8.1\%$ $s^*=2.1\%$ $p_x=0.13\%$ $p_y=0.14\%$ $p_z=43.4\%$ $d_{yz}=5e-3\%$ $d_{zx}=9e-3\%$ $d_{xy}=18\%$ $d_{x^2-y^2}=2e-4\%$ $d_{3z^2-r^2}=27.1\%$
EX_y2	2.310		$s=4.6\%$ $s^*=3.1\%$ $p_x=0.21\%$ $p_y=42.5\%$ $p_z=0.18\%$ $d_{yz}=0.01\%$ $d_{zx}=17.7\%$ $d_{xy}=4e-3\%$ $d_{x^2-y^2}=23.7\%$ $d_{3z^2-r^2}=8.1\%$
			
			
			
			
			

Таблица 4.5: Собственные состояния электрона в квантовой точке GaAs/GaP. В таблице показаны нижние по энергии состояния (с энергией 2.248 и 2.262 эВ), возбуждённые состояния в диапазоне 2.268-2.306 эВ и первое электронное состояние, локализованное в точке (2.310 эВ). Энергия отсчитывается от потолка валентной зоны GaP. В последней колонке представлено разложение по орбиталям, спин вверх и вниз просуммирован.

	Энергия (эВ)	X_x	X_y	X_z	L	Γ
E1Xz	2.248	0.00000	0.00000	0.95125	0.00001	0.00021
E2Xz	2.262	0.00000	0.00000	0.98899	0.00001	0.00031
E3Xz	2.267	0.00000	0.00000	0.94798	0.00001	0.00023
E4Xz	2.281	0.00000	0.00000	0.97674	0.00001	0.00011
E5Xz	2.283	0.00000	0.00000	0.98868	0.00002	0.00030
E6Xz	2.287	0.00000	0.00000	0.99477	0.00000	0.00016
E7Xz	2.294	0.00000	0.00000	0.94845	0.00001	0.00017
E8Xz	2.296	0.00000	0.00000	0.97483	0.00000	0.00012
E9Xz	2.299	0.00000	0.00000	0.94967	0.00001	0.00015
E10Xz	2.303	0.00000	0.00000	0.99449	0.00000	0.00017
E1Xy	2.310	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000

Таблица 4.6: Доля электронной плотности в обратном пространстве вблизи особых точек в зоне Бриллюэна для некоторых электронных состояний.

кой, что объясняет локализацию электронов в этих областях. Первое электронное состояние, локализованное внутри квантовой точки, обладает энергией 2.31 эВ (см. таблицу 4.5), что на 62 мэВ выше основного состояния и на 57 мэВ ниже X долины недеформированного GaP. Это состояние типа X_y , что следует из доминирования в нём p_y орбиталей. Этот вывод подтверждается результатами преобразования Фурье, см. таблицу 4.6. Другие состояния типа X_x и X_y обладают энергией ниже, чем X долина недеформированного объёмного GaP. Стоит отметить, что численный расчёт не даёт состояний, образованных из электронов Γ долины, так как она лежит значительно выше по энергии, чем недеформированный объёмный GaP.

Расчёт оптических спектров

Оптические свойства получены из расчёта безразмерной силы осциллятора для заданной поляризации световой волны:

$$f(\hat{e}) = \frac{2}{m_0} \frac{|\hat{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k})|^2}{E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k})}, \quad (4.31)$$

где \hat{e} — единичный вектор в направлении электрического поля волны, $E_v(\mathbf{k})$ и $E_c(\mathbf{k})$ — энергии исходного и конечного состояний, m_0 — приведённая электронная масса и $\mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k})$ — матричный элемент оператора импульса [A10; 118]. Понятие коэффициен-

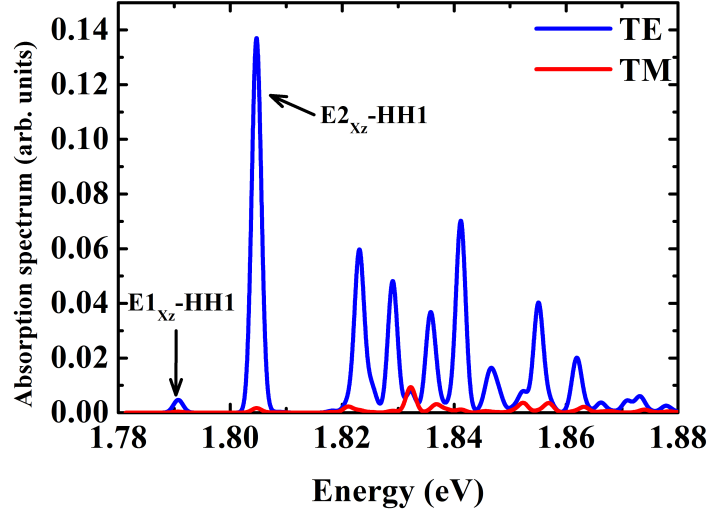


Рис. 4.17: Спектр поглощения квантовой точки GaAs/GaP, рассчитанный в методе сильной связи.

та поглощения для системы квантовых точек может быть определено только для некоторой объёмной плотности квантовых точек. Для одиночной квантовой точки осмысленно говорить об относительном поглощении или о радиационном времени для данного перехода:

$$\tau_{\text{rad}} = \frac{2\pi\epsilon_0 m_0 c^3 \hbar^2}{n_r e^2 (E_c - E_v)^2 f_{\text{eff}}}. \quad (4.32)$$

Здесь f_{eff} — эффективная сила осциллятора, полученная интегрированием силы осциллятора $f(\hat{e})$ по единичной сфере:

$$f_{\text{eff}} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} f(\hat{e}) \sin \varphi d\Theta d\varphi, \quad (4.33)$$

и n_r — эффективный индекс преломления с учётом разницы индекса преломления материалов точки и барьера [247]:

$$n_r = \frac{9n_{\text{barrier}}^5}{\left(2n_{\text{barrier}}^2 + n_{\text{QD}}^2\right)^2}. \quad (4.34)$$

На рисунке 4.17 представлен результат расчёта спектра для поперечной электрической (TE) и поперечной магнитной (TM) поляризации падающего света. В расчёте учтены первые четыре состояния дырки (восемь с учётом двукратного вырождения по спину) и первые тринадцать электронных состояний (26 с учётом спина).

Можно сделать вывод, что оптические переходы в ТЕ поляризации доминируют. Это следствие оптических переходов с участием состояний тяжёлой дырки. Также стоит отметить серию пиков выше 1.82 эВ. Это переходы, которые определяются рядом электронных уровней, приведённых в таблице 4.5. Интересно, что второй оптический переход $EX_z2 - HH1$ с энергией 1.804 эВ оказывается более эффективным, чем основной переход $EX_z1 - HH1$ с энергией 1.79 эВ. Это может объясняться (а) бóльшим пространственным перекрытием из-за большего проникновения электронной волновой функции в точку и (б) бóльшей долей Γ долины в соответствии с таблицей 4.6. Соответствующее радиационное время равно 9.6 μ s. Несмотря на большое пространственное перекрытие, первый переход типа I ($EX_y1 - HH1$) намного менее эффективен. Рассчитанное радиационное время составляет 2.4 с, что означает доминирование других механизмов в рекомбинации таких носителей. Это может быть следствием отсутствия подмешивания долины Γ к этому электронному состоянию в соответствии с таблицей 4.6.

4.4.3 Влияние деформаций на оптические свойства

Рисунок 4.18а показывает полученные экспериментально в работе [A24] спектры фотолюминесценции при различных значениях гидростатического давления. Необработанные экспериментальные данные показаны тонкими линиями. Хорошо видны интерференционные пики из-за многократного отражения излучения от параллельных граней образца. Двойной острый пик около 1.78 эВ соответствует линии, используемой для измерения давления. Толстыми линиями показаны сглаженные спектры. Тонкая чёрная линия проведена для того чтобы показать энергию максимальной интенсивности фотолюминесценции, которая приведена на рис. 4.18б закрашенными символами.

Стоит отметить монотонный сдвиг пика фотолюминесценции в красную область при увеличении давления. Эта особенность понятна, если рассмотреть влияние гидростатического давления на минимумы зоны проводимости в точках Γ , X и L . Прямой переход Γ - Γ и непрямой переход L - Γ сдвигаются в синюю область, в

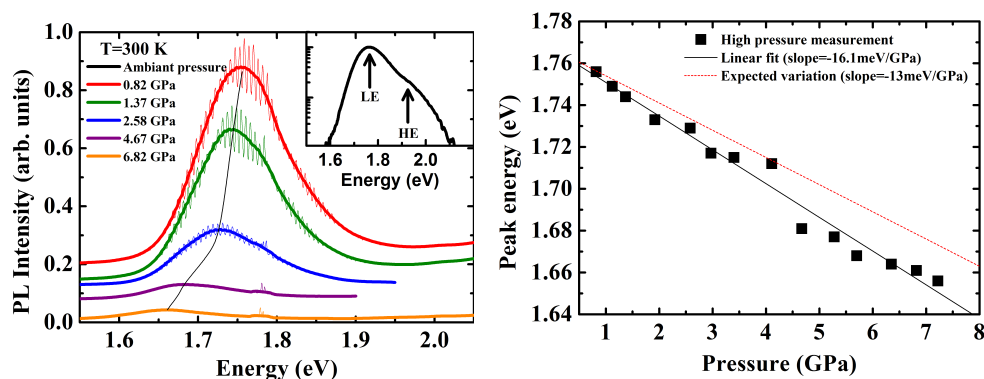


Рис. 4.18: (a) Полученный в эксперименте спектр фотолюминесценции квантовых точек (In,Ga)As/GaP с низким содержанием In при комнатной температуре в зависимости от приложенного гидростатического давления. Необработанные данные показаны тонкими линиями. Спектры сглажены (толстые линии), чтобы избавиться от интерференционных максимумов. Тонкой чёрной линией показан сдвиг максимума фотолюминесценции. На вставке показан спектр фотолюминесценции без приложенного давления (вне алмазной наковальни) в логарифмическом масштабе. Низкоэнергетический и высокоэнергетический пики показаны стрелками. (b) Зависимость энергии максимума фотолюминесценции E_{\max} от приложенного давления. Тонкой красной штриховой линией показана ожидаемая линейная зависимость с коэффициентом -13 мэВ/ГПа. Тонкой чёрной линией показана линейная аппроксимация экспериментальных результатов с коэффициентом 16 мэВ/ГПа.

то время как энергия непрямого перехода X-Г уменьшается. Таким образом, экспериментальные данные [A24] однозначно указывает, что пик фотолюминесценции связан с состояниями в долине X, в согласии с расчётами методом сильной связи.

4.5 Спиновая релаксация за счёт междолинных переходов в объёмном Ge

Объёмные материалы четвёртой группы очень перспективны для применений в устройствах спинтроники. Механизм спиновой релаксации Дьяконова – Переля в этих материалах отсутствует из-за наличия у них центра пространственной инверсии, а сверхтонкое взаимодействие может быть подавлено путем изотопной очистки, что гарантирует относительно длинные времена спиновой релаксации.

Существенное преимущество даёт развитая высокотехнологичная индустрия производства кремниевых приборов. Германий, будучи соседом кремния по IV группе, характеризуется также длительным временем сохранения спиновой когерентности и полностью совместим с развитой кремниевой микро- и наноэлектроникой. Однако, в отличие от кремния, в деформированном германии проявляется ярко выраженный электрооптический эффект, так как ширины его прямой (Γ - Γ) и непрямой (Γ - L) запрещённых зон близки и лежат в инфракрасном диапазоне. Таким образом, оптическая ориентация носителей, свободная от интерфейсных эффектов и влияния внешнего электрического поля, может быть эффективной в устройствах на основе германия. Кроме того, большие, по сравнению с кремнием, длины спиновой диффузии из-за бóльшей подвижности носителей тока помогают инжекции спина в Ge, а относительно сильное спин-орбитальное взаимодействие помогает в управлении спином. Поэтому в последнее время вновь возрос интерес к германию как у экспериментаторов [248; 249], так и у теоретиков [250; 251].

В работе [A25] усовершенствовано описание зонной структуры германия вблизи минимумов зоны проводимости и изучено рассеяние электронов на фононах в Γ и L долинах.

4.5.1 \mathbf{k} - \mathbf{p} гамильтониан

В каждой из четырёх L точек зоны Бриллюэна симметрия блоховских состояний описывается двойной группой D_{3d} с шестью неприводимыми представлениями L_4^+ , L_5^+ , L_6^+ , L_4^- , L_5^- и L_6^- [126; 252]. Рассмотрим окрестность точки $(\pi/a_0)(1, 1, 1)$; состояния в окрестности трех других точек получаются преобразованием симметрии, переводящим одну долину в другую. Для удобства мы выберем координатную систему $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$ с направлением оси \tilde{z} вдоль оси симметрии [111], так что базисные векторы $\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$ этой системы связаны с базисными векторами x, y, z вдоль кристаллографических направлений [100], [010] и [001] соотношениями

$$\tilde{x} = (x - y)/\sqrt{2}, \quad \tilde{y} = (x + y - 2z)/\sqrt{6}, \quad \tilde{z} = (x + y + z)/\sqrt{3}.$$

Стартуя с блоховских состояний без учёта спин-орбитального взаимодействия L_1, L_3, L_3^c, L_2' в зоне проводимости и состояний L_3^v в валентной зоне, мы получаем 16 спинорных блоховских функций [A25]. Этот набор блоховских функций в L -точке используется для построения $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ гамильтониана и анализа электрон-фононного рассеяния.

Гамильтониан теории возмущений даётся выражением [126]

$$\Delta H = \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} [\nabla V_0(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}] \cdot \boldsymbol{\sigma} + \frac{\hbar \boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{\pi}}{m_e} + \frac{\hbar^2 \boldsymbol{\kappa}^2}{2m_e}, \quad (4.35)$$

где $\boldsymbol{\kappa}$ – волновой вектор электрона относительно точки L , m_e – масса свободного электрона, $V_0(\mathbf{r})$ – не зависящий от спина периодический потенциал и $\boldsymbol{\pi}$ – обобщённый оператор импульса [157]

$$\boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} + \delta \boldsymbol{\pi}, \quad \delta \boldsymbol{\pi} = \frac{\hbar}{4m_e c^2} \boldsymbol{\sigma} \times \nabla V_0(\mathbf{r}). \quad (4.36)$$

В матричном виде релятивистский $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ гамильтониан может быть записан в виде суммы трёх слагаемых

$$H = \frac{\hbar^2 \boldsymbol{\kappa}^2}{2m_e} \hat{I} + H_0 + H_{\boldsymbol{\kappa}\boldsymbol{\pi}}, \quad (4.37)$$

где \hat{I} – единичная матрица размерности 16×16 , H_0 – матрица гамильтониана в точке L и $H_{\boldsymbol{\kappa}\boldsymbol{\pi}}$ – линейный по $\boldsymbol{\kappa}$ вклад, описывающий межзонное $\boldsymbol{\kappa}\cdot\boldsymbol{\pi}$ смешивание.

Линейный по $\boldsymbol{\kappa}$ вклад в гамильтониан (4.37) может быть представлен в виде

$$H_{\boldsymbol{\kappa}\boldsymbol{\pi}} = \begin{bmatrix} H_{cc} & H_{vc}^\dagger \\ H_{vc} & 0 \end{bmatrix}, \quad (4.38)$$

где H_{cc} и H_{vc} – блоки 12×12 и 4×12 соответственно. Принимая во внимание чётность состояний эти блоки могут быть записаны в виде

$$H_{cc} = \begin{bmatrix} 0 & H_{cc}^{+-} \\ H_{cc}^{-+} & 0 \end{bmatrix}, \quad H_{vc} = \begin{bmatrix} 0 & H_{vc}^{-+} \end{bmatrix}, \quad (4.39)$$

где $H_{cc}^{+-} = (H_{cc}^{-+})^\dagger$, H_{cc}^{-+} – матрица 6×6 , составленная из матричных элементов, рассчитанных между нечетными и четными состояниями зоны проводимости. Используя правила отбора для матричных элементов между орбитальными состояниями, можно получить явный вид этих матриц, который приведён в работе [A25].

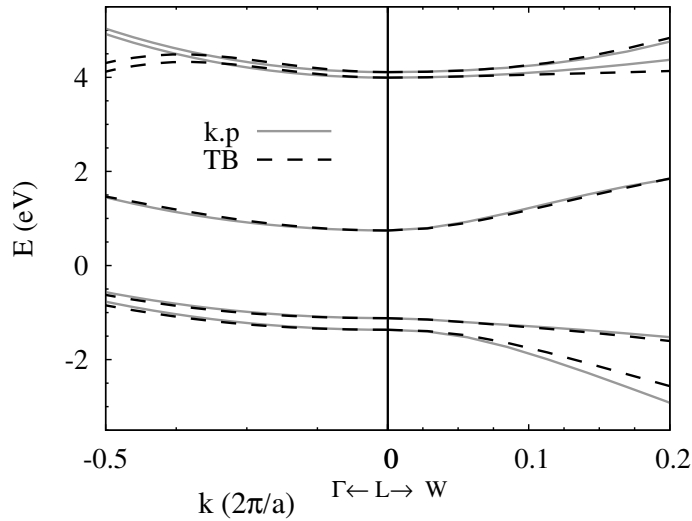


Рис. 4.19: Электронная дисперсия в нижних зонах проводимости и верхних валентных зонах в направлениях от точки L к центру зоны Бриллюэна Γ и к точке W . Начало отсчёта для волнового вектора (нулевая точка на рисунке) взято в точке $(\pi/a)(1, 1, 1)$. Сплошные кривые представляют результаты, полученные в $k\cdot p$ методе. Пунктирные кривые рассчитаны в $sp^3d^5s^*$ методе сильной связи [61].

Значения $k\cdot p$ параметров находились путем подгонки к модели сильной связи $sp^3d^5s^*$ [61]. Из рис. 4.19 видно, что нижние три зоны проводимости и две верхних валентных зоны, рассчитанные для этих значений, идеально описывают результаты, полученные в методе сильной связи. Стоит отметить, что матричный $k\cdot p$ гамильтониан размерности не менее 12×12 необходим для того, чтобы описать структуру нижних зон проводимости и верхних валентных зон без привлечения далёких зон во втором порядке теории возмущений. Такая зонная структура применима также для адекватного описания релаксации электронного спина при электрон-фононном рассеянии.

4.5.2 Электрон-фононное рассеяние

Перейдем к рассмотрению электрон-фононного рассеяния в германии, как внутримолекулярного в долинах L и Γ , так и междолинному: между двумя различными L долинами или при Γ - L переходах. Как любая матрица 2×2 , матрица рассеяния из со-

стояния с волновым вектором \mathbf{k} в состояние \mathbf{k}' может быть записана в виде линейной суперпозиции единичной матрицы \hat{I} и матриц Паули

$$\hat{M}_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} = A_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \hat{I} + \mathbf{B}_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\sigma} . \quad (4.40)$$

В случае междолинного рассеяния нужно проследить, чтобы доминирующие спиновые состояния \uparrow, \downarrow в начальном и конечном состояниях соответствовали одной и той же системе декартовых координат. Из эрмитовости оператора электрон-фононного взаимодействия и его симметрии к обращению времени следуют соотношения

$$A_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} = A_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^* = A_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}'} , \quad (4.41a)$$

$$\mathbf{B}_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} = \mathbf{B}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^* = -\mathbf{B}_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}'} . \quad (4.41b)$$

Матрица (4.40) позволяет найти амплитуду рассеяния с сохранением и переворотом спина при любой ориентации начального спина. Пусть, например, исходный спин ориентирован вдоль единичного вектора $\hat{n} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$. Выбирая фазы спиновых состояний в виде

$$C_{\uparrow}(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{pmatrix} , \quad C_{\downarrow}(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \cos \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} \end{pmatrix} ,$$

получаем

$$M_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\uparrow,\uparrow} = A_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} + B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};z} \cos \theta + (B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};x} \cos \phi + B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};y} \sin \phi) \sin \theta , \quad (4.42a)$$

$$M_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\downarrow,\uparrow} = -B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};z} \sin \theta + (B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};x} \cos \phi + B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};y} \sin \phi) \cos \theta \\ + i (-B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};x} \sin \phi + B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};y} \cos \phi) . \quad (4.42b)$$

Матричные элементы $M_{\mathbf{k}',\mathbf{k};s',s}$ междолинного рассеяния можно представить в виде разложения в ряд Тейлора

$$M_{\mathbf{k}',\mathbf{k};s',s} = D_{s',s}^{(0)} + \mathbf{D}_{s',s}^{(1a)} \cdot \delta \mathbf{q} + \mathbf{D}_{s',s}^{(1b)} \cdot \delta \mathbf{K} + \delta \mathbf{q} \cdot \mathbf{D}_{s',s}^{(2a)} \cdot \delta \mathbf{q} + \delta \mathbf{q} \cdot \mathbf{D}_{s',s}^{(2b)} \cdot \delta \mathbf{K} + \dots \quad (4.43)$$

по степеням векторов

$$\delta \mathbf{q} = (\mathbf{k}' - \mathbf{k}_f) - (\mathbf{k} - \mathbf{k}_i) , \quad \mathbf{K} = (\mathbf{k}' - \mathbf{k}_f) + (\mathbf{k} - \mathbf{k}_i) , \quad (4.44)$$

где $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f$ — точки экстремума в долинах начального и конечного состояний и $|\delta\mathbf{q}|, |\mathbf{K}|$ считаются малыми. Для междолинного рассеяния как с сохранением, так и с переворотом спина слагаемые нулевого порядка в (4.43) не равны нулю. Ниже ограничимся квадратичными слагаемыми при расчете внутримолиновых переходов и линейными слагаемыми для междолинных переходов.

В работе [A25] также были проанализированы механизмы Эллиота [253] и Яфета [254] для электрон-фононного рассеяния с переворотом спина. Показано, что вклады от процессов Эллиота и Яфета имеют один и тот же порядок. В общем случае оператор электрон-фононного взаимодействия имеет вид [253; 254]

$$H_{\text{ep}} \equiv V^E + V^Y = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \mathbf{u}_{\mathbf{q}, \nu} \cdot \nabla \left[V_0(\mathbf{r}) \hat{I} + \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} (\nabla V_0(\mathbf{r}) \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \right]. \quad (4.45)$$

Здесь $\mathbf{u}_{\mathbf{q}, \nu}$ — вектор смещения для фонона ν с волновым вектором \mathbf{q} , другие обозначения определены в разделе 4.5.1, см. (4.35). Отдельные вклады в рассеяние с переворотом спина от первого, спин-независимого, оператора V^E и второго, спин-зависимого, оператора V^Y соответствуют механизмам Эллиота и Яфета. Симметричные свойства этих вкладов в матрицу рассеяния неразличимы, но это независимые вклады и их сравнительный анализ представляет интерес. Результаты расчёта относительной силы вкладов двух механизмов в методе псевдопотенциала приведены в работе [A25].

4.5.3 Внутримолиновое рассеяние

Применим теорию инвариантов для рассмотрения внутримолинового электрон-фононного рассеяния в германии на длинноволновых продольных акустических (LA), поперечных акустических (TA) и оптических (OP) фононах [157]. При этом акустические колебания решетки описываются тензором деформации $u_{\alpha\beta} = (\partial u_\alpha / \partial r_\beta + \partial u_\beta / \partial r_\alpha) / 2$, где \mathbf{u} — смещение центра тяжести элементарной ячейки при деформации. В точечной группе O_h шесть линейно независимых компонент тензора деформации преобразуются по представлениям $A_1^+ + E^+ + F_2^+$ (в обозначениях [157]). Оптические колебания в Γ -точке зоны Бриллюэна трехкратно вырождены и

преобразуются по представлению $\Gamma_{25'}$ пространственной группы O_h^7 . При построении матричных элементов рассеяния на оптических фононах вместо линейных по $u_{\alpha\beta}$ членов ищутся инварианты, линейные по амплитуде оптических колебаний U_{OP} .

Амплитуды колебаний решетки учитываются заменой \mathbf{u} или U_{OP} векторами

$$\mathbf{A} = \mathcal{A}\xi, \quad \mathcal{A} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho V\omega_{\mathbf{q}}}} \left(n_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right), \quad (4.46)$$

где \mathbf{q} , ξ — волновой вектор и единичный вектор поляризации фонона; ρ , V , $\omega_{\mathbf{q}}$ и $n_{\mathbf{q}}$ — соответственно плотность, объем кристалла, частота фонона и числа заполнения.

Наличие операции пространственной инверсии в группах O_h и D_{3d} и четность как тензора деформаций $u_{\alpha\beta}$, так и оптических колебаний $\Gamma_{25'}$, накладывают на коэффициенты в (4.40) дополнительные условия четности

$$A_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} = A_{-\mathbf{k}',-\mathbf{k}}, \quad B_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} = B_{-\mathbf{k}',-\mathbf{k}}. \quad (4.47)$$

Комбинируя эти условия с соотношениями (4.41), получаем, что коэффициенты $A_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ вещественны, а коэффициенты $B_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ чисто мнимые. В разложении этих коэффициентов по степеням волновых векторов \mathbf{k}' и \mathbf{k} входят только четные произведения их компонент. При этом разложение $B_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ начинается в квадратичных членах, которые представляют собой произведения компонент вектора $\mathbf{q} = \pm(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ и вектора $\mathbf{K} = \mathbf{k}' + \mathbf{k}$.

Рассеяние внутри долины Γ

При анализе рассеяния вблизи Γ -точки удобно использовать главные кристаллографические оси x , y , z . Так как электронные состояния на дне зоны проводимости германия в точке Γ образуют базис спинорного представления Γ_7^- , прямое произведение $\Gamma_7^- \times \Gamma_7^-$ содержит векторные представления A_1^+ и F_2^+ , а матрица \hat{I} и три матрицы σ_{α} также образуют базисы представлений A_1^+ и F_2^+ , то коэффициенты $A_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ и $B_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ в (4.40) являются инвариантом и псевдовектором в группе O_h . Таким образом,

из метода инвариантов следует, что в разложении этих коэффициентов по смещениям решетки и волновым векторам должны содержаться только инвариантные и псевдовекторные комбинации. Кроме того, должны соблюдаться ограничения (4.41), (4.47). Опуская промежуточные выкладки, приведем ответ для матричных элементов рассеяния на акустических фононах

$$A_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} = \Xi(u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}), \quad (4.48)$$

$$\mathbf{B}_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} = i \sum_{j=1}^6 R_j \mathbf{S}_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}^{(j)}, \quad (4.49)$$

где константа деформационного потенциала Ξ и коэффициенты R_j вещественны, а шесть псевдовекторов $\mathbf{S}_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}^{(j)}$ имеют вид

$$S_z^{(1)} = (\mathbf{K} \times \mathbf{q})_z (u_{xx} + u_{yy} + u_{zz}), \quad (4.50)$$

$$S_z^{(2)} = (\mathbf{K} \times \mathbf{q})_x u_{zx} + (\mathbf{K} \times \mathbf{q})_y u_{yz},$$

$$S_z^{(3)} = (\mathbf{K} \times \mathbf{q})_z u_{zz},$$

$$S_z^{(4)} = (K_x q_y + K_y q_x)(u_{xx} - u_{yy}),$$

$$S_z^{(5)} = (K_y q_z + K_z q_y) u_{zx} - (K_z q_x + K_x q_z) u_{yz},$$

$$S_z^{(6)} = (K_x q_x - K_y q_y) u_{xy}.$$

Компоненты тензора деформации, отвечающие акустическому фонону, связаны с векторной амплитудой (4.46) соотношением $u_{\alpha\beta} = i\mathcal{A}(q_\alpha \xi_{\nu,\beta} + q_\beta \xi_{\nu,\alpha})$. Без учёта анизотропии упругих волн, векторы поляризации ξ принимают вид $\xi_{\text{LA}}(\mathbf{q}) = \mathbf{q}/q$, $\xi_{\text{TA1}}(\mathbf{q}) = (q_y, -q_x, 0)/\sqrt{q_x^2 + q_y^2}$, $\xi_{\text{TA2}}(\mathbf{q}) = (q_x q_z, q_y q_z, -q_x^2 - q_y^2)/(q\sqrt{q_x^2 + q_y^2})$, где $q \equiv |\mathbf{q}| = \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2}$. Матрица рассеяния на оптических фононах получается из (4.48)–(4.50) заменой компонент u_{yz} , u_{zx} , u_{xy} соответственно на компоненты вектора относительного колебания подрешеток и переобозначения констант.

Численный расчет в методе псевдопотенциала даёт для константы деформационного потенциала Ξ значение 8.42 эВ, а значения коэффициентов R_j для акустических и оптических фононов указаны в таблице 4.7.

Таблица 4.7: В первых двух колонках приведены коэффициенты R_j ($j = 1 \dots 6$), входящие в формулу (4.49) и описывающие спин-зависимую часть матрицы рассеяния внутри долины Γ . В третьей и четвертой колонках приведены коэффициенты в линейных по разностным волновым векторам вкладах (4.54), (4.55) в матрицу электрон-фононного рассеяния между долинами Γ и L . В пятой и шестой колонках приведены параметры R_i , входящие во вклад (4.61) первого порядка.

	эВ·нм ²		эВ·нм		эВ		эВ		эВ
$R_1^{\text{ак}}$	-0.61	$R_1^{\text{опт}}$		T_{A1}	-20.5	T_{B2}	-0.34	R_0	6.49
$R_2^{\text{ак}}$	0.55	$R_2^{\text{опт}}$	4.35	T'_{A1}	30.5	T'_{B2}	0.73	R_1	$-3.65 \cdot 10^{-2}$
$R_3^{\text{ак}}$	0.60	$R_3^{\text{опт}}$		T_{A2}	9.15	T_{B3}	$-38.23 \cdot 10^{-2}$	R_2	$-1.43 \cdot 10^{-1}$
$R_4^{\text{ак}}$	-0.83	$R_4^{\text{опт}}$		T'_{A2}	-12.0	T'_{B3}	$37.64 \cdot 10^{-2}$	R_3	$4.58 \cdot 10^{-2}$
$R_5^{\text{ак}}$	-1.19	$R_5^{\text{опт}}$	0.0055	T_{B1}	-2.06	T_{B4}	$-2.46 \cdot 10^{-2}$	R_4	$-5.17 \cdot 10^{-2}$
$R_6^{\text{ак}}$	2.00	$R_6^{\text{опт}}$	0.35	T'_{B1}	1.66	T'_{B4}	$2.15 \cdot 10^{-2}$	R_5	$8.68 \cdot 10^{-2}$

Рассеяние внутри L долины

Для рассеяния внутри долины L матрица рассеяния $\hat{M}_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ должна быть инвариантна относительно точечной группы D_{3d} [252; 255]. Мы рассматриваем точку $(\pi/a)(1, 1, 1)$ и выбираем координатную систему, ориентированную относительно [111]. В этом случае коэффициенты $A_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$, $B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\tilde{z}}$ и пара коэффициентов $(B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\tilde{x}}, B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\tilde{y}}) \equiv \mathbf{B}_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\perp}$ преобразуются по неприводимым представлениям A_1^+ , A_2^+ и E^+ соответственно; сумма $u_{\tilde{x}\tilde{x}} + u_{\tilde{y}\tilde{y}}$, компонента $u_{\tilde{z}\tilde{z}}$ или $U_{\tilde{z}} \propto \xi_{\text{OP},\tilde{z}}$ являются инвариантами группы D_{3d} , а пары $(u_{\tilde{x}\tilde{z}}, u_{\tilde{y}\tilde{z}})$, $(-2u_{\tilde{x}\tilde{y}}, u_{\tilde{x}\tilde{x}} - u_{\tilde{y}\tilde{y}})$, $(\xi_{\text{OP},\tilde{x}}, \xi_{\text{OP},\tilde{y}})$ образуют базисы представления E^+ . По сравнению с Γ -точкой, матрица рассеяния в окрестности L -точки имеет более сложный вид

$$A_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} = \Xi_{\perp}(u_{\tilde{x}\tilde{x}} + u_{\tilde{y}\tilde{y}}) + \Xi_{\parallel}u_{\tilde{z}\tilde{z}}, \quad (4.51)$$

$$B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\tilde{z}} = i \sum_{j=1}^8 C_j S_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\tilde{z}}^{(j)}, \quad \mathbf{B}_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\perp} = i \sum_{j=1}^{18} R_j \mathbf{S}_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\perp}^{(j)}, \quad (4.52)$$

коэффициент $A_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$ в нулевом приближении характеризуется двумя константами деформационного потенциала Ξ_{\perp} и Ξ_{\parallel} , а коэффициенты $B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\tilde{z}}$ и $\mathbf{B}_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\perp}$ — восемь и восемнадцатью константами. Для краткости мы опускаем выражения и численные значения коэффициентов, которые приведены в статье [A25].

Коэффициенты $A_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$, $B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\tilde{z}}$, $\mathbf{B}_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\perp}$ матрицы рассеяния на оптических фононах

получаются формальной заменой $u_{\tilde{x}\tilde{x}} + u_{\tilde{y}\tilde{y}}$ на $\xi_{\text{OP},\tilde{z}}$ и $(u_{\tilde{x}\tilde{z}}, u_{\tilde{y}\tilde{z}})$ на $\xi_{\text{OP},\tilde{x}}, \xi_{\text{OP},\tilde{y}}$, так что остаются один вклад в $A_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}$, четыре вклада в $B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\tilde{z}}$ и семь вкладов в $B_{\mathbf{k}',\mathbf{k};\perp}$. Метод псевдопотенциала дает для константы спин-независимого взаимодействия с оптическими фононами значение 43.8 эВ/нм. Значения коэффициентов, определяющих спин-зависимое рассеяние на оптических фононах, приведены в работе [A25]. По порядку величины коэффициенты согласуются с результатами, полученными ранее в работе [250].

4.5.4 Междолинное рассеяние

Рассеяние между долинами Γ и L

Переходы между точками Γ и L в германии осуществляются L -фононами, которые преобразуются по неприводимым представлениям L_1, L_2', L_3 и L_3' [252]. Для Γ - L рассеяния некоторые матричные элементы с сохранением и переворотом спина отличны от нуля уже в нулевом порядке по разностным волновым векторам $\delta\mathbf{q}$, \mathbf{K} . Ниже рассматриваются переходы $L_6^+ \rightarrow \Gamma_7^-$, матричные элементы обратных переходов получают эрмитовым сопряжением.

Нижняя зона проводимости в Γ -точке образована базисными функциями неприводимого представления Γ_7^- [252]. Из разложения прямого произведения $L_6^+ \times \Gamma_7^- = L_1' + L_2' + L_3'$ и типа фононов в L -точке следует, что в нулевом порядке переходы разрешены только для L_2' и L_3' фононов. Применяя к матричным элементам рассеяния $L_6^+ \rightarrow \Gamma_7^-$ операцию симметрии $\{C_{2\tilde{x}}|\boldsymbol{\tau}\}$ [поворот на 180° вокруг оси $[1\bar{1}0]$ и нетривиальная трансляция на вектор $\boldsymbol{\tau} = (a/4)(1, 1, 1)$], получаем дополнительные условия на матричные элементы. Обозначим амплитуды колебаний фононов $U_{L_2'}, U_{L_3',x}, U_{L_3',y}$. Тогда матрицу Γ - L рассеяния можно представить в виде

$$\|M_{\Gamma,L;s',s}\| = \begin{bmatrix} d_1 U_{L_2'} & id_2 (U_{L_3',\tilde{x}} - iU_{L_3',\tilde{y}}) \\ -id_2 (U_{L_3',\tilde{x}} + iU_{L_3',\tilde{y}}) & d_1 U_{L_2'} \end{bmatrix}. \quad (4.53)$$

Значения d_1 и d_2 , найденные путем численного расчета в методе псевдопотенциала, равны соответственно 18.21 и 0.35 эВ/нм.

Для рассеяния на фононе L_1 имеем

$$\hat{M}_{\Gamma,L}(L_1) = [iT_{A1}K_{\bar{z}} + T_{B1}(\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{K}_{\perp})_{\bar{z}}] U_{L_1} . \quad (4.54)$$

Рассеяние на фононе L_3 описывается четырьмя параметрами

$$\begin{aligned} \hat{M}_{\Gamma,L}(L_3) = & iT_{A2}(\mathbf{U}_{L_3} \times \mathbf{K})_{\bar{z}} + T_{B2}(K_{\bar{x}}U_{L_3\bar{x}} + K_{\bar{y}}U_{L_3\bar{y}})\sigma_{\bar{z}} \\ & + T_{B3}K_{\bar{z}}(U_{L_3\bar{x}}\sigma_{\bar{x}} + U_{L_3\bar{y}}\sigma_{\bar{y}}) + T_{B4}[(K_{\bar{x}}U_{L_3\bar{y}} + K_{\bar{y}}U_{L_3\bar{x}})\sigma_{\bar{x}} + (K_{\bar{x}}U_{L_3\bar{x}} - K_{\bar{y}}U_{L_3\bar{y}})\sigma_{\bar{y}}] . \end{aligned} \quad (4.55)$$

Здесь коэффициенты T_j вещественны, фазовый множитель i учитывает второе из тождеств (4.41a). Значения коэффициентов приведены в таблице 4.7.

Процессы рассеяния с участием фонона $L_{3'}$ (спин-независимые) и с участием фонона L_2' (спин-зависимые) разрешаются во втором порядке по $\delta\mathbf{q}, \mathbf{K}$.

Рассеяние между долинами L

Перейдём к рассеянию электронов между двумя долинами L на X -фононах, которые в решетке алмаза преобразуются по проективным представлениям X_3, X_1 и X_4 . Для определенности рассматриваются переходы между долинами L с $\mathbf{k}_L = (\pi/a)(1, 1, 1)$ и L_t с $\mathbf{k}_{L_t} = (\pi/a)(1, 1, -1)$. Фактор-группы групп волновых векторов \mathbf{k}_L и \mathbf{k}_{L_t} имеют четыре общих элемента $g_1 = \{e|0\}$, $g_2 = \{C_{2x}|\boldsymbol{\tau}\}$, $g_3 = \{i|\boldsymbol{\tau}\}$, $g_4 = \{\sigma|0\}$ (группа C_{2h}), где e — единичный элемент, $\boldsymbol{\tau} = (a/4)(1, 1, 1)$ — вектор нетривиальной трансляции, i — пространственная инверсия, σ — отражение в плоскости $(1\bar{1}0)$. Обозначим неприводимые представления этой группы в виде A_1, A_2, A_3 и A_4 . Удобно ввести систему координат $x_1 \parallel [110], y_1 \parallel [\bar{1}10], z_1 \parallel [001]$, связанную с главными кристаллографическими осями соотношениями

$$x_1 = \frac{x+y}{\sqrt{2}}, y_1 = \frac{-x+y}{\sqrt{2}}, z_1 = z . \quad (4.56)$$

Координаты x_1, z_1 преобразуются по представлению A_3 , координата y_1 — по представлению A_4 , матрицы Паули $\sigma_{x_1}, \sigma_{z_1}$ — по представлению A_2 , матрица σ_{y_1} есть инвариант группы C_{2h} ; для фононных мод имеем разложения

$$X_1|_{C_{2h}} = A_1 + A_3, \quad X_2|_{C_{2h}} = A_2 + A_4, \quad X_3|_{C_{2h}} = A_2 + A_3 \text{ и } X_4|_{C_{2h}} = A_1 + A_4 . \quad (4.57)$$

Блоховские функции в точках \mathbf{k}_L и \mathbf{k}_{L_t} связаны поворотом C_{2z} на 180° вокруг оси z . Произведение функций $\psi_{L_t}^* \psi_{L_1}$ преобразуется по представлению A_3 . Следовательно, матрица рассеяния $\hat{M}_{L_t L}(\mathbf{k}', \mathbf{k})$, составленная из произведений матриц 2×2 , амплитуд колебаний решетки U_j и разностных волновых векторов \mathbf{k}', \mathbf{k} , должна преобразовываться по представлению A_3 . Разложим эту матрицу по матрицам Паули, см. (4.40). Коэффициенты A и B_{y_1} должны преобразовываться по представлению A_3 , а коэффициенты B_{x_1} и B_{z_1} — по представлению A_4 . Дополнительные ограничения на матричные элементы накладывают симметрия кристалла к преобразованию C_{2z} и инверсии времени. Опуская детали, приведем эти условия для коэффициентов в (4.40) при рассеянии на фононе ν

$$A(\mathbf{k}', \mathbf{k}; \nu) = \eta_\nu A(-C_{2z}\mathbf{k}, -C_{2z}\mathbf{k}'), \quad (4.58)$$

$$B_{z_1}(\mathbf{k}', \mathbf{k}; \nu) = -\eta_\nu B_{z_1}(-C_{2z}\mathbf{k}, -C_{2z}\mathbf{k}'),$$

$$B_\alpha(\mathbf{k}', \mathbf{k}; \nu) = \eta_\nu B_\alpha(-C_{2z}\mathbf{k}, -C_{2z}\mathbf{k}') \quad (\alpha = x_1, y_1),$$

$$A(\mathbf{k}', \mathbf{k}; \nu)^* = A(-\mathbf{k}', -\mathbf{k}), \quad (4.59)$$

$$B_\alpha(\mathbf{k}', \mathbf{k}; \nu) = -B_\alpha(-\mathbf{k}', -\mathbf{k}) \quad (\alpha = x_1, y_1, z_1),$$

где η_ν — четность фононной моды по отношению к преобразованию C_{2z} . Учтем далее, что для X_1, X_2 фононов $\eta = 1$, а для X_3, X_4 фононов $\eta = -1$. Поскольку фононы X_2 в германии отсутствуют, мы их в дальнейшем обсуждать не будем.

Матрица (4.40) при $\mathbf{k}', \mathbf{k} = 0$ имеет вид

$$\hat{M}_{L_t L}(0, 0) = d_0 U_{A_3(X_1)} + i(d_{y_1} U_{A_3(X_1)} \sigma_{y_1} + d_{z_1} U_{A_4(X_4)} \sigma_{z_1}), \quad (4.60)$$

где $U_{A_i(X_j)}$ — амплитуда колебаний X_j фонона поляризации A_i . Используя формулы (4.56), легко переписать это выражение в системе координат x, y, z .

Линейный вклад в матрицу рассеяния для рассеяния на X_3 фононе может быть существенным при низких температурах из-за относительно небольшой энергии этих фононов [250]. Опуская промежуточные выкладки, приведем окончательный

результат, записанный в главных кристаллографических осях

$$A(X_3) = iR_0(\delta q_x - \delta q_y)U_{A_2(X_3)}, \quad (4.61)$$

$$B_z(X_3) = [R_1(K_x + K_y) + R_2\delta q_z]U_{A_2(X_3)},$$

$$B_x(X_3) = [R_3(\delta q_x + \delta q_y) + R_4(\delta q_x - \delta q_y) + R_5K_z]U_{A_2(X_3)},$$

$$B_y(X_3) = [R_3(\delta q_x + \delta q_y) - R_4(\delta q_x - \delta q_y) + R_5K_z]U_{A_2(X_3)}.$$

Значения фигурирующих здесь коэффициентов приведены в таблице 4.7. Видно, что, как и для других механизмов рассеяния, процессы с сохранением спина идут намного интенсивнее процессов с переворотом спина.

4.6 Краткие итоги

В главе 4 получены следующие основные результаты:

- Получен новый набор параметров сильной связи $sp^3d^5s^*$ для объёмных полупроводников PbSe и PbS и рассчитана энергия электронных и дырочных уровней в нанокристаллах из этих материалов. Показано, что долинные и спиновые расщепления основного электронного и дырочного уровней очень чувствительны к расположению атомов в нанокристалле и могут быть сильно подавлены для определённой геометрии, когда в нанокристалле отсутствует центр инверсии.
- Метод сильной связи использован для расчёта электронной дисперсии в квантовых ямах SiGe/Si/SiGe. Модель позволяет численно оценить долинные и спиновые расщепления электронных состояний и зависимость спинового расщепления от приложенного электрического поля. Показано, что спиновое расщепление определяется интерфейсными слагаемыми. В дополнение к численным расчётам, построена обобщённая модель плавных огибающих. Добавление спин-зависимого смешивания на интерфейсах позволяет хорошо описать зависимость долинного и спинового расщеплений от параметров структуры.

- Выполнено теоретическое исследование нанокристаллов ядро-оболочка из Ge/Se в широкозонной матрице и проведено сравнение с экспериментальными данными. Эмпирический метод сильной связи позволил учесть электронную структуру с учётом деформаций на атомном уровне. Показано, что кремниевой оболочки уже монослойной толщины достаточно для уменьшения излучательной рекомбинации в результате $L - X$ переключения. Кремниевая оболочка также приводит к сильному сдвигу фотолюминесценции в инфракрасную область.

Детальный анализ структуры размерно квантованных состояний в прямом и обратном пространстве показывает, что пространственное разделение носителей не может быть достигнуто для толщин оболочки меньше 0.8 нм. Сдвиг энергетических уровней дырок обусловлен сильным влиянием упругих деформаций на зонную структуру.

- Выявлена сложная структура квантовых точек InGaAs с низким содержанием In в матрице GaP. В частности, показано что в фотолюминесценцию при комнатной температуре существенный вклад вносят не прямые переходы между электронами из X_z долины, размерно квантованными в GaP барьере вблизи вершины квантовой точки, и дырками, локализованными внутри квантовой точки.
- Теоретически исследовано спин-зависимое электрон-фононное рассеяние в L и Γ долинах в кристаллах германия. Построен $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ гамильтониан 16×16 , корректно описывающий электронную дисперсию в окрестности L -точки германия в нижних зонах проводимости и верхних валентных зонах. Последовательно рассматривается рассеяние электронов на фононах внутри долин L и Γ , между долинами L и Γ и между различными L долинами. На основе метода инвариантов для каждого типа процессов построена матрица рассеяния, разложенная по степеням волновых векторов электрона, отсчитанных от то-

чек экстремума. С помощью метода псевдопотенциала найдены численные коэффициенты в этих матрицах. Проанализированы парциальные вклады механизмов Эллиота и Яфета в спин-зависимое рассеяние электронов.

Глава 5

Структура акцепторных состояний

На протяжении десятилетий, начиная со знаменитой статьи Латтинжера и Кона [37], **k·p** метод, или метод плавных огибающих, для электронов и дырок в “кристаллах с возмущением” был главным инструментом для качественного описания полупроводниковых микро- и наноструктур. Однако, есть много случаев, в которых без специальной модификации **k·p** метод не может воспроизвести основные свойства даже качественно. Множество таких проблемных случаев связано с тем, что задача считается более симметричной чем она есть в реальности. Например, смешивание тяжёлых и лёгких дырок на интерфейсе [124; 143], $\Gamma - X$ смешивание [41; 142], долинное [A17; 211; 213; 256] и спиновое [A18; A19] расщепления, индуцированные интерфейсами, и много других примеров.

Та же проблема возникает при попытке описать свойства примеси замещения в рамках **k·p** метода [257]. Примесные состояния в полупроводниках являются одним из основных объектов исследования последние полвека, так как критически важны как для фундаментальной науки, так и для технологии. В **k·p** методе потенциал примеси разлагается на две части: “плавную” с нулевыми межзонными матричными элементами и “короткодействующую”, связанную с деталями потенциала вблизи примесного центра [258]. В 70х годах прошлого века случай нейтральных акцепторов и роль вырождения валентной зоны была детально исследована в работах Липари и Балдерески [259; 260]. В отсутствие короткодействующего потенциала состояния акцептора характеризуются спиновой волновой функцией, составленной

из компонент тяжёлой, лёгкой и (в случае малой величины спин-орбитального расщепления) спин-орбитально отщеплённой дырки. Как и вершина валентной зоны, основное состояние акцептора четырёхкратно вырождено (шестикратно, если пренебречь спин-орбитальным расщеплением).

Гамильтониан Латтинжера обладает точечной симметрией O_h [259], а симметрия кулоновского потенциала — ортогональная группа $O(3)$ (вращения и инверсия). Однако, микроскопический потенциал примеси замещения не может быть расположен в точке центра инверсии, который в решётке алмаза находится в центре химической связи, а в решётке цинковой обманки отсутствует. В решётке цинковой обманки и алмазной решётке симметрия узла T_d . Этот факт достаточно легко проигнорировать, так как обе точечные группы приводят к симметрии четырёхкратно вырожденного основного уровня дырки Γ_8 . Понижение симметрии в данном случае меняет пространственную структуру волновой функции, но не приводит к дополнительному расщеплению уровней энергии.

Очевидный факт, что из-за дискретной структуры ближайших соседей, распределение заряда вблизи примесного центра обладает пониженной по сравнению с симметрией кристаллической решётки, как правило, игнорируется при рассмотрении в рамках $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ метода. В работах [261; 262] было предложено использовать тетраэдрическую поправку к короткодействующему потенциалу $V_{tet}(\mathbf{r})$ чтобы объяснить свойства доноров в кремнии. Роль $V_{tet}(\mathbf{r})$ для акцепторных состояний впервые обсуждалась в работе [A26]. Форма локальной плотности состояний дырки, локализованной на акцепторе Mn, воспроизводилась в расчётах методом сильной связи [A27; 263–265], но эти результаты не были интерпретированы.

5.1 Короткодействующий потенциал и обменное взаимодействие

Сильно несферическая форма изображений акцепторов, полученных методом сканирующей туннельной микроскопии, стимулировала детальное обсуждение их свя-

зи с локальной плотностью состояний [A27; 266]. Одна из наиболее интересных ситуаций — состояние нейтрального акцептора на примеси замещения Mn в GaAs, поскольку в дополнение к тому, что это глубокое акцепторное состояние, атом Mn обладает магнитными свойствами, связанными с анитиферромагнитным взаимодействием между “слабо” связанной дыркой и 5 электронами на $3d$ электронной оболочке атома Mn. Очень похожие изображения были также получены для системы GaP: Cd [267]. Cd в GaP — нейтральный акцепторный уровень с энергией около 100 мэВ, близкой к Mn в GaAs, но атом Cd не обладает магнитными свойствами. В этих двух примерах атом примеси, очевидно, обладает сильным короткодействующим потенциалом: энергия связи приблизительно в четыре раза превосходит энергию связи кулоновского центра.

Для анализа формы дырочных состояний, локализованных на акцепторах, в работе [A26] было предложено разложение локальной плотности состояний (ЛПС) по сферическим гармоникам, которое позволяет извлечь количественную информацию о влиянии понижающих симметрию возмущений на волновую функцию. Также, в работе [A26] предложена схема расчёта обменного взаимодействия примесного состояния в рамках метода сильной связи и рассмотрено взаимное влияние обмена и упругих деформаций.

5.1.1 Расчёты одиночной примеси

Для расчёта состояний нейтральных акцепторов использовался метод сильной связи $sp^3d^5s^*$. Стоит отметить, что применимость более простого sp^3 варианта, который тем не менее в некоторых работах использовался [265; 268–270] для решения этой задачи, существенно ограничена. Так, для GaAs параметры sp^3 метода [67] дают константы Латтинжера $\gamma_1 = 5.37$, $\gamma_2 = 0.90$, $\gamma_3 = 1.81$, что достаточно далеко от значений, которые даёт метод $sp^3d^5s^*$ $\gamma_1 = 7.51$, $\gamma_2 = 2.18$, $\gamma_3 = 3.16$. Разницу в моделях можно оценить отдельно для эффективного боровского радиуса $a_0 = \hbar^2 \epsilon_0 \gamma_1 / e^2 m_0$ (разница 33%); силы изотропного спин-орбитального взаимодействия, которую можно оценить из безразмерного коэффициента $\mu = (6\gamma_3 + 4\gamma_2) / 5\gamma_1$ [259] (разница 31%) и

кубического вклада $\delta = (\gamma_3 - \gamma_2)/\gamma_1$ [259], который отличается на 26% в двух моделях. Также стоит отметить, что без верхних d -орбиталей невозможно количественно учесть зависимость зонной структуры от упругих деформаций даже в объёмных полупроводниках (см. детальное обсуждение в разделе 2.3). Поэтому количественно корректные результаты для вида волновой функции дырки на акцепторе можно получить только в расширенном варианте метода $sp^3d^5s^*$.

Глубокие и неглубокие акцепторы

Для моделирования свойств акцепторных состояний в $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ методе обычно к кулоновскому потенциалу добавляют короткодействующий потенциал, который можно выбирать в различных видах [271; 272]. В методе сильной связи короткодействующий потенциал возникает естественным образом. Строго говоря, в выборе параметров сильной связи примеси нет никакой свободы, и они должны быть подогнаны к детальным расчётам из первых принципов и/или экспериментальным данным. Для того, чтобы проследить, как дырочное состояние модифицируется от мелкого к глубокому примесному состоянию и пренебречь деталями химической структуры примеси замещения, в работе [A26] был предложен упрощённый подход: к точному атомистическому гамильтониану объёмного GaAs добавлен потенциал, аналогичный использованному в работе [273]:

$$U(r) = \frac{e^2}{\epsilon r} + U_{cc} \exp\left(-\frac{r^2}{a_{cc}^2}\right). \quad (5.1)$$

где r — расстояние до примесного центра, e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая константа объёмного полупроводника, U_{cc} — амплитуда потенциала. Для анализа состояний используется фиксированный характерный радиус потенциала $a_{cc} = 2.5\text{\AA}$.

В качестве модельного полупроводника рассматривается GaAs и акцепторные состояния, связанные с примесью замещения элемента второй группы на катионном узле. Зависимость энергии связи E_b от силы короткодействующего потенциала представлена на рис. 5.1. Можно заметить, что зависимость E_b от силы коротко-

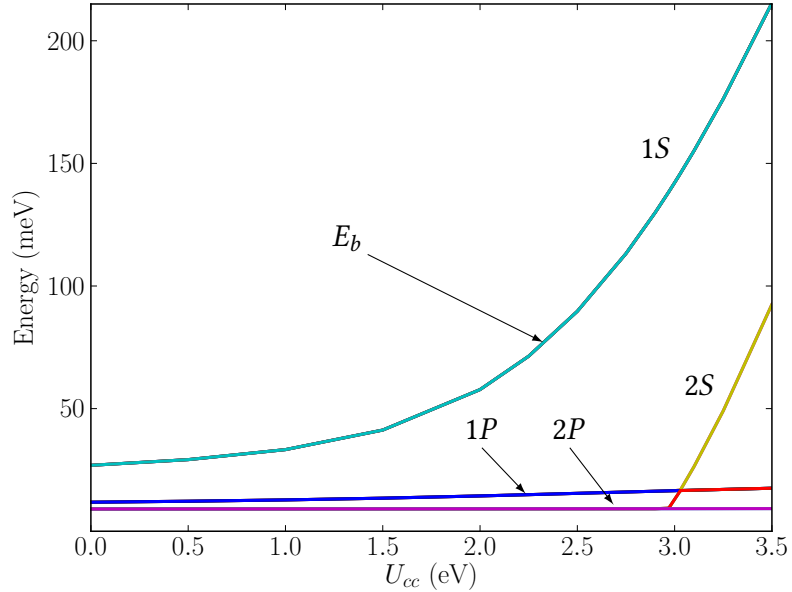


Рис. 5.1: Энергия связи нейтрального акцепторного состояния в GaAs как функция силы короткодействующего потенциала, выбранного в виде (5.1). Для маленьких значений U_{cc} энергия связи практически совпадает с кулоновской, но, начиная с некоторого значения, сильно растёт. При значениях выше $U_{cc} = 3$ эВ появляется новый уровень — локализованное состояние спин-орбитально отщеплённой дырки.

действующего потенциала сильно нелинейна. Энергия связи пропорциональна как амплитуде потенциала U_{cc} так и амплитуде волновой функции на примеси. При увеличении U_{cc} одновременно увеличивается дырочная плотность на примеси, что и приводит к сильной нелинейности.

Чтобы показать, как форма волновой функции зависит от энергии связи, на рис. 5.2 показан срез ЛПС волновой функции дырочного состояния на акцепторе для случаев мелкого ($U_{cc} = 0$ eV, $E_b = 26.88$ meV), промежуточного ($U_{cc} = 2.5$ eV, $E_b = 89.7$ meV) и глубокого ($U_{cc} = 3.5$ eV, $E_b = 215.4$ meV) уровня. Даже для мелкого акцептора есть существенная разница между направлениями $[001]$ и $[110]$, которая возникает из-за гофрировки валентной зоны. Хорошо видно, что при увеличении энергии связи практически сферическое состояние начинает “чувствовать” микроскопическую структуру решётки цинковой обманки и становится всё более и более

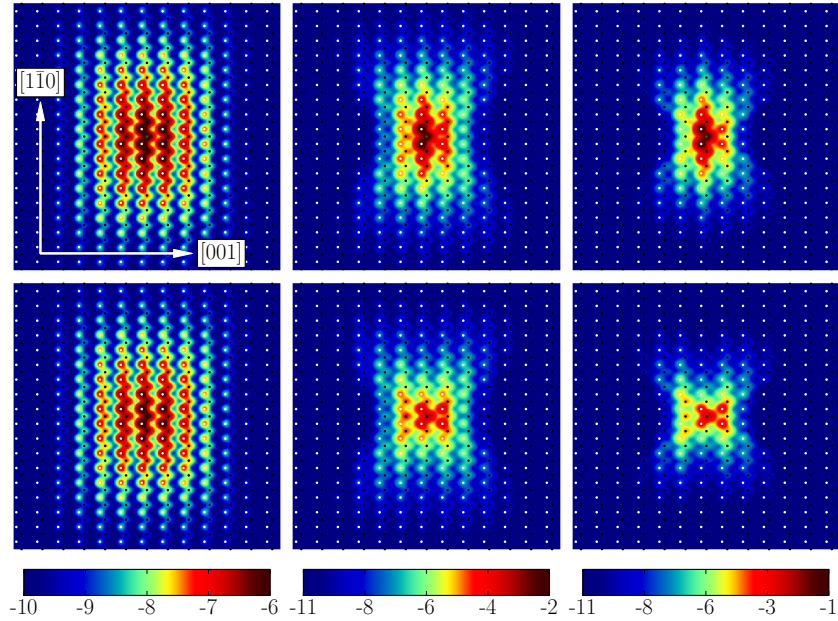


Рис. 5.2: Поперечный срез в плоскости (110) ЛПС примесного состояния (в логарифмическом масштабе) для нескольких характерных случаев слева направо: кулоновский центр с энергией связи $E_b = 26.88$ мэВ, акцептор с $E_b = 89.70$ мэВ и $E_b = 215.4$ мэВ. Палитра соответствует различным диапазонам для различных случаев. Состояния четырёхкратно вырождены. Положения атомов показаны чёрными (Ga) и белыми (As) точками. Верхний ряд для волновых функций в плоскости примеси, нижний для четвертого атомного слоя над примесью.

“тетраэдрическим”.

Разложение по сферическим гармоникам

Хотя визуализация, представленная на рис. 5.2, очень полезна для качественного анализа, она не даёт возможности количественного анализа волновой функции. Чтобы провести такой анализ и сделать возможным сравнение с результатами \mathbf{k} - \mathbf{p} расчётов (напрмер, с результатами работ [259; 260; 274–276]) в работе [A26] было предложено разложение локальной плотности состояний по сферическим гармоникам.

Сначала по полученной в методе сильной связи волновой функции для одного

или нескольких уровней восстанавливается ЛПС во всём пространстве.

$$n^{TB}(\mathbf{r}) = \sum_i \sum_\alpha |C_{n\alpha}^{(i)}|^2 \frac{e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{r}_n)^2/a_r^2}}{(\sqrt{\pi}a_r)^3} \quad (5.2)$$

где $C_{n\alpha}^{(i)}$ — коэффициенты сильной связи для i -го уровня на n -м атоме и характерный размер сглаживания $a_r \simeq 1.73 \text{ \AA}$ выбран порядка межатомного расстояния. Здесь \mathbf{r}_n — положение i -го атома. В случае вырожденного уровня естественно рассчитывать ЛПС для уровня с учётом вырождения.

Затем сглаженная амплитуда (5.2) численно подгоняется с использованием свободно доступного программного обеспечения SHTOOLS (shtools.ipgp.fr) к виду

$$n^{\text{Sph}}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} f_{lm}(r) Y_{lm}(\Theta, \phi) \quad (5.3)$$

так, чтобы минимизировать разницу

$$\Delta n(\mathbf{r}) = |n^{TB}(\mathbf{r}) - n^{\text{Sph}}(\mathbf{r})|. \quad (5.4)$$

Так как нас интересует описание локальной плотности состояний, которая вещественна, используется разложение по вещественным сферическим гармоникам.

Набор функций $f_{lm}(r)$ позволяет провести количественный анализ полученной в методе сильной связи ЛПС основного состояния дырки, локализованной на примеси. Заметив, что $\int r^2 f_{00}(r)$ — вероятность найти электрон в области ограниченной радиусом интегрирования, удобно использовать функции $r^2 f_{lm}(r)$ для оценки того, насколько гармоника $Y_{lm}(\Theta, \phi)$ “важна” в волновой функции. Пример приведён на рис. 5.3, где показано несколько основных вкладов в разложение по сферическим гармоникам для уровня с энергией связи $E_b = 89.7$ мэВ с рис. 5.2.

Как и ожидалось, для основного состояния дырки доминирует вклад гармоник с $l, m = 0, 0$. Гамильтониан Латтинжера за счёт слагаемого, пропорционального $\gamma_3 - \gamma_2$ и ответственного за гофрировку [260], индуцирует гармоники $l = 4, m = 0, \pm 4$. Тетраэдрический потенциал в узле кристаллической решётки [A26; 261; 262] добавляет гармонику $l = 3, m = -2$. Все вышеуказанные вклады могут складываться и приводить к появлению высших гармоник. Ниже будет обсуждаться влияние упругих

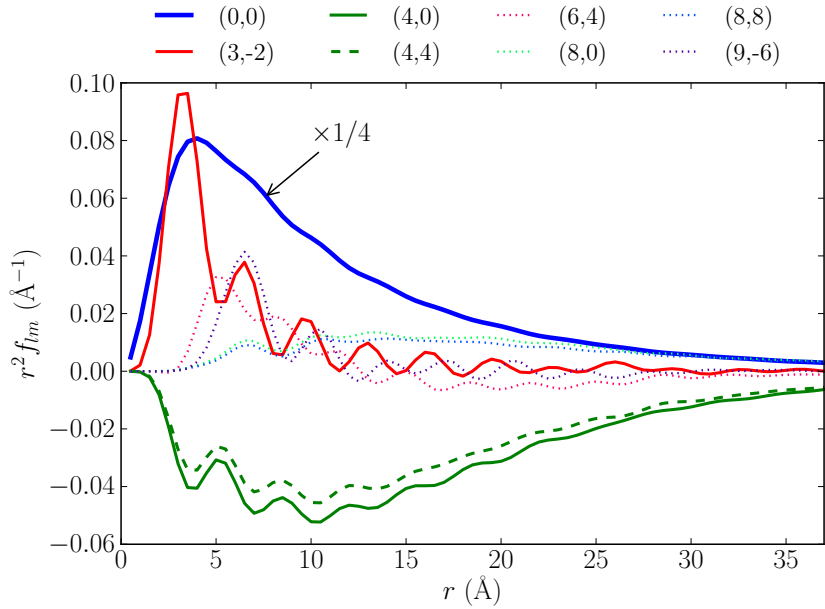


Рис. 5.3: Функции $r^2 f_{lm}(r)$ для основных гармоник, рассчитанные для уровня с энергией связи $E_b = 89.7$ мэВ с рис. 5.2. Видно, что доминируют вклады от 0-й и 4-й гармоник. Основной вклад $r^2 f_{00}(r)$ умножен на коэффициент $1/4$. Заметный вклад 3-й гармоники можно сопоставить тетраэдрическому окружению первых соседей примеси.

деформаций, которые приводят к появлению в разложении (5.3) гармоник с той же симметрией, что приложенное возмущение.

Стоит отметить осциллирующий характер функций на рис. 5.3: он соответствует атомной текстуре кристалла. Чтобы максимально упростить анализ, вместо функций $r^2 f_{lm}(r)$ можно использовать набор чисел P_{lm} , которые представляют интегралы в некотором диапазоне r , ниже они будут использоваться для оценки анизотропии ЛПС:

$$P_{lm} = \int_{r_1}^{r_2} r^2 f_{lm}(r) . \quad (5.5)$$

Ниже используется $r_1 = 6 \text{ \AA}$ и $r_2 = 30 \text{ \AA}$ для того, чтобы сконцентрироваться на анализе области без нескольких атомов вблизи примеси, где применимость разложения по сферическим гармоникам под вопросом и лучше использовать атомисти-

ческие результаты непосредственно. Например, на рис. 5.3, $P_{00} = 2.42$, $P_{40} = -0.804$, $P_{44} = -0.69$ и $P_{80} = 0.238$.

5.1.2 Влияние упругих деформаций

Поскольку потенциал примеси обладает симметрией T_d , основное состояние дырки сохраняет симметрию Γ_8 и остаётся четырёхкратно вырожденным, так же как в классическом, излишне симметричном $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ методе. Симметрия к обращению времени для полуцелого спина означает, что в отсутствие магнитного поля и обменного взаимодействия уровни энергии остаются двукратно вырожденными. В результате, обладающее симметрией к обращению времени возмущение (упругие деформации, размерное квантование, электрическое поле, и т.д.) может приводить только к расщеплению четырёхкратно вырожденного уровня на два крамерсовых дублета. Для анализа того, как деформации меняют ЛПС основного состояния дырки, будет использоваться процедура разложения по сферическим гармоникам.

Детальное описание учёта упругих деформаций в методе сильной связи приведено в разделе 2.3.

Деформации вдоль [001]

При приложении деформаций вдоль [001] симметрия задачи понижается от T_d до D_{2d} и четырёхкратно вырожденный уровень симметрии Γ_8 расщепляется на два уровня $\Gamma_6 \oplus \Gamma_7$ в соответствии с таблицей совместности представлений этой группы [277]. Разложение по сферическим гармоникам показывает количественно, как меняется форма дырочной плотности при приложении напряжений.

Изменение значений P_{lm} довольно заметное. Качественно, роль упругих деформаций достаточно очевидна. Имеющий несколько кубическую форму уровень расщепляется на два уровня: один удлинён вдоль направления деформаций и другой сплюснут в этом направлении. Эти изменения отражаются в появлении дополнительной компоненты P_{20} и соответствующих изменениях P_{40} and P_{44}

Рисунок 5.4а показывает, что разложение по сферическим гармоникам являются

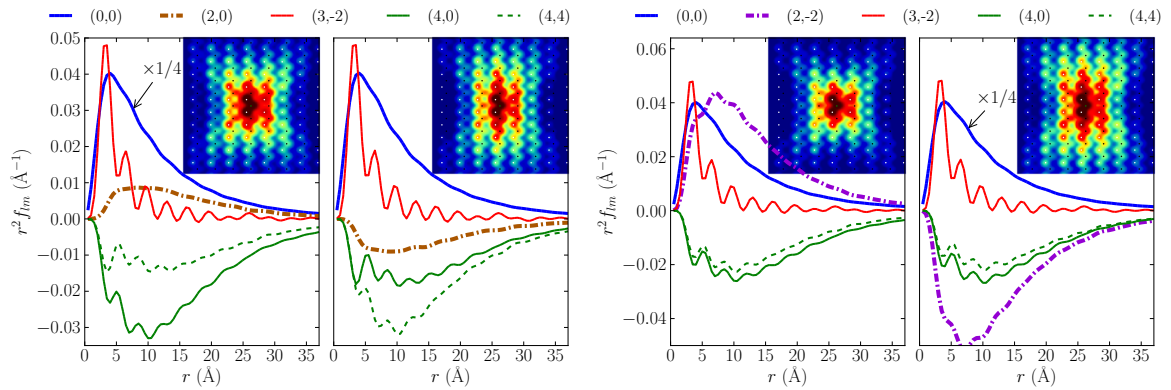


Рис. 5.4: Сравнение основных компонент $r^2 f_{lm}(r)$ для двух уровней, полученных из основного состояния расщеплением (а) слабыми упругими деформациями вдоль [001]. Величина деформаций 0.1%, сила короткодействующего потенциала $U_{cc} = 2.5$ эВ. На левой панели показан уровень с энергией 88.58 мэВ ($P_{20}/P_{00} = 0.109$) и на правой панели уровень 91.08 мэВ ($P_{20}/P_{00} = -0.115$). (б) Слабыми упругими деформациями вдоль [110]. На левой панели показан уровень с энергией связи 84.77 мэВ ($P_{2-2}/P_{00} = 0.431$), на правой 95.52 мэВ ($P_{2-2}/P_{00} = -0.526$).

хорошим численным критерием для изучения этого изменения формы волновой функции уровней.

Деформации вдоль [110]

Несмотря на то, что симметрия в случае деформаций как вдоль [110] так и вдоль [111] ниже, чем в случае [001], без магнитного поля нельзя расщепить четырёхкратно вырожденный уровень более чем на два крамерсовых дублета. Однако, разложение по сферическим гармоникам ясно показывает различие двух случаев. Из рис. 5.4(б) видно, что появляется вклад от второй гармоники: заметный по величине и имеющий разный знак для двух уровней.

Похожий результат можно получить для случая деформаций вдоль [111].

Очевидно, расщепление нейтрального акцепторного состояния одноосными деформациями отражает соответствующее расщепление состояний на краю валентной зоны. Например, большее расщепление для [110] по сравнению с [001] связано с

большим значением деформационного потенциала $d \sim -5$ эВ, который играет роль в первом случае, по сравнению с $b \sim -2$ эВ, который работает во втором. Однако, важно отметить, что расщепление связанного состояния существенно меньше чем расщепление края зоны [278] (в нашем случае в два раза), из-за того что “тяжёлые” и “лёгкие” дырки остаются смешанными в расщеплённых состояниях.

5.1.3 Случай магнитного акцептора

В этом параграфе рассматривается более сложная ситуация возмущения обменным взаимодействием с d -электронами. Классический пример — состояния дырки, локализованной на примеси Mn в GaAs. Для обменного взаимодействия будет рассмотрено изотропное приближение и соответственно будет активно использоваться понятие углового момента.

Ниже предполагается, что обменное расщепление имеет величину 5 мэВ, что хорошо соотносится с экспериментальным значением для Mn в GaAs.

Гамильтониан задачи даётся выражением

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{ex} \quad (5.6)$$

где \mathcal{H}_0 — кинетическая энергия плюс потенциал примеси и \mathcal{H}_{ex} — обменное взаимодействие. Сначала одночастичная задача с гамильтонианом \mathcal{H}_0 решается точно в приближении сильной связи и затем полный двухчастичный гамильтониан задачи \mathcal{H} диагонализуется в базисе четырёх функций, которые образуют основное одночастичное состояние.

Без упругих деформаций решение \mathcal{H}_0 — четырёхкратно вырожденный дырочный уровень, в терминах $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ приближения это дырочный уровень $1S_{3/2}$.

$$\mathcal{H}_0 |1S_{3/2}, i\rangle = E_b |1S_{3/2}, i\rangle \quad i = 1, 2, 3, 4. \quad (5.7)$$

Упругие деформации расщепляют четырёхкратно вырожденный уровень на два. В магнитном поле эти уровни могут целиком расщепляться на четыре уровня. В

дальнейшем точное вырождение основного состояния не предполагается:

$$\mathcal{H}_0 |1S_{3/2}, i\rangle = E_i |1S_{3/2}, i\rangle . \quad (5.8)$$

Расщепление уровней $E_4 - E_1$ может быть большим по сравнению с обменной энергией, но для применимости теории возмущений оно должно быть малым по сравнению с расстоянием до других уровней примеси (1P, 2P, т.д.).

Затем обменное взаимодействие добавляется в виде

$$\mathcal{H}_{ex} = - \mathcal{J}(\mathbf{r}) \mathbf{J} \cdot \mathbf{S} , \quad (5.9)$$

где \mathbf{S} — оператор спина, действующий в конфигурационном пространстве спина Mn, и \mathbf{J} — оператор спина, действующий на волновую функцию дырки.

Обменное взаимодействие рассматривается в обрезанном базисе, который получен прямым произведением основного состояния дырки (5.8) и 10 спиновых состояний Mn.

$$H_{li,kj}^{ex} = \left\langle \frac{5}{2}, l \left| \langle 1S_{3/2}, i | \mathcal{H}_{ex} \left| \frac{5}{2}, k \right\rangle \right| 1S_{3/2}, j \right\rangle . \quad (5.10)$$

Волновая функция дырки в приближении сильной связи — сумма по атомам

$$|1S_{3/2}, j\rangle = \sum_{n\alpha} C_{n\alpha}^j |\phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\rangle . \quad (5.11)$$

В модели $sp^3d^5s^*$ индекс α пробегает 20 базисных орбиталей [61].

Обменное взаимодействие локально и $\mathcal{J}(\mathbf{r})$ — быстро затухающая функция, которая отлична от нуля только на нескольких соседях Mn. Ниже показаны результаты для простейшего случая, когда полагается $\mathcal{J}(\mathbf{r}) = \mathcal{J}(0)\delta_{\mathbf{r},\mathbf{r}_0}$, где \mathbf{r}_0 — положение атома Mn. Значение $\mathcal{J}(0) = 10$ мэВ подобрано так, чтобы воспроизвести значение обменного расщепления основного состояния $\varepsilon = 5$ мэВ. В этом предположении (5.10) упрощается до

$$H_{li,kj}^{ex} = - \mathcal{J}(0) \sum_{\alpha\beta} C_{0\alpha}^{i*} C_{0\beta}^j \left\langle \frac{5}{2}, l \left| \langle \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) | \mathbf{J} \cdot \mathbf{S} \left| \frac{5}{2}, k \right\rangle \right| \phi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \right\rangle . \quad (5.12)$$

Это выражение можно привести к виду

$$H_{li,kj}^{ex} = - \mathcal{J}(0) \sum_{\gamma=1..3} \{S_\gamma^{5/2}\}_{lk} \sum_{\alpha\beta} C_{0\alpha}^{i*} \{J_\gamma\}_{\alpha\beta} C_{0\beta}^j . \quad (5.13)$$

Здесь $S_Y^{5/2}$ – стандартные спиновые матрицы полного момента 5/2 и J_Y – матрицы оператора спина в базисе сильной связи

$$\mathbf{J}_{\alpha\beta} = \langle \phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) | \mathbf{J} | \phi_\beta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \rangle. \quad (5.14)$$

Волновые функции с учётом обмена находятся из решения задачи на собственные значения

$$\sum_{kj} \left[E_i \delta_{ij} \delta_{lk} + H_{li,kj}^{ex} \right] \xi_{kj}^{\mathcal{F}} = \epsilon_{\mathcal{F}} \xi_{li}^{\mathcal{F}}, \quad (5.15)$$

где \mathcal{F} нумерует как полный спин состояния F , так и его проекцию m . Энергии уровней – $\epsilon_{\mathcal{F}}$ и волновые функции

$$|\mathcal{F}\rangle = \sum_{ij} \xi_{ij}^{\mathcal{F}} |1S_{3/2}, i\rangle \left| \frac{5}{2}, j \right\rangle. \quad (5.16)$$

Или, в явном виде в базисе сильной связи,

$$|\mathcal{F}\rangle = \sum_{n\alpha} \left(\sum_{ij} \xi_{ij}^{\mathcal{F}} c_{n\alpha}^i \left| \frac{5}{2}, j \right\rangle \right) |\phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\rangle, \quad (5.17)$$

из которого можно рассчитать ЛПС дырки

$$n(\mathbf{r}) = \langle \mathcal{F} | \mathcal{F} \rangle = \sum_{n\alpha} \left(\sum_{ijl} \xi_{ij}^{\mathcal{F}*} \xi_{lj}^{\mathcal{F}} c_{n\alpha}^{i*} c_{n\alpha}^l \right) |\phi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)|^2. \quad (5.18)$$

Надо отметить, что такая схема также работает в малых магнитных полях или в случае низкой концентрации примесей. Когда расщепление из-за внешнего или эффективного магнитного поля больше чем энергия обменного взаимодействия одиночного комплекса Mn+дырка (≈ 5 мэВ), необходимо использовать полуклассическое приближение [A28; 270].

На рис. 5.5 представлена структура уровней основного состояния дырки, локализованной на примеси Mn без учёта обменного взаимодействия (левая панель), с использованием схемы (5.6-5.18) (центральная панель) и в модели Изинга с фиксированным вектором спина Mn $\mathbf{S} = (0, 0, S)$ (правая панель) в зависимости от упругих деформаций вдоль [001].

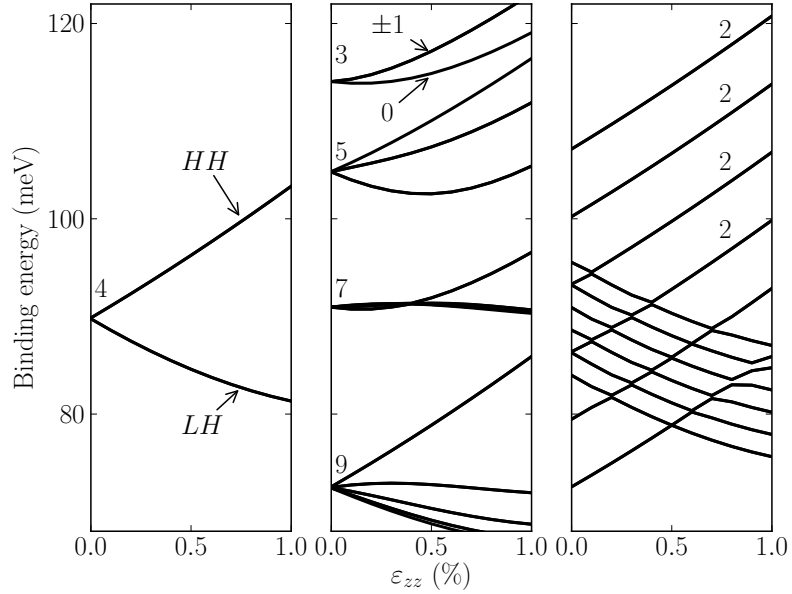


Рис. 5.5: Расщепление основного состояния дырки Γ_8 без учёта (левая панель) и с учётом (центральная панель) обменного взаимодействия с d -оболочкой Mn. в зависимости от упругих деформаций вдоль $[001]$. Для сравнения также показаны результаты с учётом обменного оператора в виде $\mathcal{H}_{ex}^I = J_z \otimes S_z$. Ноль энергии соответствует потолку валентной зоны недеформированного GaAs.

Хорошо видно, что классическое описание в модели Изинга аналогично приложению магнитного поля. Расстояние между уровнями не зависит от деформаций. Напротив, схема (5.6-5.18) даёт четыре уровня в согласии с квантовомеханическим правилом сложения угловых моментов. Вырождение основного состояния снимается при учёте упругих деформаций, поскольку состояния с различной проекцией углового момента образованы различными комбинациями тяжёлой и лёгкой дырки, энергия которых по-разному зависят от деформаций.

Для анализа взаимного влияния обменного взаимодействия и упругих деформаций на рис. 5.6 показано отношение P_{20}/P_{00} в зависимости от приложенных вдоль $[001]$ упругих деформаций с учётом и без учёта обменного взаимодействия. Это отношение показывает “сплюснутость” соответствующих состояний.

Из рис. 5.6 видно, что без обменного взаимодействия сферически симметрич-

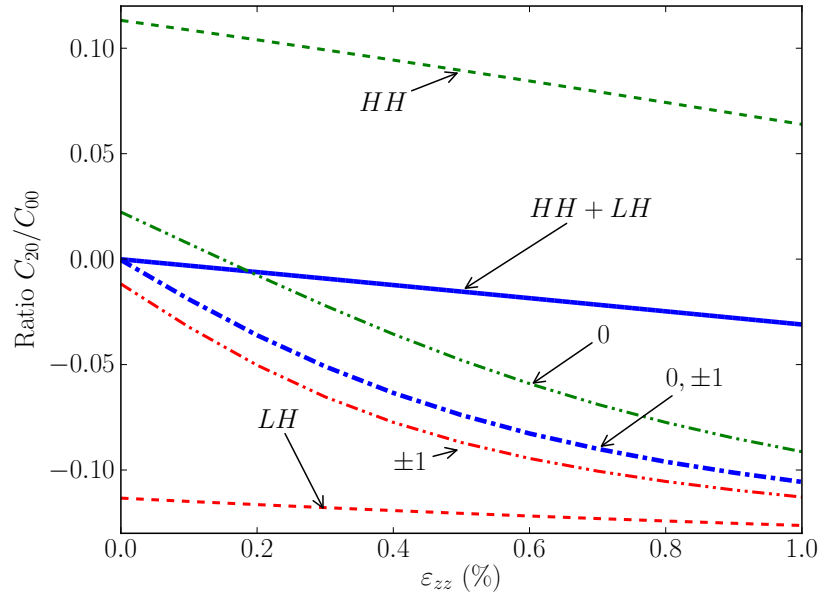


Рис. 5.6: Отношение P_{20}/P_{00} в зависимости от упругих деформаций вдоль $[001]$. Жирными линиями показано отношение для суммы всех четырёх состояний которые происходят из основного состояния Γ_8 без учёта обмена. Штрихованными линиями показано отношение для двух дублетов, на которые основное состояние расщепляется деформациями. Штрихпунктирными с двумя точками линиями показана анизотропия для нижних по энергии уровней с учётом обменного взаимодействия Mn . Штрихпунктирная линия показывает это отношение для суммы всех трёх уровней с угловым моментом 1 и две штрихпунктирных с двумя точками линии показывают это отношение для уровней с проекцией полного углового момента 0 и ± 1 .

ный четырёхкратно вырожденный уровень расщеплён упругими деформациями на два уровня с противоположной “сплюснутостью”, которым можно сопоставить состояния тяжёлой и лёгкой дырки. Обменное взаимодействие, замешивая тяжёлую и лёгкую дырку в три состояния с полным угловым моментом 1, делает основное состояние существенно более изотропным. Форма состояний практически линейно зависит от упругих деформаций.

5.2 Волновая функция акцептора и туннельная микроскопия

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) быстро распространяется в таких областях науки и инженерии как идентификация атомов и молекул, манипулирование и наноструктурирование [268; 279; 280]. Этот метод позволяет одновременно получить спектроскопическую и морфологическую информацию. В этой технике квантоворазмерные объекты могут изучаться в реальном пространстве с атомным разрешением. В частности, большой интерес вызывают СТМ изображения квантовых точек [281] и близких к поверхности примесных состояний в полупроводниках [266; 269; 282; 283]. Хотя общепризнанная теория Терсофа и Хафмана [284] непосредственно сопоставляет туннельный ток и ЛПС в точке где находится зонд, интерпретация конкретных экспериментов выполненных на локализованных состояниях ещё вызывает дискуссии: с одной стороны, взаимодействие между поверхностью и квантовым объектом надо рассматривать отдельно; с другой стороны, особенно в случае глубоких состояний, может играть важную роль взаимодействие носителей с протяжёнными зонными состояниями [283]. В последние несколько лет акцепторы в GaAs привлекают большое внимание из-за того, что форма изображений сильно и неожиданно зависит от химического типа примеси: от треугольников в случае мелких акцепторов таких как углерод [283] и цинк [282], до несимметричной бабочки для глубокого акцептора марганца [266]. В работе [A27] новые экспериментальные данные, полученные в низкотемпературных СТМ измерениях, сравниваются с ре-

зультатами расчёта методом сильной связи. Впервые показано, что изображения сканирующей туннельной микроскопии не могут отражать локальную плотность состояния примеси: в самом деле, на СТМ незаряженной примеси видны только элементы III группы, в то время как волновая функция нейтрального акцептора распределена по обоим типам атомов. Однако, 65% ЛПС состояния примеси в объёме локализовано около As узлов, но они не проявляются в СТМ изображениях незаряженного состояния. В работе [A27] показано, что изображения получаются за счёт гибридизации собственных поверхностных состояний и состояния примеси. Результаты качественно поясняются в простой модели теории возмущений, которая показывает, что нет прямого количественного соотношения между изображениями СТМ и объёмной волновой функцией. Расчёты методом сильной связи в рамках $sp^3d^5s^*$ модели включают в себя моделирование поверхности (110) с учётом вакуума хорошо воспроизводят экспериментальные данные.

5.2.1 Экспериментальные данные

Исследуемый в работе [A27] образец был получен молекулярно-пучковой эпитаксией (МПЭ) на (001) подложке GaAs при 420°C . Он состоит из двух слоёв GaAs толщиной 40 нм, легированных Mn до $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, внедрённых между проводящими слоями GaAs толщиной 30 нм легированных Be до $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Для того, чтобы уменьшить сегрегацию Mn был использован низкотемпературный эпитаксиальный рост. Компенсационное легирование необходимо, так как легированный только Mn GaAs — изолятор при температуре ниже 77 К. Образец расколот *in situ* для контролируемого получения поверхности (110) или $(\bar{1}10)$. На рисунке 5.7а показаны три перекрывающихся изображения при постоянном токе измеренные при $T = 77 \text{ К}$ с напряжением между зондом и поверхностью $V_{st} = +1.7 \text{ В}$ и током $I_t = 100 \text{ пА}$, а на рис. 5.7б изображения с атомным разрешением ($V_{st} = 1 \text{ В}$, $I_t = 100 \text{ пА}$), на которых показаны несколько примесей. Стоит отметить, что для $V_{st} = 1 \text{ В}$ инжекции тока в состояния зоны проводимости не происходит. Атомная текстура на рис. 5.7б демонстрирует только прямоугольную двумерную решётку $5.65 \times 4 \text{ \AA}^2$, соответствующую одной подрешёт-

ке, в то время как на поверхности (110) или ($\bar{1}10$) (см. рис. 5.8) присутствуют оба типа атомов: Ga и As. Для *n*-легированного GaAs, эта особенность нашла объяснение [285; 286] в 1990х: для положительного V_{st} электроны текут от зонда к незаполненным поверхностным состояниям, которые образованы в основном висящими связями атомов Ga, в то время как для отрицательного V_{st} электроны текут с заполненных поверхностных состояний (в основном висящие связи атомов As) в направлении зонда. Поэтому изображения при положительном V_{st} показывают прямоугольную подрешётку поверхностных атомов Ga, а не характерный зигзаг цепочек атомов Ga и As. Различная форма соответствующая примесям Be (треугольники) и Mn (бабочки) наблюдаются одновременно на рис. 5.7a,b.

Очевидно, текстура изображений в примеси практически идентична текстуре на её фоне. Напротив, ЛПС нейтрального акцепторного состояния в объёмном GaAs должна быть размазана по двум типам атомных узлов, так как она образована валентными состояниями в центре зоны Бриллюэна, которые состоят из 70% электронной плотности на As и 30% на Ga. Это явно видно например на расчётах из работы [266], и также может быть получено в $sp^3d^5s^*$ расчёте методом сильной связи, представленном в следующем параграфе.

5.2.2 Расчёт в методе сильной связи

Mn — глубокий акцептор, с энергией связи (113 мэВ) в основном за счёт короткодействующего потенциала. В рамках метода сильной связи, этот локальный потенциал связан с *d*-состояниями на Mn и их гибридизацией с *p* состояниями соседних As. Эта ситуация обычно рассматривается по теории возмущений сдвигом потенциала на центральном атоме элемента III группы [266] и изменением взаимодействия с ближайшими соседями. Чтобы выйти за рамки такого приближения, в работе [A27] была проведена оригинальная параметризация примеси замещения Mn в GaAs с номинальной атомной структурой: $4s^24p^14d^05s^0$ для Ga, $3d^54s^24p^0$ для Mn, и $4s^24p^34d^05s^0$ для As. Параметры были оптимизированы так, чтобы давать хорошее согласие с расчётами из первых принципов, при фиксированных диагональных энергиях As в

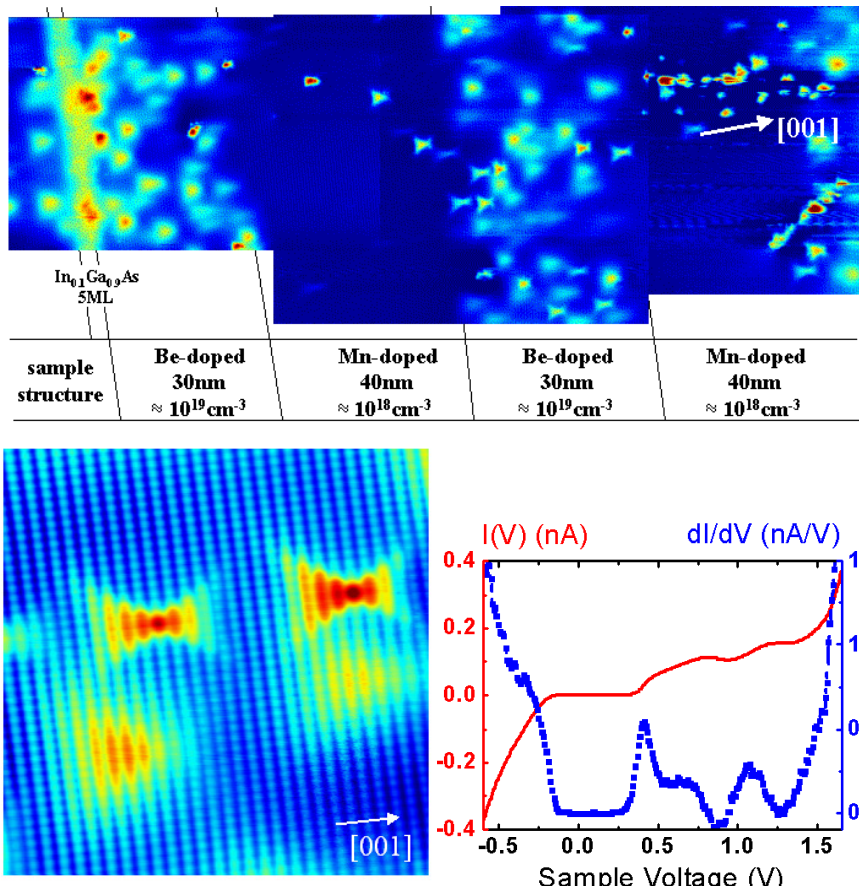


Рис. 5.7: (a) Три перекрывающихся изображения при фиксированном токе, полученные при $T = 77$ К, на поверхности (110) при напряжении зонд-образец $V_{st} = +1.7$ В и током $I_t = 100$ пА. Явно идентифицируются легированные Be и Mn слои GaAs. Похожие на треугольники особенности соответствуют Be и похожие на бабочек соответствуют Mn. (b) Изображение с атомным разрешением ($V_{st} = \text{В}$, $I_t = 100$ пА), на котором показаны несколько состояний примесей. (c) Типичные зависимости $I_t(V_{st})$ и dI_t/dV_{st} , измеренные при фиксированном расстоянии с зондом в центре изображения примеси Mn.

MnAs и GaAs (с учётом смещения валентной зоны 100 мэВ) для различных кристаллических структур (гексагональной и кубической). Эта процедура позволяет точное моделирование локальной области вокруг примеси в объёме.

Расчёты были выполнены для сверхъячейки из 4096 атомов GaAs в решётке цинковой обманки ($45\text{\AA} \times 45\text{\AA} \times 45\text{\AA}$) в которой один из атомов Ga был заменён на Mn. Координаты атомов были релаксированы чтобы минимизировать упругую энергию, рассчитанную в подходе поля валентных сил, см. 2.3.1. Расчёт даёт связанное состояние на 90 мэВ выше потолка валентной зоны, в неплохом соответствии с экспериментальными данными по нейтральным акцепторным состояниям в Mn [287]. Основными ограничениями расчёта [A27] были: (а) кулоновское взаимодействие между дыркой и ионом Mn не учитывалось, что разумно учитывая что энергия связи в основном определяется короткодействующим потенциалом; (б) короткодействующий $p - d$ обмен, который даёт магнитный вклад в энергию связи порядка 25 мэВ [273] (см. раздел 5.1), также не учитывался в этой работе. Трёхмерная картинка локальной плотности полученного состояния и соответствующие сечения в плоскостях (110) и $(\bar{1}10)$ на расстоянии в 3 атомные плоскости от примеси показаны на рис. 5.8. Очевидна сравнимая по амплитуде величина ЛПС на Ga и As (см. также левую колонку рис. 5.10). Стоит отметить, что сечения в плоскостях (110) и $(\bar{1}10)$ обладают инверсионно-осевой симметрией относительно центра примеси, что также наблюдается в изображениях СТМ.

Сильное отличие текстур изображений СТМ и сечения объёмного состояния примеси означает, что первое формируется гибридизацией примесного состояния с поверхностными состояниями. Предполагая малость взаимодействия можно воспользоваться теорией возмущений. В таком случае функцию смешанного состояния можно написать в виде линейной комбинации

$$|\psi\rangle = \alpha |i\rangle + \int \rho(\mathbf{k}) |s, \mathbf{k}\rangle d\mathbf{k} \quad (5.19)$$

волновой функции примеси $|i\rangle$ и волновой функции поверхностной зоны $|s, \mathbf{k}\rangle$, здесь \mathbf{k} — двумерный волновой вектор. В выражении (5.19) подразумевается неявное

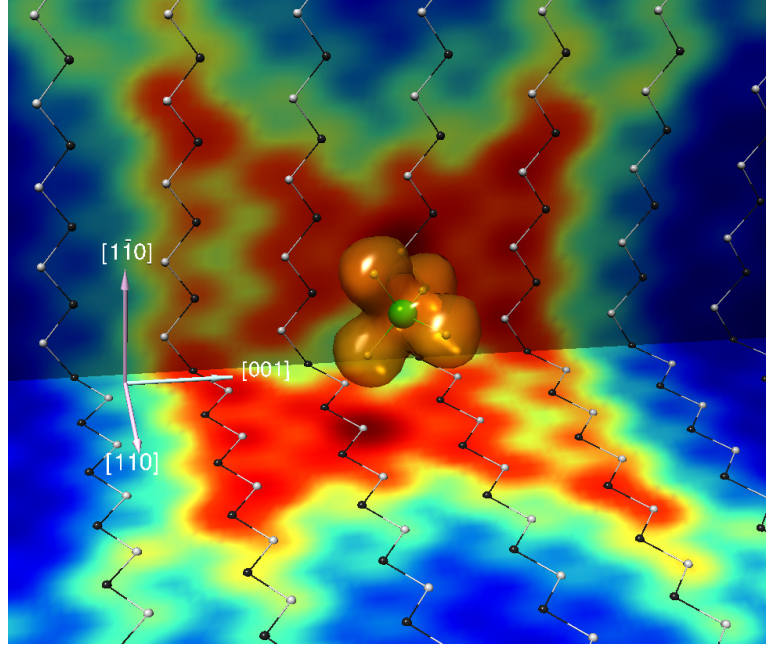


Рис. 5.8: Трёхмерная картина плотности связанного состояния на примеси с сечениями в плоскостях (110) и $(\bar{1}10)$ находящихся на расстоянии 3 атомных слоя от примеси. Положения атомов в плоскостях сечения показаны чёрными (Ga) и белыми (As) кружками.

суммирование по различным типам поверхностных состояний. В первом порядке теории возмущений амплитуда смешивания даётся выражением

$$\rho(\mathbf{k})/\alpha = \left[\frac{V(\mathbf{k})}{E_i - E_s(\mathbf{k})} - I(\mathbf{k}) \right], \quad (5.20)$$

где E_i — энергия примесного уровня и $E_s(\mathbf{k})$ — дисперсия поверхностной зоны. $I(\mathbf{k}) = \langle s, \mathbf{k} | i \rangle$ и $V(\mathbf{k}) = \langle s, \mathbf{k} | U_i | i \rangle$ (где $U_i(\mathbf{r})$ — потенциал примеси) — соответственно интегралы перекрытия и возмущения. $I(\mathbf{k})$ должен быть мал по сравнению с единицей для применимости теории возмущений. Напротив, расчёт $V(\mathbf{k})$ требует детального знания потенциала примеси и детального описания зонной структуры поверхности. Вышеприведённый анализ даёт представление о смешивании поверхностных зон и примесного уровня, но не даёт количественной информации. Для того чтобы продвинуться дальше, необходимо численное моделирование.

Сначала покажем, что предложенный в [A27] расчёт в методе сильной связи

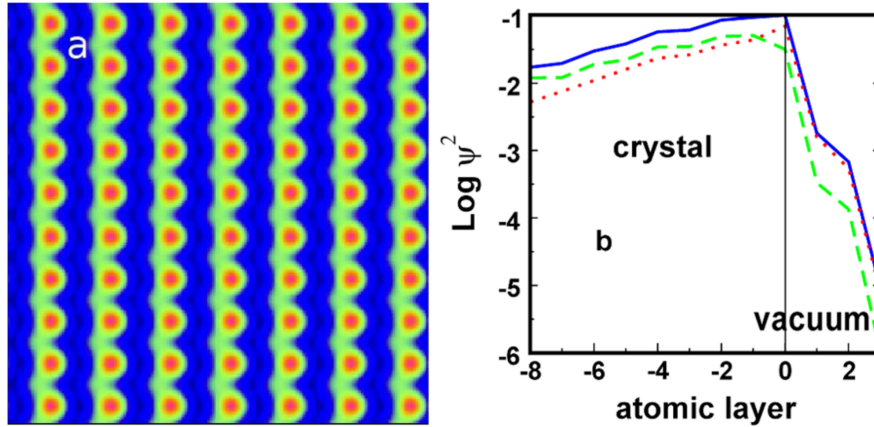


Рис. 5.9: (а) Цветом показано распределение ЛПС в логарифмическом масштабе для поверхностных состояний С3 с энергией 0.5 эВ над дном зоны проводимости. ЛПС рассчитана на расстоянии 2 Å над поверхностью. (б) Затухание С3 в кристалл и вакуум вдоль направления $[\bar{1}10]$ (сплошная линия) и вклады, спроектированные на анионы (штриховая линия) и катион (пунктирная линия).

хорошо учитывает поверхностные состояния. Для этого рассчитаны электронные свойства сверхъячейки с 40 монослоями GaAs, чередующимися с 3 нм вакуума. В работе [A27] предложено описание вакуума как кристалла с решёткой цинковой обманки и параметрами, воспроизводящими дисперсию свободного электрона с диэлектрической константой равной единице. Как показано в работе [61], модель $sp^3d^5s^*$ точно воспроизводит дисперсию свободного электрона. В расчёте также учитывалось изменение положения поверхностных атомов, выражающееся в реконструкции, которая подавляет формирование поверхностных состояний в запрещённой зоне [286; 288]. Зонная структура и ЛПС перестроенной (110) поверхности GaAs находятся в отличном согласии с первопринципными расчётами, как видно на рис. 5.9 для первого незаполненного состояния С3 [286; 288]. Расчёты хорошо воспроизводят основные состояния С3, полученные из первопринципных расчётов, в том числе их энергию, сильный вклад Ga в волновую функцию на поверхности и затухание внутрь кристалла и вакуума. Медленное затухание состояний внутрь кристалла играет важную роль в их сильном взаимодействии с приповерхностными локализованными состояниями.

Затем в сверхъячейку GaAs добавляется примесь Mn, в n -ю атомную плоскость под поверхностью. На рис. 5.10 показан срез ЛПС связанных состояний в плоскости, находящейся на расстоянии 2 \AA над поверхностью. Он сравнивается с экспериментальными данными и сечением ЛПС объёмной примеси для n от 3 до 5. Для этих расстояний от примеси до поверхности рассчитанная энергия связи акцептора сильно не изменяется (от 90 до 85 мэВ). Все изображения обладают плоскостью отражения $(1\bar{1}0)$, но для чётных n эта плоскость проходит через ряд поверхностных атомов Ga, а для нечётных n она проходит через ряд поверхностных атомов As.

Явно наблюдается существенная разница между двумя типами рассчитанных изображений. Наиболее заметное различие относится к ориентации “бабочки” с более протяжённым левым крылом в моделированном СТМ изображении и в экспериментальных изображениях, в то время как на срезе объёмной волновой функции правое крыло больше. Это изменение преимущественного направления объясняется влиянием упругих деформаций за счёт релаксации поверхности. Было обнаружено, что обусловленные поверхностью напряжения снимаю четырёхкратное вырождение объёмного состояния (см. § 5.1.2 и [289]) на два двукратно вырожденных уровня с разницей энергий около 50 мэВ, так что только основное состояние A_0 заселено дыркой, даже в экспериментах при комнатной температуре. Хотя ЛПС, просуммированная по двум состояниям, даёт изображения, похожие на срез объёмной волновой функции, вид ЛПС основного состояния заметно отличается. Тот факт, что релаксация влияет не только на поверхностные атомы, а распространяется внутрь на глубину более 4 атомных слоёв [288], играет важную роль в величине расщепления. Большая доля волновой функции дырки чувствует область, в которой упругие напряжения велики. Этот эффект существенно превосходит p - d обмен, что объясняет большое сходство изображений полученных для GaAs:Mn и GaAs:Cd [267].

Также заметна разница относительных амплитуд ЛПС на анионных и катионных узлах. Рассмотрим более детально случай $n = 4$. Сечение состояния примеси

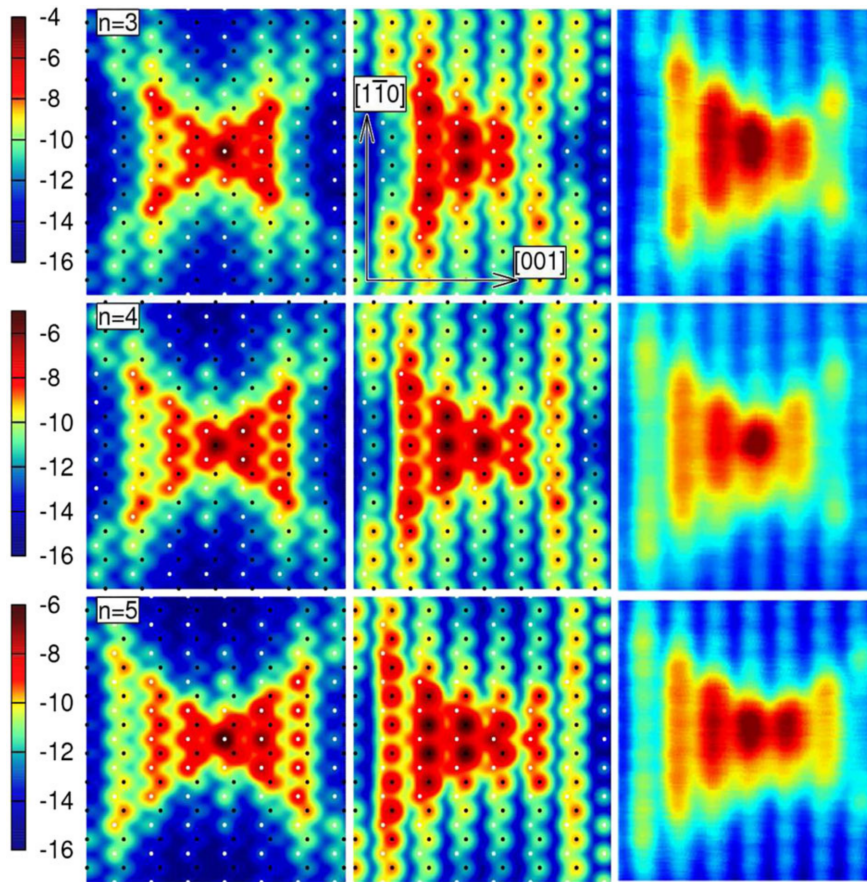


Рис. 5.10: Локальная плотность состояния на примеси в объёме (левая колонка), локальная плотность акцепторного состояния с учётом поверхности (центральная колонка) и результат эксперимента сканирующей туннельной микроскопии для нейтрального акцептора Mn (правая колонка). Примесь находится в n монослоях ($n = 3, 4, 5$) под поверхностью $(\bar{1}10)$. Положения атомов показаны белыми (As) и чёрными (Ga) кружками.

в объёме центровано на узле Ga и легко проверить, что большая плотность приходится на узлы As (64% ЛПС). Более точно, узлы As доминируют в правой части изображения в то время как Ga и As обладают сравнимым весом в левой части. Напротив, в расчёте с учётом влияния поверхности узлы Ga очевидно доминируют (70% ЛПС) и As появляется только в ближайших вертикальных рядах слева от примеси. Аналогичные выводы можно сделать из анализа изображений построенных для $n = 3$ и $n = 5$, с той разницей, что соответствующие изображения центрированы на узлах As.

Наконец, прокомментируем спектроскопические измерения. Кривые $I_t(V_{st})$ при фиксированном расстоянии до поверхности были записаны для многих изображений, типичный пример показан на рис. 5.7с. Эти кривые показывают отсечку в диапазоне энергий от 100 до 600 мэВ. Очевидна корреляция напряжения отсечки и расстоянием до слоя с сильным p -легированием, что предполагает изменение обусловленного зондом изгиба зон в качестве основной причины изменения напряжения отсечки. На изображениях для данной примеси практически не видно изменений в зависимости от V_{st} до тех пор пока V_{st} не превышает 1.5 В. Начиная с этого момента I_t начинает интегрировать вклады от туннелирования в зону проводимости. Стоит отметить, что СТМ измеряет постоянный ток, который может течь только если туннелирующий электрон уходит со связанного состояния быстрее чем скорость инжекции. Таким образом, при изменении V_{st} , меняется также окружение примеси с обеднения по дыркам к накоплению дырок [269], соответственно меняются и механизм ухода электрона, хотя само изображение не меняется. Из этого можно сделать вывод, что отсечка по напряжению соответствует условию, когда примесь находится в состоянии A_0 , так что электрон уходит с примеси достаточно быстро. Как отмечено в работе [283], детальный механизм ухода электрона с локализованного состояния в зону в СТМ спектроскопии достоин отдельного внимания, но в обсуждаемом случае он не влияет на форму изображений.

В заключение, показано, что СТМ изображения приповерхностной примеси фор-

мируются гибридизацией примеси и собственных поверхностных состояний. Эти особенности являются общими и их можно распространить на другие типы приповерхностных локализованных состояний, таких как изображения мелких примесей и квантовых точек. Результаты расчётов в методе сильной связи с учётом поверхности показывают хорошее согласие с экспериментом [A27]. Анализ показывает, что примесные состояния выступают в качестве зонда для поверхностных состояний.

5.3 Туннельная анизотропия магнетосопротивления

Туннельные диоды на основе полумагнитных полупроводников вызывают большой интерес. В частности, недавно было обнаружено, что туннельный ток в гетероструктурах, состоящих из ферромагнитного полупроводникового твёрдого раствора *p*-типа GaMnAs, сильно зависит от направления намагниченности, которым можно управлять приложенным магнитным полем [290–293]. Следует различать два явления: (а) Туннельное магнетосопротивление (ТМС) — зависимость туннельного тока от относительной (параллельной или антипараллельной) намагниченности двух ферромагнитных слоёв, разделённых туннельным барьером, которое приводит к эффекту спиновго вентиля и (б) Туннельное анизотропное магнетосопротивление (ТАМС) — изменение туннельного тока в зависимости от направления намагниченности (одиночного) магнитного слоя относительно образца. ТАМС может наблюдаться в гетероструктурах, содержащих одиночный магнитный слой с сильным спин-орбитальным взаимодействием. Основные экспериментальные данные [290–292] были получены в металлическом режиме, но предполагается, что ТАМС связано с анизотропной формой дырочного состояния, связанного на акцепторе Mn в ферромагнитной матрице GaMnAs [257]. Кроме того, надо учитывать, что близость туннельного барьера также приводит к существенной анизотропии как связанного дырочного состояния (пространственной протяжённости волновой функции), так и туннельного пропускания.

Если пренебречь квантовым запутыванием электронов $3d$ -оболочки Mn и, таким образом, рассматривать спин внутренних оболочек Mn полуклассически, волновую функцию связанной на акцепторе дырки можно моделировать в стандартном $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ методе [259; 260]. При этом p - d обмен между Mn и дыркой можно учесть в приближении среднего поля [273]. В парамагнитной фазе (то есть при низкой концентрации Mn), это приводит к основному состоянию с полным угловым моментом $F = 1$ и соответствует антиферромагнитной конфигурации основного состояния дырки $1 S_{3/2}$ и $S = 5/2$ спина Mn [294]. В ферромагнитной фазе спин Mn $5/2$, как правило, учитывается как классический вектор, пропорциональный намагниченности, и действующий на спин связанной дырки как локальное магнитное поле. Эта модель сводится к пренебрежению недиагональной частью Гейзенберговского p - d обмена по сравнению с большой энергией переворота спина Mn. В таком подходе среднего поля как $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, так и метод сильной связи [257; 270; 295; 296] показывают, что исходно кубической симметричное основное состояние дырки становится сильно анизотропным, с формой волновой функции более вытянутой поперёк направлению спина Mn [295]. В результате, для намагниченности, лежащей в плоскости (001), экспоненциальное затухание хвоста волновой функции дырки в направлении оси роста [001] минимально и вероятность туннелирования ожидается бóльшей чем для любого другого направления намагниченности. Это объяснение применимо ниже перехода Мотта, который соответствует концентрации Mn в несколько процентов (с учётом боровского радиуса акцептора около 1 нм), до тех пор пока огибающая дырки определяется локальным окружением атома примеси [A27; 296; 297].

В работе [A28] предложена модельная система, близкая к экспериментально реализуемой туннельной гетероструе с одиночной примесью. Для этой системы сделана оценка ТАМС в рамках расширенного метода сильной связи $sp^3d^5s^*$ [61] с учётом обменного взаимодействия в полуклассическом подходе [270; 295]. В дополнение к сильной зависимости вероятности туннелирования от угла между направлением спина Mn и направлением оси роста [001], расчёты предсказывают неожиданно

большую анизотропию в плоскости с собственными осями $[110]$ и $[\bar{1}10]$. Такая анизотропия характерна для собственной C_{2v} симметрии гетероинтерфейса $[001]$ [124; 143].

5.3.1 Расчёт

Количественно проницаемость тонкого туннельного барьера из $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ для дырки связанной на акцепторе (см. рис. 5.11) оценивается по весу волновой функции справа от барьера

$$P_{\text{RoB}} = \int_{z>0} |\psi_h(\mathbf{r})|^2 d^3r. \quad (5.21)$$

Этот подход основан на формализме Бардина [298]. Очевидно, он является только нулевым приближением для оценки вероятности туннелирования. В P_{RoB} не учитывается ни (а) микроскопическая симметрия блоховской части волновой функции дырки, ни (б) детали дырочной плотности состояний справа от барьера. Однако, второй пункт не может являться определяющим в том смысле, что зависимость от плотности состояний не должна влиять на ТАМС, так как она не меняется при изменении направления намагниченности M_n [298]. Что касается первого пункта, предполагается, что процесс туннелирования идёт с достаточно большим волновым вектором k_{\parallel} , так что можно усреднить влияние внутренней структуры состояний. Такое приближение должно работать в меру величины кинетической энергии при которой дырка инжектируется в исток (несколько десятков мэВ) так как в этом случае селективность прохождения в зоны тяжёлой и лёгкой дырки должна пропадать. Грубая оценка показывает что это соответствует экспериментально наблюдаемой ситуации. На основании этих аргументов, доля плотности дырки P_{RoB} является хорошей оценкой зависимости туннельного тока до тех пор пока хвосты волновых функций в стоке и истоке не очень сильно отличаются от стандартных затухающих экспонент [298].

Для расчёта волновых функций используется модель и параметризация из работы [A27] и включено обменное p - d взаимодействие в подходе среднего поля из работ

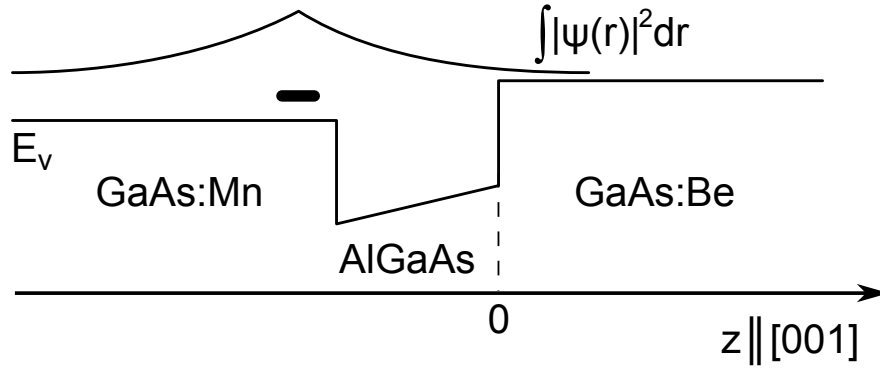


Рис. 5.11: Схема примесного уровня Mn в слое GaAs рядом с тонким барьером $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$. Волновая функция связанной на акцепторе дырки проникает через барьер. Вероятность туннелирования пропорциональна интегралу волновой функции дырки в области справа от барьера.

[270; 295]. Для численного расчёта используется сверхъячейка содержащая 8624 атома с размерами $7 \text{ ML} \times 7 \text{ ML} \times 22 \text{ ML}$, что приблизительно соответствует $4 \text{ нм} \times 4 \text{ нм}$ в плоскости перпендикулярной оси роста и 12 нм в направлении оси роста.

Периодические граничные условия в латеральном направлении влияют на энергию связанного состояния и на хвосты волновой функции. Однако, это влияние вряд ли может рассматриваться как артефакт модели: это расстояние между атомами Mn соответствует концентрации меньше 0.1%. Отличие в том, что в реальных структурах атомы Mn расположены случайно, в то время как в расчёте они образуют периодическую квадратную решётку. Было проверено, что результаты расчёта не зависят от пространственного распределения Mn. Также стоит отметить использование расширенной модели $sp^3d^5s^*$ по сравнению с sp^3 моделью, использованной в некоторых работах [270; 295]. Эта модель ($sp^3d^5s^*$) — минимальная, которая позволяет подогнать все параметры валентной зоны в большом диапазоне энергий, в частности, кубическую анизотропию (гофрировку) дисперсии тяжёлой дырки. Это необходимо для точного описания гамильтониана примеси.

Для визуализации волновых функций, локальная плотность состояний на атомных узлах сглажена гауссианами с зависящим от типа орбитали радиусом ($\sim 1.5\text{-}2\text{ \AA}$),

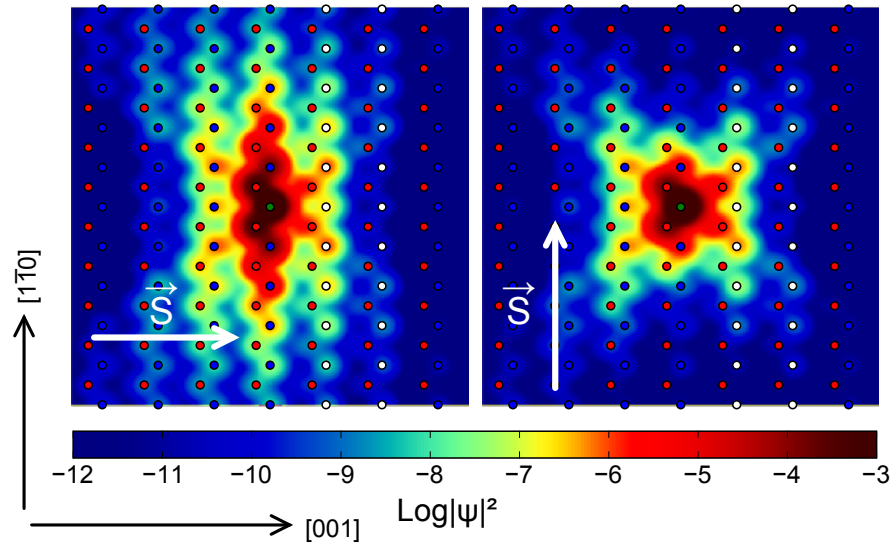


Рис. 5.12: Сечение локальной плотности состояний волновой функции нейтрального акцептора в плоскости (110) содержащей примесь Mn. Амплитуда волновой функции показана цветом в соответствии с логарифмической шкалой. Положения атомов показаны кружками: красные и синие для As и Ga, зелёные для Mn и белые для виртуальных катионов $Al_{0.3}Ga_{0.7}$ в туннельном барьере.

см. также (5.2).

5.3.2 Результаты и обсуждение

Сечение волновой функции связанной на акцепторе дырки показано на рис. 5.12 для двух направлений спина Mn в плоскости (110) содержащей примесь. Амплитуда локальной плотности состояний дырки кодирована цветом в соответствии с логарифмической шкалой под рисунком, положения атомов показаны цветными кружками. На левой панели показана ситуация когда спин Mn лежит в направлении [001], на правой панели когда спин Mn направлен вдоль $[1\bar{1}0]$. Хотя из этого рисунка не очевидно, как количественно меняется вероятность туннелирования, из него можно заключить, что волновая функция дырки меняется значительно. Влияние близости барьера также очевидно из асимметрии хвостов волновой функции слева и справа. Роль периодичности в плоскости, нормальной оси роста проявляется в отличных от нуля волновых хвостах в направлении, вертикальном на рис. 5.12 (сверхъячейка

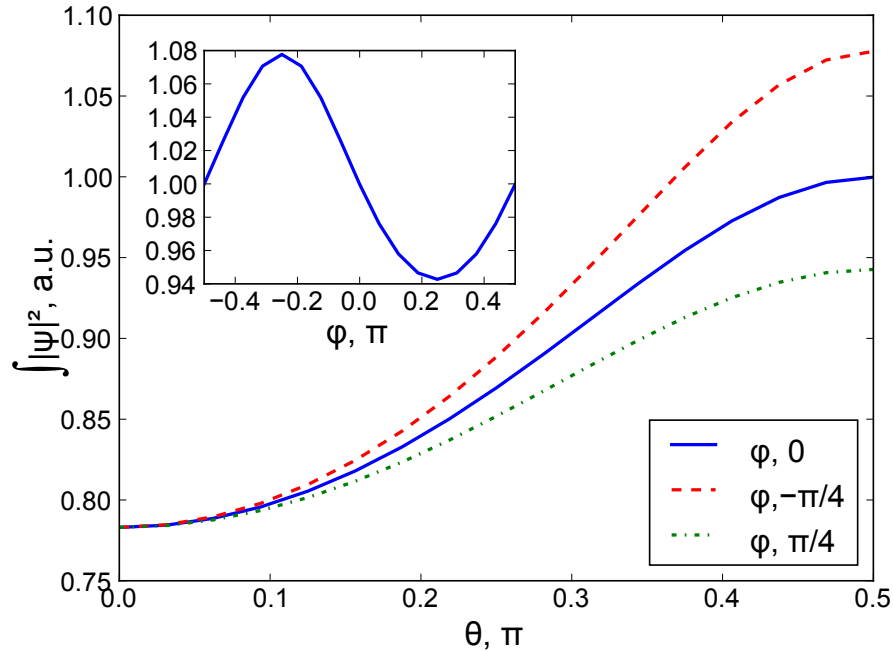


Рис. 5.13: Зависимость интеграла волновой функции справа от барьера от полярного угла θ направления спина Mn для различных значений азимутального угла φ относительно $[100]$. На вставке показана азимутальная зависимость анизотропии (в плоскости барьера).

в расчёте на несколько монослоёв больше, чем показано на рисунке). Собственные энергии также меняются при изменении направления спина Mn. Это связано с зависимостью размера туннельного хвоста волновой функции в направлении барьера от намагниченности. Амплитуда изменения энергии для Mn расположенного на расстоянии 1 монослой от барьера в зависимости от угла между направлением спина Mn и направлением оси роста около 10 мэВ. При вращении спина в плоскости нормальной направлению оси роста эта амплитуда уменьшается до 4 мэВ. Также надо отметить, что вероятность туннелирования очень чувствительна к расстоянию от примеси до барьера, экспоненциально уменьшаясь с характерной длиной $\sim 3.7 \text{ \AA}$. Однако, для всех расстояний она демонстрирует похожую угловую зависимость. В дальнейшем, будет рассматриваться расстояние в 1 монослой, как изображено на рис. 5.12.

Результаты расчётов показаны на рис. 5.13. Направление спина Mn определено

полярным углом θ относительно направления оси роста $[001]$ и азимутального угла φ в плоскости относительно оси $[100]$. Зависимость от угла θ согласуется с качественным анализом приведённым в начале раздела: волновая функция локализованной на акцепторе дырки имеет несколько “сплюснутую” форму и привязана к направлению оси спина Mn. Для спина, направленного в направлении оси роста, барьер находится в направлении максимального экспоненциального затухания, что приводит к уменьшению вероятности туннелирование на 20%. Деформация волновой функции из-за близости барьера и большая кубическая анизотропия из-за гофрировки валентной зоны (см. рис. 5.12) не меняют этот качественный анализ существенно. Изменение в плоскости (вставка на рис. 5.13) объяснить сложнее. Амплитуда этого изменения сравнима с зависимостью от полярного угла и явно демонстрирует симметрию C_{2v} с выраженной разницей между направлениями $[\bar{1}10]$ и $[110]$. Было аккуратно проверено, что этот результат не является артефактом расчётов из-за периодических граничных условий. Для этого в расчёте вращалась суперъячейка, что эквивалентно вращению квадратной решётки из атомов Mn. Такое вращение не оказывает совершенно никакого влияния на рассчитанную анизотропию туннельного тока. Из этого можно сделать вывод, что этот результат качественно не изменится и для расположенных случайно атомов Mn. Анизотропия в плоскости также практически не зависит от латерального размера сверхъячейки, хотя изменение собственной энергии связанного состояния увеличивается с уменьшением размера (это соответствует увеличению концентрации Mn в твёрдом растворе). Рассчитанная анизотропия в плоскости, которая достигает 14%, определяется сочетанием трёх факторов понижающих симметрию волновой функции связанного состояния: (а) Собственная анизотропия объёмной волновой функции, которая явно проявляется если в расчёте убрать барьер и вычислить тот же интеграл от волновой функции. Она определяется зависимостью вида волновой функции от направления магнитного поля относительно тетраэдрического окружения примеси с выделенной осью $[110]$ (см. раздел 5.1). (б) Асимметрия между левой и правой частью волновой функ-

ции из-за близости интерфейса. (в) Собственная C_{2v} симметрия интерфейса [124; 143], см. раздел 3.1. Эти вклады взаимно влияют друг на друга и вряд ли их можно уверенно разделить в конечном результате. По всей видимости, первый вклад является основным.

В заключение, была сделана оценка туннелирования с основного состояния дырки связанной на акцепторе A^0 в матрице GaAs через барьер AlGaAs. Рассчитанная структура демонстрирует явную анизотропию туннельного пропускания в зависимости от направления классического спина Mn. В том числе, существенную анизотропию в плоскости.

5.4 Краткие итоги

В главе 5 получены следующие основные результаты:

- Изучены свойства нейтральных состояний акцепторов в GaAs в рамках метода сильной связи $sp^3d^5s^*$. Разложение локальной плотности состояний по сферическим гармоникам позволяет непосредственный анализ результатов полученных в атомистическом расчёте. Изучено снятие вырождения упругими деформациями и влияние деформаций на локальную плотность состояний. Изучена тонкая структура магнитной примеси, обусловленная обменным взаимодействием дырки с d -оболочкой примеси, её зависимость от деформаций. Показано, что обменное взаимодействие делает основное состояние более изотропным.
- Показано, что изображения приповерхностных атомов Mn в GaAs, полученные методом сканирующей туннельной спектроскопии, формируются за счёт гибридизации примесного состояния и собственных интерфейсных состояний. Изображения с атомным разрешением, полученные при низких температурах, сравниваются с детальными расчётами в методе сильной связи, которые учитывают реконструкцию поверхности и взаимодействие с вакуумом. По-

казано, что в формировании изображений важную роль играет расщепление акцепторного уровня полем упругих деформаций от поверхности.

- В рамках расширенного метода сильной связи была сделана оценка туннельного пропускания в структуре с одиночным акцептором Mn рядом с туннельным барьером AlGaAs. В расчёте предсказывается существенная анизотропия при изменении направления спина Mn как относительно плоскости гетероперехода, так и в этой плоскости. Анизотропия является результатом комбинации большого спин-орбитального взаимодействия связанного с $p-d$ обменом, кубической анизотропией дисперсии тяжёлой дырки и C_{2v} симметрией химических связей на интерфейсе GaAs/AlGaAs.

Заключение

В диссертации получены следующие основные результаты:

1. Разработана схема учёта в методе сильной связи $sp^3d^5s^*$ микроскопических деформаций в полупроводниковых наноструктурах. Метод позволяет описать электронные состояния в сверхрешётках InAs/AlSb, тройных твёрдых растворах $A^{III}B^V$, квантовых ямах AlGaAs/GaAs/AlGaAs и InGaAs/InAs/InGaAs, квантовых точках GaAs/GaP, и состояния, связанные на одиночных примесях в деформированном GaAs.
2. В методе сильной связи рассчитано расщепление дираковских состояний в квантовых ямах CdTe/HgTe/CdTe критической и близкой к критической толщин. Показано, что в структурах критической толщины расщепление между конусами имеет величину порядка 10 мэВ и в основном определяется смешиванием состояний лёгкой и тяжёлой дырок на интерфейсах.
3. Показано, что долинное расщепление основного электронного и дырочного уровней в нанокристаллах PbSe и PbS очень чувствительно к расположению атомов в нанокристалле и сильно подавлено для нанокристаллов без центра инверсии.
4. Рассчитано долинное и спиновое расщепление электронных подзон в квантовых ямах SiGe/Si/SiGe в зависимости от толщины ямы и приложенного электрического поля. Показано, что величина спинового расщепления определяется величиной долинного расщепления, которое в свою очередь осциллирует в зависимости от толщины квантовой ямы.

5. Выполнено теоретическое исследование нанокристаллов ядро-оболочка из Ge/Se в широкозонной матрице. Показано, что кремниевая оболочка даже монослойной толщины существенно подавляет излучательную рекомбинацию в результате перехода (в обратном пространстве) основного электронного состояния из L в X долину. Детальный анализ структуры размерно квантованных состояний в прямом и обратном пространстве показывает, что пространственное разделение носителей несущественно для толщин оболочки, меньших 1 нм.
6. Выявлена сложная зонная структура пирамидальных квантовых точек GaAs в матрице GaP. Показано что фотолюминесценция при комнатной температуре определяется рекомбинацией электронов из X_Z долины, локализованных вблизи вершины квантовой точки, и дырок, локализованных внутри квантовой точки. Расчёты подтверждаются экспериментальными исследованиями фотолюминесценции в зависимости от приложенного гидростатического давления.
7. Изучено снятие вырождения состояний нейтральных акцепторов в GaAs упругими напряжениями и тонкая структура магнитной примеси, обусловленная обменным взаимодействием дырки с d-оболочкой примеси, её зависимость от приложенных напряжений. Показано, что изображения приповерхностных атомов Mn в GaAs, полученные методом сканирующей туннельной спектроскопии, формируются за счёт гибридизации примесного состояния и собственных поверхностных состояний. Важным оказывается также расщепление акцепторного уровня полем упругих напряжений вблизи поверхности.
8. Предсказана существенная магнитная анизотропия туннельной прозрачности барьера AlGaAs с одиночными примесями Mn. Туннельная прозрачность зависит от направления намагниченности Mn как относительно нормали к плоскости гетероперехода, так и от направления в этой плоскости.

Основные результаты диссертационной работы изложены в публикациях:

- [A1] Theory and Modelling for the Nanoscale: The *spds** Tight Binding Approach / R. Benchamekh, M. Nestoklon, J.-M. Jancu, P. Voisin // *Semiconductor Modeling Techniques*. Vol. 159 / ed. by X. Marie, N. Balkan. — Springer, 2012. — Chap. 2. Pp. 19–39. — (Springer Series in Materials Science).
- [A2] *Nestoklon M. O.* Hole states localized at type II heterointerface // *International Journal of Nanoscience*. — 2003. — Vol. 2. — P. 411.
- [A3] Γ – X electron level crossover in ZnSe/BeTe multiple quantum wells / A. A. Toropov, O. V. Nekrutkina, M. O. Nestoklon, et al. // *Phys. Rev. B*. — 2003. — Vol. 67. — P. 113307.
- [A4] Tensile strained nanostructures GaAs/Ga(As)Sb / A. A. Toropov, O. G. Lyublinskaya, B. Y. Meltser, V. A. Solov'ev, A. A. Sitnikova, M. O. Nestoklon, et al. // *Phys. Rev. B*. — 2004. — Vol. 70. — P. 205314.
- [A5] Tight-binding calculations of image-charge effects in colloidal nanoscale platelets of CdSe / R. Benchamekh, N. A. Gippius, J. Even, M. O. Nestoklon, et al. // *Phys. Rev. B*. — 2014. — Vol. 89, issue 3. — P. 035307.
- [A6] *Герт А. В., Нестоклон М. О., Яссиевич И. Н.* Зонная структура силицена в приближении сильной связи // *ЖЭТФ*. — 2015. — Т. 148. — С. 133–139.
- [A7] *Герт А. В., Нестоклон М. О., Яссиевич И. Н.* Эффективный гамильтониан силицена в присутствии электрического и магнитного полей // *ЖЭТФ*. — 2016. — Т. 150. — С. 976.
- [A8] Intrinsic interface states in InAs–AlSb heterostructures / F. Raouafi, R. Benchamekh, M. O. Nestoklon, et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2016. — Vol. 28, no. 4. — P. 045001.
- [A9] *Nestoklon M. O., Benchamekh R., Voisin P.* Virtual crystal description of III–V semiconductor alloys in the tight binding approach // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2016. — Vol. 28, no. 30. — P. 305801.
- [A10] *Ивченко Е. Л., Нестоклон М. О.* Оптические переходы на полупроводниковом интерфейсе типа II в эмпирической теории сильной связи // *ЖЭТФ*. — 2002. — Т. 121. — С. 747.
- [A11] *Ivchenko E. L., Nestoklon M. O.* Lateral optical anisotropy of type-II interfaces in the tight-binding approach // *Phys. Rev. B*. — 2004. — Vol. 70. — P. 235332.
- [A12] *Alekseev P. S., Nestoklon M. O.* Effective one-band approach for the spin splittings in quantum wells // *Phys. Rev. B*. — 2017. — Vol. 95, issue 12. — P. 125303.
- [A13] Spin splitting of electron states in (110) quantum wells: Symmetry analysis and k - p theory versus microscopic calculations / M. O. Nestoklon, S. A. Tarasenko, J.-M. Jancu, P. Voisin // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Vol. 85, issue 20. — P. 205307.

- [A14] Spin splitting of electron states in lattice-mismatched (110)-oriented quantum wells / M. O. Nestoklon, S. A. Tarasenko, R. Benchamekh, P. Voisin // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Vol. 94, issue 11. — P. 115310.
- [A15] Split Dirac cones in HgTe/CdTe quantum wells due to symmetry-enforced level anticrossing at interfaces / S. A. Tarasenko, M. V. Durnev, M. O. Nestoklon, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Vol. 91, issue 8. — P. 081302.
- [A16] Spin-orbit splitting of valence and conduction bands in HgTe quantum wells near the Dirac point / G. M. Minkov, A. V. Germanenko, O. E. Rut, A. A. Sherstobitov, M. O. Nestoklon, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Vol. 93, issue 15. — P. 155304.
- [A17] *Poddubny A. N., Nestoklon M. O., Goupalov S. V.* Anomalous suppression of valley splittings in lead salt nanocrystals // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86, issue 3. — P. 035324.
- [A18] *Nestoklon M. O., Golub L. E., Ivchenko E. L.* Spin and valley-orbit splittings in SiGe/Si heterostructures // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 73, issue 23. — P. 235334.
- [A19] Electric field effect on electron spin splitting in SiGe/Si quantum wells / M. O. Nestoklon, E. L. Ivchenko, J.-M. Jancu, P. Voisin // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77. — P. 155328.
- [A20] Tuning Optical Properties of Ge Nanocrystals by Si Shell / M. O. Nestoklon, A. N. Poddubny, P. Voisin, K. Dohnalova // *The Journal of Physical Chemistry C.* — 2016. — Vol. 120, no. 33. — Pp. 18901–18908.
- [A21] Electronic, optical, and structural properties of (In,Ga)As/GaP quantum dots / C. Robert, C. Cornet, P. Turban, T. Nguyen Thanh, M. O. Nestoklon, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86, issue 20. — P. 205316.
- [A22] Theoretical and experimental studies of (In,Ga)As/GaP quantum dots / C. Robert, T. N. Thanh, C. Cornet, P. Turban, M. Perrin, A. Balocchi, H. Folliot, N. Bertru, L. Pedesseau, M. O. Nestoklon, et al. // *Nanoscale Res Lett.* — 2012. — Vol. 7, no. 1. — P. 643.
- [A23] Strain-induced fundamental optical transition in (In,Ga)As/GaP quantum dots / C. Robert, M. O. Nestoklon, K. Pereira da Silva, et al. // *Applied Physics Letters.* — 2014. — Vol. 104. — P. 011908.
- [A24] Electronic wave functions and optical transitions in (In,Ga)As/GaP quantum dots / C. Robert, K. Pereira Da Silva, M. O. Nestoklon, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Vol. 94, issue 7. — P. 075445.
- [A25] Спин-зависимое внутри- и междолинное электрон-фононное рассеяние в германии / Z. Liu, M. O. Нестоклон, J. L. Cheng и др. // *Физика Твёрдого Тела.* — 2013. — Т. 55. — С. 1510.
- [A26] Fine structure and real space analysis of neutral acceptor states in GaAs / M. O. Nestoklon, O. Krebs, R. Benchamekh, P. Voisin // *Semicond. Sci. Technol.* — 2015. — Vol. 30. — P. 035019.

- [A27] STM Images of Subsurface Mn Atoms in GaAs: Evidence of Hybridization of Surface and Impurity States / J.-M. Jancu, J.-C. Girard, M. O. Nestoklon, et al. // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 101. — P. 196801.
- [A28] Anisotropic magneto-resistance in a GaMnAs-based single impurity tunnel diode: A tight binding approach / M. O. Nestoklon, O. Krebs, H. Jaffres, et al. // Applied Physics Letters. — 2012. — Vol. 100. — P. 062403.

Я благодарен своим друзьям и коллегам, чьи внимание, поддержка и советы помогли мне в работе над диссертацией. Очень многое мне дала работа под руководством моих учителей: Е.Л. Ивченко, Н.С. Аверкиева и Поля Вуазена. Необычайно важным и полезным для меня было сотрудничество с А.А. Тороповым и И.Н. Ясиевич. Неоценима возможность обсуждения широкого круга вопросов с Л.Е. Голубом, С.А. Тарасенко, С.В. Гупаловым, М.М. Глазовым, А.Н. Поддубным, М.В. Дурневым и другими сотрудниками нашего Сектора.

Я признателен участникам Низкоразмерного и Чайного семинаров ФТИ. Обсуждение на этих семинарах работ, вошедших в диссертацию, принесло мне большую пользу.

Я благодарен своей семье: маме Нине Михайловне Пронюк, моей жене Екатерине и дочке Алисе за поддержку.

Список литературы

- [1] *Ivchenko E. L., Pikus G. E.* Superlattices and other heterostructures: Symmetry and optical phenomena. — 1st ed. — Springer-Verlag, 2005.
- [2] *Ivchenko E. L.* Optical spectroscopy of semiconductor nanostructures. — 1st ed. — UK: Alpha Science International, 1995.
- [3] Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future / S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, et al. // *Science*. — 2001. — Vol. 294, no. 5546. — Pp. 1488–1495. — ISSN 0036-8075.
- [4] *Dyakonov M.* Introduction to spin physics in semiconductors // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. — 2006. — Vol. 35, no. 2. — Pp. 246–250. — ISSN 1386-9477. — Proceedings of the 14th International Winterschool on New Developments in Solid State Physics -Charges and spins in nanostructures: basics and devices.
- [5] *Rycerz A., Tworzydło J., Beenakker C. W. J.* Valley filter and valley valve in graphene // *Nature Physics*. — 2007. — Vol. 3. — Pp. 172–175.
- [6] *Xiao D., Yao W., Niu Q.* Valley-Contrasting Physics in Graphene: Magnetic Moment and Topological Transport // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 99, issue 23. — P. 236809.
- [7] *Papadimitriou C.* Computational Complexity. — Addison-Wesley, 1994. — (Theoretical computer science). — ISBN 9780201530827.
- [8] *А.И.Ансельм* Введение в теорию полупроводников. — 2-е изд. — Москва : Наука, 1978.
- [9] *Stewart G. W.* Matrix Algorithms. Volume II: Eigensystems. — Philadelphia : Society for Industrial and Applied Mathematics, 2001. — ISBN 0-89871-503-2.
- [10] *Schuch N., Verstraete F.* Computational complexity of interacting electrons and fundamental limitations of density functional theory // *Nature Phys.* — 2009. — Vol. 5. — P. 732. — See also Appendix in [arXiv:0712.0483](https://arxiv.org/abs/0712.0483).
- [11] *Whitfield J. D., Love P. J., Aspuru-Guzik A.* Computational complexity in electronic structure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 15, issue 2. — Pp. 397–411.
- [12] *Aaronson S.* Guest Column: NP-complete Problems and Physical Reality // *SIGACT News*. — New York, NY, USA, 2005. — Vol. 36, no. 1. — Pp. 30–52. — ISSN 0163-5700.

- [13] *Whitfield J. D., Zimborás Z.* On the NP-completeness of the Hartree-Fock method for translationally invariant systems // *The Journal of Chemical Physics*. — 2014. — Vol. 141, no. 23. — P. 234103.
- [14] *Jensen F.* Introduction to Computational Chemistry. — 2nd. — John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [15] Ab initio determination of the crystalline benzene lattice energy to sub-kilojoule/mole accuracy / J. Yang, W. Hu, D. Usvyat, et al. // *Science*. — 2014. — Vol. 345, no. 6197. — Pp. 640–643. — ISSN 0036-8075.
- [16] *Metropolis N., Ulam S.* The Monte Carlo Method // *Journal of the American Statistical Association*. — 1949. — Vol. 44, no. 247. — Pp. 335–341. — PMID: 18139350.
- [17] *Troyer M., Wiese U.-J.* Computational Complexity and Fundamental Limitations to Fermionic Quantum Monte Carlo Simulations // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 94, issue 17. — P. 170201.
- [18] *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 136, 3B. — B864–B871.
- [19] *Kohn W., Sham L. J.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 140, 4A. — A1133–A1138.
- [20] Time-Dependent Density Functional Theory. Vol. 706. — Berlin Heidelberg : Springer, 2006. — (Lecture Notes in Physics). — ISBN 978-3-540-35422-2.
- [21] *Onida G., Reining L., Rubio A.* Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's-function approaches // *Rev. Mod. Phys.* — 2002. — Vol. 74, issue 2. — Pp. 601–659.
- [22] *Perdew J. P., Levy M.* Physical Content of the Exact Kohn-Sham Orbital Energies: Band Gaps and Derivative Discontinuities // *Phys. Rev. Lett.* — 1983. — Vol. 51, issue 20. — Pp. 1884–1887.
- [23] *Perdew J. P., Zunger A.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // *Phys. Rev. B*. — 1981. — Vol. 23, issue 10. — Pp. 5048–5079.
- [24] *Ceperley D.* Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions // *Phys. Rev. B*. — 1978. — Vol. 18, issue 7. — Pp. 3126–3138.
- [25] *Perdew J. P., Wang Y.* Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Phys. Rev. B*. — 1992. — Vol. 45, issue 23. — Pp. 13244–13249.
- [26] *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77, issue 18. — Pp. 3865–3868.
- [27] *Tran F., Blaha P.* Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102, issue 22. — P. 226401.

- [28] *Heyd J., Scuseria G. E., Ernzerhof M.* Erratum: “Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential” [J. Chem. Phys.118, 8207 (2003)] // The Journal of Chemical Physics. — 2006. — Vol. 124, no. 21. — P. 219906.
- [29] *MacDonald A. H., Pickett W. E., Koelling D. D.* A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1980. — Vol. 13, no. 14. — P. 2675.
- [30] Spin-orbit splitting of the L-gap surface state on Au(111) and Ag(111) / G. Nicolay, F. Reinert, S. Hüfner, P. Blaha // Phys. Rev. B. — 2001. — Vol. 65, issue 3. — P. 033407.
- [31] *Weniger E. J.* The Strange History of B Functions or How Theoretical Chemists and Mathematicians do (not) Interact // International Journal of Quantum Chemistry. — 2009. — Vol. 109. — Pp. 1706–1716.
- [32] *Hellmann H.* A New Approximation Method in the Problem of Many Electrons // Journal of Chemical Physics. — 1935. — Vol. 3. — P. 61.
- [33] *Hamann D. R., Schlüter M., Chiang C.* Norm-Conserving Pseudopotentials // Phys. Rev. Lett. — 1979. — Vol. 43, issue 20. — Pp. 1494–1497.
- [34] *Kresse G., Joubert D.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 59, issue 3. — Pp. 1758–1775.
- [35] *Andersen O. K.* Linear methods in band theory // Phys. Rev. B. — 1975. — Vol. 12, issue 8. — Pp. 3060–3083.
- [36] *Blöchl P. E.* Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. — 1994. — Vol. 50, issue 24. — Pp. 17953–17979.
- [37] *Luttinger J. M., Kohn W.* Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields // Phys. Rev. — 1955. — Vol. 97, issue 4. — Pp. 869–883.
- [38] *Sakaki H., Tanaka M., Yoshino J.* One Atomic Layer Heterointerface Fluctuations in GaAs-AlAs Quantum Well Structures and Their Suppression by Insertion of Smoothing Period in Molecular Beam Epitaxy // Japanese Journal of Applied Physics. — 1985. — Vol. 24, 6A. — P. L417.
- [39] *Herman M. A., Bimberg D., Christen J.* Heterointerfaces in quantum wells and epitaxial growth processes: Evaluation by luminescence techniques // Journal of Applied Physics. — 1991. — Vol. 70, no. 2. — R1–R52.
- [40] Exciton localization and interface roughness in growth-interrupted GaAs/AlAs quantum wells / K. Leosson, J. R. Jensen, W. Langbein, J. M. Hvam // Phys. Rev. B. — 2000. — Vol. 61, issue 15. — Pp. 10322–10329.
- [41] *Ando T., Akera H.* Connection of envelope functions at semiconductor heterointerfaces. II. Mixings of Γ and X valleys in GaAs/Al_xGa_{1-x}As // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 40, issue 17. — P. 11619.

- [42] *Foreman B. A.* Effective-mass Hamiltonian and boundary conditions for the valence bands of semiconductor microstructures // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 48, issue 7. — Pp. 4964–4967.
- [43] *Foreman B. A.* Analytical Envelope-Function Theory of Interface Band Mixing // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Vol. 81, issue 2. — Pp. 425–428.
- [44] *Burt M. G.* Fundamentals of envelope function theory for electronic states and photonic modes in nanostructures // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 1999. — Vol. 11, no. 9. — P. 53.
- [45] *Schuurmans M. F. H., 't Hooft G. W.* Simple calculations of confinement states in a quantum well // *Phys. Rev. B.* — 1985. — Vol. 31, issue 12. — Pp. 8041–8048.
- [46] *Winkler R., Rössler U.* General approach to the envelope-function approximation based on a quadrature method // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 48, issue 12. — Pp. 8918–8927.
- [47] *Meney A. T., Gonul B., O'Reilly E. P.* Evaluation of various approximations used in the envelope-function method // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 50, issue 15. — Pp. 10893–10904.
- [48] General boundary conditions for the envelope function in the multiband $k \cdot p$ model / *A. V. Rodina, A. Y. Alekseev, A. L. Efros, et al.* // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 65, issue 12. — P. 125302.
- [49] *Foreman B. A.* Choosing a basis that eliminates spurious solutions in $k \cdot p$ theory // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 75, issue 23. — P. 235331.
- [50] *Phillips J. C.* Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential // *Phys. Rev.* — 1958. — Vol. 112, issue 3. — Pp. 685–695.
- [51] *Cohen M. L., Bergstresser T. K.* Band Structures and Pseudopotential Form Factors for Fourteen Semiconductors of the Diamond and Zinc-blende Structures // *Phys. Rev.* — 1966. — Vol. 141, issue 2. — Pp. 789–796.
- [52] *Zunger A., Cohen M. L.* Density-Functional Pseudopotential Approach to Crystal Phase Stability and Electronic Structure // *Phys. Rev. Lett.* — 1978. — Vol. 41, issue 1. — Pp. 53–56.
- [53] *Wang L.-W., Zunger A.* Local-density-derived semiempirical pseudopotentials // *Phys. Rev. B.* — 1995. — Vol. 51, issue 24. — Pp. 17398–17416.
- [54] *Luo J.-W., Bester G., Zunger A.* Full-Zone Spin Splitting for Electrons and Holes in Bulk GaAs and GaSb // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102, issue 5. — P. 056405.
- [55] Discovery of a Novel Linear-in- k Spin Splitting for Holes in the 2D GaAs/AlAs System / *J.-W. Luo, A. N. Chantis, M. van Schilfgaarde, et al.* // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Vol. 104, issue 6. — P. 066405.
- [56] *Luo J.-W., Zunger A.* Design Principles and Coupling Mechanisms in the 2D Quantum Well Topological Insulator HgTe/CdTe // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Vol. 105, issue 17. — P. 176805.

- [57] *Bester G.* Electronic excitations in nanostructures: an empirical pseudopotential based approach // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Vol. 21, no. 2. — P. 023202.
- [58] Moving toward nano-TCAD through multimillion-atom quantum-dot simulations matching experimental data / M. Usman, H. Ryu, I. Woo, et al. // *IEEE Transactions on Nanotechnology*. — 2009. — Vol. 8, no. 3. — Pp. 330–344. — cited By 34.
- [59] *Slater J. C., Koster G. F.* Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem // *Phys. Rev.* — 1954. — Vol. 94, no. 6. — Pp. 1498–1524.
- [60] *Löwdin P.-O.* On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals // *J. Chem. Phys.* — 1950. — Vol. 18, no. 3. — Pp. 365–375.
- [61] Empirical *spds** tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters / J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, F. Bassani // *Phys. Rev. B*. — 1998. — Vol. 57, no. 11. — Pp. 6493–6507.
- [62] *Chadi D. J., Cohen M. L.* Tight-Binding Calculations of the Valence Bands of Diamond and Zinblende Crystals // *phys. stat. sol. (b)*. — 1975. — Vol. 68. — P. 405.
- [63] *Sankey O. F., Niklewski D. J.* *Ab initio* multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems // *Phys. Rev. B*. — 1989. — Vol. 40, issue 6. — Pp. 3979–3995.
- [64] Tight-binding analysis of Si and GaAs ultrathin bodies with subatomic wavefunction resolution / Y. P. Tan, M. Povolotskyi, T. Kubis, et al. // *Phys. Rev. B*. — 2015. — Vol. 92, issue 8. — P. 085301.
- [65] Transferable tight-binding model for strained group IV and III-V materials and heterostructures / Y. Tan, M. Povolotskyi, T. Kubis, et al. // *Phys. Rev. B*. — 2016. — Vol. 94, issue 4. — P. 045311.
- [66] *Podolskiy A. V., Vogl P.* Compact expression for the angular dependence of tight-binding Hamiltonian matrix elements // *Phys. Rev. B*. — 2004. — Vol. 69, issue 23. — P. 233101.
- [67] *Chadi D. J.* Spin-Orbit Splitting in Crystalline and Compositionally Disordered Semiconductors // *Phys. Rev. B*. — 1977. — Vol. 16, no. 2. — P. 790.
- [68] Relativistic Corrections to the Band Structure of Tetrahedrally Bonded Semiconductors / F. Herman, C. D. Kuglin, K. F. Cuff, R. L. Kortum // *Phys. Rev. Lett.* — 1963. — Vol. 11, issue 12. — Pp. 541–545.
- [69] Atomistic spin-orbit coupling and $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ parameters in III-V semiconductors / J.-M. Jancu, R. Scholz, E. A. de Andrada e Silva, G. C. La Rocca // *Phys. Rev. B*. — 2005. — Vol. 72, issue 19. — P. 193201.
- [70] *Boykin T. B.* More complete treatment of spin-orbit effects in tight-binding models // *Phys. Rev. B*. — 1998. — Vol. 57, issue 3. — Pp. 1620–1625.

- [71] Пикус Г. Е., Марущак В. А., Тутков А. Н. Спиновое расщепление зон и спиновая релаксация носителей в кубических кристаллах АПВ // Физика и техника полупроводников. — 1988. — Т. 22, вып. 2. — С. 185.
- [72] Strain-induced conduction-band spin splitting in GaAs from first-principles calculations / A. N. Chantis, M. Cardona, N. E. Christensen, et al. // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 78, issue 7. — P. 075208.
- [73] Vogl P., Hjalmarson H. P., Dow J. D. A Semi-Empirical Tight-Binding Theory of the Electronic Structure of Semiconductors // J. Phys. Chem. Sol. — 1983. — Vol. 44. — P. 365.
- [74] Effective-mass reproducibility of the nearest-neighbor sp^3s^* models: Analytic results / T. B. Boykin, G. Klimeck, R. C. Bowen, R. Lake // Phys. Rev. B. — 1997. — Vol. 56, issue 7. — Pp. 4102–4107.
- [75] Valence-band warping in tight-binding models / T. B. Boykin, L. J. Gamble, G. Klimeck, R. C. Bowen // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 59, issue 11. — Pp. 7301–7304.
- [76] Loehr J. P., Talwar D. N. Exact parameter relations and effective masses within sp^3 zinc-blende tight-binding models // Phys. Rev. B. — 1997. — Vol. 55, issue 7. — Pp. 4353–4359.
- [77] Boykin T. B. Improved fits of the effective masses at Γ in the spin-orbit, second-nearest-neighbor sp^3s^* model: Results from analytic expressions // Phys. Rev. B. — 1997. — Vol. 56, issue 15. — Pp. 9613–9618.
- [78] Si tight-binding parameters from genetic algorithm fitting / G. Klimeck, R. C. Bowen, T. B. Boykin, et al. // Superlattices and Microstructures. — 2000. — Vol. 27. — P. 77.
- [79] Harrison W. A. Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond. — 2nd. — NY : Dover, 1989. — ISBN 0-486-66021-4.
- [80] LAPACK users' guide / E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, et al. — 3rd. — Philadelphia : Society for Industrial, Applied Mathematics, 1999. — ISBN 0898714478.
- [81] Golub G. H., Van Loan C. F. Matrix Computations (3rd Ed.) — Baltimore, MD, USA : Johns Hopkins University Press, 1996. — ISBN 0-8018-5414-8.
- [82] Arnoldi W. E. The principle of minimized iterations in the solution of the matrix eigenvalue problem // Quart. J. Applied Mathematics. — 1951. — Vol. 9. — P. 17.
- [83] Lehoucq R. B., Sorensen D. C., Yang C. ARPACK users' guide : solution of large-scale eigenvalue problems with implicitly restarted Arnoldi methods. — Philadelphia : SIAM, 1998. — ISBN 9780898714074.
- [84] Deflated and Restarted Symmetric Lanczos Methods for Eigenvalues and Linear Equations with Multiple Right-Hand Sides / A. M. Abdel-Rehim, R. B. Morgan, D. A. Nicely, W. Wilcox // SIAM J. Sci. Comput. — 2010. — Vol. 32, issue 1. — P. 129.

- [85] *Keating P. N.* Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure // *Phys. Rev.* — 1966. — Vol. 145, issue 2. — Pp. 637–645.
- [86] *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing* / W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. — 3rd. — UK : Cambridge University Press, 2007. — ISBN 9780521880688.
- [87] Onsite matrix elements of the tight-binding Hamiltonian of a strained crystal: Application to silicon, germanium, and their alloys / Y. M. Niquet, D. Rideau, C. Tavernier, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79, issue 24. — P. 245201.
- [88] *Jancu J.-M., Voisin P.* Tetragonal and trigonal deformations in zinc-blende semiconductors: A tight-binding point of view // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 76, issue 11. — P. 115202.
- [89] Strain-induced, off-diagonal, same-atom parameters in empirical tight-binding theory suitable for [110] uniaxial strain applied to a silicon parametrization / T. B. Boykin, M. Luisier, M. Salmani-Jelodar, G. Klimeck // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 81, issue 12. — P. 125202.
- [90] *Zieliński M.* Including strain in atomistic tight-binding Hamiltonians: An application to self-assembled InAs/GaAs and InAs/InP quantum dots // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86, issue 11. — P. 115424.
- [91] *Mikkelsen J. C., Boyce J. B.* Atomic-Scale Structure of Random Solid Solutions: Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure Study of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ // *Phys. Rev. Lett.* — 1982. — Vol. 49, issue 19. — Pp. 1412–1415.
- [92] *Glas F.* Correlated static atomic displacements and transmission-electron-microscopy contrast in compositionally homogeneous disordered alloys // *Phys. Rev. B.* — 1995. — Vol. 51, issue 2. — Pp. 825–839.
- [93] Diagonal parameter shifts due to nearest-neighbor displacements in empirical tight-binding theory / T. B. Boykin, G. Klimeck, R. C. Bowen, F. Oyafuso // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Т. 66, вып. 12. — С. 125207.
- [94] *Vurgaftman I., Meyer J. R., Ram-Mohan L. R.* Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys // *Journal of Applied Physics.* — 2001. — Vol. 89, no. 11. — Pp. 5815–5875.
- [95] *Тамм И. Е.* О возможной связи электронов на поверхностях кристалла // *ЖЭТФ.* — 1933. — Т. 3. — С. 34.
- [96] *Bastard G.* Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures. — 1st ed. — Les Ulis: Les Editions de Physique, 1988.
- [97] *Kroemer H., Nguyen C., Brar B.* Are there Tamm-state donors at the InAs–AlSb quantum well interface? // *Journal of Vacuum Science & Technology B.* — 1992. — Vol. 10, no. 4. — Pp. 1769–1772.

- [98] *Казаринов Р. Ф., Сурис Р. А.* О возможности усиления электромагнитных волн в полупроводнике со сверхрешеткой // *Физика и Техника Полупроводников.* — 1971. — Т. 5. — С. 797.
- [99] Comparison of two methods for describing the strain profiles in quantum dots / C. Pryor, J. Kim, L. W. Wang, et al. // *Journal of Applied Physics.* — 1998. — Vol. 83, no. 5. — Pp. 2548–2554.
- [100] *Magri R., Zunger A.* Anticrossing and coupling of light-hole and heavy-hole states in (001) GaAs/Al_xGa_{1-x}As heterostructures // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 62, issue 15. — Pp. 10364–10372.
- [101] Structural and optical properties of (100) InAs single-monolayer quantum wells in bulklike GaAs grown by molecular-beam epitaxy / O. Brandt, L. Tapfer, R. Cinogiani, et al. // *Phys. Rev. B.* — 1990. — Vol. 41, issue 18. — Pp. 12599–12606.
- [102] Electron minibands and Wannier-Stark quantization in an In_{0.15}Ga_{0.85}As-GaAs strained-layer superlattice / B. Soucaïl, N. Dupuis, R. Ferreira, et al. // *Phys. Rev. B.* — 1990. — Vol. 41, issue 12. — Pp. 8568–8571.
- [103] *Wei S., Zunger A.* Calculation of the valence band offsets of common-anion semiconductor heterojunctions from core levels: The role of cation d orbitals // *Journal of Vacuum Science & Technology B.* — 1987. — Vol. 5, no. 4. — Pp. 1239–1245.
- [104] *Van de Walle C. G.* Band Lineups and Deformation Potentials in the Model-Solid Theory // *Phys. Rev. B.* — 1989. — Vol. 39, issue 3. — Pp. 1871–1883.
- [105] Electronic properties of random alloys: Special quasirandom structures / S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, A. Zunger // *Phys. Rev. B.* — 1990. — Vol. 42, issue 15. — Pp. 9622–9649.
- [106] Approximate Bandstructures of Semiconductor Alloys from Tight-Binding Supercell Calculations / T. B. Boykin, N. Kharche, G. Klimeck, M. Korkusinski // *J. Phys.: Condens. Matt.* — 2007. — Vol. 19, no. 3. — P. 036203.
- [107] *Popescu V., Zunger A.* Effective Band Structure of Random Alloys // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Vol. 104, issue 23. — P. 236403.
- [108] Unfolding the band structure of disordered solids: From bound states to high-mobility Kane fermions / O. Rubel, A. Bokhanchuk, S. J. Ahmed, E. Assmann // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Vol. 90, issue 11. — P. 115202.
- [109] *Shim K., Rabitz H.* Universal tight-binding calculation for the electronic structure of the quaternary alloy In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y // *Phys. Rev. B.* — 1998. — Vol. 57, issue 20. — Pp. 12874–12881.
- [110] *Donati G. P., Kaspi R., Malloy K. J.* Interpolating semiconductor alloy parameters: Application to quaternary III–V band gaps // *Journal of Applied Physics.* — 2003. — Vol. 94, no. 9. — Pp. 5814–5819.

- [111] *Lew Yan Voon L. C., Ram-Mohan L. R.* Tight-binding representation of the optical matrix elements: Theory and applications // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 47, issue 23. — Pp. 15500–15508.
- [112] *Graf M., Vogl P.* Electromagnetic fields and dielectric response in empirical tight-binding theory // *Phys. Rev. B.* — 1995. — Vol. 51, no. 8. — Pp. 4940–4949.
- [113] *Leung K., Whaley K. B.* Electron-hole interactions in silicon nanocrystals // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 56, issue 12. — Pp. 7455–7468.
- [114] *Leung K., Pokrant S., Whaley K. B.* Exciton fine structure in CdSe nanoclusters // *Phys. Rev. B.* — 1998. — Vol. 57, issue 19. — Pp. 12291–12301.
- [115] *Sandu T.* Optical matrix elements in tight-binding models with overlap // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Vol. 72, issue 12. — P. 125105.
- [116] Microscopic electronic wave function and interactions between quasiparticles in empirical tight-binding theory / R. Benchamekh, F. Raouafi, J. Even, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Vol. 91, issue 4. — P. 045118.
- [117] *Pedersen T. G., Pedersen K., Brun Kristensen T.* Optical matrix elements in tight-binding calculations // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63, issue 20. — P. 201101.
- [118] *Boykin T. B., Bowen R. C., Klimeck G.* Electromagnetic coupling and gauge invariance in the empirical tight-binding method // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63, issue 24. — P. 245314.
- [119] *Foreman B. A.* Consequences of local gauge symmetry in empirical tight-binding theory // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 66, issue 16. — P. 165212.
- [120] Photoluminescence study of the interface in type II InAlAs–InP heterostructures / D. Vignaud, X. Wallart, F. Mollot, B. Sermage // *Journal of Applied Physics.* — 1998. — Vol. 84, no. 4. — Pp. 2138–2145.
- [121] Optical anisotropy of ZnSe/BeTe superlattices probed by excitonic spectroscopy / A. Platonov, V. Kochereshko, E. Ivchenko, et al. // *Acta Physica Polonica-Series A General Physics.* — 1998. — Vol. 94, no. 3. — Pp. 479–482.
- [122] Giant Electro-optical Anisotropy in Type-II Heterostructures / A. V. Platonov, V. P. Kochereshko, E. L. Ivchenko, et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Vol. 83, issue 17. — Pp. 3546–3549.
- [123] *Ivchenko E., Toropov A., Voisin P.* Interface optical anisotropy in a heterostructure with different cations and anions // *Physics of the Solid State.* — 1998. — Vol. 40, no. 10. — Pp. 1748–1753. — ISSN 1063-7834.
- [124] *Krebs O., Voisin P.* Giant Optical Anisotropy of Semiconductor Heterostructures with No Common Atom and the Quantum-Confined Pockels Effect // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77, issue 9. — Pp. 1829–1832.
- [125] *Spin Physics in Semiconductors* / ed. by M. I. Dyakonov. — Berlin : Springer-Verlag, 2008.

- [126] *Winkler R.* Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems. — Springer, Berlin, 2003.
- [127] *Бычков Ю. А., Раишба Э. И.* Свойства двумерного электронного газа со снятым вырождением спектра // Письма в ЖЭТФ. — 1984. — Т. 9. — С. 66.
- [128] *Дьяконов М. И., Качоровский В. Ю.* Спиновая релаксация двумерных электронов в полупроводниках без центра инверсии // Физика и техника полупроводников. — 1986. — Т. 20. — С. 110.
- [129] Inversion Asymmetry in Heterostructures of Zinc-Blende Semiconductors: Interface and External Potential versus Bulk Effects / O. Krebs, D. Rondi, J. L. Gentner, et al. // Phys. Rev. Lett. — 1998. — Vol. 80, issue 26. — Pp. 5770–5773.
- [130] *Vervoort L., Ferreira R., Voisin P.* Spin splitting of the subbands of InGaAs-InP and other "no common atom" quantum wells // Semicond. Science and Technology. — 1999. — Vol. 14. — P. 227.
- [131] *Žutić I., Fabian J., Das Sarma S.* Spintronics: Fundamentals and applications // Rev. Mod. Phys. — 2004. — Vol. 76, issue 2. — Pp. 323–410.
- [132] *Ganichev S. D., Golub L. E.* Interplay of Rashba/Dresselhaus spin splittings probed by photogalvanic spectroscopy — A review // physica status solidi (b). — 2014. — Vol. 251, no. 9. — Pp. 1801–1823. — ISSN 1521-3951.
- [133] *Dresselhaus G.* Spin-Orbit Coupling Effects in Zinc Blende Structures // Phys. Rev. — 1955. — Vol. 100, issue 2. — Pp. 580–586.
- [134] *Раишба Э. И., Шека В. И.* Симметрия энергетических зон в кристаллах типа вюрцита. II Симметрия зон учетом спин-орбитального взаимодействия // Физика твёрдого тела. — 1959. — Т. сборник статей II. — С. 162.
- [135] *Раишба Э. И.* Свойства полупроводников с петлёй экстремумов I. Циклотронный и комбинированный резонанс в магнитном поле, перпендикулярном плотности петли // Физика твёрдого тела. — 1960. — Т. 2. — С. 1224.
- [136] *Ohkawa F. J., Uemura Y.* Quantized Surface States of a Narrow-Gap Semiconductor // Journal of the Physical Society of Japan. — 1974. — Vol. 37, no. 5. — Pp. 1325–1333.
- [137] *Chang Y., Schulman J. N.* Modification of optical properties of GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs superlattices due to band mixing // Appl. Phys. Lett. — 1983. — Vol. 43, no. 6. — Pp. 536–538.
- [138] *Schulman J. N., Chang Y.-C.* Band mixing in semiconductor superlattices // Phys. Rev. B. — 1985. — Vol. 31, issue 4. — Pp. 2056–2068.
- [139] *Chang Y.-C., Schulman J. N.* Interband optical transitions in GaAs-Ga_{1-x}Al_xAs and InAs-GaSb superlattices // Phys. Rev. B. — 1985. — Vol. 31, issue 4. — Pp. 2069–2079.
- [140] *Алейнер И. Л., Ивченко Е. Л.* Природа анизотропного обменного расщепления в сверхрешётках GaAs/AlAs типа II // Письма в ЖЭТФ. — 1992. — Т. 55. — С. 662.

- [141] *Ивченко Е. Л., Каминский А. Ю., Алейнер И. Л.* Обменное расщепление экситонных уровней в сверхрешётках типа I и II // Журнал экспериментальной и технической физики. — 1993. — Т. 104. — С. 3401.
- [142] Valley mixing in GaAs/AlAs multilayer structures in the effective-mass method / Y. Fu, M. Willander, E. L. Ivchenko, A. A. Kiselev // Phys. Rev. B. — 1993. — Vol. 47, issue 20. — Pp. 13498–13507.
- [143] *Ivchenko E. L., Kaminski A. Y., Rössler U.* Heavy-light hole mixing at zinc-blende (001) interfaces under normal incidence // Phys. Rev. B. — 1996. — Vol. 54, issue 8. — Pp. 5852–5859.
- [144] Optical polarization relaxation in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -based quantum wells: Evidence of the interface symmetry-reduction effect / T. Guettler, A. L. C. Triques, L. Vervoort, et al. // Phys. Rev. B. — 1998. — Vol. 58, no. 16. — P. 10179.
- [145] *Golub L. E., Ivchenko E. L.* Spin splitting in symmetrical SiGe quantum wells // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 69, no. 11. — P. 115333.
- [146] *Andrada e Silva E. A. de, La Rocca G. C., Bassani F.* Spin-orbit splitting of electronic states in semiconductor asymmetric quantum wells // Phys. Rev. B. — 1997. — Vol. 55, issue 24. — Pp. 16293–16299.
- [147] *Rössler U., Kainz J.* Microscopic interface asymmetry and spin-splitting of electron subbands in semiconductor quantum structures // Solid State Commun. — 2002. — Vol. 121. — P. 313.
- [148] *Девизорова Ж. А., Волков В. А.* Спиновое расщепление 2D-состояний в зоне проводимости несимметричных гетероструктур: вклад атомарно резкого интерфейса // Письма в ЖЭТФ. — 2013. — Т. 98. — С. 110.
- [149] Спиновая релаксация двумерных электронов в холловском ферромагнетике / Ю. А. Нефедов, А. А. Фортунатов, А. В. Щепетильников, И. В. Кукушкин // Письма в ЖЭТФ. — 2010. — Т. 91. — С. 385.
- [150] *Алексеев П. С.* Интерфейсный анизотропный вклад в спин-орбитальное взаимодействие в квантовых ямах // Письма в ЖЭТФ. — 2013. — Т. 98. — С. 92.
- [151] *Алексеев П. С.* Анизотропия электронного g-фактора в квантовых ямах на основе кубических полупроводников // Физика и техника полупроводников. — 2013. — Т. 47. — С. 1253.
- [152] *Durnev M. V., Glazov M. M., Ivchenko E. L.* Spin-orbit splitting of valence subbands in semiconductor nanostructures // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 89, issue 7. — P. 075430.
- [153] Dependence of the Dresselhaus spin-orbit interaction on the quantum well width / M. P. Walser, U. Siegenthaler, V. Lechner, et al. // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 86, issue 19. — P. 195309.

- [154] *Chantis A. N., Schilfgaard M. van, Kotani T. Ab Initio Prediction of Conduction Band Spin Splitting in Zinc Blende Semiconductors // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Vol. 96, issue 8. — P. 086405.*
- [155] Evidence and evaluation of the Bychkov-Rashba effect in SiGe/Si/SiGe quantum wells / Z. Wilamowski, W. Jantsch, H. Malissa, U. Rössler // *Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 66, no. 19. — P. 195315.*
- [156] Spin Manipulation of Free Two-Dimensional Electrons in Si/SiGe Quantum Wells / A. M. Tyryshkin, S. A. Lyon, W. Jantsch, F. Schäffler // *Phys. Rev. Lett. — 2005. — Vol. 94, issue 12. — P. 126802.*
- [157] *Бур Г. Л., Пукус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. — Наука, Москва, 1972.*
- [158] *Averkiev N. S., Golub L. E. Giant spin relaxation anisotropy in zinc-blende heterostructures // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 60, issue 23. — Pp. 15582–15584.*
- [159] *Schliemann J., Egues J. C., Loss D. Nonballistic Spin-Field-Effect Transistor // Phys. Rev. Lett. — 2003. — Vol. 90, issue 14. — P. 146801.*
- [160] *Litvinov V. I. Polarization-induced Rashba spin-orbit coupling in structurally symmetric III-nitride quantum wells // Applied Physics Letters. — 2006. — Vol. 89, no. 22. — P. 222108.*
- [161] Higher-order contributions to Rashba and Dresselhaus effects / X. Cartoixà, L.-W. Wang, D.-Y. Ting, Y.-C. Chang // *Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 73. — P. 205341.*
- [162] Spin relaxation in GaAs(110) quantum wells / Y. Ohno, R. Terauchi, T. Adachi, et al. // *Phys. Rev. Lett. — 1999. — Vol. 83. — P. 4196.*
- [163] Symmetry and Spin Dephasing in (110)-Grown Quantum Wells / V. V. Bel'kov, P. Olbrich, S. A. Tarasenko, et al. // *Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 100, issue 17. — P. 176806.*
- [164] Spin noise spectroscopy in GaAs (110) quantum wells: Access to intrinsic spin lifetimes and equilibrium electron dynamics / G. M. Müller, M. Römer, D. Schuh, et al. // *Phys. Rev. Lett. — 2008. — Vol. 101. — P. 206601.*
- [165] Spin dephasing and photoinduced spin diffusion in a high-mobility two-dimensional electron system embedded in a GaAs-(Al,Ga)As quantum well grown in the [110] direction / R. Völkl, M. Griesbeck, S. A. Tarasenko, et al. // *Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 83. — 241306(R).*
- [166] Anisotropic spin transport in (110) GaAs quantum wells / O. D. D. Couto, F. Iikawa, J. Rudolph, et al. // *Phys. Rev. Lett. — 2007. — Vol. 98. — P. 036603.*
- [167] *Tarasenko S. A. Thermal orientation of electron spins // Физика и техника полупроводников. — 2008. — Т. 42. — С. 982.*
- [168] *Cartoixà X., Ting D. Z.-Y., Chang Y.-C. Suppression of the D'yakonov-Perel' spin-relaxation mechanism for all spin components in [111] zincblende quantum wells // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 71, no. 4. — P. 045313.*

- [169] *Tarasenko S. A.* Spin relaxation of conduction electrons in (110)-grown quantum wells: A microscopic theory // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80, issue 16. — P. 165317.
- [170] *Горелов В. А., Тарасенко С. А., Аверкиев Н. С.* Спиновая ориентация электронов импульсами неполяризованного света в низкосимметричных квантовых ямах // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики.* — 2011. — Т. 140. — С. 1002.
- [171] *G. Klimeck, F. Oyafuso, T. B. Boykin, et al.* // *Comput. Model. Eng. Sci.* — 2002. — Vol. 3. — P. 601.
- [172] *Zawadzki W., Pfeffer P.* Spin splitting of subband energies due to inversion asymmetry in semiconductor heterostructures // *Semiconductor Science and Technology.* — 2004. — Vol. 19, no. 1. — R1.
- [173] *Nguyen-Quang T., Jancu J.-M., Voisin P.* Comment on “Spin-Induced Forbidden Evanescent States in III-V Semiconductors” // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 97, issue 10. — P. 109701.
- [174] *Васько Ф. Т., Прима Н. А.* // *Физика твёрдого тела.* — 1979. — Т. 21. — С. 1734.
- [175] *Оптическая ориентация / под ред. Б. П. Захарченя, Ф. Майер.* — Наука, Л., 1989.
- [176] *Cardona M., Christensen N. E., Fasol G.* Relativistic band structure and spin-orbit splitting of zinc-blende-type semiconductors // *Phys. Rev. B.* — 1988. — Vol. 38, issue 3. — Pp. 1806–1827.
- [177] *Matsuda T., Yoh K.* Effect of strain on the Dresselhaus effect of InAs-based heterostructures // *Journal of Crystal Growth.* — 2011. — Vol. 323. — P. 52.
- [178] *Spin lifetimes and strain-controlled spin precession of drifting electrons in GaAs / M. Beck, C. Metzner, S. Malzer, G. H. Döhler* // *Europhys. Lett.* — 2006. — Vol. 75. — P. 597.
- [179] *Enhanced valence force field model for the lattice properties of gallium arsenide / S. Steiger, M. Salmani-Jelodar, D. Areshkin, et al.* // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 84, issue 15. — P. 155204.
- [180] *Hasan M. Z., Kane C. L. Colloquium : Topological insulators* // *Rev. Mod. Phys.* — 2010. — Vol. 82, issue 4. — Pp. 3045–3067.
- [181] *Дьяконов М. И., Хаецкий А. В.* Поверхностные состояния в бесщелевом полупроводнике // *Письма в ЖЭТФ.* — 1981. — Т. 33. — С. 115.
- [182] *Quantum Hall Effect from the Topological Surface States of Strained Bulk HgTe / C. Brüne, C. X. Liu, E. G. Novik, et al.* // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Vol. 106, issue 12. — P. 126803.
- [183] *Transport Properties of a 3D Topological Insulator based on a Strained High-Mobility HgTe Film / D. A. Kozlov, Z. D. Kvon, E. B. Olshanetsky, et al.* // *Phys. Rev. Lett.* — 2014. — Vol. 112, issue 19. — P. 196801.

- [184] *Bernevig B. A., Hughes T. L., Zhang S.-C.* Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in HgTe Quantum Wells // *Science*. — 2006. — Vol. 314, no. 5806. — Pp. 1757–1761. — ISSN 0036-8075.
- [185] Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells / M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, et al. // *Science*. — 2007. — Vol. 318, no. 5851. — Pp. 766–770. — ISSN 0036-8075.
- [186] *Герчиков Л. Г., Субашиев А. В.* Немонотонная зависимость ширины запрещенной зоны в пленке бесщелевого полупроводника // *Физика и техника полупроводников*. — 1989. — Т. 23. — С. 2210.
- [187] Single valley Dirac fermions in zero-gap HgTe quantum wells / B. Buttner, C. X. Liu, G. Tkachov, et al. // *Nat Phys*. — 2011. — Vol. 7, no. 5. — Pp. 418–422. — ISSN 1745-2473.
- [188] Giant photocurrents in a Dirac fermion system at cyclotron resonance / P. Olbrich, C. Zoth, P. Vierling, et al. // *Phys. Rev. B*. — 2013. — Vol. 87, issue 23. — P. 235439.
- [189] Helical edge and surface states in HgTe quantum wells and bulk insulators / X. Dai, T. L. Hughes, X.-L. Qi, et al. // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Vol. 77, issue 12. — P. 125319.
- [190] The Quantum Spin Hall Effect: Theory and Experiment / M. König, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, et al. // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 2008. — Vol. 77, no. 3. — P. 031007.
- [191] Robust level coincidences in the subband structure of quasi-2D systems / R. Winkler, L. Wang, Y. Lin, C. Chu // *Solid State Commun*. — 2012. — Vol. 152, no. 23. — Pp. 2096–2099. — ISSN 0038-1098.
- [192] *Weithofer L., Recher P.* Chiral Majorana edge states in HgTe quantum wells // *New Journal of Physics*. — 2013. — Vol. 15, no. 8. — P. 085008.
- [193] Hole transport and valence-band dispersion law in a HgTe quantum well with a normal energy spectrum / G. M. Minkov, A. V. Germanenko, O. E. Rut, et al. // *Phys. Rev. B*. — 2014. — Vol. 89, issue 16. — P. 165311.
- [194] WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties / P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, et al. — Vienna : Vienna University of Technology, 2001.
- [195] Band structure of semimagnetic $\text{Hg}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Te}$ quantum wells / E. G. Novik, A. Pfeuffer-Jeschke, T. Jungwirth, et al. // *Phys. Rev. B*. — 2005. — Vol. 72, issue 3. — P. 035321.
- [196] Half-Heusler topological insulators: A first-principles study with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson density functional / W. Feng, D. Xiao, Y. Zhang, Y. Yao // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Vol. 82, issue 23. — P. 235121.
- [197] Cyclotron resonance of single-valley Dirac fermions in nearly gapless HgTe quantum wells / J. Ludwig, Y. B. Vasilyev, N. N. Mikhailov, et al. // *Phys. Rev. B*. — 2014. — Vol. 89, issue 24. — P. 241406.

- [198] *Allan G., Delerue C.* Confinement effects in PbSe quantum wells and nanocrystals // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 70, no. 24. — P. 245321.
- [199] The Peculiar Electronic Structure of PbSe Quantum Dots / J. M. An, A. Franceschetti, S. V. Dudiy, A. Zunger // *Nano Lett.* — 2006. — Vol. 6, no. 12. — P. 2728.
- [200] Composition and Size-Dependent Extinction Coefficient of Colloidal PbSe Quantum Dots / I. Moreels, K. Lambert, D. D. Muynck, et al. // *Chemistry of Materials.* — 2007. — Vol. 19, no. 25. — Pp. 6101–6106.
- [201] PbSe quantum dots: Finite, off-stoichiometric, and structurally distorted / V. Petkov, I. Moreels, Z. Hens, Y. Ren // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 81, issue 24. — P. 241304.
- [202] *Kang I., Wise F. W.* Electronic structure and optical properties of PbS and PbSe quantum dots // *J. Opt. Soc. Am. B.* — 1997. — Vol. 14, no. 7. — Pp. 1632–1646.
- [203] *Mitchell D. L., Wallis R. F.* Theoretical Energy-Band Parameters for the Lead Salts // *Phys. Rev.* — 1966. — Vol. 151, no. 2. — P. 581.
- [204] *Волков Б. А., Панкратов О. А., Сазонов А. В.* Теория электронного энергетического спектра полупроводников A^4B^6 // *ЖЭТФ.* — 1983. — Т. 85. — С. 1395.
- [205] Relativistic empirical tight-binding theory of the energy bands of GeTe, SnTe, PbTe, PbSe, PbS, and their alloys / C. S. Lent, M. A. Bowen, J. D. Dow, et al. // *Superlattices Microst.* — 1986. — Vol. 2, no. 5. — P. 491.
- [206] *Paul A., Klimeck G.* Atomistic study of electronic structure of PbSe nanowires // *Appl. Phys. Lett.* — 2011. — Vol. 98, no. 21. — P. 212105.
- [207] Quasiparticle self-consistent GW calculations for PbS, PbSe, and PbTe: Band structure and pressure coefficients / A. Svane, N. E. Christensen, M. Cardona, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 81, no. 24. — P. 245120.
- [208] *Preier H.* Recent advances in lead-chalcogenide diode lasers // *Appl. Phys. A: Materials Sci. and Processing.* — 1979. — Vol. 20, issue 3. — P. 189.
- [209] *Herman F., Skillman S.* Atomic structure calculations. — Englewood Cliffs, New Jersey : Prentice-Hall, Inc., 1963.
- [210] Designing PbSe Nanowires and Nanorings through Oriented Attachment of Nanoparticles / K.-S. Cho, D. V. Talapin, W. Gaschler, C. B. Murray // *Journal of the American Chemical Society.* — 2005. — Vol. 127, no. 19. — Pp. 7140–7147.
- [211] Giant spin splittings in *GaSb–AlSb* *L*-valley quantum wells / J.-M. Jancu, R. Scholz, G. C. La Rocca, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 70, no. 12. — P. 121306.
- [212] *Bulutay C.* Interband, Intraband, and Excited-State Direct Photon Absorption of Silicon and Germanium Nanocrystals Embedded in a Wide Band-Gap Lattice // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 76, no. 20. — P. 205321.

- [213] Valley splitting in low-density quantum-confined heterostructures studied using tight-binding models / T. B. Boykin, G. Klimeck, M. Friesen, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 70, issue 16. — P. 165325.
- [214] *Ahn D.* Intervalley interactions in Si quantum dots // *J. Appl. Phys.* — 2005. — Vol. 98, no. 2. — P. 33709.
- [215] *Prada M., Klimeck G., Joynt R.* Spin-orbit splittings in Si/SiGe quantum wells: from ideal Si membranes to realistic heterostructures // *New Journal of Physics.* — 2011. — Vol. 13, no. 1. — P. 013009.
- [216] *Bernard J. E., Zunger A.* Strain energy and stability of Si-Ge compounds, alloys, and superlattices // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Vol. 44, no. 4. — Pp. 1663–1681.
- [217] *Rieger M. M., Vogl P.* Electron-band parameters in strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys on $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ substrates // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 48, no. 19. — P. 14276.
- [218] *Schäffler F.* High-mobility Si and Ge structures // *Semicond. Sci. Technol.* — 1997. — Vol. 12. — P. 1515.
- [219] *Virgilio M.* Tight-binding description of electronic states and optical absorption in silicon-germanium quantum heterostructures: PhD thesis / Virgilio M. — Università di Pisa, 2008.
- [220] *Valavanis A., Ikonik Z., Kelsall R. W.* Intervalley splitting and intersubband transitions in n-type Si/SiGe quantum wells: Pseudopotential vs. effective mass calculation // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 75, no. 20. — P. 205332.
- [221] Valley splitting theory of *SiGe/Si/SiGe* quantum wells / M. Friesen, S. Chutia, C. Tahan, S. N. Coppersmith // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 75, no. 11. — P. 115318.
- [222] *Glazov M. M.* Magnetic field effects on spin relaxation in heterostructures // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 70. — P. 195314.
- [223] *Pfeffer P., Zawadzki W.* Spin splitting of conduction subbands in III-V heterostructures due to inversion asymmetry // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 59, no. 8. — P. 5312.
- [224] Analysis of Enhanced Light Emission from Highly Strained Germanium Microbridges / M. J. Süess, R. Geiger, R. A. Minamisawa, et al. // *Nat. Photonics.* — 2013. — Vol. 7. — Pp. 466–472.
- [225] Quantum Confinement in Germanium Nanocrystals / Y. M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo // *Appl. Phys. Lett.* — 2000. — Vol. 77, no. 8. — Pp. 1182–1184.
- [226] *Maeda Y.* Visible Photoluminescence from Nanocrystallite Ge Embedded in a Glassy SiO_2 Matrix: Evidence in Support of the Quantum-Confinement Mechanism // *Phys. Rev. B.* — 1995. — Vol. 51. — Pp. 1658–1670.
- [227] Genetic-Algorithm Discovery of a Direct-Gap and Optically Allowed Superstructure from Indirect-Gap Si and Ge Semiconductors / M. d’Avezac, J.-W. Luo, T. Chanier, A. Zunger // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 108, issue 2. — P. 027401.

- [228] Surface Chemistry Exchange of Alloyed Germanium Nanocrystals: A Pathway Toward Conductive Group IV Nanocrystal Films / D. A. Ruddy, P. T. Eerslev, S. E. Habas, et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2013. — Vol. 4, no. 3. — Pp. 416–421.
- [229] Genomic Design of Strong Direct-Gap Optical Transition in Si/Ge Core/Multishell Nanowires / L. Zhang, M. d’Avezac, J.-W. Luo, A. Zunger // *Nano Lett.* — 2012. — Vol. 12. — Pp. 984–991.
- [230] Near-Infrared Photoluminescence Enhancement in Ge/CdS and Ge/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Utilizing IV/II-VI Semiconductor Epitaxy / Y. Guo, C. E. Rowland, R. D. Schaller, J. Vela // *ACS Nano.* — 2014. — Vol. 8, no. 8. — Pp. 8334–8343.
- [231] Structural and Optical Characterization of Self-Assembled Ge Nanocrystal Layers Grown by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition / S. Saeed, F. Buters, K. Dohnalova, et al. // *Nanotechnology.* — 2014. — Vol. 25, no. 40. — P. 405705.
- [232] *Ramos L. E., Furthmüller J., Bechstedt F.* Quantum Confinement in Si- and Ge-Capped Nanocrystallites // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Vol. 72. — P. 045351.
- [233] Configuration-Interaction Excitonic Absorption in Small Si/Ge and Ge/Si Core/Shell Nanocrystals / E. L. de Oliveira, E. L. Albuquerque, J. S. de Sousa, et al. // *J. Phys. Chem. C.* — 2012. — Vol. 116, no. 7. — Pp. 4399–4407.
- [234] *Neupane M. R., Lake R. K., Rahman R.* Core Size Dependence of the Confinement Energies, Barrier Heights, and Hole Lifetimes in Ge-core/Si-Shell Nanocrystals // *J. Appl. Phys.* — 2011. — Vol. 110. — P. 074306.
- [235] *Neupane M. R., Rahman R., Lake R. K.* Effect of Strain on the Electronic and Optical Properties of Ge - Si Dome Shaped Nanocrystals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2015. — Vol. 17. — P. 2484.
- [236] *Yang C.-S., Kauzlarich S. M., Wang Y. C.* Synthesis and Characterization of Germanium/Si-Alkyl and Germanium/Silica Core-Shell Quantum Dots // *Chem. Mater.* — 1999. — Vol. 11, no. 12. — Pp. 3666–3670.
- [237] Self-Assembling of Ge Quantum Dots in an Alumina Matrix / M. Buljan, S. R. C. Pinto, A. G. Rolo, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 82, issue 23. — P. 235407.
- [238] *Rücker H., Methfessel M.* Anharmonic Keating model for group-IV semiconductors with application to the lattice dynamics in alloys of Si, Ge, and C // *Phys. Rev. B.* — 1995. — Vol. 52, issue 15. — Pp. 11059–11072.
- [239] *Bricogne G.* International Tables for Crystallography // B. Reciprocal Space. — D. Reidel Publishing Company, 2006. — Chap. Fourier transforms in crystallography: theory, algorithms and applications. — (International Tables for Crystallography).
- [240] Theoretical Analysis of Electronic Band Structure of 2- to 3-nm Si Nanocrystals / P. Hapala, K. Kůsová, I. Pelant, P. Jelinek // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87. — P. 195420.

- [241] Supercell Approach to the Optical Properties of Porous Silicon / M. Cruz, M. R. Beltrán, C. Wang, et al. // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 59, no. 23. — Pp. 15381–15387.
- [242] *Liang D., Bowers J. E.* Recent progress in lasers on silicon // *Nat. Photon.* — 2010. — Vol. 4. — P. 511.
- [243] Atomistic calculations of Ga(NAsP)/GaP(N) quantum wells on silicon substrate: Band structure and optical gain / C. Robert, M. Perrin, C. Cornet, et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2012. — Vol. 100, no. 11. — P. 111901.
- [244] Room temperature photoluminescence of high density (In,Ga)As/GaP quantum dots / T. Nguyen Thanh, C. Robert, C. Cornet, et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2011. — Vol. 99, no. 14. — P. 143123.
- [245] Effect of the nitrogen incorporation and fast carrier dynamics in (In,Ga)AsN/GaP self-assembled quantum dots / J.-P. Gauthier, C. Robert, S. Almosni, et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2014. — Vol. 105, no. 24. — P. 243111.
- [246] Interband absorption in charged Ge/Si type-II quantum dots / A. I. Yakimov, N. P. Stepina, A. V. Dvurechenskii, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63, issue 4. — P. 045312.
- [247] Relation between dipole moment and radiative lifetime in interface fluctuation quantum dots / A. Thränhardt, C. Ell, G. Khitrova, H. M. Gibbs // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 65, issue 3. — P. 035327.
- [248] Optical injection and detection of ballistic pure spin currents in Ge / E. J. Loren, B. A. Ruzicka, L. K. Werake, et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2009. — Vol. 95, no. 9. — P. 092107.
- [249] Optical Spin Injection and Spin Lifetime in Ge Heterostructures / F. Pezzoli, F. Bottegoni, D. Trivedi, et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 108, issue 15. — P. 156603.
- [250] *Li P., Song Y., Dery H.* Intrinsic spin lifetime of conduction electrons in germanium // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86, issue 8. — P. 085202.
- [251] *Li P., Trivedi D., Dery H.* Spin-dependent optical properties in strained silicon and germanium // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87, issue 11. — P. 115203.
- [252] *Yu P. Y., Cardona. M.* Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties. — 3rd ed. — Springer, N.Y., 2001.
- [253] *Elliott R. J.* Theory of the Effect of Spin-Orbit Coupling on Magnetic Resonance in Some Semiconductors // *Phys. Rev.* — 1954. — Vol. 96, issue 2. — Pp. 266–279.
- [254] *Yafet Y.* g Factors and Spin-Lattice Relaxation of Conduction Electrons* // T. 14 / под ред. F. Seitz, D. Turnbull. — Academic Press, 1963. — C. 1–98. — (Solid State Physics).
- [255] *Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Jorio A.* Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter. — Springer, Berlin, 2008.

- [256] Valley splitting in strained silicon quantum wells / T. B. Boykin, G. Klimeck, M. A. Eriksson, et al. // *Appl. Phys. Lett.* — 2004. — Vol. 84, no. 1. — Pp. 115–117.
- [257] Bound-hole states in a ferromagnetic (Ga,Mn)As environment / M. J. Schmidt, K. Pappert, C. Gould, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 76, issue 3. — P. 035204.
- [258] *Абакумов В. Н., Перель В. И., Ясневич И. Н.* Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках. — С.-Петербург: Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, 1997.
- [259] *Baldereschi A., Lipari N. O.* Spherical Model of Shallow Acceptor States in Semiconductors // *Phys. Rev. B.* — 1973. — Vol. 8, issue 6. — Pp. 2697–2709.
- [260] *Baldereschi A., Lipari N. O.* Cubic contributions to the spherical model of shallow acceptor states // *Phys. Rev. B.* — 1974. — Vol. 9, issue 4. — Pp. 1525–1539.
- [261] *Castner T. G.* Corrections to the Kohn-Luttinger wave function for donors in silicon // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77, issue 20. — P. 205208.
- [262] *Castner T. G.* Tetrahedral potentials and lack-of-inversion symmetry for donors in silicon // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79, issue 19. — P. 195207.
- [263] *Tang J.-M., Flatté M. E.* Multiband Tight-Binding Model of Local Magnetism in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Vol. 92, issue 4. — P. 047201.
- [264] *Tang J.-M., Levy J., Flatté M. E.* All-Electrical Control of Single Ion Spins in a Semiconductor // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 97, issue 10. — P. 106803.
- [265] Electronic structure and magnetic properties of Mn and Fe impurities near the GaAs (110) surface / M. R. Mahani, M. F. Islam, A. Pertsova, C. M. Canali // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Vol. 89, issue 16. — P. 165408.
- [266] Spatial Structure of an Individual Mn Acceptor in GaAs / A. M. Yakunin, A. Y. Silov, P. M. Koenraad, et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Vol. 92, issue 21. — P. 216806.
- [267] Zn- and Cd-induced features at the GaAs(110) and InP(110) surfaces studied by low-temperature scanning tunneling microscopy / R. de Kort, M. C. M. M. van der Wielen, A. J. A. van Roij, et al. // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63, issue 12. — P. 125336.
- [268] Atom-by-atom substitution of Mn in GaAs and visualization of their hole-mediated interactions / D. Kitchen, A. Richardella, J.-M. Tang, et al. // *Nature.* — 2006. — Vol. 442, no. 7101. — Pp. 436–439. — ISSN 0028-0836.
- [269] Local Electronic Structure near Mn Acceptors in InAs: Surface-Induced Symmetry Breaking and Coupling to Host States / F. Marczinowski, J. Wiebe, J.-M. Tang, et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 99, issue 15. — P. 157202.
- [270] *Strandberg T. O., Canali C. M., MacDonald A. H.* Magnetic properties of substitutional Mn in (110) GaAs surface and subsurface layers // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80, issue 2. — P. 024425.

- [271] *Bernholc J., Pantelides S. T.* Theory of binding energies of acceptors in semiconductors // *Phys. Rev. B.* — 1977. — Vol. 15, issue 10. — Pp. 4935–4947.
- [272] *Lipari N., Baldereschi A., Thewalt M.* Central cell effects on acceptor spectra in Si and Ge // *Solid State Communications.* — 1980. — Vol. 33, no. 3. — Pp. 277–279. — ISSN 0038-1098.
- [273] *Bhattacharjee A. K., Benoit à la Guillaume C.* Model for the Mn acceptor in GaAs // *Solid State Commun.* — 2000. — Vol. 113, no. 1. — P. 17.
- [274] *Меркулов И. А., Родина А. В.* Волновые функции и энергия связи дырки в основном состоянии акцептора в алмазоподобных полупроводниках // *Физика и техника полупроводников.* — 1994. — Т. 28, вып. 2. — С. 321.
- [275] *Малышев А., Меркулов И. А., Родина А. В.* Волновые функции основного состояния некулоновского акцептора в алмазоподобных полупроводниках // *Физика и техника полупроводников.* — 1996. — Т. 30, вып. 1. — С. 159.
- [276] *Malyshev A. V., Merkulov I. A., Rodina A. V.* Theory of acceptor-ground-state description and hot photoluminescence in cubic semiconductors // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 55, issue 7. — P. 4388.
- [277] *The Properties of the Thirty-Two Point Groups / G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz.* — M.I.T. Press, Cambridge, 1963.
- [278] *Bir G. L., Butikov E. I., Pikus G. E.* spin and combined resonance on acceptor centres in Ge and Si type crystals-I // *J. Phys. Chem. Solids.* — 1963. — Vol. 24. — Pp. 1467–1474.
- [279] *Inducing All Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip: Towards Single Molecule Engineering / S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder* // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 85, issue 13. — Pp. 2777–2780.
- [280] *Braun K.-F., Rieder K.-H.* Engineering Electronic Lifetimes in Artificial Atomic Structures // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — Vol. 88, issue 9. — P. 096801.
- [281] *Márquez J., Geelhaar L., Jacobi K.* Atomically resolved structure of InAs quantum dots // *Applied Physics Letters.* — 2001. — Vol. 78, no. 16. — Pp. 2309–2311.
- [282] *Direct Evidence for Shallow Acceptor States with Nonspherical Symmetry in GaAs / G. Mahieu, B. Grandidier, D. Deresmes, et al.* // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 94, issue 2. — P. 026407.
- [283] *Probing Semiconductor Gap States with Resonant Tunneling / S. Loth, M. Wenderoth, L. Winking, et al.* // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 96, issue 6. — P. 066403.
- [284] *Tersoff J., Hamann D. R.* Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope // *Phys. Rev. Lett.* — 1983. — Vol. 50, issue 25. — Pp. 1998–2001.
- [285] *Atom-selective imaging of the GaAs(110) surface / R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff, A. P. Fein* // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — Vol. 58, issue 12. — Pp. 1192–1195.

- [286] Contribution of Surface Resonances to Scanning Tunneling Microscopy Images: (110) Surfaces of III-V Semiconductors / P. Ebert, B. Engels, P. Richard, et al. // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 77, issue 14. — Pp. 2997–3000.
- [287] *Chapman R. A., Hutchinson W. G.* Photoexcitation and Photoionization of Neutral Manganese Acceptors in Gallium Arsenide // Phys. Rev. Lett. — 1967. — Vol. 18, issue 12. — Pp. 443–445.
- [288] Comparison between *ab initio* theory and scanning tunneling microscopy for (110) surfaces of III-V semiconductors / B. Engels, P. Richard, K. Schroeder, et al. // Phys. Rev. B. — 1998. — Vol. 58, issue 12. — Pp. 7799–7815.
- [289] Warping a single Mn acceptor wavefunction by straining the GaAs host / A. M. Yakunin, A. Y. Silov, P. M. Koenraad, et al. // Nature Materials. — 2007. — Vol. 6, no. 7. — P. 512.
- [290] Tunneling Anisotropic Magnetoresistance: A Spin-Valve-Like Tunnel Magnetoresistance Using a Single Magnetic Layer / C. Gould, C. Rüster, T. Jungwirth, et al. // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Vol. 93, issue 11. — P. 117203.
- [291] Very Large Tunneling Anisotropic Magnetoresistance of a (Ga,Mn)As/GaAs/(Ga,Mn)As Stack / C. Rüster, C. Gould, T. Jungwirth, et al. // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Vol. 94, issue 2. — P. 027203.
- [292] Magnetization-Switched Metal-Insulator Transition in a (Ga,Mn)As Tunnel Device / K. Pappert, M. J. Schmidt, S. Hümpfner, et al. // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Vol. 97, issue 18. — P. 186402.
- [293] Handbook of Spin Transport and Magnetism / под ред. E. Y. Tsymlal, I. Zutic. — Chapman, Hall/CRC, 2011. — C. 808.
- [294] Electronic structure of the neutral manganese acceptor in gallium arsenide / J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening, et al. // Phys. Rev. Lett. — 1987. — Vol. 59, no. 2. — Pp. 240–243. — ISSN 0031-9007.
- [295] *Tang J.-M., Flatté M. E.* Spin-orientation-dependent spatial structure of a magnetic acceptor state in a zinc-blende semiconductor // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 72, no. 16. — P. 161315.
- [296] *Koenraad P. M., Flatté M. E.* Single dopants in semiconductors // Nat Mater. — 2011. — Vol. 10, issue 2. — P. 91.
- [297] *Krebs O., Benjamin E., Lemaître A.* Magnetic anisotropy of singly Mn-doped InAs/GaAs quantum dots // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 80, issue 16. — P. 165315.
- [298] *Bardeen J.* Tunnelling from a Many-Particle Point of View // Phys. Rev. Lett. — 1961. — Vol. 6, issue 2. — Pp. 57–59.