

Politechnika Wrocławska



INSTYTUT FIZYKI

Janusz Andrzejewski

OBLICZENIA STRUKTURY PASMOWEJ ZŁOŻONYCH ZWIĄZKÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH TYPU Zn_3P_2

PRACA DOKTORSKA

Promotor: prof. dr hab. Jan Misiewicz



Wrocław, 1999

Składam serdecznie podziękowania:

Panu prof. dr. hab. Janowi Misiewiczowi
za opieką naukową.

dr. Włodzimierzowi Salejdzie, dr. Janowi Szatkowskiemu,
dr. Kazimierzowi Sierańskiemu, dr. Maciejowi Kubisie
i innym kolegom za cenne i inspirujące dyskusje.

Spis treści

1. Wstęp	4
2. Podstawowe właściwości Zn_3P_2 i Cd_3P_2	7
3. Metody obliczania właściwości fizycznych	13
3.1. Symetria pasm energetycznych	14
3.2. Gęstość stanów elektronowych	21
3.3. Współczynnik odbicia fali elektromagnetycznej	24
3.4. Właściwości sprężyste	26
4. Metody obliczania pasmowych struktur elektronowych	33
4.1. Metoda empirycznego pseudopotencjału	34
4.2. Metody funkcjonału gęstości	40
4.2.1. Metoda linearyzowanych uzupełnionych fal płaskich	43
4.2.2. Metoda pseudopotencjału <i>ab-initio</i>	45
5. Analiza uproszczeń struktury krystalograficznej związków półprzewodnikowych typu Zn_3P_2	51
5.1. Struktura o pełnej symetrii Zn_3P_2 i Cd_3P_2 — D_{4h}^{15}	61
5.2. Symetria D_{4h}^{17}	66
5.3. Symetria O_h^9	67
5.4. Symetria T_h^7	67
5.5. Symetria O_h^4	68
5.6. Symetria O_h^5	75
5.7. Symetria T_d^2	77

6. Obliczenia numeryczne metodą NEPM — Zn_3P_2	78
6.1. Program do obliczeń metodą NEPM — program <i>Spaghetti</i>	78
6.2. Obliczanie czynników atomowych pseudopotencjału cynku oraz fosforu . . .	81
6.3. Pełna struktura krystalograficzna	86
6.4. Przybliżenie położenia idealnych	91
6.5. Przybliżenia D_{4h}^{17} , O_h^9 oraz bixbytu (T_h^7)	95
6.6. Przybliżenie anty- Ag_2O_3	100
6.7. Przybliżenie blendy cynkowej oraz antyfluorytu	104
6.8. Symetria pasm	111
6.8.1. Co by było gdyby uwzględnić oddziaływanie spin-orbita?	118
7. Obliczenia numeryczne metodą FLAPW — Zn_3P_2 i Cd_3P_2	121
7.1. Programy do obliczeń metodą FLAPW — pakiet <i>WIEN95</i>	121
7.2. Pełna struktura krystalograficzna	123
7.3. Przybliżenie bixbytu	127
7.4. Przybliżenie anty- Ag_2O_3	131
7.5. Obliczenia współczynników ściśliwości — Zn_3P_2	135
7.6. Dlaczego jest tak dobrze skoro jest tak źle?	139
8. Obliczenia numeryczne metodą PAIM — Zn_3P_2	144
8.1. Programy do obliczeń metodą PAIM	144
8.1.1. Pakiet <i>fhiPP</i> — obliczenia pseudopotencjałów	144
8.1.2. Pakiet <i>fhi96md</i>	145
8.1.3. Modyfikacja pakietu <i>fhi96md</i>	147
8.2. Pseudopotencjały cynku i fosforu	148
8.3. Pełna struktura krystalograficzna	156
8.4. Przybliżenie anty- Ag_2O_3	158
9. Dyskusja wyników obliczeń	160
10. Podsumowanie	168
A. Niektóre odpowiedniki terminologii angielskiej	172

B. Wyniki testowe dla GaP	174
C. Algorytmy optymalizacyjne	178
C.1. Algorytmy genetyczne	180
C.1.1. Prosty algorytm genetyczny	182
C.2. Symulowane wyżarzanie	185
C.2.1. Schemat algorytmu	186
D. Wektory własne w punkcie Γ dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2	190
Literatura	195

Rozdział 1.

Wstęp

Złożone związki półprzewodnikowe Zn_3P_2 oraz Cd_3P_2 są materiałami o interesujących właściwościach i potencjalnie dużych możliwościach zastosowań praktycznych. W przypadku fosforu cynku związane jest to głównie z wysoką fotoczułością i zdolnością przetwarzania energii słonecznej na elektryczną w zakresie UV–podczerwień. Natomiast fosforek kadmu może być wykorzystywany do wytwarzania laserów. Technologia otrzymywania tych związków stoi jeszcze na stosunkowo niskim poziomie w porównaniu z technologią związków *III–V*, na przykład fosforek cynku otrzymywany metodami tradycyjnymi wykazuje przewodność zawsze typu *p*. Pojawiły się jednak ostatnio doniesienia o próbach otrzymywania cienkich warstw Zn_3P_2 o przewodności typu *n*. Niedostatecznie poznana struktura pasmowa związków półprzewodnikowych typu Zn_3P_2 dodatkowo osłabia rozwój prac technologicznych.

Półprzewodniki typu Zn_3P_2 do tej pory nie doczekały się w literaturze systematycznej i gruntownej analizy teoretycznej. Komórka elementarna tych związków z dużą ilością atomów oraz niską symetrią nie pozwala na łatwe zastosowanie metod obliczeń struktury pasmowej znanych z obliczeń przeprowadzonych dla takich półprzewodników jak krzem, german czy związki *III–V*. Dotychczas znane wyniki prac teoretycznych na temat omawianych tutaj materiałów otrzymano przy drastycznych uproszczeniach polegających na zastąpieniu rzeczywistej struktury krystalograficznej strukturą blendy cynkowej lub fluorytu. Pomijano przy tym całkowicie analizę wpływu tych uproszczających założeń na otrzymane wyniki. Dodatkowe trudności wynikają z faktu niejednoznaczności niektórych wyników eksperymentalnych dotyczących Zn_3P_2 .

Cele pracy:

1. Zaproponowanie i analiza nowych przybliżeń struktury krystalograficznej związków półprzewodnikowych typu Zn_3P_2 w celu efektywniejszego wykonywania obliczeń teoretycznych.
2. Obliczenie struktury pasmowej Zn_3P_2 dla pełnej symetrii oraz dla zaproponowanych przybliżeń struktury krystalograficznej.
3. Przeanalizowanie uproszczeń struktury krystalograficznej pod kątem stosowności otrzymanych wyników obliczeń do interpretacji danych eksperymentalnych.

Celem nadrzędnym pracy jest zbadanie problemu wpływu uproszczeń krystalograficznych złożonej komórki elementarnej związku półprzewodnikowego na jego strukturę pasm energetycznych.

W rozdziale 2 rozprawy przedstawiono obecny stan wiedzy na temat podstawowych właściwości Zn_3P_2 oraz Cd_3P_2 . Następne dwa rozdziały poświęcone są opisowi metod obliczania właściwości fizycznych oraz pasmowych struktur elektronowych. Przedstawiają one podstawowe idee i tezy odsyłając czytelnika do książek, artykułów przeglądowych oraz materiałów oryginalnych po bardziej szczegółowe informacje.

W rozdziale 5 szczegółowo przeanalizowano zarówno zaproponowane przez autora przybliżenia rzeczywistej struktury krystalograficznej półprzewodników typu Zn_3P_2 jak i dotychczas używane przybliżenia strukturami krystalograficznymi blendy cynkowej oraz fluorytu.

Przeprowadzenie obliczeń struktury pasmowej Zn_3P_2 dla pełnej struktury krystalograficznej oraz dla wszystkich możliwych uproszczeń krystalograficznych ma na celu przeanalizowanie wpływu owych uproszczeń na otrzymane wyniki. Wykonanie obliczeń dla Cd_3P_2 pozwala na obiektywniejsze spojrzenie na to, jak uproszczenia struktury krystalograficznej wpływają na otrzymane wyniki. Uniezależnia wyciągane wnioski od specyficznych właściwości danego materiału.

W celu obliczenia własności fizycznych użyto następujących metod obliczeniowych:

1. Nielokalnej empirycznej metody pseudopotencjału (NEPM).
2. Pełnopotencjałowej metody linearyzowanych fal płaskich (FLAPW).

3. Metody pseudopotencjału *ab-initio* (PAIM).

Do obliczeń metodą NEPM został w ramach niniejszej pracy opracowany program *Spaghetti*. Umożliwia on, poza obliczeniem wartości przerw energetycznych, także obliczenie gęstości stanów elektronowych oraz współczynnika odbicia. Program ten został przetestowany na przykładzie GaP.

Różne interpretacje wyników eksperymentalnych dotyczących Zn_3P_2 oraz brak jednoznacznego dowodu co do typu przerwy energetycznej nakazują szczególną ostrożność przy obliczeniach metodą NEPM. Z tego względu zastosowano różne algorytmy optymalizacji:

- Zmodyfikowana metoda Newtona.
- Algorytm genetyczny (mGA).
- Algorytm symulowanego wyżarzania (ASA).

Program *WIEN95* do obliczeń metodą FLAPW został zakupiony, natomiast program *fhi96md* jest ogólnie dostępnym programem do obliczeń metodą PAIM. Program *fhi96md* został przez autora rozszerzony o moduł pozwalający na obliczanie gęstości stanów elektronowych.

Rozdział 2.

Podstawowe właściwości Zn_3P_2 i Cd_3P_2

Fosforek cynku Zn_3P_2 oraz fosforek kadmu Cd_3P_2 są związkami półprzewodnikowymi typu $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$. Fosforek cynku otrzymany metodami tradycyjnymi wykazuje przewodność typu p — spowodowane jest to nadmiarem fosforu w pozycjach międzywęzłowych [1, 2]. Z powodu silnej samokompensacji do tej pory są jedynie pojedyncze doniesienia na temat przewodności typu n w fosforku cynku [3, 4, 5].

Fosforek kadmu otrzymany w sposób tradycyjny jest półprzewodnikiem typu n — spowodowane jest to występowaniem wakansów fosforowych [2, 6]. W materiale tym zaobserwowano akcję laserową w pasmie $2\text{ }\mu\text{m}$ [2].

Dzięki zdolności przetwarzania energii słonecznej na energię elektryczną w zakresie UV–podczerwień Zn_3P_2 może być wykorzystany do budowy ogniw słonecznych [7] a dzięki wysokiej fotoczułości do zastosowań w optoelektronice [7, 8, 9]:

1. Podstawowa krawędź absorpcji leży w obszarze $1.4 \div 1.6\text{ eV}$ co odpowiada optymalnemu zakresowi dla baterii słonecznych.
2. Droga dyfuzji dla elektronów jest stosunkowo długa — około $10\text{ }\mu\text{m}$.
3. Duży współczynnik absorpcji większy od 10^4 cm^{-1} .
4. Oba składniki powszechnie występują w przyrodzie.

W związkach potrójnych $(\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x})_3\text{P}_2$ przerwa energetyczna zmienia się od 1.56 eV dla Zn_3P_2 do 0.61 eV w Cd_3P_2 [10, 11, 12]. Duże zainteresowanie budzi nowa rodzina

półprzewodników półmagnetycznych o symetrii tetragonalnej wykorzystujących związki $II-V$ z manganem [13].

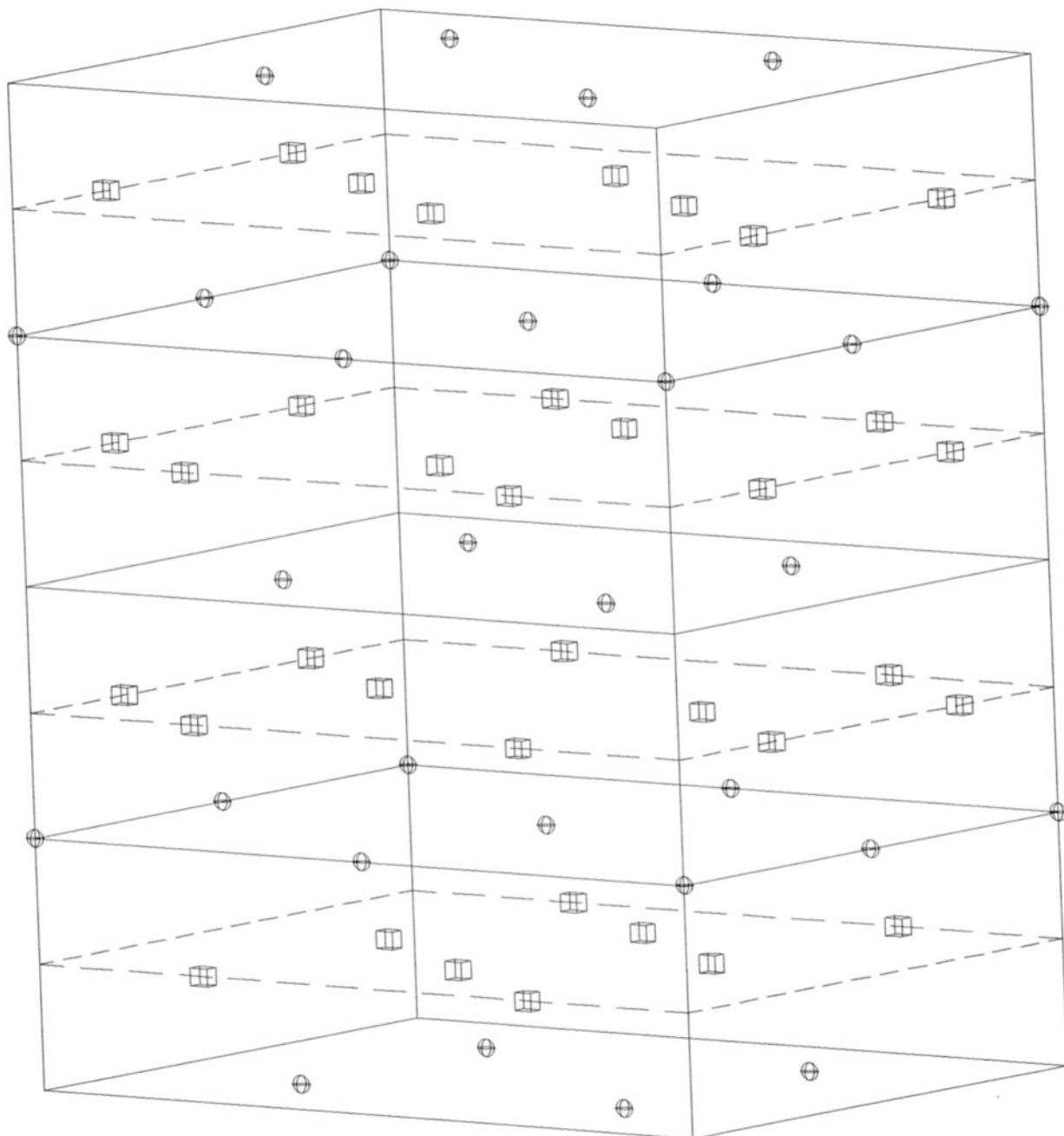
Struktura krystalograficzna fosforków cynku oraz kadmu jest taka sama i bardzo złożona. Krystalizują one w sieci tetragonalnej prymitywnej. W jednej komórce elementarnej mamy osiem cząsteczek związku — szesnaście anionów (atomy fosforu) oraz dwadzieścia cztery kationy (atomy cynku lub kadmu). Układ tych czterdziestu atomów wykazuje symetrię grupy przestrzennej $D_{4h}^{15} - P4_2/nmc$ [14, 15]. Komórka elementarna przedstawiona jest na rysunku 2.1. Od jednej z odmian alotropowych Zn_3P_2 komórka ta zwana jest też komórką $\alpha\text{-Zn}_3\text{P}_2$.

Jak widać z rysunku 2.1 w komórce tej można wyróżnić 8 równoodległych i prostopadłych (w stosunku do kierunku osi Z) płaszczyzn. Płaszczyzny zajmowane przez aniony przedzielone są płaszczyznami okupowanymi przez kationy. Najbliższymi sąsiadami kationów są 4 atomy fosforu umieszczone w wierzchołkach zdeformowanego tetraedru. Każdy atom fosforu otoczony jest przez 6 atomów cynku lub kadmu umieszczonych w wierzchołkach lekko zdeformowanego sześcianu. W komórce elementarnej możemy wyróżnić 4 takie sześciany, w których luki metalowe leżą na przekątnej sześcianu. Te 4 przekątne wyznaczone przez owe luki określają 4 różne kierunki w przestrzeni (patrz także rozdział 5).

W odróżnieniu od dobrze znanych związków półprzewodnikowych $A^{III}B^V$ (np: GaAs, GaP) lub $A^{II}B^{VI}$ (np: ZnS, CdTe), w których mamy 4 elektrony na jeden atom, w związkach $A^{II}B^V$ na dwa atomy przypada tylko 7 elektronów. Jest oczywiste, że ta z pozoru niewielka różnica jest przyczyną tego, że związki $II-V$ mają własności odmienne od związków $A^{III}B^V$ i $A^{II}B^{VI}$.

Duża komórka elementarna ze znaczną ilością atomów oraz stosunkowo niską symetrią (w porównaniu do półprzewodników typu $A^{III}B^V$) powoduje, że obliczenia struktury pasmowej są bardzo utrudnione. Dla pełnej struktury krystalograficznej do tej pory nie przeprowadzono obliczeń ani dla Zn_3P_2 ani dla Cd_3P_2 .

Jak już zostało wspomniane, aniony oraz kationy w tych związkach rozłożone są na naprzemianległych płaszczyznach oddalonych od siebie o $\frac{1}{8}c$, gdzie c — stała sieci pełnej struktury krystalograficznej w kierunku osi Z . Można wyróżnić dwa rodzaje płaszczyzn, na których leżą aniony i cztery rodzaje tych, które utworzone są z kationów. Te ostatnie różnią się od siebie tylko położeniami luk atomowych. Załóżmy na chwilę, że wszystkie



Rysunek 2.1. Komórka elementarna półprzewodnika typu Zn_3P_2 . Sferami oznaczono atomy fosforu, sześciianami — kationy (cynk lub kadm).

luki wypełnione są atomami metalu. Wtedy w miejsce czterech rodzajów płaszczyzn, utworzonych przez kationy metalowe otrzymamy tylko jedną i komórka przedstawiona na rysunku 2.1 rozpadnie się na dwie identyczne komórki. Tak powstała komórka elementarna jest komórką prostą tetraedryczną o stałych sieci a oraz $c' = \frac{c}{2}$. Nowa komórka zawiera 16 kationów i 8 atomów fosforu rozłożonych na czterech płaszczyznach oddalonych od siebie o $\frac{c'}{4}$ i odpowiada związkowi o stechiometrii typu Zn_2P . Aby obliczyć strukturę pasmową związku o stechiometrii typu Zn_3P_2 Lin-Chung [16] założyła, że pseudopotencjał luk i ich czynnik strukturalny można wyrazić przez te same wielkości co dla atomów metalu (patrz rozdział 4.1 wzór (4.18))

$$V_{PS}^{luk} S^{luk} = -\alpha V_{PS}^{kat} S^{kat}, \quad (2.1)$$

gdzie V_{PS}^{luk} — pseudopotencjał luki, V_{PS}^{kat} — pseudopotencjał kationu, S^{luk} — czynnik strukturalny luki i S^{kat} — czynnik strukturalny kationu. Wychodząc z założenia, że na cztery atomy cynku lub kadmu przypada jeden powstały poprzez wypełnienie luki, przyjęto parametr $\alpha = \frac{1}{4}$ [16]. Przybliżenie to, polegające na uśrednieniu luk kationowych opisane wzorem (2.1) znane jest pod nazwą przybliżenia kryształu wirtualnego. Parametr α ma prosty sens fizyczny: $\alpha = 0$ oznacza całkowity brak luk kationowych, $\alpha = 1$ oznacza natomiast brak kationów w związku.

Dla obliczeń struktury elektronowej Zn_3P_2 oraz Cd_3P_2 Lin-Chung założyła, że stałe sieci komórek elementarnych spełniają relację: $a = \frac{c}{\sqrt{2}}$ [16]. Pozwala to przybliżyć rzeczywistą komórkę elementarną fosforków cynku oraz kadmu wykazującą symetrię D_{4h}^{15} przez regularną powierzchniowo centrowaną komórkę elementarną o znacznie wyższej symetrii. W zależności od tego w jaki sposób uwzględnia się luki metalowe otrzymuje się albo przybliżenie antyfluorytu [16, 17, 18] albo przybliżenie blendy cynkowej [19, 20]. Przybliżenie antyfluorytu polega na dodaniu w miejsca luk metalowych „fikcyjnych” atomów metalu. W ten sposób otrzymujemy dwa atomy metalu na komórkę elementarną z trzema elektronami walencyjnymi. Przybliżenie blendy cynkowej polega na zastąpieniu trzech atomów metalu dwoma „fikcyjnymi” atomami metalu. Te „fikcyjne” atomy metalu posiadają te same energie stanów s i p co usunięty lub dodany atom metalu oraz posiadają ponadto 3 elektrony walencyjne.

Pierwsze obliczenia struktur elektronowych oparte na metodzie pseudopotencjału [16] oraz na metodzie ciasnego wiązania [17] przeprowadzone dla fosforków cynku oraz kadmu

wykorzystywały wyniki otrzymane podczas badania innych, bardziej znanych półprzewodników *II–VI* czy *III–V*. Wiadomo jest, że związki z cynkiem, kadmem czy fosforem są w tych rodzinach bardzo popularne i szeroko przebadane. Otrzymane w ten sam sposób wyniki dla związków *II–V* znacznie odbiegały od danych eksperymentalnych. Wykorzystując krytyczną dyskusję wyników Lin–Chung [16], w pracy [21] próbowano poprawić zgodność wyników z danymi eksperymentalnymi. Tę poprawę wyników próbowano uzyskać poprzez uwzględnienie oddziaływania spin–orbita i deformacji tetragonalnej potraktowanej jako zaburzenie. Otrzymany obraz różnił się znacznie od tego, jaki próbowała przewidzieć Lin–Chung. Uwzględnienie oddziaływania spin–orbita i efektów tetragonalnego pola krystalicznego nie poprawia jednak zgodności modelu przedstawionego w pracy [16] z danymi doświadczalnymi.

W pracy [22] zaprezentowano obliczenia struktury pasmowej Cd_3P_2 metodą pseudopotencjału w przybliżeniu wirtualnego kryształu. W obliczeniach tych użycie wektorów prymitywnych prostej sieci tetragonalnej pozwoliło na uwzględnienie deformacji w kierunku osi Z . Czynniki strukturalne zostały obliczone w taki sam sposób jak to zrobiła Lin–Chung (patrz wzór (2.1)) przy czym parametr α traktowano jako parametr modelu mogący się zmieniać od zera do jedności. W wyniku obliczeń otrzymano że minimum pasma przewodnictwa oraz maksimum pasma walencyjnego znajduje się na kierunku $[010]$ (kierunek Δ), przy czym minimum pasma przewodnictwa oddalone jest o 10 % a maksimum pasma walencyjnego o 2 % od punktu Γ . Obliczona odległość między tymi pasmami wynosi 0.47 eV.

Metoda empirycznego pseudopotencjału (EPM) [23] oraz empiryczna metoda ciasnego wiązania (SETB) [24] pozwalają na znaczną poprawę otrzymanych wyników. Obie te metody polegają na dopasowaniu pseudopotencjałów w EPM oraz całek oddziaływania w SETB tak, aby otrzymać jak najlepszą zgodność z doświadczeniem. Obliczenia przeprowadzone dla przybliżenia blendy cynkowej metodą SETB wskazują na przerwę prostą rzędu 0.53 eV [19]. Wynik ten jest w bardzo dobrej zgodzie z danymi uzyskanymi z pomiarów optycznych [25] jak i z wynikami pomiarów oscylacji Shubnikowa–de Haasa [26], które to są bezpośrednim dowodem na występowanie przerwy prostej w Cd_3P_2 . Brak bezpośredniego eksperymentu, który by rozstrzygał typ podstawowej przerwy w Zn_3P_2 jest powodem różnych interpretacji wyników dla tego związku. Pomiarów optycznych wy-



konane przez Fagena [27] oraz Nayak'a [28] wskazują na przerwę prostą rzędu 1.55 eV, Pawlikowskiego [29] na przerwę prostą równą 1.51 eV, Misiewicza [8] na przerwę prostą o energii 1.6 eV. Wyniki te są zgodne z wynikami obliczeń przeprowadzonych w [20] metodą EPM dla przybliżenia anty-fluorytu, gdzie obliczona przerwa energetyczna wynosi 1.59 eV. Oprócz doniesień o występowaniu prostej przerwy energetycznej w Zn_3P_2 są również prace wskazujące na obecność skośnej przerwy o energii 1.26 eV [30], 1.315 eV [11, 31] oraz 1.4 eV [32] w temperaturze pokojowej. Potwierdzeniem tych pomiarów są obliczenia wykonane metodą SETB dla przybliżenia blendy cynkowej [19], gdzie otrzymano przerwę skośną rzędu 1.41 eV oraz przerwę prostą rzędu 1.56 eV.

Wiele światła na problem rodzaju przerwy energetycznej może dać eksperyment polegający na zmierzeniu zależności współczynnika absorpcji od ciśnienia [33]. Jednak aby móc zinterpretować ów eksperyment potrzebna jest znajomość współczynników sprężystości.

Rozdział 3.

Metody obliczania właściwości fizycznych

Jedną z najogólniejszych metod stosowanych w fizyce do wyjaśnienia właściwości układów fizycznych jest wykorzystanie symetrii. Matematycznym opisem symetrii jest teoria grup. W rozdziale tym przedstawię krótko związki symetrii kryształu z symetrią jego własności fizycznych, ograniczając się do kilku zastosowań teorii grup: symetrii pasm, gęstości stanów, współczynnika odbicia oraz energii całkowitej odkształconego kryształu. Powiązanie tych oraz innych wielkości fizycznych z symetrią kryształu można znaleźć w wielu monografiach poświęconych symetrii [34, 35]. Za klucz do powiązania własności fizycznych kryształu z jego symetrią posłuży nam zasadniczy postulat fizyki kryształów, znany jako zasada Neumanna [34]. Można ją sformułować następująco:

Elementy symetrii danej własności fizycznej kryształu muszą zawierać elementy symetrii grupy punktowej kryształu.

Symetrię sieci krystalograficznej opisuje 230 grup przestrzennych. Jeżeli w sieci krystalograficznej wybrać jakiś punkt, to symetrię otoczenia tego punktu opisuje nam grupa punktowa kryształu. Dzięki zasadzie Neumanna wiemy, że określa ona symetrię ścian kryształu oraz jego własności fizyczne. Istnieją 32 grupy punktowe przy czym każdej grupie punktowej w jednoznaczny sposób przyporządkowana jest jedna z siedmiu klas krystalograficznych. Klasa krystalograficzna kryształu czyli grupa symetrii jego kierunków wyznacza własności makroskopowe kryształu.

Należy zwrócić uwagę, że zasada Neumanna nie postuluje iż elementy symetrii własności fizycznej są takie same jak elementy symetrii grupy punktowej. Mówi jedynie, iż elementy symetrii własności fizycznej muszą zawierać elementy symetrii grupy punktowej. Dla ilustracji tej zasady można podać fakt, że kryształy regularne są optycznie izotropowe.

Reasumując, własność fizyczna może posiadać pewną charakterystyczną symetrię — niezależną od symetrii kryształu. Jednak zgodnie z zasadą Neumanna własność fizyczna w danym kryształcie musi również zawierać elementy symetrii kryształu. Nałożenie się tych dwóch symetrii (tzn. symetrii wielkości fizycznej niezależnej od symetrii kryształu oraz symetrii grupy punktowej) powoduje często że w wyniku tego wielkość fizyczna ma wyższą symetrię niż sam kryształ.

Grupa przestrzenna kryształu G jest to zbiór wszystkich operacji symetrii, które przeprowadzają wszystkie punkty obiektu geometrycznego w równoważne. Równoważnymi punktami obiektu będziemy nazywali takie punkty, których wszystkie własności fizyczne i geometryczne są identyczne.

3.1. Symetria pasm energetycznych

Chcąc określić symetrię pasm w kryształcie musimy zbadać jego własności mikroskopowe. Teorią pozwalającą na opisanie własności mikroskopowych jest teoria grup przestrzennych kryształu.

Grupa przestrzenna G kryształu jest to zbiór wszystkich operacji symetrii względem których krystalograficzna struktura przestrzenna jest niezmiennicza.

Dowolny element grupy przestrzennej G jest wygodnie przedstawić za pomocą operatorów Seitz'a — $\{p|\mathbf{v}\}$ [38], gdzie p jest operacją punktową, a $\mathbf{v}$ translacją. Działanie $\{p|\mathbf{v}\}$ na wektor $\mathbf{r}$ w przestrzeni konfiguracyjnej jest zdefiniowane jako operacja punktowa działająca wpierw na $\mathbf{r}$, po której dokonujemy translację o wektor $\mathbf{v}$

$$\{p|\mathbf{v}\}\mathbf{r} = p\mathbf{r} + \mathbf{v} . \quad (3.1)$$

Aby określić grupę punktową należy podać jej wszystkie elementy. W grupie przestrzennej należy jeszcze wskazać położenie elementu obrotowego wewnątrz komórki elementarnej, a tę rolę spełnia właśnie wektor $\mathbf{v}$.

Podam teraz symbole Schönfliesa, stosowane szeroko do oznaczenia operacji symetrii grup punktowych:

E — identyczność — jest operacją tożsamościową, której punktami równoważnymi są wszystkie punkty przestrzeni.

C_{ni} — obrót właściwy o kąt $2\pi/n$ wokół osi i .

σ_m — odbicie w płaszczyźnie prostopadłej do osi m

S_{ni} — obrót niewłaściwy o kąt $2\pi/n$ wokół osi i . Na obrót niewłaściwy składa się obrót właściwy i odbicie w płaszczyźnie prostopadłej do osi i .

I — inwersja — operacja odbicia względem punktu zwanego środkiem inwersji. Operacja ta zmienia znaki współrzędnych przestrzennych.

Wszystkie operacje grupy przestrzennej G mogą być wyszczególnione jako operatory Seitz'a:

$$\text{Operacja punktowa} - \{p|\mathbf{0}\} . \quad (3.2)$$

$$\text{Translacja} - \{E|\mathbf{t}\} . \quad (3.3)$$

$$\text{Przekształcenie tożsamościowe} - \{E|\mathbf{0}\} . \quad (3.4)$$

Zbiór wszystkich operacji punktowych $\{p|\mathbf{0}\}$ w G jest grupą, zwaną grupą punktową P . Nie jest to jednak podgrupa grupy G . Grupą punktową grupy przestrzennej D_{6h}^4 jest D_{6h} , podczas gdy D_{3h} jest podgrupą punktową D_{6h}^4 . Grupy przestrzenne posiadające te same grupy punktowe należą do tych samych klas krystalograficznych. Natomiast różne grupy przestrzenne należące do tej samej klasy krystalograficznej różnią się wyborem wektorów $\mathbf{v}$. Z uwagi na to grupy przestrzenne dzielą się na symorficzne — wektor $\mathbf{v}$ jest wektorem sieci Bravais'ego oraz na grupy niesymorficzne — wektor $\mathbf{v}$ nie jest wektorem sieci Bravais'ego. Wektor nie będący wektorem sieci Bravais'ego nazywa się wektorem ułamkowym (translacją ułamkową) i jest oznaczany symbolem τ .

Reguła mnożenia dwóch operatorów Seitz'a dana jest relacją

$$\{p_2|\mathbf{v}_2\}\{p_1|\mathbf{v}_1\} = \{p_2p_1|\mathbf{v}_2 + p_2\mathbf{v}_1\} , \quad (3.5)$$

a element odwrotny do $\{p|\mathbf{v}\}$ ma postać

$$\{p|\mathbf{v}\}^{-1} = \{p^{-1}| -p^{-1}\mathbf{v}\} . \quad (3.6)$$

Jeżeli przesuniemy początek układu współrzędnych o wektor $+\mathbf{v}_0$ wówczas element grupy przestrzennej w przesuniętym układzie współrzędnych $\{p_2|\mathbf{v}_2\}$ będzie wyrażał się przez element grupy przestrzennej w układzie nieprzesuniętym $\{p_1|\mathbf{v}_1\}$ relacjami

$$p_2 = p_1 , \quad (3.7)$$

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_1 + p_1\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_0 . \quad (3.8)$$

Działanie operatora punktowego p elementu symetrii $\{p|\mathbf{v}\}$ grupy przestrzennej na dowolny wektor $\mathbf{r}$ można wygodnie zapisać stosując oznaczenia Jonesa [38]. Symbolem Jonesa operacji C_{2x} jest $x\bar{y}\bar{z}$ co oznacza, że po działaniu operacją C_{2x} na wektor $\mathbf{r}$ o współrzędnych (x, y, z) otrzymujemy wektor $\mathbf{r}'$ o współrzędnych $(x, \bar{y}, \bar{z})$.

Stacjonarny stan elektronu znajdującego się w polu zewnętrznym zadaje równanie Schrödingera

$$H(\mathbf{r})\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi = E\psi . \quad (3.9)$$

Ponieważ operator energii kinetycznej

$$T = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (3.10)$$

jest niezmienniczy względem dowolnej operacji grupy przestrzennej, to symetria hamiltonianu $H(\mathbf{r})$ jest określona przez symetrię potencjału $V(\mathbf{r})$.

Grupą Schrödingera nazywamy zbiór operacji symetrii dowolnego układu kwantowo-mechanicznego który nie zmienia hamiltonianu tego układu. Jak wiadomo, zbiór operacji symetrii hamiltonianu komutuje z tymże hamiltonianem.

Zgodnie z drugim lematem Schura głoszącym bezpośrednio, że układ funkcji będących rozwiązaniem równania Schrödingera (3.9) oraz transformujących się pod działaniem operacji symetrii według danej reprezentacji nieprzywiedlnej grupy symetrii są zdegenerowanymi funkcjami (stanami) własnymi hamiltonianu. O nieprzywiedlnej reprezentacji, według której transformują się takie stany własne hamiltonianu mówimy, że opisuje ona symetrię stanów. Oczywiście, jest rzeczą możliwą, że dla danego hamiltonianu istnieją stany własne o różnej symetrii, które mimo to są stanami zdegenerowanymi. Sytuacja

taka będzie jednak zależała już od szczególnej postaci hamiltonianu, a nie bezpośrednio od jego symetrii. W takim przypadku powiemy, że mamy do czynienia z degeneracją przypadkową. Można oczekiwać, że przypadkowe degeneracje będą usuwane przez jakąkolwiek modyfikację hamiltonianu, nawet wtedy, gdy zachowywać on będzie swoją początkową symetrię. Wniosek ten głoszący, że wszystkie wartości własne i funkcje własne układu mogą być klasyfikowane według reprezentacji nieredukowalnych grupy Schrödingera nazywa się często twierdzeniem Wignera.

Problem ruchu elektronów w ciele stałym jest z natury rzeczy zagadnieniem wieloelektronowym, gdyż pełny operator Hamiltona ciała stałego zawiera, obok jednocząstkowych potencjałów opisujących oddziaływanie elektronów z masywnymi jądrami atomowymi, również i potencjały dwucząstkowe wzajemnych oddziaływań elektronów. W przybliżeniu elektronów niezależnych te ostatnie oddziaływania zastępuje się efektywnym potencjałem jednocząstkowym — potencjał ten, bez względu na postać funkcyjną, w kryształach idealnym musi być okresowy

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) , \quad (3.11)$$

gdzie $\mathbf{R}$ — wektor sieci Bravais'go, postaci

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{t}_1 + n_2 \mathbf{t}_2 + n_3 \mathbf{t}_3 . \quad (3.12)$$

Wektory $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$ nazywamy wektorami prymitywnymi sieci prostej, a współczynniki n_1, n_2, n_3 przybierają dowolne wartości całkowite.

Dla potencjału posiadającego własność okresowości (3.11) rozwiązanie równanie (3.9) możemy zapisać w postaci funkcji Blocha (twierdzenie Blocha) [39]

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \psi(\mathbf{r}) , \quad (3.13)$$

gdzie $\mathbf{k}$ — pewien wektor. Nakładając odpowiednie warunki brzegowe można wykazać, że wektor $\mathbf{k}$ powinien być rzeczywisty i otrzymać warunki określające dopuszczalne wartości tego wektora. Najczęściej używanymi warunkami brzegowymi są warunki makroskopowej okresowości typu warunków Borna–von Karmana

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{t}_i) = \psi(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3, \quad (3.14)$$

gdzie N_i są liczbami całkowitymi rzędu $N^{1/3}$, gdzie $N = N_1 N_2 N_3$ jest całkowitą liczbą komórek prymitywnych w kryształach. Korzystając ze wzorów (3.13) oraz (3.14) rozwiązanie

równania (3.9) możemy zapisać w postaci

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) , \quad (3.15)$$

gdzie współczynniki $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ nazywane są amplitudą funkcji Blocha, spełniają one relacje

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) . \quad (3.16)$$

Dyskretny wskaźnik n numeruje kolejne wartości własne równania (3.9) tj. kolejne pasma energetyczne.

Wektor falowy możemy zapisać w postaci

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \mathbf{g}_i , \quad (3.17)$$

gdzie m_i są dowolnymi liczbami całkowitymi. Wektory $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ dane są poprzez wyrażenia

$$\mathbf{g}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3}{\mathbf{t}_1 \cdot (\mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3)} , \quad \mathbf{g}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{t}_3 \times \mathbf{t}_1}{\mathbf{t}_1 \cdot (\mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3)} , \quad \mathbf{g}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{t}_1 \times \mathbf{t}_2}{\mathbf{t}_1 \cdot (\mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3)} . \quad (3.18)$$

Wektory te oraz wektory sieci Bravais'go (3.12) spełniają relacje

$$\mathbf{t}_i \cdot \mathbf{g}_j = 2\pi \delta_{ij} , \quad \text{dla } i, j = 1, 2, 3. \quad (3.19)$$

Siecią odwrotną nazywamy zbiór wszystkich tych wektorów falowych $\mathbf{G}$ postaci

$$\mathbf{G} = k_1 \mathbf{g}_1 + k_2 \mathbf{g}_2 + k_3 \mathbf{g}_3 , \quad (3.20)$$

gdzie k_1, k_2 i k_3 są dowolnymi liczbami całkowitymi oraz dla których odpowiednie fale płaskie mają okresowość sieci. Innymi słowy, wektor $\mathbf{G}$ należy do sieci odwrotnej wtedy i tylko wtedy, gdy dla dowolnego $\mathbf{r}$ i wszystkich wektorów $\mathbf{R}$ sieci Bravais'go mamy

$$e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} . \quad (3.21)$$

Wektory $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2$ oraz $\mathbf{g}_3$ nazywamy wektorami prymitywnymi sieci odwrotnej.

Sieć odwrotną definiuje się w odniesieniu do danej sieci Bravais'go oraz można ją definiować na różne sposoby w zależności od wyboru zbioru wektorów $\mathbf{R}$. Dla każdej sieci Bravais'go można zawsze wybrać komórkę prymitywną o pełnej symetrii tej sieci Bravais'go. Najczęściej wybiera się wtedy tak zwaną komórkę Wignera–Seitza. Komórka Wignera–Seitza sieci odwrotnej nazywana jest pierwszą strefą Brillouina.

Działanie na funkcję Blocha (3.15) operatora grupy przestrzennej $\{p|\mathbf{v}\}$, jest zadane przez relację

$$\{p|\mathbf{v}\}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{p\mathbf{k}}(\mathbf{r}) . \quad (3.22)$$

W związku z tym symetria funkcji falowych określona jest przez te elementy symetrii $\{p|\mathbf{v}\}$ które zachowują wektor falowy $\mathbf{k}$, co oznacza, że spełniona jest relacja $\{p|\mathbf{v}\}\mathbf{k} = p\mathbf{k} = \mathbf{k}$. Wykorzystując twierdzenie Blocha oraz własność (3.19) symetria funkcji falowych (3.15) wyznaczona jest przez grupę wektora falowego $G^{\mathbf{k}}$.

Grupą wektora falowego $\mathbf{k}$ nazywamy podgrupę pełnej grupy przestrzennej składającą się z tych elementów $\{p|\mathbf{v}\}$, które przeprowadzają go w wektor równoważny. Dwa wektory $\mathbf{k}$ i $\mathbf{k}'$ różniące się o wektor sieci odwrotnej nazywamy równoważnymi i oznaczamy $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}'$. Grupę $G^{\mathbf{k}}$ nazywa się też małą grupą.

Nieredukowalne reprezentacje małej grupy można wyprowadzić posługując się metodą reprezentacji rzutowych. Metoda ta została opracowana w latach 1907–1911 w serii prac I. Schura [36, 37, 38]. Drugą metodą pozwalającą na wyznaczenie wszystkich nieredukowalnych reprezentacji jest metoda Herringa. Metoda ta jako pierwsza pozwoliła C. Herringowi [36, 38] w 1942 roku wyprowadzić na drodze heurystycznej reprezentacje nieredukowalne niesymorficznych grup przestrzennych: heksagonalnej najgęstszego upakowania oraz diamentu.

Grupa przestrzenna G kryształu zawiera podgrupę translacji T , której elementy możemy zapisać

$$\{E|\mathbf{R}\} = \{E|n_1\mathbf{t}_1 + n_2\mathbf{t}_2 + n_3\mathbf{t}_3\} = \{E|n_1\mathbf{t}_1\}\{E|n_2\mathbf{t}_2\}\{E|n_3\mathbf{t}_3\} . \quad (3.23)$$

Grupa T jest grupą abelową, dzielnikiem normalnym grupy G , która posiada jednowymiarowe reprezentacje nieprzywiedlne $\Gamma^{\mathbf{k}}(\{E|\mathbf{t}_n\})$ postaci

$$\Gamma^{\mathbf{k}}(\{E|\mathbf{t}_n\}) = \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}_n) . \quad (3.24)$$

Grupa ilorazowa G/T jest izomorficzna do grupy punktowej P . W metodzie reprezentacji rzutowych tworzymy małą grupę ilorazową $G^{\mathbf{k}}/T$, która jest izomorficzna z pewną podgrupą grupy punktowej. W metodzie Herringa tworzy się małą grupę ilorazową Herringa $G^{\mathbf{k}}/T^{\mathbf{k}}$, gdzie $T^{\mathbf{k}}$ jest podgrupą translacji dla których $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}) = 1$. W dalszej części małą grupę ilorazową Herringa (lub prościej grupę Herringa) będę oznaczał przez

$G_H^{\mathbf{k}}$. Wszystkie nieredukowalne reprezentacje grup Herringa odpowiadające 230 grupom przestrzennym zostały podane w pracy [38], gdzie zostały sklasyfikowane jako grupy abstrakcyjne. W pracy tej podano też, które z nieredukowalnych reprezentacji grupy Herringa są nieredukowalnymi reprezentacjami małej grupy.

Funkcje dostosowane symetrycznie grają ważną rolę w wielu problemach związanych ze strukturą pasmową. W przypadku metody pseudopotencjału, która w niniejszej pracy stosowana jest do obliczeń struktury pasmowej, znajomość symetrycznie dostosowanych funkcji jest niezbędna do określenia symetrii pasm. Funkcje te wyznaczamy stosując technikę operatorów rzutowych [38]. Operator rzutowy W_{ts}^i reprezentacji nieredukowalnej D^i zdefiniowany jest jako

$$W_{kl}^i = \frac{d_i}{|G^{\mathbf{k}}|} \sum_{\{p|\mathbf{u}\} \in G^{\mathbf{k}}} D_{kl}^{i*}(\{p|\mathbf{u}\}) [p|\mathbf{u}] , \quad (3.25)$$

gdzie d_i jest wymiarem nieredukowalnej reprezentacji D^i , $|G^{\mathbf{k}}|$ — ilość elementów $\{p|\mathbf{u}\}$ w grupie $G^{\mathbf{k}}$, D_{kl}^i jest kl -tym elementem reprezentacji a $[p|\mathbf{u}]$ jest tzw. operatorem podstawienia związanym z elementem symetrii $\{p|\mathbf{u}\}$. Wektor translacji $\mathbf{u}$ dla grup symorficznych jest wektorem zerowym, natomiast dla grup niesymorficznych wektor ten jest wektorem translacji ułamkowej $\boldsymbol{\tau}$. Działanie operatora podstawienia na falę płaską można opisać w następujący sposób

$$\begin{aligned} [p|\mathbf{u}] \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}) &= \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\{p|\mathbf{u}\}^{-1}\mathbf{r}) \\ &= \exp(-ip(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{u}) \exp(ip(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Wprowadzając oznaczenia

$$\mathcal{D}_{kl}^i(\{p|\mathbf{u}\}) = D_{kl}^{i*}(\{p|\mathbf{u}\}) \alpha(\mathbf{G}) \beta(\mathbf{k}) , \quad (3.27)$$

$$\alpha(\mathbf{G}) = \exp(-ip\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}) , \quad (3.28)$$

$$\beta(\mathbf{k}) = \exp(-ip\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}) , \quad (3.29)$$

operator rzutowy w działaniu na fale płaską możemy zapisać w postaci

$$W_{kl}^i \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}) = \frac{d_i}{|G^{\mathbf{k}}|} \sum_{\{p|\mathbf{u}\} \in G^{\mathbf{k}}} \mathcal{D}_{kl}^i(\{p|\mathbf{u}\}) \exp(ip(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) . \quad (3.30)$$

Dowolna funkcja ϕ spełniająca warunek $W_{ll}^i \phi \neq 0$ dla dowolnego ustalonego l z zakresu od 1 do d_i w działaniu operatorem rzutowym

$$W_{kl}^i \phi = \phi_k^i , \quad k = 1, \dots, d_i \quad (3.31)$$

tworzy bazę funkcji dla reprezentacji D^i [38]. O funkcjach ϕ_k^i mówimy, że mają symetrię D^i . Posługując się tym twierdzeniem, biorąc za funkcję ϕ falę płaską oraz korzystając z (3.30) możemy obliczyć kombinację fal płaskich transformujących się wedle danej reprezentacji (czyli znaleźć symetrię pasma).

3.2. Gęstość stanów elektronowych

W teorii ciała stałego często konieczne staje się obliczanie wyrażen typu [39]:

$$Q = 2 \sum_{n\mathbf{k}} Q_n(\mathbf{k}) , \quad (3.32)$$

gdzie sumowanie odbywa się po pasmach elektronowych n , a czynnik dwa związany jest z sumowaniem po spinach. Sumowanie po wektorach falowych $\mathbf{k}$ dotyczy wszystkich fizycznie rozróżnialnych poziomów elektronowych wynikających z warunków brzegowych Borna–von Karmana. Wielkość Q jest wartością oczekiwaną operatora $\hat{Q}$ wyrażoną poprzez element macierzowy $Q_n(\mathbf{k})$ zależnością

$$Q_n(\mathbf{k}) = \langle \psi_n(\mathbf{k}) | \hat{Q} | \psi_n(\mathbf{k}) \rangle . \quad (3.33)$$

Dla odpowiednio dużego kryształu o objętości V dopuszczalne wartości $\mathbf{k}$ leżą bardzo blisko siebie i możemy posłużyć się przejściem granicznym

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} Q_n(\mathbf{k}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} Q_n(\mathbf{k}) . \quad (3.34)$$

Korzystając ze wzoru (3.34) wzór (3.32) możemy napisać w postaci

$$q \equiv \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{Q}{V} = 2 \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} Q_n(\mathbf{k}) , \quad (3.35)$$

gdzie całkowanie odbywa się po pierwszej strefie Brillouina.

Często zdarza się, że wielkość $Q_n(\mathbf{k})$ zależy od n oraz $\mathbf{k}$ jedynie poprzez zależność od energii elektronowej $E_n(\mathbf{k})$. Wprowadzając nową wielkość — $g(E)$ jako gęstość stanów elektronowych (poziomów) na jednostkę objętości lub krócej gęstość stanów elektronowych, równanie (3.35) możemy przekształcić do postaci

$$q = \int dE g(E) Q(E) , \quad (3.36)$$

gdzie $g(E) = \sum_n g_n(E)$ jest całkowitą gęstością stanów elektronowych. Gęstość $g_n(E)$ poziomów n -tego pasma dana jest wzorem

$$g_n(E) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(E - E_n(\mathbf{k})) \quad (3.37)$$

gdzie całkowanie odbywa się po objętości komórki elementarnej, $\delta(E - E_n(\mathbf{k}))$ — jest deltą Diraca.

Wielkość $V g_n(E) dE$ — jest równa podwojonej liczbie wektorów falowych w n -tym paśmie o energiach z przedziału $\langle E, E + dE \rangle$. Wobec tego, że dE jest wielkością nieskończenie małą, całkę w równaniu (3.37) możemy zapisać w postaci całki powierzchniowej

$$g_n(E) = \int_{E_n(\mathbf{k})=E} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|} \quad (3.38)$$

gdzie dS jest elementem powierzchni $E_n(\mathbf{k}) = E$ leżącej wewnątrz strefy Brillouina, $|\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|$ — jest wartością bezwzględną (modułem) gradientu energii $E_n(\mathbf{k})$ względem zmiennej $\mathbf{k}$.

Korzystając z formuły (3.36) można obliczyć wiele wielkości fizycznych opisujących własności kryształu np: gęstość elektronową, podatność magnetyczną czy elektryczną.

Do obliczeń całek w strefie Brillouina najczęściej stosowanymi metodami są metoda tetraedrów [40, 41] oraz schemat punktów szczególnych [42, 43]. Poniżej przedstawię podstawowe idee obu metod oraz ich wady i zalety.

Schemat punktów szczególnych stosuje się do obliczania sum po wektorach falowych w strefie Brillouina dla materiałów, które wykazują przerwę energetyczną czyli do półprzewodników i dielektryków. Sumowanie po $\mathbf{k}$ zastępuje się sumowaniem po odpowiednio wybranych wektorach falowych w strefie Brillouina, przy czym każdy składnik do sumy wchodzi z pewną wagą. Dla schematu punktów szczególnych formuła (3.32) przyjmuje postać

$$Q = \sum_n \sum_{i=1}^m w_i Q_n(\mathbf{k}_i), \quad (3.39)$$

gdzie wagi w_i spełniają równanie

$$\sum_{i=1}^m w_i = 1. \quad (3.40)$$

Obecnie najczęściej stosowanym zbiorem punktów szczególnych są punkty zaproponowane przez Monkhorsta i Packa [44] — są to punkty równomiernie rozłożone w przestrzeni $\mathbf{k}$ określone wzorem

$$\mathbf{k}_{prs} = u_p \mathbf{g}_1 + u_r \mathbf{g}_2 + u_s \mathbf{g}_3, \quad (3.41)$$

gdzie $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ — wektory prymitywne sieci odwrotnej. Współczynniki liczbowe u_p, u_r, u_s są postaci:

$$u_r = (2r - q - 1)/2q, \quad (r = 1, 2, 3, \dots, q), \quad (3.42)$$

gdzie q jest liczbą całkowitą wyznaczającą ilość punktów specjalnych. Punkty $\mathbf{k}$ określone zależnością (3.42) wyznaczają q^3 równomiernie rozłożonych punktów w pierwszej sterfie Brillouina. Tak wyznaczone punkty grupujemy w klasy równoważności, tzn. punkty które spełniają relację

$$P\mathbf{k}_{prs} = \mathbf{k}_{p'r's'} + \mathbf{G}, \quad (3.43)$$

gdzie P — grupa punktowa sieci Bravais'go, $\mathbf{G}$ — wektor sieci odwrotnej, $\mathbf{k}_{prs}, \mathbf{k}_{p'r's'}$ — wektory falowe należące do tej samej klasy równoważności. Wówczas wagi w_i dane są wzorem

$$w_i = \frac{n}{q^3 n_i}, \quad (3.44)$$

gdzie n — rząd grupy punktowej P , n_i — rząd grupy wektora falowego $\mathbf{k}_i$ należącego do i -tej klasy, m — ilość klas równoważności.

Bardziej ogólnym schematem do obliczenia sum w strefie Brillouina jest metoda tetraedrów. Metoda ta może być zastosowana zarówno do materiałów z przerwą energetyczną (półprzewodniki i izolatory) jak i do metali. Przestrzeń wektorów $\mathbf{k}$ dzieli się na tetraedry (czworościany). W każdym takim tetraedrze energię $E_n(\mathbf{k})$ przedstawia się w postaci

$$E_n(\mathbf{k}) = E_0 + \mathbf{b} \cdot \mathbf{k}, \quad (3.45)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i \mathbf{k}_j &= \delta_{ij}, & \mathbf{r}_1 &= \frac{\mathbf{k}_2 \times \mathbf{k}_3}{v}, & \mathbf{r}_2 &= \frac{\mathbf{k}_3 \times \mathbf{k}_1}{v}, & \mathbf{r}_3 &= \frac{\mathbf{k}_1 \times \mathbf{k}_2}{v}, \\ v &= |\mathbf{k}_1 \cdot (\mathbf{k}_2 \times \mathbf{k}_3)|, \\ \mathbf{b} &= \sum_{i=1}^3 (E_i - E_0) \cdot \mathbf{r}_i. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Indeksy 0, 1, 2, 3 — numerują wierzchołki tetraedru o wektorach falowych $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$ i odpowiednio energiach E_0, E_1, E_2, E_3 . Wierzchołki tetraedru są ponumerowane w taki sposób aby zachodziła nierówność $E_0 \leq E_1 \leq E_2 \leq E_3$. Rozwinięcie liniowe energii (3.45) pozwala na analityczne obliczenie całki w równaniu (3.38) w obrębie jednego tetraedru

$$\int_{E_n(\mathbf{k})=E} \frac{dS}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|} = \begin{cases} f_0 & \text{dla } E_0 \leq E \leq E_1 \\ f_0 - f_1 & \text{dla } E_1 \leq E \leq E_2, \\ f_3 & \text{dla } E_2 \leq E \leq E_3 \end{cases} \quad (3.47)$$

gdzie

$$\begin{aligned} f_0 &= \frac{v}{2} \frac{(E - E_0)^2}{(E_1 - E_0)(E_2 - E_0)(E_3 - E_0)} \\ f_1 &= \frac{v}{2} \frac{(E - E_1)^2}{(E_1 - E_0)(E_2 - E_1)(E_3 - E_1)} \cdot \\ f_3 &= \frac{v}{2} \frac{(E - E_3)^2}{(E_3 - E_0)(E_3 - E_1)(E_3 - E_2)} \end{aligned} \quad (3.48)$$

Należy zwrócić uwagę na to, że otrzymany wynik nie zależy od kształtu tetraedru, zależy tylko od energii E_0, E_1, E_2, E_3 oraz objętości tetraedru v . Wadą metody tetraedrów jest to, że w celu osiągnięcia żądanej dokładności obliczeń dla izolatorów czy półprzewodników wymagana jest znacznie większa ilość punktów $\mathbf{k}$ niż w metodzie punktów szczególnych. Ponadto w metodzie tetraedrów wymagana jest znajomość czterech punktów aby przeprowadzić całkowanie w jednym czworościanie. W konsekwencji, aby przeprowadzić całkowanie po całej strefie Brillouina, trzeba przechowywać o wiele więcej danych (większe wymagania co do pamięci) niż w metodzie punktów specjalnych.

Rozwiązanie, które łączy najlepsze cechy obu metod zostało zaprezentowane w pracy [45]. Przedstawiono tam algorytm, który pozwala na wyznaczenie wag oraz punktów specjalnych potrzebnych do wykonywania całkowania po strefie Brillouina. Dla materiałów z przerwą energetyczną jest on taki sam jak omówiona wcześniej metoda punktów szczególnych. W przypadku metali metoda przedstawiona w pracy [45] wprowadza konieczne poprawki do wag umożliwiające zastosowanie jej do przypadku materiałów, w których nie występuje przerwa energetyczna.

3.3. Współczynnik odbicia fali elektromagnetycznej

Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z ciałem stałym można w zależności od potrzeb opisywać w języku mikroskopowym lub makroskopowym. W teorii mikroskopowej mówi się na przykład o absorpcji fotonu poprzez kreację fononu czy pary elektron-dziura. Z drugiej strony teoria Maxwella stanowi podejście makroskopowe, w którym ciało stałe charakteryzowane jest przez stałe materiałowe. W tym paragrafie podam związek między własnościami mikroskopowymi i makroskopowymi.

Jeżeli ograniczyć się tylko do zjawisk liniowych, to część urojona funkcji dielektrycznej

wyraża się wzorem [23]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar}{3m^2 \omega^2} \sum_{ij} \int_{BZ} \delta(\omega_{ij}(\mathbf{k}) - \omega) \cdot |\mathbf{e} \mathbf{M}_{ij}(\mathbf{k})|^2 d\mathbf{k} , \quad (3.49)$$

gdzie

$$\mathbf{M}_{ij}(\mathbf{k}) = \langle u_i(\mathbf{k}) | \nabla_{\mathbf{r}} | u_j(\mathbf{k}) \rangle \quad (3.50)$$

jest elementem macierzowym operatora $\nabla_{\mathbf{r}}$,

$$\hbar \omega_{ij}(\mathbf{k}) = E_j(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) \quad (3.51)$$

jest energią przejść międzypasmowych, tzn. jest różnicą energii między końcowym stanem przewodnictwa — j , a początkowym stanem walencyjnym — i . Przez $|u_j(\mathbf{k})\rangle$ oraz $|u_i(\mathbf{k})\rangle$ oznaczono odpowiednio funkcję falową stanu przewodnictwa j i stanu walencyjnego i . Operator $\nabla_{\mathbf{r}}$ jest to operator różniczkowania względem zmiennej przestrzennej $\mathbf{r}$. Wektor $\mathbf{e}$ jest wektorem jednostkowym, opisującym polaryzację fali elektromagnetycznej padającej na kryształ. Równanie (3.49) nie uwzględnia zależności przestrzennej między natężeniem pola elektrycznego a indukcją pola elektrycznego. Przybliżenie to pozostaje słuszne dla oddziaływań ze światłem w zakresie do nadfioletu, ale nie jest już właściwe dla promieniowania rentgenowskiego, którego długość fali jest porównywalna z wymiarami komórki elementarnej.

Równanie (3.49) można przepisać w następującej postaci:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2 \hbar}{3m^2 \omega^2} \sum_{ij} \frac{2\hbar}{(2\hbar)^3} J_{ij}(\omega) , \quad (3.52)$$

gdzie

$$J_{ij}(\omega) = \int_{E=E_{ij}} \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}} E|} |\mathbf{e} \mathbf{M}_{ij}(\mathbf{k})|^2 . \quad (3.53)$$

Funkcję $J_{ij}(\omega)$ obliczamy stosując metody przedstawione w poprzednim paragrafie 3.2.

Znając część urojoną funkcji dielektrycznej $\varepsilon_2(\omega)$ można obliczyć część rzeczywistą funkcji dielektrycznej $\varepsilon_1(\omega)$ używając do tego relacji Kramersa–Kroniga:

$$\varepsilon_1(\omega_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega) \omega}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega , \quad (3.54)$$

$$\varepsilon_2(\omega_0) = -\frac{2\omega_0}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega . \quad (3.55)$$

Są to tak zwane związki dyspersyjne Kramersa-Kroniga, które wiążą ze sobą rzeczywistą i urojoną część funkcji dielektrycznej $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, gdzie i jest jednostką urojoną. We wzorach (3.54) oraz (3.55) symbol $\mathcal{P} \int$ oznacza całkę w sensie wartości głównej.

Mając obliczone części urojone i rzeczywiste funkcji dielektrycznej, można obliczyć współczynnik odbicia R posługując się następującymi zależnościami:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= n^2 - k^2, \\ \varepsilon_2 &= 2nk, \\ n &= \sqrt{\frac{1}{2} \left(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \right)}, \\ k &= \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right)}, \\ R &= \frac{(n-1)^2 - k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Bezwzględny współczynnik załamania n ośrodka jest równy stosunkowi prędkości c fal elektromagnetycznych w próżni do ich prędkości v fazowej w ośrodku $n = c/v$. Główny współczynnik absorpcji ośrodka k opisuje zmniejszenie się natężenia i amplitudy fali płaskiej w miarę jej rozchodzenia się w ośrodku i wyraża się poprzez liniowy współczynnik absorpcji α wzorem

$$k = \frac{\alpha \lambda_0}{4\pi}, \quad (3.57)$$

gdzie $\lambda_0 = n\lambda$ jest długością fali świetlnej w próżni.

3.4. Właściwości sprężyste

Ogólne wyrażenie na gęstość energii swobodnej $\mathcal{F}$ odkształconego kryształu ma postać [34]

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} \sum_{iklm} c_{iklm} \varepsilon_{ik} \varepsilon_{lm}, \quad (3.58)$$

gdzie c_{iklm} — jest tensorem czwartego rzędu zwanym tensorem modułów sprężystości, ε_{ik} — tensor odkształceń. Tensor odkształceń ε_{ij} zdefiniowany jest jako symetryczna część tensora e_{ij} :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}). \quad (3.59)$$

Tensor e_{ij} opisuje względne przemieszczenie to znaczy stosunek u_i do położenia x_j

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}, \quad (3.60)$$

gdzie $i, j = 1, 2, 3$ — oznaczają współrzędne wektorów odpowiednio składowe $\mathcal{X}(Ox_1)$, $\mathcal{Y}(Ox_2)$ oraz $\mathcal{Z}(Ox_3)$. Składowe tensora e_{ij} mają następujące znaczenie:

- e_{11}, e_{22}, e_{33} są rozciągnięciami przypadającymi na jednostkę długości w kierunkach równoległych odpowiednio do osi $\mathcal{X}, \mathcal{Y}, \mathcal{Z}$.
- e_{21} jest obrotem dokoła osi $\mathcal{Z}$ w kierunku osi $\mathcal{X}$ elementu liniowego równoległego do osi $\mathcal{Y}$.
- e_{12} jest obrotem dokoła osi $\mathcal{Z}$ w kierunku osi $\mathcal{Y}$ elementu liniowego równoległego do osi $\mathcal{X}$.

Po szczegółowym rozpisaniu równania (3.59) mamy

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{31} + e_{13}) & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) & e_{33} \end{bmatrix}. \quad (3.61)$$

Składowe diagonalne tensora ε_{ij} oznaczają odkształcenia rozciągające lub ściskające — zwane są one odkształceniami lub deformacjami normalnymi. Pozostałe składowe są miarą wielkości odkształceń ścinających. Jeżeli dwa odcinki prostej narysujemy na niezdeformowanym ciele równoległe do osi $\mathcal{X}$ i $\mathcal{Y}$ to po dokonaniu deformacji kąt między nimi będzie równy $\pi - 2\varepsilon_{12}$. W podobny sposób możemy interpretować składowe ε_{23} i ε_{13} .

Korzystając ze składowych tensora modułów sprężystości oraz tensora odkształceń możemy zapisać prawo Hooke'a

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} c_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (3.62)$$

gdzie σ_{ij} — oznacza tensor naprężeń. Przez σ_{ij} oznaczamy składową naprężenia (ij) spowodowaną przyłożeniem siły w dodatnim kierunku osi Ox_i działającą na ścianę prostopadłą do kierunku osi Ox_j . Składowe $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ — oznaczają składowe normalne naprężenia, natomiast $\sigma_{12}, \sigma_{21}, \sigma_{13}$ itd. — składowe ścinające. Tensor naprężeń jest tensorem symetrycznym, gdzie dodatnie wartości składowych normalnych naprężenia σ_{ii} oznaczają odpowiednie naprężenia rozciągające. Prawo Hooke'a najczęściej zapisuje się w innej postaci

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{kl} s_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (3.63)$$

gdzie s_{ijkl} — jest tensorem współczynników sprężystości. Współczynniki c_{ijkl} oprócz nazwy modułów sprężystości noszą też nazwę współczynników sztywności lub modułów Younga.

Dzięki symetrii dwóch pierwszych oraz dwóch ostatnich wskaźników tensora s_{ijkl} i c_{ijkl} mało wygodny zapis tensorowy można zastąpić zapisem macierzowym wprowadzając oznaczenia Voighta

zapis tensorowy	11	22	33	23, 32	31, 13	12, 21
zapis macierzowy	1	2	3	4	5	6

Stosując wskaźniki Voighta składowe naprężenia i składowe odkształcenia zapisujemy posługując się jednym wskaźnikiem, który przyjmuje wartości od 1 do 6

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{bmatrix}, \quad (3.64)$$

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{bmatrix}. \quad (3.65)$$

Współczynniki sprężystości w zapisie macierzowym mają postać:

$$\begin{aligned} s_{ijkl} &= s_{mn}, & \text{gdy } m \text{ i } n \text{ mają wartości } 1, 2 \text{ lub } 3, \\ 2s_{ijkl} &= s_{mn}, & \text{gdy albo } m, \text{ albo } n \text{ mają wartości } 4, 5 \text{ lub } 6, \\ 4s_{ijkl} &= s_{mn}, & \text{gdy zarówno } m, \text{ jak i } n \text{ mają wartości } 4, 5 \text{ lub } 6. \end{aligned}$$

Moduły sprężystości w zapisie macierzowym mają postać

$$c_{ijkl} = c_{mn} \quad \text{dla } i, j, k, l = 1, 2, 3; m, n = 1, \dots, 6.$$

Stosując zapis macierzowy wzór (3.58) na gęstość energii swobodnej odkształconego kryształu możemy zapisać w postaci:

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} \sum_{ij} c_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j. \quad (3.66)$$

Uwzględniając symetrię macierzy c_{ij} oraz s_{ij} (symetria wielkości fizycznej niezależnej od kryształu) oraz symetrię kryształu (zasada Neumanna) dla kryształu tetragonalnego

otrzymujemy 6 niezależnych składowych macierzy c_{ij} oraz s_{ij} . Macierz modułów sprężystości c_{ij} ma postać:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & & & \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ & & & & c_{44} & \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix}, \quad (3.67)$$

gdzie nieokreślone elementy macierzy modułów sprężystości równe są zero. Macierz s_{ij} ma taką samą strukturę jak macierz c_{ij} . Gęstość energii swobodnej dla kryształu tetragonalnego możemy zapisać w postaci

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2}c_{11}(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2) + \frac{1}{2}c_{33}\varepsilon_3^2 + c_{13}(\varepsilon_1\varepsilon_3 + \varepsilon_2\varepsilon_3) + c_{12}\varepsilon_1\varepsilon_2 + 2c_{44}(\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2) + 2c_{66}\varepsilon_6^2. \quad (3.68)$$

Związki między współczynnikami sprężystości i współczynnikami sztywności mają postać (dla układu tetragonalnego):

$$\begin{array}{l|l} c_{11} + c_{12} = \frac{s_{33}}{s} & s_{11} + s_{12} = \frac{c_{33}}{c} \\ c_{11} - c_{12} = \frac{1}{s_{11} - s_{12}} & s_{11} - s_{12} = \frac{1}{c_{11} - c_{12}} \\ c_{13} = -\frac{s_{13}}{s} & s_{13} = -\frac{c_{13}}{c} \\ c_{33} = \frac{s_{11} + s_{12}}{s} & s_{33} = \frac{c_{11} + c_{12}}{c} \\ c_{44} = \frac{1}{s_{44}} & s_{44} = \frac{1}{c_{44}} \\ c_{66} = \frac{1}{s_{66}} & s_{66} = \frac{1}{c_{66}} \\ s = s_{33}(s_{11} + s_{12}) - 2s_{13}^2 & c = c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2 \end{array} \quad (3.69)$$

Izotermiczne współczynniki ścisłości liniowej oraz objętościowej zdefiniowane są jako pochodne:

$$\beta_1 = \beta_2 = -\frac{1}{a_0} \left(\frac{\partial a}{\partial p} \right)_T, \quad (3.70)$$

$$\beta_3 = -\frac{1}{c_0} \left(\frac{\partial c}{\partial p} \right)_T, \quad (3.71)$$

$$\beta = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (3.72)$$

gdzie β_1 , β_2 i β_3 oznaczają współczynniki ścisłości liniowej odpowiednio wzdłuż osi $\mathcal{X}$, $\mathcal{Y}$ oraz $\mathcal{Z}$ a β jest współczynnikiem ścisłości objętościowej. a_0 i c_0 oznaczają stałe sieciowe a V_0 objętość przy braku zewnętrznego, dodatkowego ciśnienia.

Odwrotność współczynnika ścisłości objętościowej definiujemy jako objętościowy moduł sprężystości

$$B = \frac{1}{\beta}, \quad (3.73)$$

a odwrotność ścisłości liniowej jako liniowy moduł sprężystości.

Dla układu tetragonalnego współczynniki ścisłości liniowej wyrażają się wzorami

$$\beta_1 = \beta_2 = s_{11} + s_{12} + s_{13} = \frac{c_{33} - c_{13}}{c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2}, \quad (3.74)$$

$$\beta_3 = 2s_{13} + s_{33} = \frac{(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}}{c_{33}(c_{11} + c_{12}) - 2c_{13}^2}. \quad (3.75)$$

Ścisłość objętościowa dana jest wyrażeniem

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3. \quad (3.76)$$

Obliczenie wszystkich modułów sprężystości występujących w równaniu (3.68) jest zagadnieniem bardzo trudnym. Zadanie to wymagałoby uwzględnienia takich naprężeń które zmieniałyby symetrię z wyjściowej tetragonalnej na symetrię o wiele niższą np: symetrię rombowa. Zadanie to można uprościć zakładając że komórkę o symetrii tetragonalnej deformujemy w taki sposób, aby symetria zdeformowanej komórki pozostawała bez zmian. Możemy to osiągnąć zakładając, że deformacje wzdłuż osi $\mathcal{X}$ oraz $\mathcal{Y}$ są takie same oraz że nie przykładamy naprężeń ścinających. W matematyczny sposób wyrażamy to równaniami

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2, \quad (3.77)$$

$$\varepsilon_4 = \varepsilon_5 = \varepsilon_6 = 0. \quad (3.78)$$

Ograniczając się do powyższych deformacji gęstość energii odkształconego kryształu wyraża się wzorem

$$\mathcal{F} = (c_{11} + c_{12})\varepsilon_1^2 + 2c_{13}\varepsilon_1\varepsilon_3 + \frac{1}{2}c_{33}\varepsilon_3^2. \quad (3.79)$$

Zauważmy, że ograniczając się tylko do deformacji zachowującej symetrię tetragonalną będziemy w stanie wyznaczyć na podstawie równań (3.74), (3.75) oraz (3.76) ścisłość

liniową oraz ściśliwość objętościową kryształu — podstawowe stałe materiałowe charakteryzujące efekty ciśnieniowe.

W taki sam sposób możemy postąpić chcąc wyznaczyć moduły ściśliwości dla kryształów układu regularnego. Dla tego układu mamy tylko 3 niezależne składowe macierzy c_{ij} oraz s_{ij} . Macierz modułów sprężystości dla układu regularnego ma postać

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & & & \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ & & & & c_{44} & \\ & & & & & c_{44} \end{pmatrix}, \quad (3.80)$$

gdzie nieokreślone elementy macierzy modułów sprężystości równe są zeru. Gęstość energii swobodnej dla kryształów o symetrii kubicznej wyraża się wzorem

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2}c_{11}(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + c_{12}(\varepsilon_1\varepsilon_2 + \varepsilon_1\varepsilon_3 + \varepsilon_2\varepsilon_3) + 2c_{44}(\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2 + \varepsilon_6^2). \quad (3.81)$$

Związki między współczynnikami sprężystości a współczynnikami sztywności dla układu regularnego mają postać:

$$\begin{aligned} c_{11} &= \frac{s_{11} + s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})} & s_{11} &= \frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \\ c_{12} &= \frac{-s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})} & s_{12} &= \frac{-c_{12}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})} \\ c_{44} &= \frac{1}{s_{44}} & s_{44} &= \frac{1}{c_{44}} \end{aligned} \quad (3.82)$$

Ściśliwość liniowa dana jest wzorem

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = s_{11} + 2s_{12} = \frac{1}{c_{11} + 2c_{12}}, \quad (3.83)$$

a ściśliwość objętościowa

$$\beta = 3(s_{11} + 2s_{12}) = \frac{3}{c_{11} + 2c_{12}}. \quad (3.84)$$

Zakładając, że naprężenia wzdłuż osi $\mathcal{X}$, $\mathcal{Y}$ oraz $\mathcal{Z}$ są takie same oraz, że nie ma naprężeń ścinających wyrażenie na gęstość energii swobodnej znacznie się upraszcza i przyjmuje postać

$$\mathcal{F} = \frac{3}{2}(c_{11} + 2c_{12})\varepsilon_1^2. \quad (3.85)$$

Aby wyznaczyć moduły sprężystości $c_{11} + c_{12}$, c_{13} , c_{33} dla układu tetragonalnego oraz $c_{11} + 2c_{12}$ dla układu regularnego należy wyznaczyć energię swobodną kryształu w zależności od przyłożonego naprężenia. Metodą pozwalającą na obliczanie energii swobodnej jest metoda obliczeniowa struktur elektronowych opierająca się na teorii funkcjonału gęstości. Teoria ta przedstawiona w następnym rozdziale pozwala na obliczanie energii wewnętrznej U w temperaturze $T = 0\text{K}$. Korzystając ze związku między energią swobodną F a energią wewnętrzną — $F = U - TS$, gdzie S — oznacza entropię układu, dla temperatury zero kelwina energia swobodna i energia wewnętrzna są sobie równe.

Wyrażenia na gęstość energii swobodnej (równania (3.68) oraz (3.81)) zakładają, że moduły sprężystości nie zależą od ciśnienia. Inaczej mówiąc, wyrażenia na gęstość energii swobodnej otrzymano biorąc pod uwagę tylko człony kwadratowe naprężenia (rozwinęto gęstość energii swobodnej w szereg Taylora do rzędu drugiego włącznie). Uwzględnienie członów naprężenia w trzeciej potęgze pozwala na określenie zależności współczynników sprężystości od ciśnienia [46]. Dla kryształów o strukturze regularnej można w prosty sposób uwzględnić zależność objętościowego modułu sprężystości B od ciśnienia. Załóżmy liniową zależność owego modułu od ciśnienia

$$B(p) = B + B'p, \quad (3.86)$$

gdzie B' — współczynnik ciśnieniowy objętościowego modułu sprężystości. Korzystając z definicji współczynnika ściśliwości (równanie (3.72)) otrzymujemy równanie stanu Murnaghana [47]

$$p = \frac{B}{B'} \left(\left(\frac{a_0}{a} \right)^{3B'} - 1 \right). \quad (3.87)$$

Równanie to opisuje zależność stałej sieciowej a od ciśnienia p , a_0 — stała sieci przy zerowym ciśnieniu. Korzystając z różniczki energii wewnętrznej $dU = TdS - pdV$, po wycalkowaniu równania (3.87) otrzymujemy następującą zależność energii wewnętrznej od objętości:

$$U = \frac{B}{B'}(V - V_0) - \frac{BV_0}{B'(1 - B')} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1-B'} + \frac{BV_0}{B'(1 - B')} + U_0 \quad (3.88)$$

Obliczając energię wewnętrzną U w zależności od objętości V można wyznaczyć B oraz B' .

W pracy [48] można znaleźć tzw. uniwersalne równanie stanu, które jest uogólnieniem równania Murnaghana.

Rozdział 4.

Metody obliczania pasmowych struktur elektronowych

Do obliczania funkcji falowych elektronu oraz poziomów elektronowych w kryształach stosuje się dwie klasy metod. Jedną z nich opiera się na zastąpieniu rzeczywistego atomu — jądra atomowego oraz głębokich poziomów elektronowych przez efektywny potencjał zwanym dalej pseudopotencjałem. Teoria ta zwana teorią pseudopotencjału [49, 50] może być stosowana z wykorzystaniem fal płaskich. Wraz z rozwojem badań związków półprzewodnikowych teoria pseudopotencjału była sukcesywnie rozwijana [23, 51].

Drugą klasą metod są metody uwzględniające wszystkie elektrony. Metody te polegają na rozwiązywaniu równania Schrödingera dla atomu znajdującego się w polu zewnętrznym. Obliczone z tego równania funkcje falowe wykorzystuje się do konstrukcji funkcji falowych w kryształach. Do tej klasy metod należy metoda uzupełnionych fal płaskich (APW) [52]. W początkowym okresie rozwoju metod uwzględniających wszystkie elektrony stosowano potencjał miseczkowy. Zakładano, że w pobliżu każdego z jąder atomowych potencjał jest niemal sferyczny, a w położeniach międzywęzłowych potencjał jest stały. Metoda ta w porównaniu z metodą pseudopotencjału jest metodą o większym stopniu komplikacji numerycznej ale za to pozwala uwzględnić efekty relatywistyczne. Istotnym uproszczeniem tej metody była zaproponowana przez Andersena [53] linearyzacja równania sekularnego — linearyzowane uzupełnione fale płaskie (LAPW).

4.1. Metoda empirycznego pseudopotencjału

Zrozumienie zjawisk w ciele stałym polega na wybraniu kilku podstawowych wielkości oraz wpływających na nie czynników, wyrażając je w jak najprostszy sposób poprzez dobrze zdefiniowane oraz zrozumiałe modele teoretyczne i odrzuceniu wielu innych po-
mniejszych efektów tak daleko aż nie wpływa to na zrozumienie zjawiska. Ciało stałe (metal, półprzewodnik) możemy sobie wyobrazić jako układ ciasno związanych sferycznych jonów znajdujących się w gazie elektronowym powstałym ze swobodnych elektronów walencyjnych. Powstanie tak rozumianego ciała stałego nie zmienia tych własności, które są związane z niższymi poziomami energetycznymi atomów i na odwrót — niższe energetycznie stany elektronowe i zarazem obszary przebywania elektronów w tych stanach czyli obszary bliskie jądom atomowym nie mają praktycznie wpływu na konfigurację i własności układu elektronów walencyjnych ciała stałego. Obszar atomu można więc podzielić na dwie części — obszar rdzenia ($r < r_c$, gdzie r — odległość od środka atomu; r_c — promień rdzenia) oraz obszar walencyjny. Elektrony walencyjne decydują w głównej mierze o własnościach fizycznych oraz chemicznych atomów. Mają one energie znacznie wyższe od energii elektronów rdzenia, które nie biorą udziału w tworzeniu wiązań chemicznych. Wiązania chemiczne determinują własności układów — molekuł oraz ciał stałych. Wydaje się więc oczywiste zastąpienie rzeczywistego atomu ze silnym potencjałem kulombowskim i chmurą elektronów przez inny twór zwany dalej pseudoatomem. Podstawy teoretyczne tego hipotetycznego tworu daje nam teoria pseudopotencjału [23, 51].

Metoda pseudopotencjału powstała jako rozwinięcie metody ortogonalizowanych fal płaskich (OPW) [49, 54]. Dla zdefiniowania pseudopotencjału potrzeba przyjąć jedynie dwa założenia. Po pierwsze problem wieloelektronowy zastępujemy problemem samouzgodnionego pola, w którym efekty oddziaływań pomiędzy elektronami włączone są do samouzgodnionego pola potencjału zawierającego samouzgodnione pole oddziaływań wymiennych (przybliżenie jednoelektronowe). Po drugie stany elektronowe dzielimy na stany elektronów rdzenia i stany walencyjne; zakładamy także, że funkcje falowe elektronów rdzenia są takie same jak w atomie swobodnym.

Wykorzystując przybliżenie jednoelektronowe można przedstawić równanie Schrödin-

gera dla stanów własnych elektronów przewodnictwa $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ o wektorze falowym $\mathbf{k}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) , \quad (4.1)$$

gdzie $V(\mathbf{r})$ — potencjał samouzgodniony. Ten sam potencjał $V(\mathbf{r})$ oddziałuje także na elektrony rdzenia opisane funkcjami — $\psi_{tj} = \psi_t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{tj} + V(\mathbf{r})\psi_{tj} = E_{tj}\psi_{tj} , \quad (4.2)$$

gdzie t — numeruje stany własne elektronów rdzenia; j — położenie jonu.

Zgodnie z naszym założeniem ψ_{tj} jest takie same jak dla atomu swobodnego ale energie tych elektronów E_{tj} mogą być w ogólnym przypadku inne niż w atomie swobodnym. Rozwińmy funkcję falową elektronów przewodnictwa $\psi_{\mathbf{k}}$ w bazie ortogonalizowanych fal płaskich [55] $\psi_{\mathbf{k}}^{OPW}$:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}^{OPW}(\mathbf{r}) , \quad (4.3)$$

gdzie

$$\psi_{\mathbf{k}}^{OPW} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{tj} \psi_{tj} \int \psi_{tj}^* e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} , \quad (4.4)$$

$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{g}_1 + n_2 \mathbf{g}_2 + n_3 \mathbf{g}_3 . \quad (4.5)$$

Wektory $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$ nazywamy wektorami prymitywnymi sieci odwrotnej, a współczynniki n_1, n_2, n_3 przybierają dowolne wartości całkowite.

Z równania tego widać, że funkcja $\psi_{\mathbf{k}}^{OPW}$ (a także $\psi_{\mathbf{k}}$) jest ortogonalna do wszystkich funkcji poziomów rdzenia. W rozwinięciu (4.3) wyróżnimy część odpowiadającą falam płaskim

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (4.6)$$

co pozwala nam zapisać

$$\psi_{\mathbf{k}} = \phi_{\mathbf{k}} - \sum_{tj} \psi_{tj} \int \psi_{tj}^* \phi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r} . \quad (4.7)$$

Podstawiając to do równania (4.1), gdzie przez H oznaczono hamiltonian, $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})$ otrzymamy

$$H\phi_{\mathbf{k}} - \sum_{tj} \left(\int \psi_{tj}^* \phi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r} \right) H\psi_{tj} = E_{\mathbf{k}} \left(\phi_{\mathbf{k}} - \sum_{tj} \psi_{tj} \int \psi_{tj}^* \phi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r} \right) . \quad (4.8)$$

Jeżeli zauważymy, że $H\psi_{tj} = E_{tj}\psi_{tj}$ to powyższe równanie będziemy mogli zapisać w postaci

$$(H + V^R)\phi_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}\phi_{\mathbf{k}}, \quad (4.9)$$

gdzie człon V^R oznacza

$$V^R\psi = \sum_{tj} (E - E_{tj}) \left(\int \psi_{tj}^* \psi \, d\mathbf{r} \right) \psi_{tj}. \quad (4.10)$$

Pseudopotencjał V^{Pseudo} definiujemy jako sumę rzeczywistego samouzgodnionego potencjału i operatora V^R

$$H + V^R = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{Pseudo}. \quad (4.11)$$

Funkcję spełniającą równanie (4.9) nazywa się też pseudofunkcją falową.

Pseudopotencjał ma pewne dość interesujące własności. Po pierwsze z równania (4.10) widać że operator V^R (a więc i pseudopotencjał) jest operatorem nielokalnym tzn. jego działanie na funkcję falową $\psi(\mathbf{r})$ nie sprowadza się do pomnożenia jej przez pewną funkcję zmiennej $\mathbf{r}$. Po drugie z postaci V^{Pseudo} można wywnioskować, że będzie on mały w porównaniu z prawdziwym potencjałem. Potencjał $V(\mathbf{r})$ jest potencjałem przyciągającym elektrony. Drugi składnik w pseudopotencjale (równanie (4.10)) zawiera różnicę energii $E_{\mathbf{k}} - E_{tj}$, która ma zawsze znak dodatni. Element macierzowy

$$(\psi, V^R\psi) = \sum_{tj} (E - E_{tj}) \left| \int \psi_{tj}^* \psi \, d\mathbf{r} \right|^2 \quad (4.12)$$

jest zawsze dodatni co oznacza, że drugi wyraz w V^{Pseudo} będzie w pewnym stopniu zmniejszał potencjał $V(\mathbf{r})$. Tej własności nadaje się często nazwę twierdzenia o kompensacji. Po trzecie można zauważyć pewną niejednoznaczność przy konstrukcji pseudopotencjałów. Napiszmy równanie (4.10) dla bardziej ogólnej zależności pseudopotencjału od energii — $f(E, t, j)$ [56]

$$V^{Pseudo}(\mathbf{r})\psi = V(\mathbf{r})\psi + \sum_{tj} f(E, t, j) \left(\int \psi_{tj}^* \psi \, d\mathbf{r} \right) \psi_{tj}. \quad (4.13)$$

Równanie to zwane jest czasami równaniem pseudopotencjału. Pozwólmy teraz aby wartość własna $E_{\mathbf{k}}$ była nieco inna, powiedzmy $E'_{\mathbf{k}}$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \sum_{tj} f(E, t, j) \psi_{tj} \int \psi_{tj}^* \phi_{\mathbf{k}} \, d\mathbf{r} = E'_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.14)$$

Mnożąc to równanie przez dowolną funkcję falową przewodnictwa ψ otrzymamy:

$$E_{\mathbf{k}} \int \psi^* \phi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r} = E'_{\mathbf{k}} \int \psi^* \phi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r} . \quad (4.15)$$

Wniosek z tego jest taki, że albo prawdziwa funkcja falowa elektronów przewodnictwa jest ortogonalna do pseudofunkcji falowej, albo też energie im odpowiadające są równe. Jeżeli obie funkcje opisują ten sam stan, to nie mogą być ortogonalne względem siebie. Zatem przy dowolnym wyborze $f(E, t, j)$ otrzymuje się taką samą wartość energii własnej. Nie istnieje więc jakiś jeden właściwy pseudopotencjał, lecz istnieje jego wiele postaci. Należy stwierdzić, że równanie (4.14) nie odpowiada najogólniejszej postaci pseudopotencjału. Różne modele pseudopotencjałów przedyskutowano w pracy [23].

Mnożąc z lewej strony równanie (4.9) przez falę płaską $\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\mathbf{r}}$ i całkując po objętości komórki elementarnej Ω otrzymamy

$$\sum_{\mathbf{G}} \left\{ \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E_{\mathbf{k}} \right] a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V^{PS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}', E_{\mathbf{k}}) a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} \right\} = 0 , \quad (4.16)$$

gdzie

$$V^{PS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}', E_{\mathbf{k}}) = \frac{1}{\Omega} \int e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} V^{Pseudo}(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}')\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (4.17)$$

jest elementem macierzowym pseudopotencjału. Używając tzw. zoptymalizowanego pseudopotencjału (jest to najogólniejsza postać pseudopotencjału) [57] element macierzowy (4.17) możemy przedstawić w postaci iloczynu czynnika strukturalnego — $S_{\alpha}(\mathbf{q})$ zależnego tylko od położenia jonów i czynnika atomowego pseudopotencjału — $V_{\alpha}^{PS}(\mathbf{q})$ będącego elementem macierzowym związanym z indywidualnym jonem [23]:

$$V^{PS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}', E_{\mathbf{k}}) = \sum_{\alpha} S_{\alpha}(\mathbf{G}) V_{\alpha}^{PS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}', E_{\mathbf{k}}) , \quad (4.18)$$

$$S_{\alpha}(\mathbf{G}) = \sum_{j=1}^{N_{\alpha}} e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}_{j\alpha}} , \quad (4.19)$$

$$V_{\alpha}^{PS}(\mathbf{q}) \equiv V_{\alpha}^{PS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}', E_{\mathbf{k}}) , \quad (4.20)$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{K} - \mathbf{K}' \quad \mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad \mathbf{K}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}' . \quad (4.21)$$

$V_{\alpha}^{PS}(\mathbf{q})$ jest skrótem oznaczającym czynnik atomowy pseudopotencjału atomu α , N_{α} — ilość α -atomów w komórce elementarnej, $\mathbf{r}_{j\alpha}$ — położenie j -tego α -atomu w komórce elementarnej.

Równanie (4.16) jest układem równań liniowych jednorodnych na szukane współczynniki $a_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ rozwinięcia (4.6). Układ równań jednorodnych ma niezerowe rozwiązanie jeśli

$$\det \left| \sum_{\mathbf{G}} \left(H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \right) \right| = 0. \quad (4.22)$$

Równanie to zwane jest równaniem sekularnym (lub wyznacznikiem sekularnym). Równanie sekularne (4.22) rozwiązuje się standardowymi metodami algebry liniowej.

W celu zmniejszenia czasu komputerowego potrzebnego na rozwiązanie równania (4.22) często wykorzystuje się procedurę Löwdina [58] zmniejszenia rozmiaru macierzy. Modyfikacja tej metody zaproponowana w pracy [59] została użyta w niniejszej pracy. Zamiast rozwiązywać macierz rzędu $N_w \times N_w$ rozwiązuje się macierze mniejsze, rzędu $N_L \times N_L$ gdzie elementy macierzy dane są wzorem:

$$H_{\mathbf{G}\mathbf{G}} = H_{\mathbf{G}\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'=N_L+1}^{N_w} \frac{H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} H_{\mathbf{G}'\mathbf{G}}}{H_{\mathbf{G}\mathbf{G}} - H_{\mathbf{G}'\mathbf{G}'}} \quad (4.23)$$

dla elementów diagonalnych, oraz

$$H_{\mathbf{G}\mathbf{G}''} = H_{\mathbf{G}\mathbf{G}''} + \sum_{\mathbf{G}'=N_L+1}^{N_w} \frac{H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} H_{\mathbf{G}'\mathbf{G}''}}{E_{LO} - H_{\mathbf{G}'\mathbf{G}'}} \quad (4.24)$$

dla elementów pozadiagonalnych. Funkcje falowe $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}$ są uwzględnione dokładnie dla energii $\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 \leq E_{cut1}$, gdzie E_{cut1} — energia odcięcia odpowiadająca liczbie funkcji N_L w (4.23) oraz (4.24). Fale płaskie o energii $E_{cut1} \leq \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 \leq E_{cut2}$ są uwzględnione poprzez schemat zaburzeń opisany powyżej. E_{cut2} — energia odcięcia odpowiadająca liczbie funkcji N_w w (4.23) oraz (4.24). Energie E_{LO} najlepiej wybrać w pobliżu energii Fermiego, jednak jeżeli E_{cut1} oraz E_{cut2} są odpowiednio duże to parametr E_{LO} nie wpływa istotnie na obliczone wartości energii.

W niniejszej pracy zostanie wykorzystana metoda wyznaczania pseudopotencjałów zwana nielokalnym empirycznym pseudopotencjałem — NEPM [23, 60]. Idea tego pseudopotencjału wywodzi się od tzw. „modelowego” pseudopotencjału Abarenkova i Heinego [23, 61] — zakłada on, że elektrony rdzenia można traktować jako „czarną skrzynkę”, z którą elektrony walencyjne oddziałują tak samo jak z pseudoatomem obliczonym w sposób samouzgodniony z pierwszych zasad. Różnica między „modelowym” pseudopotencjałem a NEPM polega na tym, że w NEPM parametry potrzebne do określenia pseudopotencjału dobiera się empirycznie w taki sposób aby struktura pasmowa, gęstość

stanów, gęstość elektronowa czy inna wielkość fizyczna jak najlepiej zgadzały się z danymi eksperymentalnymi. Formfaktory pseudopotencjałów rozkłada się na dwie części — lokalną niezależną od energii $E_{\mathbf{k}}$ oraz nielokalną zależną od $E_{\mathbf{k}}$

$$V_{\alpha}^{PS}(\mathbf{q}) = V_{LOC,\alpha}^{PS}(q) + V_{NL,\alpha}^{PS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}', E_{\mathbf{k}}) , \quad (4.25)$$

gdzie pseudopotencjał lokalny $V_{LOC,\alpha}^{PS}(q)$ wybieramy w postaci zaproponowanej w pracy [62]

$$V_{LOC,\alpha}^{PS}(q) = \frac{A_{1,\alpha}^{LOC}(q^2 - A_{2,\alpha}^{LOC})}{1 + \exp A_{3,\alpha}^{LOC}(q^2 - A_{4,\alpha}^{LOC})} , \quad (4.26)$$

gdzie $A_{1,\alpha}^{LOC}$, $A_{2,\alpha}^{LOC}$, $A_{3,\alpha}^{LOC}$ oraz $A_{4,\alpha}^{LOC}$ — parametry określające lokalną zależność pseudopotencjału od modułu wektora falowego q . Zgodnie z formułami wyprowadzonymi w [23, 60] nielokalna część pseudopotencjału jest równa

$$V_{NL,\alpha}^{PS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}', E_{\mathbf{k}}) = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_l A_{l,\alpha}^{NL}(E)(2l+1)P_l(\cos(\theta_{\mathbf{G}\mathbf{G}}))F_{l,\alpha}(G, G') , \quad (4.27)$$

gdzie dla $G = G'$

$$F_{l,\alpha}(G, G') = \frac{1}{2}R_{l,\alpha}^3 \left\{ [j_l(GR_{l,\alpha})]^2 - j_{l-1}(GR_{l,\alpha})j_{l+1}(GR_{l,\alpha}) \right\} \quad (4.28)$$

dla $G \neq G'$

$$F_{l,\alpha}(G, G') = \frac{R_{l,\alpha}^2}{G^2 - G'^2} [gj_{l+1}(GR_{l,\alpha})j_l(G'R_{l,\alpha}) - G'j_{l+1}(G'R_{l,\alpha})j_l(GR_{l,\alpha})] , \quad (4.29)$$

gdzie $j_l(x)$ są sferycznymi funkcjami Bessla

$$\begin{aligned} j_{-1}(x) &= x^{-1} \cos(x) , \\ j_0(x) &= x^{-1} \sin(x) , \\ j_1(x) &= x^{-2} \sin(x) - x^{-1} \cos(x) , \\ j_2(x) &= (3x^{-3} - x^{-1}) \sin(x) - 3x^{-2} \cos(x) , \\ j_3(x) &= 5x^{-1} j_2(x) - j_1(x) , \end{aligned} \quad (4.30)$$

$P_l(x)$ — wielomiany Legendre'a

$$\begin{aligned} P_0(x) &= 1 , \\ P_1(x) &= x , \\ P_2(x) &= \frac{1}{2}(3x^2 - 1) . \end{aligned} \quad (4.31)$$

$\theta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ jest to kąt między wektorami $\mathbf{G}$ oraz $\mathbf{G}'$

Zgodnie z sugestią zawartą w pracy [60] nielokalny wkład do pseudopotencjału uwzględniono tylko dla orbitalnej liczby kwantowej l równej 0 (stany s) oraz 2 (stany d). Obliczenia dla modelowego pseudopotencjału pokazują słabą zależność stałych $A_l(E)$ dla $l = 1$ oraz $l = 2$ od energii E co pozwala nam postawić $A_{2,\alpha}^{NL}(E) = A_{2,\alpha}^{NL}$. Dla stanów s ($l = 0$) zależność od energii jest dana wyrażeniem [60]

$$\begin{aligned} A_{0,\alpha}^{NL}(E) &= \alpha + \beta \left\{ \sqrt{E^0(G)E^0(G')} - E^0(k_F) \right\}, \\ E^0(G) &= \frac{\hbar^2 G^2}{2m}, \end{aligned} \quad (4.32)$$

gdzie k_F — promień kuli Fermiego. Promień $R_{0,\alpha}$ jest wzięty z modelowych obliczeń przeprowadzonych przez autorów pracy [61]. Promień $R_{2,\alpha}$ ustalony jest jako tzw. „touching speheres”. Energię Fermiego $E_F^0(k_F)$ obliczamy z zależności

$$E_F^0(k_F) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (4.33)$$

gdzie n — jest koncentracją elektronów walencyjnych.

4.2. Metody funkcjonału gęstości

Metoda zaprezentowana w poprzednim paragrafie jest jedną z wielu metod stosowanych do wyznaczania właściwości systemu oddziałujących elektronów i jąder atomowych. Metoda ta polega, w dużym uproszczeniu, na poszukiwaniu jednocząstkowej funkcji falowej elektronów walencyjnych. Znając ową funkcję falową można wyznaczyć własności fizyczne charakteryzujące układ. Istnieje też metoda alternatywna do metody, w której poszukuje się funkcji falowej elektronu. Tą alternatywną metodą jest metoda funkcjonału gęstości — DFT [63] w której podstawowym obiektem poszukiwań jest gęstość elektronowa. Teoria DFT mówi, że energia całkowita $\mathcal{E}$ oddziałujących elektronów bez, uwzględnienia spinu, w zewnętrznym polu (w naszym przypadku potencjał kulombowski jąder atomowych kryształu) jest funkcjonałem gęstości elektronowej ρ :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}[\rho]. \quad (4.34)$$

Okazuje się, że tylko minimum funkcjonału określonego równaniem (4.34) ma sens fizyczny. W minimum tym funkcjonał opisuje podstawowy stan energetyczny układu elektronów

oraz jonów, a gęstość elektronowa, która daje to minimum jest dokładnie jedno-cząstkową gęstością stanu podstawowego elektronów.

Niestety teoria Hohenberga–Kohna nie podaje nam jawnej postaci funkcjonału dla energii całkowitej $\mathcal{E}[\rho]$. Dlatego też użyteczność DFT polega na znalezieniu dobrej aproksymacji dla równania (4.34). Taką dobrą aproksymację można znaleźć zakładając, że funkcjonał całkowitej energii $\mathcal{E}[\rho]$ równy jest całkowitej energii Hartree’ego plus przypuszczalnie mały nieznan funkcjonał zwany funkcjonałem korelacyjno-wymiennym $\mathcal{E}_{xc}[\rho]$

$$\mathcal{E}[\rho] = \mathcal{T}_s[\rho] + \mathcal{E}_{ei}[\rho] + \mathcal{E}_H[\rho] + \mathcal{E}_{ii}[\rho] + \mathcal{E}_{xc}[\rho] , \quad (4.35)$$

gdzie $\mathcal{T}_s[\rho]$ — jest to jedno-cząstkową energią kinetyczną, $\mathcal{E}_{ei}[\rho]$ jest kulombowską energią oddziaływania między elektronami a jądrami atomowymi, $\mathcal{E}_{ii}[\rho]$ jest energią pochodząca od wzajemnego oddziaływania jąder atomowych oraz $\mathcal{E}_H[\rho]$ jest to energia Hartree’ego oddziaływania elektron–elektron

$$\mathcal{E}_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' . \quad (4.36)$$

W przybliżeniu lokalnej gęstości (LDA) $\mathcal{E}_{xc}[\rho]$ wyraża się wzorem

$$\mathcal{E}_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} , \quad (4.37)$$

gdzie $\varepsilon_{xc}(\rho)$ jest nieznanym funkcjonałem gęstości elektronowej. W literaturze można spotkać wiele wyrażen na funkcjonał $\varepsilon_{xc}(\rho)$. Obecnie najpowszechniej stosowanymi potencjałami wymiennie–korelacyjnymi są uogólnione potencjały — GGA. W potencjałach tych do części lokalnej jego zależności od gęstości elektronowej dodaje się też zależność amplitudową gradientu gęstości ρ — $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$ [64].

Jednak aby móc wykorzystać wyżej przedstawioną teorię trzeba umieć obliczyć gęstość elektronową ρ . Kohn i Sham [65] zapisali ρ jako sumę jednocząstkowych gęstości elektronowych. W szczególności pokazali oni, żeby uzyskać poprawną gęstość ρ należy w sposób samouzgodniony rozwiązać układ jednocząstkowych równań typu Schrödingera znanych jako równania Kohna–Shama w których występuje potencjał zależny od ρ

$$(T + V_{ei}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}))\varphi_i(\mathbf{r}) = E_i\varphi_i(\mathbf{r}) , \quad (4.38)$$

gdzie $\varphi_i(\mathbf{r})$ — orbital Kohna–Shama (funkcja Kohna–Shama), E_i — energia Kohna–Shama, T — jest operatorem energii kinetycznej, V_{ei} — potencjał kulombowski pocho-

dzący od jąder atomowych, V_H — potencjał Hartree’ego, V_{xc} — potencjał wymiennokorelacyjny. Gęstość elektronowa dana jest wyrażeniem:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occ} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) , \quad (4.39)$$

gdzie sumowanie odbywa się tylko po orbitalach obsadzonych przez elektrony. Zależność potencjałów V_H oraz V_{xc} od ρ dana jest wzorami:

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (4.40)$$

oraz

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta \mathcal{E}_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})} . \quad (4.41)$$

W celu znalezienia funkcji Kohna–Shama funkcję $\varphi_i(\mathbf{r})$ zapisujemy w postaci szeregu

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{i\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) , \quad (4.42)$$

gdzie $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ — funkcje bazy, $c_{i\alpha}$ — współczynniki rozwinięcia. Stosując zasadę wariacyjną dla stanu podstawowego otrzymujemy warunek

$$(\mathbf{H} - E_i \mathbf{S}) \mathbf{c}_i = 0 , \quad (4.43)$$

gdzie

$$H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j d\mathbf{r} , \quad (4.44)$$

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\mathbf{r} , \quad (4.45)$$

są macierzami o wymiarze $n_b \times n_b$, gdzie n_b — ilość funkcji bazy, $\mathbf{c}_i$ — wektor o współrzędnych $c_{i\alpha}$. Wykorzystując znajomość energii Kohna–Shama można napisać wyrażenie na energię całkowitą eliminując nieznaną funkcjonal $\mathcal{T}_s[\rho]$ ze wzoru (4.35)

$$\mathcal{E}[\rho] = \mathcal{E}_{ii}[\rho] + \sum_{occ} E_i + \mathcal{E}_{xc}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}) (V_{xc}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_H(\mathbf{r})) d\mathbf{r} . \quad (4.46)$$

Procedura samouzgodnienia polega najogólniej mówiąc na iteracyjnym rozwiązywaniu równań (4.38) oraz (4.39) przy czym przy konstrukcji gęstości ρ wykorzystuje się znajomość poprzednich wartości gęstości elektronowej. Najprostszy schemat pozwalający wyznaczyć nową gęstość ρ_{in}^{i+1} potrzebnej do iteracji w kroku $i + 1$ ma postać

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^1 + \alpha \rho_{out}^i , \quad (4.47)$$

gdzie indeks górny odnosi się do kroku iteracji a α jest parametrem.

Na zakończenie należy podkreślić, że pokrótce przedstawiona tutaj teoria funkcjonału gęstości może być zastosowana do obu klas metod — zarówno metod wykorzystujących pseudopotencjał jak i metod uwzględniających wszystkie elektrony. Bardziej szczegółowe omówienie teorii funkcjonału gęstości można znaleźć w pracach [66, 67].

4.2.1. Metoda linearyzowanych uzupełnionych fal płaskich

Metoda LAPW [53] jest procedurą pozwalającą rozwiązać efektywne jednocząstkowe równanie Schrödingera w teorii LDA–DFT (równanie Kohna–Shama (4.38)) używając jako bazy skonstruowanych w specjalny sposób funkcji falowych zwanych funkcjami wariacyjnymi. Przestrzeń rzeczywista w kryształach (wystarczy rozważyć tylko komórkę Bravais’go) podzielona jest na dwa rodzaje obszarów: nienakrywających się miseczek o kształcie sferycznym otaczających każdy atom oraz obszaru między miseczkami. Dla obszaru miseczek mamy

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{LM} V_{LM} Y_{LM}(\mathbf{r}), \quad (4.48)$$

a dla obszaru między miseczkami

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}), \quad (4.49)$$

gdzie $Y_{LM}(\mathbf{r})$ — są to tak zwane harmoniki sieciowe [67]. Symbole V_{LM} oraz $V_{\mathbf{G}}$ są odpowiednio współczynnikami rozwinięcia w szereg harmonik sferycznych lub Fouriera. W rozwinięciach tych nie ma założenia co do kształtu potencjału (poprzez to, że w różnych miejscach sfery mogą być różne wartości potencjału). Metodę spełniającą to założenie nazywa się pełnopotencjałową metodą LAPW — FLAPW. Aproksymację potencjałem miseczkowym spotykaną we wcześniejszych opracowaniach teorii LAPW otrzymamy, jeżeli wzorze (4.48) założymy $L = 0, M = 0$ oraz we wzorze (4.49) $\mathbf{G} = 0$. Funkcje bazy mają postać

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} \exp(i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}) \quad (4.50)$$

dla obszaru między sferami, oraz

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\hat{r}) \quad (4.51)$$

dla sfer. Symbole c_G, A_{lm}, B_{lm} są współczynnikami rozwinięcia, Ω — objętość komórki prymitywnej, $Y_{lm}(\hat{r}) = Y_{lm}(\theta, \varphi)$ — harmoniki sferyczne. θ — jest odległością biegunową (kąt między dodatnią częścią osi $\mathcal{Z}$ a promieniem wodzącym punktu $\hat{r}$) a φ — jest długością azymutalną (kąt między dodatnią częścią osi $\mathcal{X}$ i rzutem promienia wodzącego punktu $\hat{r}$ na płaszczyznę $O\mathcal{X}\mathcal{Y}$). Funkcja $u_l(r)$ jest rozwiązaniem radialnego równania Schrödingera

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0. \quad (4.52)$$

Funkcja $\dot{u}_l$ — jest to pochodna po energii z funkcji u_l w punkcie E_l , $\dot{u}_l = \left. \frac{du_l}{dE} \right|_{E=E_l}$. Spełnia ona równanie

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r). \quad (4.53)$$

W praktyce wygodnie jest unormować i zortogonalizować funkcje radialne u_l oraz $\dot{u}_l$

$$\int_0^{R_\alpha} [r u_l(r)]^2 dr = 1, \quad (4.54)$$

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 u_l(r) \dot{u}_l(r) dr = 0, \quad (4.55)$$

gdzie R_α — promień sfery dla α -atomu.

Dla metody LAPW parametr E_l nie musi równać się energii Kohna-Shama co powoduje, że równanie sekularne (4.43) sprowadza się do układu równań liniowych. Parametr E_l można określić (wybrać) np. na podstawie empirycznej reguły Wignera-Seitz'a [68]. Mówi ona, że energia E_l powinna znajdować się między punktem gdzie $u'_l(R_l, E_l) = \left. \frac{\partial u_l(r, E)}{\partial r} \right|_{R_l, E_l} = 0$ (górami pasma l) a $u_l(R_l, E_l) = 0$ (dołami pasma l).

Rozwijając na sferze falę płaską w szereg Rayleigh'a [69]

$$\varphi(\mathbf{k}_n, \mathbf{R}) = 4\pi\Omega^{-1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n R) Y_{lm}^*(\hat{k}_n) Y_{lm}(\hat{R}), \quad (4.56)$$

gdzie $j_l(x)$ — sferyczne funkcje Bessla rzędu l . Żądając aby funkcje z obszaru sfer i między sferami były ciągłe i miały ciągłą pochodną otrzymujemy wyrażenia na współczynniki A_{lm} oraz B_{lm} [69]:

$$A_{lm}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(\hat{k}_n) a_l \quad (4.57)$$

$$a_l = [j'_l(k_n R) \dot{u}_l - j_l(k_n R) \dot{u}'_l], \quad (4.58)$$

$$B_{lm}(\mathbf{k}_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(\hat{k}_n) b_l, \quad (4.59)$$

$$b_l = [j_l(k_n R) \dot{u}_l' - j_l'(k_n R) \dot{u}_l] . \quad (4.60)$$

Posługując się funkcją próbną postaci

$$\phi = \sum_n c_n \varphi(k_n) \quad (4.61)$$

można otrzymać wyrażenia na elementy macierzowe H_{ij} oraz S_{ij} równania (4.43). Pełny opis metody FLAPW można znaleźć w [67, 70].

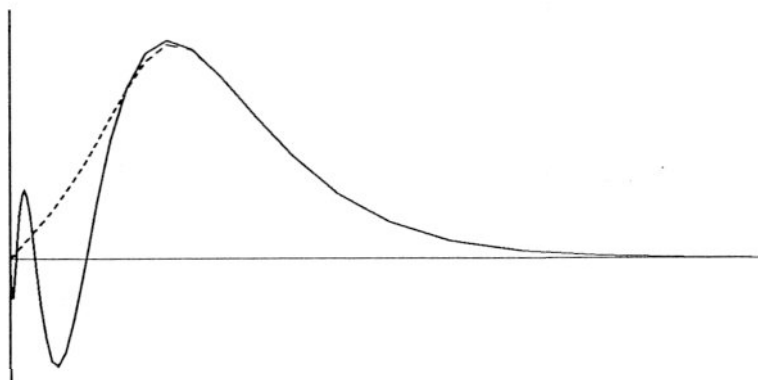
4.2.2. Metoda pseudopotencjału *ab-initio*

Przedstawione w paragrafie 4.1 pseudopotencjały mimo, że pozwalały na poprawne obliczanie określonych charakterystyk ciała stałego nie były wolne od następujących wad:

1. Pseudopotencjały wygenerowane według schematu opisanego w [49] są „twarde” tzn. w obszarze rdzenia są one mocno przyciągające
2. Pseudopotencjał typu Philipsa–Kleinmana jawnie zależy od poszukiwanej energii E występującej w równaniu sekularnym.
3. Tzw. problem „dziury ortogonalizacyjnej”. Polega on na tym, że gęstość ładunku w obszarze rdzenia obliczona za pomocą pseudofunkcji jest mniejsza o 5% – 10% niż ta sama obliczona za pomocą prawdziwej funkcji atomowej. Na zewnątrz rdzenia prawdziwe funkcje oraz pseudofunkcje atomowe są proporcjonalne ale nie równe. Problem ten jest poważny dla obliczeń *ab-initio*, gdyż niewłaściwy rozkład ładunku w obszarze walencyjnym oraz rdzenia powoduje pojawienie się błędów w potencjale kulombowskim. Należy podkreślić że problem ten nie jest konsekwencją zastąpienia rzeczywistego potencjału przez pseudopotencjał. Jest on konsekwencją konstrukcji pseudopotencjału zaproponowaną przez Philipsa i Kleinmana.

Dlatego też zaczęto konstruować pseudopotencjały, które były wolne od wyżej wymienionych wad. Ewolucja pseudopotencjałów miała czynić zadość następującym wymaganiom:

1. Pseudopotencjał powinien być jak najbardziej „miękki” to znaczy powinien umożliwiać rozwinięcie funkcji pseudofalowych na możliwie małą liczbę fal płaskich.



Rysunek 4.1. Pseudofunkcja falowa (linia przerywana) oraz prawdziwa funkcja falowa (linia ciągła) atomu.

2. Wyeliminowanie zależności od E pozwala na wygenerowanie pseudopotencjału jak najbardziej uniwersalnego czyli wystarczającego do ilościowego opisu wszystkich (lub przynajmniej możliwie wielu) konfiguracji atomu, co zapewnia stosowność jego do ciała stałego, gdzie potencjał kryształu różni się od potencjału atomu.
3. pseudo-gęstość ładunku powinna odtwarzać gęstość ładunku walencyjnego możliwie dokładnie — idea zachowania normy.

W pracy [71] zaproponowano konstrukcję pseudopotencjału który spełnia powyższe cele. Ten pseudopotencjał zwany pseudopotencjałem zachowującym normę ma następujące cechy:

1. Rzeczywisty poziom walencyjny oraz pseudopoziom energetyczny odpowiadają sobie dla zadanej konfiguracji elektronowej atomu.
2. Rzeczywista funkcja oraz pseudofunkcja falowa są takie same dla $r > r_c$, gdzie r_c — promień rdzenia. Ponadto pseudofunkcja falowa nie może mieć miejsc zerowych w obszarze rdzenia — rysunek 4.1.
3. Gęstości ładunku od 0 do r (dla $r > r_c$) zgadzają się dla każdego stanu walencyjnego funkcji rzeczywistej oraz pseudofunkcji falowej.
4. Pochodna logarytmiczna rzeczywistej funkcji i pseudofunkcji falowej oraz ich pierwsze pochodne po energii są takie same dla $r > r_c$.

Większość obecnie stosowanych pseudopotencjałów używanych do obliczeń struktury elektronowej generowane jest na podstawie obliczeń metodą Hartreego–Focka. W obrębie formalizmu funkcjonału gęstości zakłada się sferycznie ekranowanie co prowadzi do sferycznego samouzgodnionego radialnego równania Schrödingera

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\rho, r) \right\} r\phi_{nl}(r) = E_{nl} r\phi_{nl}(r), \quad (4.62)$$

gdzie $V(\rho, r)$ — jedno-elektronowy samouzgodniony potencjał dany wzorem

$$V(\rho, r) = -\frac{Z}{r} + V_H(\rho, r) + V_{xc}^{LDA}(\rho(r)), \quad (4.63)$$

gdzie $V_H(\rho, r)$ — potencjał Hartreego (patrz równanie (4.40)), V_{xc}^{LDA} — jest potencjałem korelacyjno-wymiennym w przybliżeniu lokalnego funkcjonału gęstości (patrz równanie (4.41)); $\rho(r)$ — jest gęstością elektronową daną wyrażeniem

$$\rho(r) = e \sum_{ocup} \int r^2 \phi_{nl}^2(r) dr, \quad (4.64)$$

gdzie sumowanie odbywa się po stanach zajętych przez elektrony, n — jest to główna liczba kwantowa (w dalszych zapisach będziemy ją pomijać gdyż na uwadze mamy tylko stany walencyjne), l — orbitalna liczba kwantowa. Wykorzystując trzecią cechę pseudopotencjałów zachowujących normę możemy napisać

$$\int_0^{r_c} r^2 \phi_l^{PS*}(r) \phi_l^{PS}(r) dr = \int_0^{r_c} r^2 \phi_l^{AE*}(r) \phi_l^{AE}(r) dr, \quad (4.65)$$

gdzie $\phi_l^{AE}(r)$ — prawdziwa funkcja falowa dotycząca atomu odniesienia, $\phi_l^{PS}(r)$ — pseudofunkcja atomowa. Funkcje falowe i wartości są oczywiście różne dla różnych momentów pędu l co powoduje, że pseudopotencjał powinien też być zależny od l . Pseudopotencjały tego typu określa się mianem półlokalnych.

Jedną z miar uniwersalności pseudopotencjału jest zgodność pochodnych logarytmicznych walencyjnej funkcji falowej i funkcji pseudofalowej w punkcie $r = r_c$. Założona równość tychże funkcji dla $r > r_c$ zapewnia spełnienie warunku równości pochodnych logarytmicznych

$$\frac{1}{\phi_l^{PS}(r_c, E)} \frac{d\phi_l^{PS}(r_c, E)}{dr} = \frac{1}{\phi_l^{AE}(r_c, E)} \frac{d\phi_l^{AE}(r_c, E)}{dr}. \quad (4.66)$$

Powyższe równanie jest spełnione dokładnie dla energii E równej wartości własnej atomu odniesienia. Uniwersalność zatem określa się poprzez zakres wartości E , w którym ta

równość jest możliwie dobrze spełniona. Dzięki poniższej tożsamości [72]

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial}{\partial E} \frac{\partial}{\partial r} \ln \phi(r_c, E) = \frac{1}{r_c^2 \phi^*(r_c, E) \phi(r_c, E)} \int_0^{r_c} r^2 \phi^*(r, E) \phi(r, E) dr \quad (4.67)$$

żądanie zachowania normy zapewnia nie tylko, że pochodne logarytmiczne funkcji falowych i pseudofunkcji falowych pokrywają się dla energii odniesienia, ale również pokrywają się ich pierwsze pochodne po energii [67]. Tak więc różnica pomiędzy pochodnymi logarytmicznymi funkcji falowej i pseudofalowej, jako funkcja energii, jest w przybliżeniu wyrażeniem kwadratowym względem różnicy $E - E_0$, gdzie E_0 oznacza poziom energetyczny odniesienia. Zapewnia to w dużym stopniu uniwersalność pseudopotencjałów zachowujących normę.

W niniejszej pracy zostanie wykorzystany pseudopotencjał zaproponowany przez Kerkera [73] a następnie rozwinięty w pracy [74]. W podejściu tym funkcje pseudofalowe w obszarze rdzenia mają prostą analityczną postać:

$$\phi_l^{PS}(r) = \begin{cases} \phi_l^{AE}(r) & \text{dla } r \geq r_c \\ r^l \exp[p(r)] & \text{dla } r \leq r_c \end{cases}, \quad (4.68)$$

gdzie $p(r)$ jest wielomianem postaci:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \quad (4.69)$$

Jeśli obliczymy pseudofunkcję falową, która ma wszystkie cechy pseudofunkcji falowej zachowującej normę, to można obliczyć pseudopotencjał ekranowany $V_{scr,l}^{PS}(r)$ — potencjał, który daje pseudofunkcję falową $\phi_l^{PS}(r)$ z poprawną wartością własną E_l . Potencjał ekranowany otrzymamy przez numeryczne odwrócenie równania Schrödingera [71]

$$V_{scr,l}^{PS}(r) = E_l - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r \phi_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r \phi_l^{PS}(r)]. \quad (4.70)$$

Z równania powyższego widać, że aby potencjał ekranowany był ciągłą funkcją potrzeba by pseudofunkcja falowa miała ciągłą drugą pochodną. Ponadto, jeśli chcemy aby potencjał nie miał osobliwości w pobliżu zera, pseudofunkcja falowa dla małych r musi się zachowywać jak r^l . Nieosobliwość pseudopotencjału w pobliżu zera pozwala na konstruowanie miękkich pseudopotencjałów.

Współczynniki rozwinięcia wielomianu $p(r)$ otrzymamy z warunków: zachowania ładunku w obszarze rdzenia, ciągłości pseudofunkcji falowej oraz jej pochodnych do zwanego rzędu. Te sześć warunków nie pozwala nam jednoznacznie wyznaczyć wielomianu $p(r)$.

W pracy [74] stwierdzono, że najbardziej miękki pseudopotencjał otrzymuje się wykorzystując dodatkowy warunek:

$$\frac{d^2}{dr^2} V_{scr,l}^{PS}(0) = 0. \quad (4.71)$$

Powyższe siedem warunków pozwala nam na jednoznaczne wyznaczenie pseudofunkcji falowej a co za tym idzie poprzez numeryczne odwrócenie równania Schrödingera dla wyznaczenia ekranowanego pseudopotencjału.

Ekranowanie pochodzące od elektronów walencyjnych silnie zależy od otoczenia, w którym się znajdują. Dlatego też aby otrzymać pseudopotencjały, które można używać do obliczeń należy je pozbawić ekranowania. Takie pseudopotencjały nazywa się też pseudopotencjałami jonowymi. W wyniku obliczeń smouzgodnionych, dla danego materiału można wyznaczyć ekranowanie pseudopotencjału dla tegoż materiału. Pseudopotencjał jonowy — $V_{jon,l}^{PS}(r)$ otrzymamy odejmując potencjały Hartreego oraz korelacyjno-wymienny obliczonych dla gęstości elektronowej walencyjnej pseudofunkcji falowej $\rho_v^{PS}(r)$ od potencjału ekranowanego

$$V_{jon,l}^{PS} = V_{scr,l}^{PS}(r) - V_H(\rho_v^{PS}(r)) - V_{xc}(\rho_v^{PS}(r)). \quad (4.72)$$

Jeżeli $\rho_c(r)$ oznacza gęstość elektronową rdzenia, to ze względu na nieliniową zależność potencjału korelacyjno-wymiennego od gęstości elektronowej nie jest spełniona tożsamość

$$V_{xc}(\rho_c(r) + \rho_v(r)) = V_{xc}(\rho_c(r)) + V_{xc}(\rho_v(r)) \quad (4.73)$$

czyli nie da się bezpośrednio oddzielić $V_{xc}(\rho_v(r))$ od pseudopotencjału ekranowanego bez uwzględnienia gęstości rdzenia. Dla pojedynczego atomu nie ma tutaj większego problemu, ale w ciele stałym przy obliczaniu energii całkowitej układu, każda niedokładność energii pochodząca od niedokładności obliczenia pseudogęstości walencyjnej zwielokrotniona jest przez wartość gęstości elektronów rdzenia, która jest bardzo duża. Louie i inni [75] zauważyli, że wpływ tej gęstości jest istotny wtedy gdy wartość gęstości elektronów rdzenia jest porównywalna z gęstością elektronów walencyjnych. Zaproponowali oni aby gęstość elektronów rdzenia wyrazić w postaci:

$$\rho_{c,partial}(r) = \begin{cases} \frac{A \sin(Br)}{r} & dla \quad r \leq r_0 \\ \rho_c(r) & dla \quad r \geq r_0 \end{cases}, \quad (4.74)$$

gdzie A i B parametry wyznaczone w taki sposób aby funkcja $\frac{A \sin(BR)}{r}$ łączyła się gładko z gęstością elektronów rdzenia w punkcie r_0 . Parametr r_0 dobiera się w taki sposób aby gęstość elektronów rdzenia była 1 – 2 razy większa od walencyjnej gęstości elektronowej. Wówczas szukany pseudopotencjał jonowy dany jest wzorem

$$V_{jon,l}^{PS}(r) = V_{scr,l}^{PS}(r) - V_H(\rho_v^{PS}(r)) - V_{xc}(\rho_{c,partial}(r) + \rho_v^{PS}(r)) . \quad (4.75)$$

Jak uzyskać odpowiednią uniwersalność pseudopotencjałów ? Najprostszą drogą jest zmniejszanie promienia rdzenia r_c używanego przy generacji pseudopotencjału oraz pseudofunkcji falowej. Jednak istnieje ograniczenie na r_c — musi on być większy od największego miejsca zerowania się prawdziwej funkcji falowej $\phi_l^{AE}(r)$. Tak musi być, przynajmniej jeśli chcemy aby pseudofunkcja falowa nie miała miejsc zerowych poza punktem $r = 0$.

Inną metodą może być generacja pseudopotencjału dla konfiguracji atomu, która występuje w kryształach np: dla metalu jednej z konfiguracji kationowej. Można także użyć stanów, które nie są stanami własnymi równania Schrödingera jak zaproponowano w pracy [76]. Ogólnie rzecz biorąc potencjał jonowy jest nieczuły dla rozsądnie wybranej konfiguracji odniesienia — w przeciwnym razie nie byłby on uniwersalny.

Rozdział 5.

Analiza uproszczeń struktury krystalograficznej związków półprzewodnikowych typu Zn_3P_2

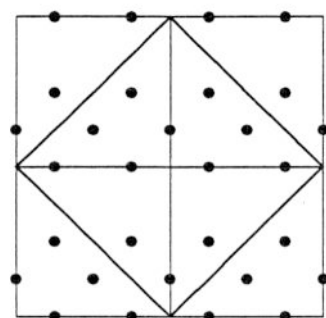
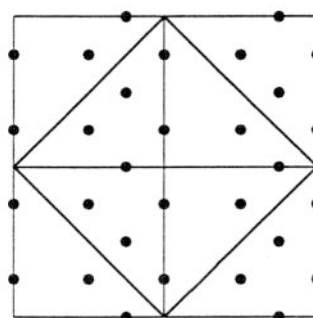
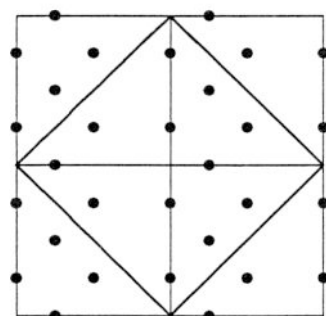
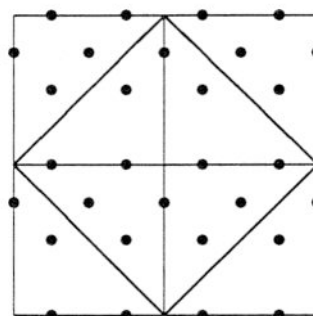
Związki półprzewodnikowe typu Zn_3P_2 jak już było wspomniane, krystalizują w strukturze opisanej przez grupę przestrzenną D_{4h}^{15} . W rozdziale tym przeprowadzę analizę struktury krystalograficznej związków typu Zn_3P_2 oraz zbadam możliwość uproszczenia dużej i posiadającej stosunkowo niską symetrię komórki elementarnej. Komórką elementarną w tego typu związkach jest komórka tetragonalna prosta, w której zawarte jest osiem molekuł związku czyli 40 atomów (patrz rysunek 2.1 na stronie 9). Atomy fosforu położone są w czterech płaszczyznach prostopadłych do osi Z , natomiast kationy (atomy cynku lub kadmu) znajdują się w płaszczyznach położonych w połowie odległości między dwoma sąsiednimi płaszczyznami z atomami fosforu. Każdy atom cynku lub kadmu jest tetraedrycznie otoczony atomami fosforu, natomiast każdy atom fosforu otoczony jest przez kationy znajdujące się w sześciu z ośmiu naroży sześcianu. Te dwa brakujące kationy dalej w pracy będę nazywał lukami metalowymi — leżą one na przekątnej sześcianu. W komórce elementarnej są cztery takie sześciany, które wyznaczają nam cztery różne kierunki w przestrzeni zdefiniowane przez przekątne przechodzące przez luki metalowe.

W rzeczywistym związku półprzewodnikowym kationy i aniony nie zajmują pozycji idealnych, tzn. pozycji atomowych, które w stałych sieciowych wyrażają się poprzez pro-

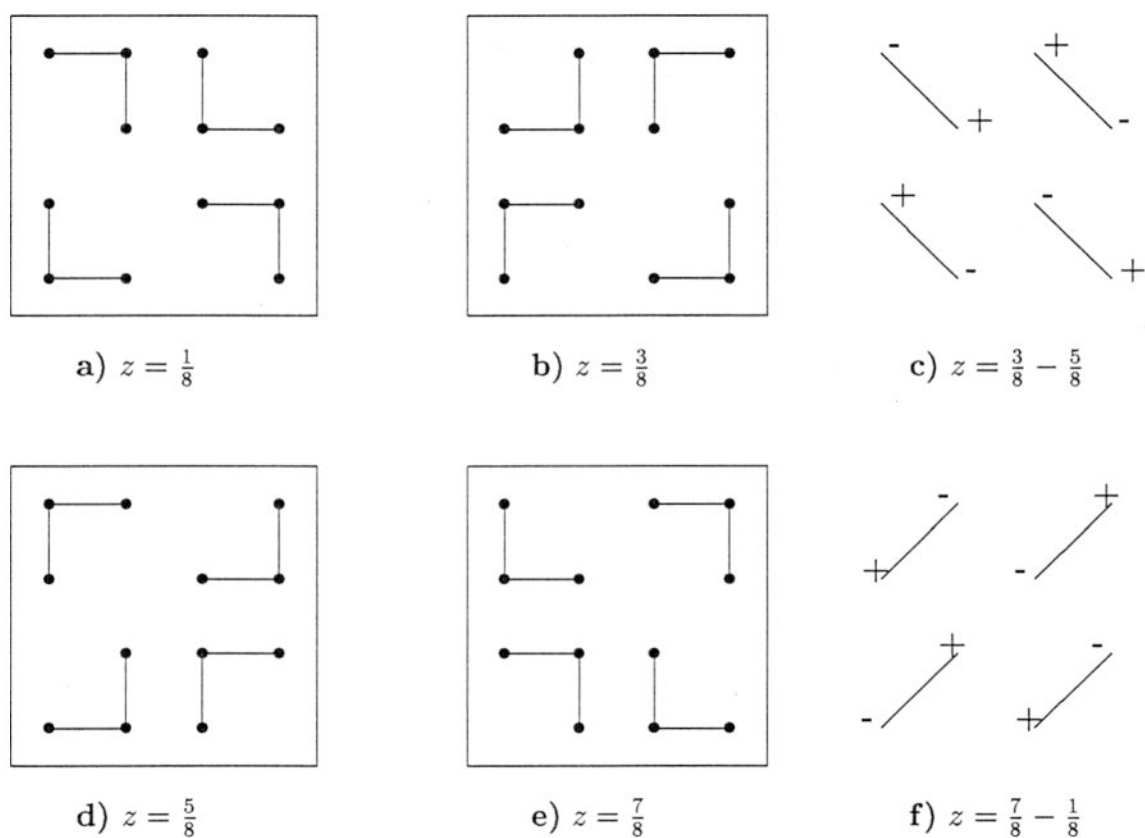
ste ułamki zwykłe. Strukturę krystalograficzną związków półprzewodnikowych typu Zn_3P_2 których symetria określona jest przez grupę przestrzenną D_{4h}^{15} oraz w której atomy nie zajmują położeń idealnych dalej w tej pracy będę nazywał pełną strukturą krystalograficzną. Pierwsze przybliżenie krystalograficzne otrzymamy więc, przesuwając wszystkie atomy do położeń idealnych. Tak określone przybliżenie dalej będę nazywał przybliżeniem położeń idealnych. Mimo, że różnica między położeniami rzeczywistymi a idealnymi jest niewielka ma to wpływ na symetrię podsieci anionowej. Jeżeli założymy, że aniony są w położeniach idealnych oraz początek układu współrzędnych przesuniemy o $\frac{1}{4}$ w kierunku osi Z wówczas zamiast położeń oznaczonych symbolami $8f$, $4d$ oraz $4c$ (tabela 5.4 lub 5.5) dla realnej struktury sieć anionowa będzie zajmowała pozycje oznaczone symbolami $8e$, $4d$, $2b$ i $2a$ (tabela 5.5).

Na rysunkach 5.1 i 5.3 przedstawiono odpowiednio rozmieszczenie kationów oraz anionów na płaszczyznach prostopadłych do kierunku osi Z , którego początek układu współrzędnych umieszczony jest w punkcie stałym przekształcenia $\bar{1}$. Kationy znajdują się na płaszczyznach, które przechodzą przez punkty o współrzędnych $z = \{\frac{1}{8}; \frac{3}{8}; \frac{5}{8}; \frac{7}{8}\}$, aniony na płaszczyznach przechodzących przez punkty $z = \{0; \frac{1}{4}; \frac{1}{2}; \frac{3}{4}\}$. Na rysunkach tych cienkimi liniami zaznaczono położone obok siebie cztery komórki elementarne o wymiarach $a \times a \times c$ gdzie a , c — wymiary komórki elementarnej. Wymiary komórki podane są w konwencji: (wymiar w kierunku X) na (wymiar w kierunku Y) na (wymiar w kierunku Z). Punktami zaznaczono położenia idealne odpowiednich atomów. Grubą linią zaznaczono komórkę elementarną, która zawiera 16 molekuł związku — dla prostoty rysunku te komórki elementarne pokazano jeszcze raz na rysunkach 5.2 oraz 5.4. Ponadto na rysunku 5.2 przedstawiono kierunki na jakich leżą luki metalowe powstałe z połączenia luk metalowych znajdujących się na płaszczyznach $z = \frac{3}{8}$ i $z = \frac{5}{8}$ (rysunek c) oraz na płaszczyznach $z = \frac{7}{8}$ i $z = \frac{1}{8}$ (rysunek d). Dodatkowe symbole $(-)$ oraz $(+)$ mówią o tym czy dana luka metalowa leży na pierwszej $(-)$ czy na drugiej $(+)$ z wymienionych płaszczyzn podanych przy opisie rysunku.

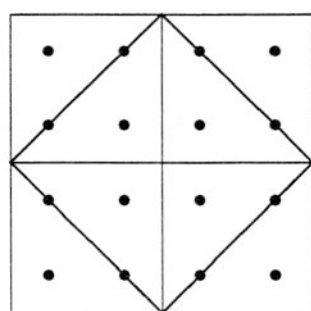
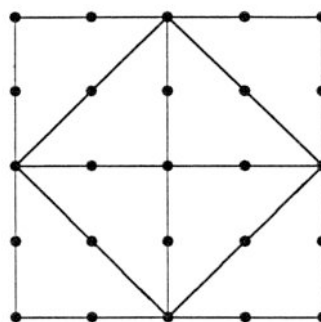
Drugie przybliżenie otrzymamy, jeżeli wszystkie atomy w rzeczywistej komórce elementarnej umieścimy w położeniach idealnych. Następnie, jeśli komórkę elementarną wybierzemy w sposób pokazany na rysunku 5.3 wówczas otrzymamy położenia anionów w drugim przybliżeniu. Przybliżenie to posiada symetrię grupy przestrzennej D_{4h}^{17} — dalej w tej

a) $z = \frac{1}{8}$ b) $z = \frac{3}{8}$ c) $z = \frac{5}{8}$ d) $z = \frac{7}{8}$

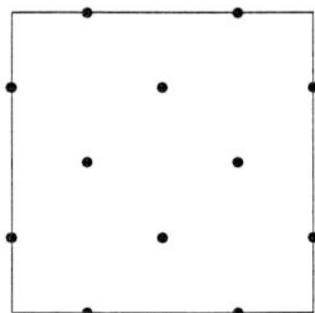
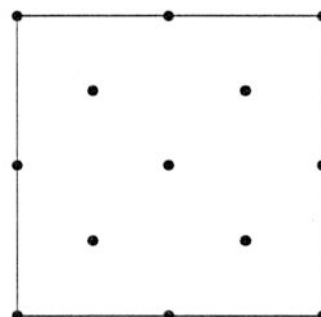
Rysunek 5.1. Przejście podsieci kationowej dla kryształu o symetrii D_{4h}^{15} z komórki elementarnej o wymiarach $a \times a \times c$ (cienka linia) na komórkę elementarną o wymiarach $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times c$ (gruba linia).



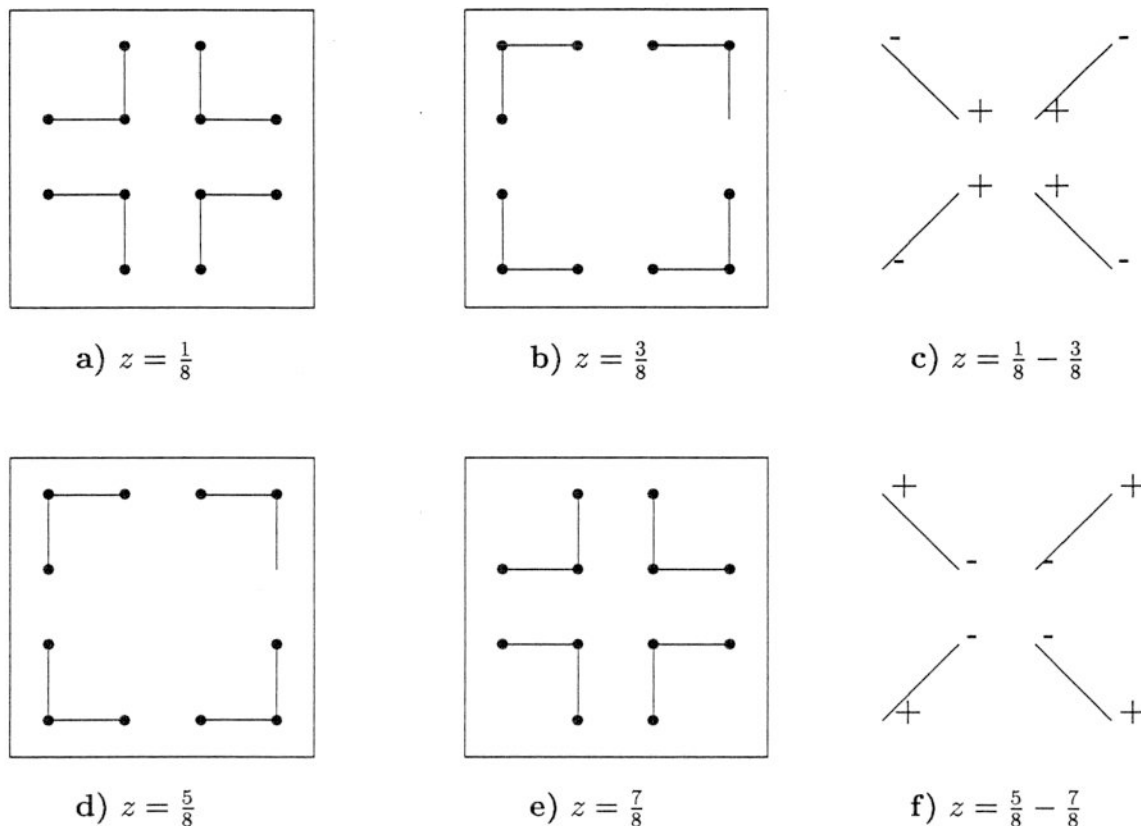
Rysunek 5.2. Położenie kationów w komórce o wymiarach $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times c$ — pełna symetria D_{4h}^{15} . Na rysunkach c) oraz f) pokazano kierunki jakie wyznaczają luki metalowe odpowiednio z płaszczyznami $z = \frac{3}{8}, \frac{1}{8}$, oraz $z = \frac{7}{8}, \frac{1}{8}$.

a) $z = 0, \frac{1}{2}$ b) $z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$

Rysunek 5.3. Przejście podsieci anionowej dla kryształu o symetrii D_{4h}^{15} z komórki elementarnej o wymiarach $a \times a \times c$ (linia cienka) w komórkę elementarną o wymiarach $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times c$ (linia gruba).

a) $z = 0, \frac{1}{2}$
 $(z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ b) $z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$
 $(z = \frac{1}{2}, 0)$

Rysunek 5.4. Położenia anionów w komórce o wymiarach $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times c$ — pełna symetria D_{4h}^{15} . Rysunek przedstawia także położenia anionów w komórce o wymiarach $a' \times a' \times c$ dla przybliżeń D_{4h}^{17} , O_h^9 oraz bixbytu (T_h^7). W nawiasie podano położenia płaszczyzn dla przybliżenia O_h^9 .



Rysunek 5.5. Położenia kationów w komórce elementarnej dla przybliżeń D_{4h}^{17} oraz O_h^9 .

Na rysunkach c) oraz f) pokazano kierunki jakie wyznaczają luki metalowe odpowiednio z płaszczyznami $z = \frac{3}{8}, \frac{1}{8}$, oraz $z = \frac{7}{8}, \frac{1}{8}$.

pracy przybliżenie to będę nazywał przybliżeniem D_{4h}^{17} . Ta grupa przestrzenna opisuje sieć tetragonalną objętościowo centrowaną, w której komórka elementarna ma wymiary $a' \times a' \times c$, gdzie $a' = a\sqrt{2}$ — stała sieci. Położenia anionów w przybliżeniu D_{4h}^{17} są dokładnie takie same jak położenia anionów w przybliżeniu położen idealnych dla pełnej symetrii D_{4h}^{15} i przedstawione są na rysunku 5.4. Położenia kationów w przybliżeniu D_{4h}^{17} przedstawione są na rysunku 5.5. Porównując rysunki 5.2 oraz 5.5 widać, że aby przejść od pełnej symetrii D_{4h}^{15} do symetrii D_{4h}^{17} wystarczy niewielka zmiana położen luk metalowych.

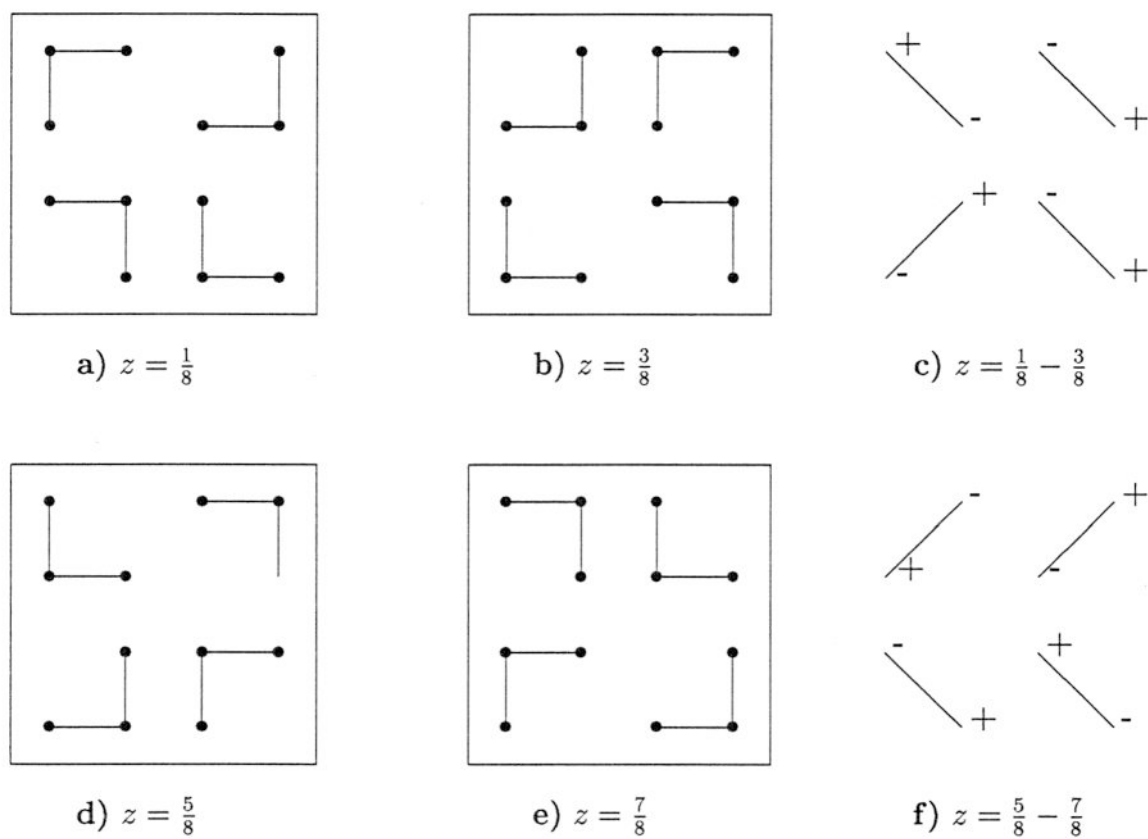
Następne przybliżenia rozpatrywane w tym rozdziale polegają na zastąpieniu rzeczywistej krystalograficznej sieci tetragonalnej siecią kubiczną. Polega to na zdeformowaniu komórki elementarnej wzdłuż osi Z w taki sposób aby rzeczywista stała sieciowa c spełniała

relację $c = a \cdot \sqrt{2}$. Ta zmiana stałej sieciowej jest rzędu 0.3 %. Istnieje też drugi równoważny sposób otrzymania sieci kubicznej wychodząc z sieci tetragonalnej. Zamiast zwiększyć stałą sieciową c możemy też zmniejszyć stałą sieciową a . Otrzymane wówczas kubiczne komórki elementarne będą miały stałą sieciową A' równą odpowiednio $a \cdot \sqrt{2}$ lub c .

Trzecim rozpatrywanym przybliżeniem jest przybliżenie O_h^9 . W przybliżeniu tym komórką elementarną jest komórka kubiczna objętościowo centrowana zawierająca 16 molekuł związku. Położenia kationów w tym przybliżeniu są takie same jak położenia kationów w przybliżeniu D_{4h}^{17} i są przedstawione na rysunku 5.5. Natomiast sieć anionowa jest przesunięta w kierunku osi Z o $\frac{1}{4}$ stałej sieci c i przedstawiona jest na rysunkach 5.4 a) oraz b) z tym, że rysunek a) odpowiada anionom leżącym na płaszczyźnie prostopadłej przechodzącej przez punkt $z = \frac{1}{4}$ oraz $z = \frac{3}{4}$, natomiast rysunek b) płaszczyznom przechodzącym przez punkt $z = 0$ oraz $z = \frac{1}{2}$. Przybliżenie to można sobie też wyobrazić inaczej. Jeżeli założymy, że podsieć anionowa jest taka sama jak dla pełnej symetrii D_{4h}^{15} , to wówczas podsieć kationową przedstawioną na rysunku 5.2 należy przesunąć o $\frac{1}{4}$ stałej sieci c w kierunku osi Z .

Czwartym przybliżeniem jest przybliżenie bixbyitu. Nazwa ta pochodzi od materiału zwanego bixbytem — $(Fe, Mn)_2O_3$ [15], który to materiał posiada taką samą symetrię jak rozpatrywane tutaj przybliżenie. Przybliżenie to ma symetrię określoną przez grupę przestrzenną T_h^7 ; układ regularny o kubicznej przestrzennie centrowanej komórce elementarnej zawierającej szesnaście molekuł. Położenia anionów są takie same jak położenia dla pełnej symetrii D_{4h}^{15} i przedstawione są na rysunku 5.4. Położenia kationów ilustruje rysunek 5.6.

Piąte przybliżenie otrzymamy wychodząc z przybliżenia O_h^9 lub bixbyitu oraz zakładając, że jest tylko jeden kierunek zdefiniowany przez luki metalowe zamiast czterech występujących zarówno w pełnej strukturze krystalograficznej jak i w przybliżeniach: D_{4h}^{17} , O_h^9 i bixbyitu. Założenia te pozwalają zredukować komórkę elementarną kubiczną o dużej stałej sieciowej oraz posiadającej 16 molekuł związku do jednej ósmej. Otrzymamy wtedy strukturę krystalograficzną odpowiadającą tlenkowi srebra Ag_2O_3 . Przybliżenie to będziemy nazywali przybliżeniem anty- Ag_2O_3 ze względu na to, że atomy cynku oraz kadmu są w pozycjach niemetalicznych związku Ag_2O_3 . Taka struktura posiada symetrię grupy przestrzennej O_h^4 — układ regularny o prostej kubicznej komórce elementarnej zawierającej dwie molekuly. Stała sieci A'' dla tego przybliżenia podobnie jak w poprzed-



Rysunek 5.6. Położenia kationów w komórce elementarnej dla przybliżenia bixbyitu T_h^7 .

Na rysunkach c) oraz f) pokazano kierunki jakie wyznaczają luki metalowe odpowiednio z płaszczyznami $z = \frac{3}{8}, \frac{1}{8}$, oraz $z = \frac{7}{8}, \frac{1}{8}$.

Uproszczenie	Opis	Symetria uproszczenia	Dane krystalograficzne	
			Zn ₃ P ₂	Cd ₃ P ₂
0	realna struktura	D_{4h}^{15}	$a = 8.0889\text{\AA}$ $c = 11.4069\text{\AA}$ $\Omega = 746.36\text{\AA}^3$	$a = 8.7537\text{\AA}$ $c = 12.2669\text{\AA}$ $\Omega = 940.05\text{\AA}^3$
1	przybliżenie położeń idealnych	D_{4h}^{15}	$Z = 8$	
2	przybliżenie D_{4h}^{17}	D_{4h}^{17}	$a' = 11.4394\text{\AA}$ $c = 11.4069\text{\AA}$ $\Omega = 746.36\text{\AA}^3$	$a' = 12.3796\text{\AA}$ $c = 12.2669\text{\AA}$ $\Omega = 940.05\text{\AA}^3$
			$Z=16$	
3	przybliżenie O_h^9	O_h^9	$A' = 11.4394\text{\AA}$ $\Omega' = 748.49\text{\AA}^3$	$A' = 12.3796\text{\AA}$ $\Omega' = 948.61\text{\AA}^3$
4	przybliżenie bixbyitu	T_h^7	$Z = 16$	
5	przybliżenie anty-Ag ₂ O ₃	O_h^4	$A'' = 5.7197\text{\AA}$ $\Omega'' = 187.12\text{\AA}^3$	$A'' = 6.1898\text{\AA}$ $\Omega'' = 237.15\text{\AA}^3$
			$Z = 2$	
6'	przybliżenie antyfluorytu	O_h^5	$A'' = 5.7197\text{\AA}$ $\Omega''' = 46.780\text{\AA}^3$	$A'' = 6.1898\text{\AA}$ $\Omega''' = 59.288\text{\AA}^3$
6''	przybliżenie blendy cynkowej	T_d^2		

Tabela 5.1. Możliwe uproszczenia struktury krystalograficznej półprzewodników typu Zn₃P₂. W tabeli podano także stałe sieci (a , c), objętość komórki prymitywnej (Ω) oraz ilość molekuł (Z) w komórce elementarnej.

Nr grupy przestrzennej	Symbol Schönflisa	Symbol z Tablic Międzynarodowych	
		Krótki	Długi
137	D_{4h}^{15}	$P4_2/nmc$	$P4_2/n2_1/m2/c$
139	D_{4h}^{17}	$I4/mmm$	$I4/m2/m2/m$
206	T_h^7	$Ia\bar{3}$	$I2_1/a\bar{3}$
216	T_d^2	$F\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$
224	O_h^4	$Pn\bar{3}m$	$P4_2/n\bar{3}2/m$
225	O_h^5	$Fm\bar{3}m$	$F4/m\bar{3}2/m$
229	O_h^9	$Im\bar{3}m$	$I4/m\bar{3}2/m$

Tabela 5.2. Powszechnie stosowane symbole do oznaczenia grup przestrzennych.

Typ sieci Bravais'go	Symbol Schönflisa	Wektory sieci prymitywnej	Obj. komórki prymitywnej	Wektory prymitywne sieci odwrotnej
Tetragonalna prymitywna	Γ_q	$\mathbf{t}_1 = (a, 0, 0)$ $\mathbf{t}_2 = (0, a, 0)$ $\mathbf{t}_3 = (0, 0, c)$	a^2c	$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$ $\mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0)$ $\mathbf{g}_3 = \frac{2\pi}{c}(0, 0, 1)$
Tetragonalna objętościowo centrowana	Γ_q^v	$\mathbf{t}_1 = \frac{1}{2}(\bar{a}, a, c)$ $\mathbf{t}_2 = \frac{1}{2}(a, \bar{a}, c)$ $\mathbf{t}_3 = \frac{1}{2}(a, a, \bar{c})$	$\frac{1}{2}a^2c$	$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{ac}(0, c, a)$ $\mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{ac}(c, 0, a)$ $\mathbf{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 0)$
Kubiczna prymitywna	Γ_c	$\mathbf{t}_1 = (a, 0, 0)$ $\mathbf{t}_2 = (0, a, 0)$ $\mathbf{t}_3 = (0, 0, a)$	a^3	$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$ $\mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0)$ $\mathbf{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(0, 0, 1)$
Kubiczna powierzchniowo centrowana	Γ_c^f	$\mathbf{t}_1 = \frac{1}{2}(0, a, a)$ $\mathbf{t}_2 = \frac{1}{2}(a, 0, a)$ $\mathbf{t}_3 = \frac{1}{2}(a, a, 0)$	$\frac{1}{4}a^3$	$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(\bar{1}, 1, 1)$ $\mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(1, \bar{1}, 1)$ $\mathbf{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, \bar{1})$
Kubiczna objętościowo centrowana	Γ_c^v	$\mathbf{t}_1 = \frac{1}{2}(\bar{a}, a, a)$ $\mathbf{t}_2 = \frac{1}{2}(a, \bar{a}, a)$ $\mathbf{t}_3 = \frac{1}{2}(a, a, \bar{a})$	$\frac{1}{2}a^3$	$\mathbf{g}_1 = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 1)$ $\mathbf{g}_2 = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 1)$ $\mathbf{g}_3 = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 0)$

Tabela 5.3. Wektory sieci oraz wektory sieci odwrotnej dla kilku sieci Bravais'go.

nim przypadku może wynosić $a/\sqrt{2}$ (dla „rozciągania” stałej c) lub $c/2$ (dla „ściskania” stałej a).

Następne dwa przybliżenia są w pewnym sensie równoważne. Jedno z nich zwane jest przybliżeniem antyfluorytu (ze względu na to, że CaF_2 ma taką symetrię oraz atomy cynku i kadmu są w pozycjach niemetalicznych fluorytu) natomiast drugie przybliżeniem blendy cynkowej (ze względu na to, że ZnS ma taką symetrię). Przybliżenie antyfluorytu polega na dodaniu dwóch „ekstra” atomów metalu, natomiast przybliżenie blendy cynkowej polega na usunięciu dwóch atomów metalu ze struktury krystalograficznej anty- Ag_2O_3 . Oba przybliżenia prowadzą do komórki elementarnej sześcienną powierzchnioowo centrowanej. Przybliżenie antyfluorytu posiada symetrię grupy przestrzennej O_h^5 natomiast przybliżenie blendy cynkowej T_d^2 .

W tabeli 5.1 zebrano wszystkie możliwe uproszczenia struktury krystalograficznej dla związków półprzewodnikowych typu Zn_3P_2 oraz podano stałe sieci, ilość molekuł w komórce elementarnej oraz objętość komórki prymitywnej. Stałe sieci a oraz c dla sieci tetragonalnej zaczerpnięto z pracy [15]. Stałe sieciowe dla struktur kubicznych obliczono zakładając jej „rozciągnięcie” wzdłuż osi Z . Dla przybliżeń blendy cynkowej oraz antyfluorytu nie ma sensu podawanie ilości molekuł w komórce elementarnej, gdyż dla tych przybliżeń inna jest stechiometria związku.

W tabeli 5.2 zebrane są symbole używane do opisu grup przestrzennych. W ostatnich dwóch kolumnach podane są pełne symbole grup przestrzennych zaczerpnięte z Międzynarodowych Tablic Krystalograficznych [35].

W tabeli 5.3 zamieszczono symbole sieci Bravais’go oraz podano wektory sieci prymitywnej oraz wektory prymitywne sieci odwrotnej.

5.1. Struktura o pełnej symetrii Zn_3P_2 i Cd_3P_2 — D_{4h}^{15}

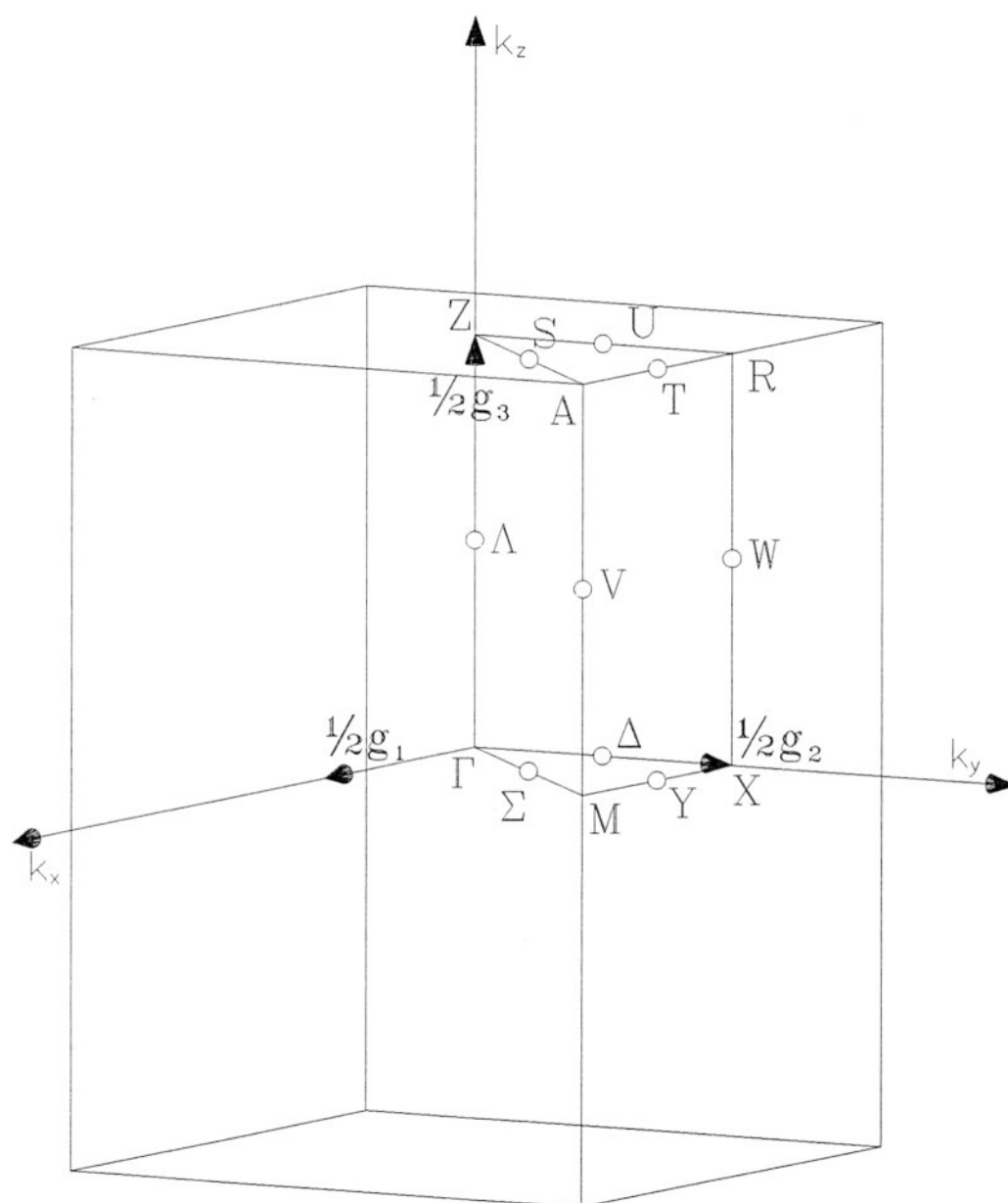
Dla niesymorficznej grupy przestrzennej D_{4h}^{15} początek układu współrzędnych można wybrać na dwa różne sposoby. Pierwszy umieszczony w punkcie stałym przekształcenia $\bar{4}m2/n$, drugi umieszczony punkcie stałym przekształcenia $\bar{1}$. Aniony zajmują pozycje atomowe oznaczone symbolami $4c$, $4d$ oraz $8f$, kationy — $8g$. W tabelach 5.4 oraz 5.5 podano symbole pozycji oraz ich współrzędne umożliwiające otrzymanie struktury kry-

Ilość położeń	Symbol pozycji	Współrzędne
8	g	$(0; y; z), (0; \bar{y}; z), (\bar{y} + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}; z + \frac{1}{2}), (y + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}; z + \frac{1}{2}),$ $(\frac{1}{2}; y + \frac{1}{2}; \bar{z} + \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}; \bar{y} + \frac{1}{2}; \bar{z} + \frac{1}{2}), (y; 0; \bar{z}), (\bar{y}; 0; \bar{z})$
8	f	$(x; x; 0), (\bar{x}, \bar{x}, 0), (\bar{x} + \frac{1}{2}; x + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}), (x + \frac{1}{2}; \bar{x} + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}),$ $(\bar{x} + \frac{1}{2}; \bar{x} + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}), (x + \frac{1}{2}; x + \frac{1}{2}; \frac{1}{2}), (x, \bar{x}, 0), (\bar{x}, x, 0)$
4	d	$(0; \frac{1}{2}; z), (0; \frac{1}{2}; z + \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}; 0; \bar{z} + \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}; 0; \bar{z})$
4	c	$(0; 0; z), (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; z + \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \bar{z} + \frac{1}{2}), (0; 0; \bar{z})$

Tabela 5.4. Położenia atomów w komórce elementarnej dla grupy D_{4h}^{15} . Punkt stały przekształcenia $\bar{4}m2/n$ znajduje się w początku układu współrzędnych.

stalograficznej związków półprzewodnikowych typu Zn_3P_2 . W tabeli 5.6 podano współrzędne idealne oraz rzeczywiste zaczerpnięte z pracy [15] dla Zn_3P_2 oraz Cd_3P_2 , gdzie początek układu współrzędnych umieszczono w punkcie stałym przekształcenia $\bar{1}$. Kationy zajmują pozycję $8g$ o współrzędnych: $\{y = 0.0; z = \frac{1}{8} = \frac{7}{8}\}$, $\{y = 0.0; z = \frac{1}{8}\}$, $\{y = 0.0; z = \frac{3}{8} = \frac{5}{8}\}$ — czwarta możliwa para współrzędnych $\{y = 0.0; z = \frac{3}{8}\}$ odpowiada ośmiu lukom kationowym. Jest przy tym obojętne którą z tych pozycji pozostawimy wolną (luką kationową), a którą z tych pozycji obsadzimy przez kationy ponieważ zawsze otrzymamy tą samą sieć. Dla początku układu współrzędnych umieszczonego w punkcie stałym przekształcenia $\bar{4}m2/n$ współrzędne pozycji idealnych wynoszą: $8f$ — $x = 0.25$, $4d$ — $z = 0.25$, $4c$ — $z = 0.25$ oraz $8g$: $\{y = \frac{1}{4}; z = \frac{1}{8}\}$, $\{y = \frac{1}{4}; z = \frac{3}{8}\}$, $\{y = \frac{1}{4}; z = \frac{5}{8}\}$ i $\{y = \frac{1}{4}; z = \frac{7}{8}\}$.

Na rysunku 2.1 pokazano komórkę elementarną półprzewodników typu Zn_3P_2 . Założono, że punkt stały przekształcenia $\bar{4}m2/n$ znajduje się w początku układu współrzędnych. Na rysunku 5.7 pokazano pierwszą strefę Brillouina, zaznaczono punkty oraz linie o wysokiej symetrii dla sieci tetragonalnej prostej. W tabeli 5.7 umieszczono współrzędne punktów o wysokiej symetrii we współrzędnych wektorów sieci odwrotnej oraz we współrzędnych $\mathbf{k}_x = \frac{2\pi}{a}(1, 0, 0)$, $\mathbf{k}_y = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0)$ oraz $\mathbf{k}_z = \frac{2\pi}{c}(0, 0, 1)$.



Rysunek 5.7. Strefa Brillouina prostej sieci tetragonalnej.

Ilość położeń	Symbol pozycji	Współrzędne
8	g	$(\frac{1}{4}; y; z), (\frac{1}{4}; \bar{y} + \frac{1}{2}; z), (\bar{y} + \frac{1}{2}; \frac{1}{4}; z + \frac{1}{2}), (y; \frac{1}{4}; z + \frac{1}{2}),$ $(\frac{3}{4}; y + \frac{1}{2}; \bar{z}), (\frac{3}{4}; \bar{y}; \bar{z}), (y + \frac{1}{2}; \frac{3}{4}; \bar{z} + \frac{1}{2}), (\bar{y}; \frac{3}{4}; \bar{z} + \frac{1}{2})$
8	f	$(x; \bar{x}; \frac{1}{4}), (\bar{x} + \frac{1}{2}; x + \frac{1}{2}; \frac{1}{4}), (x + \frac{1}{2}; x; \frac{3}{4}), (\bar{x}; \bar{x} + \frac{1}{2}; \frac{3}{4}),$ $(\bar{x}; x; \frac{3}{4}), (x + \frac{1}{2}; \bar{x} + \frac{1}{2}; \frac{3}{4}), (\bar{x} + \frac{1}{2}; \bar{x}; \frac{1}{4}), (x; x + \frac{1}{2}; \frac{1}{4})$
4	d	$(\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; z), (\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; z + \frac{1}{2}), (\frac{3}{4}; \frac{3}{4}; \bar{z}), (\frac{3}{4}; \frac{3}{4}; \bar{z} + \frac{1}{2})$
4	c	$(\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; z), (\frac{1}{4}; \frac{3}{4}; z + \frac{1}{2}), (\frac{1}{4}; \frac{3}{4}; \bar{z}), (\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \bar{z} + \frac{1}{2})$
8	e	$(0; 0; 0), (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0), (\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2}), (0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}),$ $(0; \frac{1}{2}; 0), (\frac{1}{2}; 0; 0), (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}), (0; 0; \frac{1}{2})$
4	d	$(\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; z), (\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; z + \frac{1}{2}), (\frac{3}{4}; \frac{3}{4}; \bar{z}), (\frac{3}{4}; \frac{3}{4}; \bar{z} + \frac{1}{2})$
2	b	$(\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}; \frac{3}{4}; \frac{3}{4})$
2	a	$(\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{3}{4}), (\frac{1}{4}; \frac{3}{4}; \frac{1}{4})$

Tabela 5.5. Położenia atomów w komórce elementarnej dla grupy D_{4h}^{15} . Punkt stały przekształcenia $\bar{1}$ znajduje się w początku układu współrzędnych.

Pozycja	Atom	Położenia idealne w $\bar{1}$	Zn_3P_2	Cd_3P_2
$8f$	Anion	$x = 0.00$	$x = -0.0042$	$x = -0.0070$
$4d$	Anion	$z = 0.00$	$z = 0.0047$	$z = 0.0094$
$4c$	Anion	$z = 0.00$	$z = -0.0037$	$z = -0.0073$
$8g$	Kation	$y = 0.000$ $z = -0.125$	$y = 0.0337$ $z = -0.1341$	$y = 0.0385$ $z = -0.1321$
$8g$	Kation	$y = 0.000$ $z = 0.125$	$y = -0.0338$ $z = 0.1441$	$y = -0.0342$ $z = 0.1487$
$8g$	Kation	$y = 0.000$ $z = -0.375$	$y = -0.0033$ $z = -0.3977$	$y = -0.0068$ $z = -0.4001$

Tabela 5.6. Położenia idealne oraz rzeczywiste dla fosforków cynku oraz kadmu. Punkt stały przekształcenia $\bar{1}$ znajduje się w początku układu współrzędnych.

Punkt o wysokiej symetrii	Położenie punktu we współrzędnych	
	$\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$	$\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y, \mathbf{k}_z$
Γ	$(0; 0; 0)$	$(0; 0; 0)$
M	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$
Z	$(0; 0; \frac{1}{2})$	$(0; 0; \frac{1}{2})$
A	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$
R	$(0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$
X	$(0; \frac{1}{2}; 0)$	$(0; \frac{1}{2}; 0)$

Tabela 5.7. Oznaczenia punktów o wysokiej symetrii prostej sieci tetragonalnej oraz ich położenia.

Ilość położeń	Symbol pozycji	Współrzędne: $(0; 0; 0)+$ oraz $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})+$
32	o	$(x; y; z), (\bar{x}; \bar{y}; z), (\bar{y}; x; z), (y; \bar{x}; z), (\bar{x}; y; \bar{z}), (x; \bar{y}; \bar{z}),$ $(y; x; \bar{z}), (\bar{y}; \bar{x}; \bar{z}), (\bar{x}; \bar{y}; \bar{z}), (x; y; \bar{z}), (y; \bar{x}; \bar{z}), (\bar{y}; x; \bar{z}),$ $(x; \bar{y}; z), (\bar{x}; y; z), (\bar{y}; \bar{x}; z), (y; x; z),$
16	m	$(x; y; 0), (\bar{x}; \bar{y}; 0), (\bar{y}; x; 0), (y; \bar{x}; 0)$ $(\bar{x}; y; 0), (x; \bar{y}; 0), (y; x; 0), (\bar{y}; \bar{x}; 0)$
8	j	$(x; \frac{1}{2}; 0), (\bar{x}; \frac{1}{2}; 0), (\frac{1}{2}; x; 0), (\frac{1}{2}; \bar{x}; 0)$
8	i	$(x; 0; 0), (\bar{x}; 0; 0), (0; x; 0), (0; \bar{x}; 0)$
8	f	$(\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}; \frac{3}{4}; \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}; \frac{3}{4}; \frac{1}{4})$
4	e	$(0; 0; z), (0, 0, \bar{z})$
4	d	$(0; \frac{1}{2}; \frac{1}{4}), (\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{4})$

Tabela 5.8. Położenia atomów w komórce elementarnej dla grupy D_{4h}^{17} .

5.2. Symetria D_{4h}^{17}

Jest to grupa symorficzna. Istnieje tylko jeden sposób wyboru początku układu współrzędnych dla komórki elementarnej — w punkcie stałym przekształcenia $4/mmm$. W tabeli 5.8 podano symbole pozycji oraz ich współrzędne umożliwiające otrzymanie struktury krystalograficznej w przybliżeniu D_{4h}^{17} . W tabeli tej podano tylko połowę pozycji atomowych, drugą połowę otrzymamy dodając do podanych współrzędnych wektor $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ — co zaznaczono w nagłówku tabeli przez symbole $(0; 0; 0)+$ oraz $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})+$. Atomy kationów zajmują pozycję oznaczoną symbolem $32o$ oraz $16m$, atomy fosforu zajmują pozycje: $8j$, $8i$, $8f$, $4e$ oraz $4d$. Pozycje anionów w komórce elementarnej otrzymamy podstawiając $\{x = \frac{1}{8}; y = \frac{3}{8}; z = \frac{1}{8}\}$ (pozycja $32o$) oraz $\{x = \frac{1}{8}; z = \frac{3}{8}\}$ (pozycja $16m$); pozycje kationów — $x = 0.0$ (pozycje $8j$ oraz $8i$) oraz $z = \frac{1}{4}$ (pozycja $4e$).

W tabeli 5.9 umieszczono współrzędne punktów o wysokiej symetrii we współrzędnych wektorów sieci odwrotnej oraz we współrzędnych $\mathbf{k}_x = \frac{2\pi}{a'}(1, 0, 0)$, $\mathbf{k}_y = \frac{2\pi}{a'}(0, 1, 0)$ oraz $\mathbf{k}_z = \frac{2\pi}{c}(0, 0, 1)$.

Punkt o wysokiej symetrii	Położenie punktu we współrzędnych	
	$\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$	$\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y, \mathbf{k}_z$
Γ	$(0; 0; 0)$	$(0; 0; 0)$
N	$(0; \frac{1}{2}; 0)$	$(\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2})$
X	$(0; 0; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$
Z	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(1; 0; 0)$
P	$(\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$

Tabela 5.9. Oznaczenia punktów o wysokiej symetrii sieci tetragonalnej objętościowo centrowanej oraz ich położenia.

5.3. Symetria O_h^9

Jest to grupa symorficzna. Istnieje tylko jeden sposób wyboru początku układu współrzędnych dla komórki elementarnej — w punkcie stałym przekształcenia $m\bar{3}m$. W tabeli 5.10 podano symbole pozycji oraz ich współrzędne umożliwiające otrzymanie struktury krystalograficznej w przybliżeniu O_h^9 . W tabeli tej podano tylko połowę pozycji atomowych, drugą połowę otrzymamy dodając do podanych współrzędnych wektor $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ — co zaznaczono w nagłówku tabeli przez symbole $(0; 0; 0)+$ oraz $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})+$. Atomy kationów zajmują pozycję oznaczoną symbolem $48k$, atomy fosforu zajmują pozycje $24h$, $6b$ oraz $2a$. Pozycje kationów w komórce elementarnej otrzymamy podstawiając $\{x = \frac{3}{8}, z = \frac{1}{8}\}$; pozycje anionów — $x = \frac{1}{4}$.

Na rysunku 5.9 przedstawiono pierwszą strefę Brillouina dla sieci kubicznej przestrzenie centrowanej. W tabeli 5.12 umieszczono współrzędne punktów o wysokiej symetrii we współrzędnych wektorów sieci odwrotnej oraz we współrzędnych $\mathbf{k}_x = \frac{2\pi}{A'}(1, 0, 0)$, $\mathbf{k}_y = \frac{2\pi}{A'}(0, 1, 0)$ oraz $\mathbf{k}_z = \frac{2\pi}{A'}(0, 0, 1)$.

5.4. Symetria T_h^7

Jest to grupa niesymorficzna. Istnieje tylko jeden sposób wyboru początku układu współrzędnych dla komórki elementarnej — w punkcie stałym przekształcenia $\bar{3}$. W tabeli 5.11 podano symbole pozycji oraz ich współrzędne umożliwiające otrzymanie struktury kry-

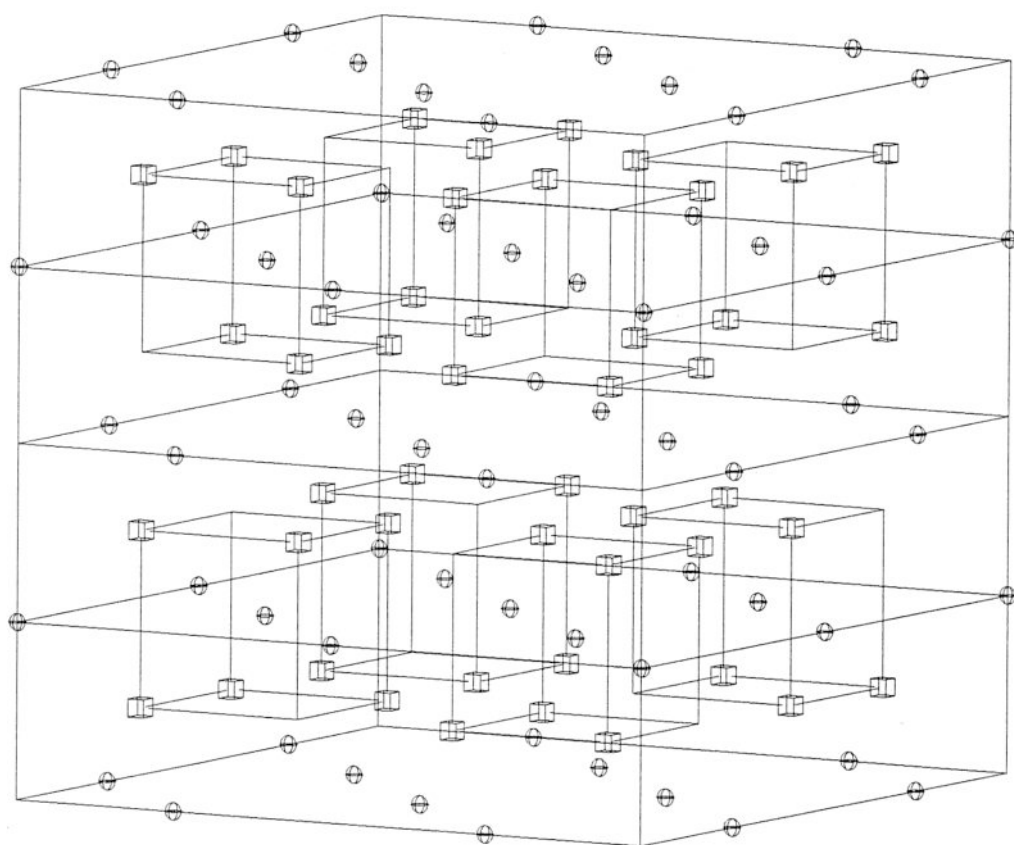
Ilość położeń	Symbol pozycji	Współrzędne: $(0; 0; 0)+$ oraz $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})+$
48	k	$(x; x; z), (\bar{x}; \bar{x}; z), (\bar{x}; x; \bar{z}), (x; \bar{x}; \bar{z}), (z; x; x), (z; \bar{x}; \bar{x}),$ $(\bar{z}; \bar{x}; x), (\bar{z}; x; \bar{x}), (x; z; x), (\bar{x}; z; \bar{x}), (x; \bar{z}; \bar{x}), (\bar{x}; \bar{z}; x),$ $(x; x; \bar{z}), (\bar{x}; \bar{x}; \bar{z}), (x; \bar{x}; z), (\bar{x}; x; z), (x; z; \bar{x}), (\bar{x}; z; x),$ $(\bar{x}; \bar{z}; \bar{x}), (x; \bar{z}; x), (z; x; \bar{x}), (z; \bar{x}; x), (\bar{z}; x; x), (\bar{z}; \bar{x}; x)$
24	h	$(0; y; y), (0; \bar{y}; y), (0; y; \bar{y}), (0; \bar{y}; \bar{y}), (y; 0; y), (y; 0; \bar{y}),$ $(\bar{y}; 0; y), (\bar{y}; 0; \bar{y}), (y; y; 0), (\bar{y}; y; 0), (y; \bar{y}; 0), (\bar{y}; \bar{y}; 0)$
6	b	$(0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$
2	a	$(0; 0; 0)$

Tabela 5.10. Położenia atomów w komórce elementarnej dla grupy O_h^9 .

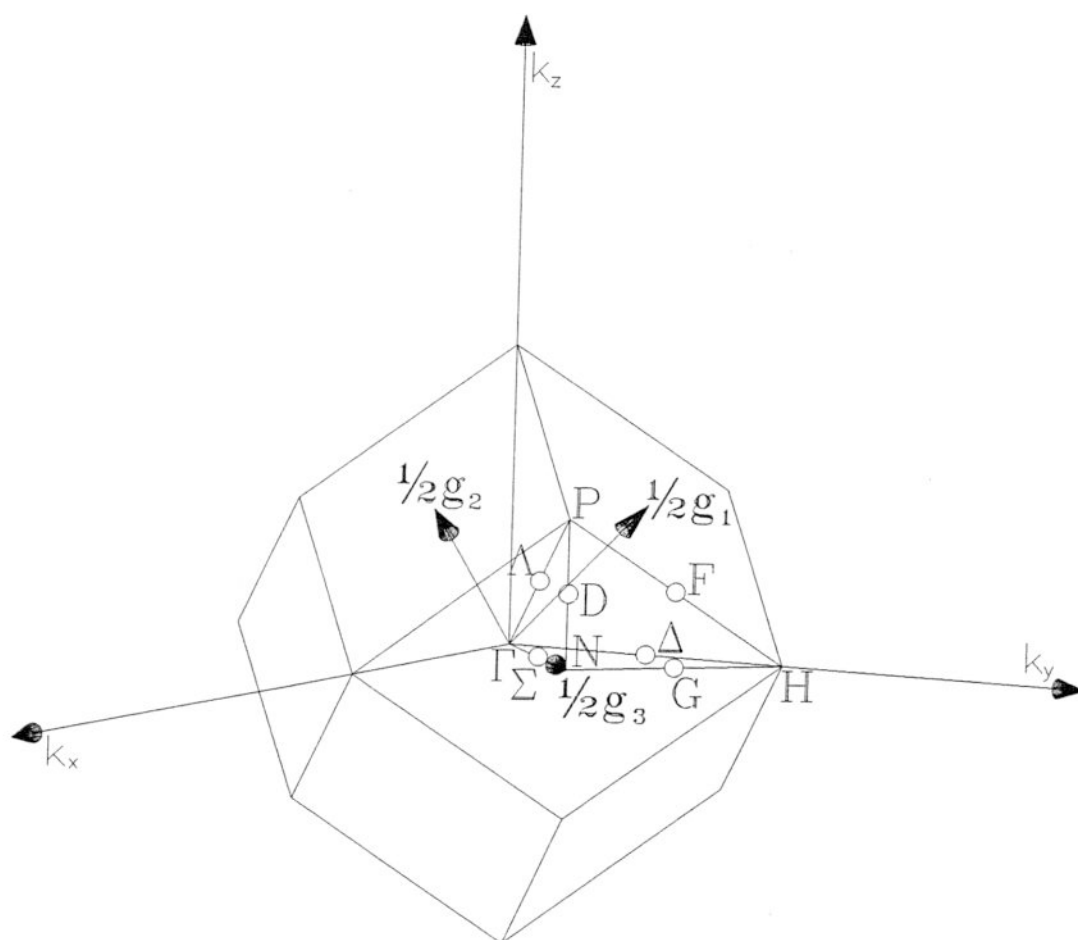
stalograficznej w przybliżeniu bixbytu. W tabeli tej podano tylko połowę pozycji atomowych, drugą połowę otrzymamy dodając do podanych współrzędnych wektor $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$ — co zaznaczono w nagłówku tabeli przez symbole $(0; 0; 0)+$ oraz $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})+$. Atomy kationów zajmują pozycję oznaczoną symbolem $48e$, atomy fosforu zajmują pozycje $24d$ oraz $8b$. Pozycje kationów w komórce elementarnej otrzymamy podstawiając $x = \frac{3}{8}$, $y = \frac{1}{8}$, $z = \frac{3}{8}$; pozycje anionów — $x = 0$. Na rysunku 5.8 przedstawiono komórkę elementarną bixbytu, a na rysunku 5.9 przedstawiono pierwszą strefę Brillouina dla sieci kubicznej przestrzennie centrowanej. W tabeli 5.12 umieszczono współrzędne punktów o wysokiej symetrii we współrzędnych wektorów sieci odwrotnej oraz we współrzędnych $\mathbf{k}_x = \frac{2\pi}{A'}(1, 0, 0)$, $\mathbf{k}_y = \frac{2\pi}{A'}(0, 1, 0)$ oraz $\mathbf{k}_z = \frac{2\pi}{A'}(0, 0, 1)$.

5.5. Symetria O_h^4

Jest to grupa niesymorficzna. Dla grupy przestrzennej O_h^4 można wybrać na dwa różne sposoby początek układu współrzędnych — jeden umieszczony w punkcie stałym przekształcenia $\bar{3}m$, drugi umieszczony w punkcie stałym przekształcenia $\bar{4}3m$. W tabelach 5.13 oraz 5.14 podano symbole pozycji oraz ich współrzędne dla obu możliwych sposobów wyboru początku układu współrzędnych. Aniony zajmują pozycję oznaczoną symbolem $4c$, kationy — $6d$. Na rysunkach 5.10 oraz 5.11 przedstawiono komórkę elementarną odpowiednio



Rysunek 5.8. Struktura krystalograficzna półprzewodników typu Zn_3P_2 w przybliżeniu bixbytu. Sferami oznaczono atomy fosforu, sześcianami — kationy (cynk lub kadm).



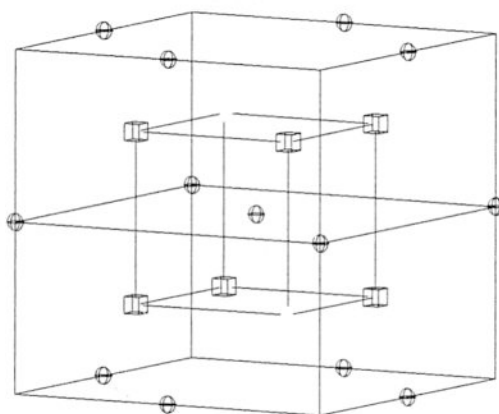
Rysunek 5.9. Strefa Brillouina sieci krystalograficznej objętościowo centrowanej.

Ilość położeń	Symbol pozycji	Współrzędne: $(0; 0; 0) +$ oraz $(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}) +$
48	e	$(x; y; z), (\bar{x} + \frac{1}{2}; \bar{y}; z + \frac{1}{2}), (\bar{x}; y + \frac{1}{2}; \bar{z} + \frac{1}{2}), (x + \frac{1}{2}; \bar{y} + \frac{1}{2}; \bar{z}),$ $(z; x; y), (z + \frac{1}{2}; \bar{x} + \frac{1}{2}; \bar{y}), (\bar{z} + \frac{1}{2}; \bar{x}; y + \frac{1}{2}), (\bar{z}; x + \frac{1}{2}; \bar{y} + \frac{1}{2}),$ $(y; z; x), (\bar{y}; z + \frac{1}{2}; \bar{x} + \frac{1}{2}), (y + \frac{1}{2}; \bar{z} + \frac{1}{2}; \bar{x}), (\bar{y} + \frac{1}{2}; \bar{z}; x + \frac{1}{2}),$ $(\bar{x}; \bar{y}; \bar{z}), (x + \frac{1}{2}; y; \bar{z} + \frac{1}{2}), (x; \bar{y} + \frac{1}{2}; z + \frac{1}{2}), (\bar{x} + \frac{1}{2}; y + \frac{1}{2}; z),$ $(\bar{z}; \bar{x}; \bar{y}), (\bar{z} + \frac{1}{2}; x + \frac{1}{2}; y), (z + \frac{1}{2}; x; \bar{y} + \frac{1}{2}), (z; \bar{x} + \frac{1}{2}; y + \frac{1}{2}),$ $(\bar{y}; \bar{z}; \bar{x}), (y; \bar{z} + \frac{1}{2}; x + \frac{1}{2}), (\bar{y} + \frac{1}{2}; z + \frac{1}{2}; x), (y + \frac{1}{2}; z; \bar{x} + \frac{1}{2})$
24	d	$(x; 0; \frac{1}{4}), (\bar{x} + \frac{1}{2}; 0; \frac{3}{4}), (\frac{1}{4}; x; 0), (\frac{3}{4}; \bar{x} + \frac{1}{2}; 0),$ $(0; \frac{1}{4}; x), (0; \frac{3}{4}; \bar{x} + \frac{1}{2}), (\bar{x}; 0; \frac{3}{4}), (x + \frac{1}{2}; 0; \frac{1}{4}),$ $(\frac{3}{4}; \bar{x}; 0), (\frac{1}{4}; x + \frac{1}{2}; 0), (0; \frac{3}{4}; \bar{x}), (0; \frac{1}{4}; x + \frac{1}{2})$
8	b	$(\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}; \frac{3}{4}; \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}; \frac{3}{4}; \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{3}{4})$

Tabela 5.11. Położenia atomów w komórce elementarnej grupy T_h^7 . Punkt stały przekształcenia symetrii $\bar{3}$ znajduje się w początku układu współrzędnych.

Punkt o wysokiej symetrii	Położenie punktu we współrzędnych	
	$\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$	$\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y, \mathbf{k}_z$
Γ	$(0; 0; 0)$	$(0; 0; 0)$
H	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$	$(1; 0; 0)$
P	$(\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$
N	$(0; 0; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$

Tabela 5.12. Oznaczenia punktów o wysokiej symetrii sieci kubicznej objętościowo centrowanej oraz ich położenia.



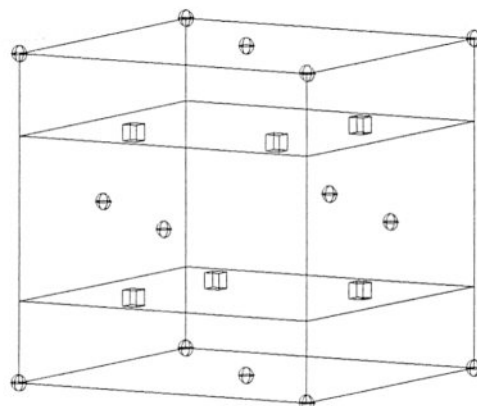
Rysunek 5.10. Komórka elementarna w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 .

Punkt stały przekształcenia $\bar{3}m$ znajduje się w początku układu współrzędnych. Sferami oznaczono atomy fosforu, sześciąciami — kationy.

dla układu współrzędnych umieszczonych na elementach symetrii $\bar{3}m$ oraz $\bar{4}3m$. Na rysunku 5.12 przedstawiono komórkę elementarną dla prostej sieci regularnej. W tabeli 5.15 umieszczono współrzędne punktów o wysokiej symetrii we współrzędnych wektorów sieci odwrotnej oraz we współrzędnych $\mathbf{k}_x = \frac{2\pi}{A''}(1, 0, 0)$, $\mathbf{k}_y = \frac{2\pi}{A''}(0, 1, 0)$ oraz $\mathbf{k}_z = \frac{2\pi}{A''}(0, 0, 1)$.

Ilość położeń	Symbol pozycji	Współrzędne
6	d	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}),$ $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$
4	c	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (0; 0; \frac{1}{2}), (0; \frac{1}{2}; 0), (\frac{1}{2}; 0; 0)$

Tabela 5.13. Położenia atomów w komórce elementarnej grupy O_h^4 . Punkt stały przekształcenia $\bar{3}m$ znajduje się w początku układu współrzędnych.



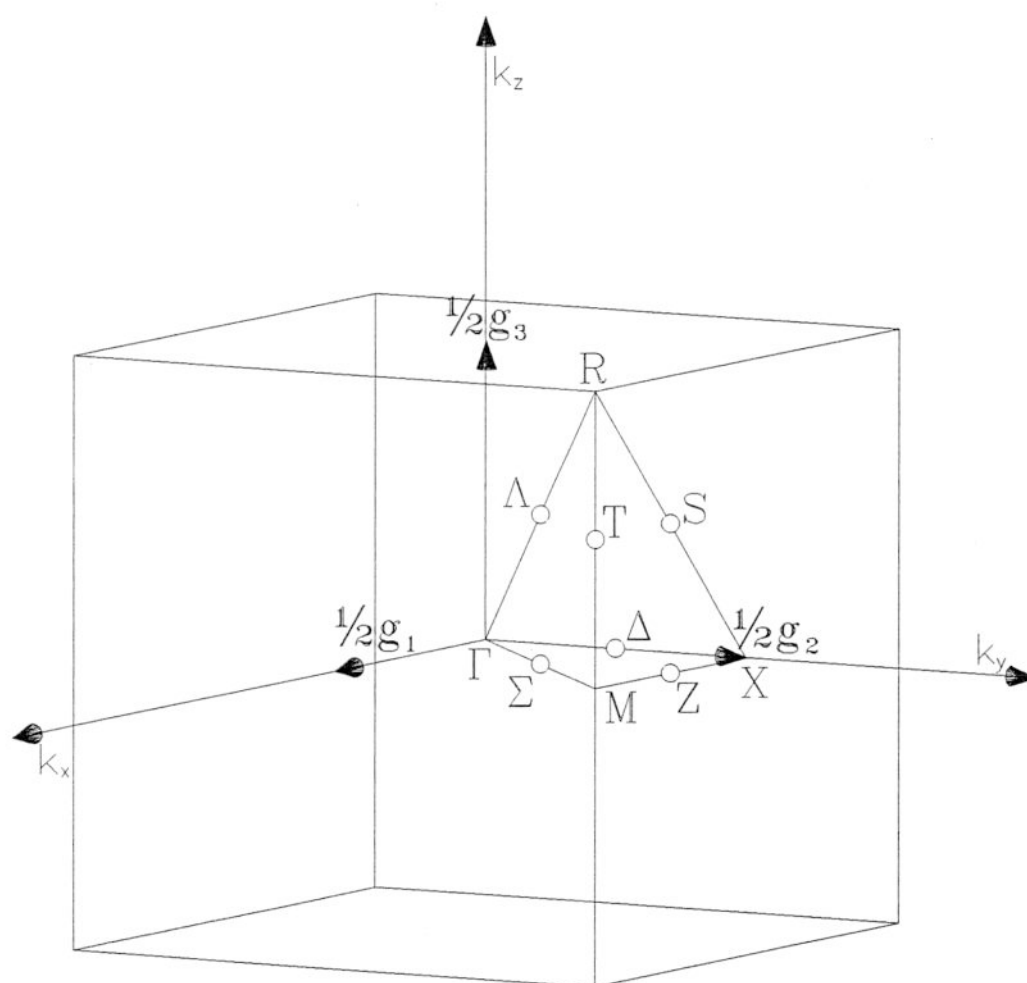
Rysunek 5.11. Komórka elementarna w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 . Początek układu współrzędnych znajduje się w odległości $(\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4})$ od punktu stałego przekształcenia $\bar{4}3m$.

Ilość położeń	Symbol pozycji	Współrzędne
6	d	$(0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0),$ $(\frac{1}{2}; 0; 0), (0; \frac{1}{2}; 0), (0; 0; \frac{1}{2})$
4	c	$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$

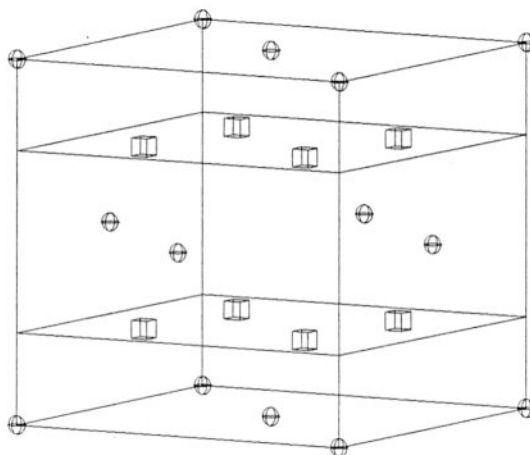
Tabela 5.14. Położenia atomów w komórce elementarnej grupy O_h^4 . Punkt stały przekształcenia $\bar{4}3m$ znajduje się w początku układu współrzędnych.

Punkt o wysokiej symetrii	Położenie punktu we współrzędnych	
	g_1, g_2, g_3	k_x, k_y, k_z
Γ	$(0; 0; 0)$	$(0; 0; 0)$
X	$(0; \frac{1}{2}; 0)$	$(0; \frac{1}{2}; 0)$
M	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$
R	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$

Tabela 5.15. Oznaczenia punktów o wysokiej symetrii prostej sieci regularnej oraz ich położenia.



Rysunek 5.12. Strefa Brillouina prostej sieci regularnej.



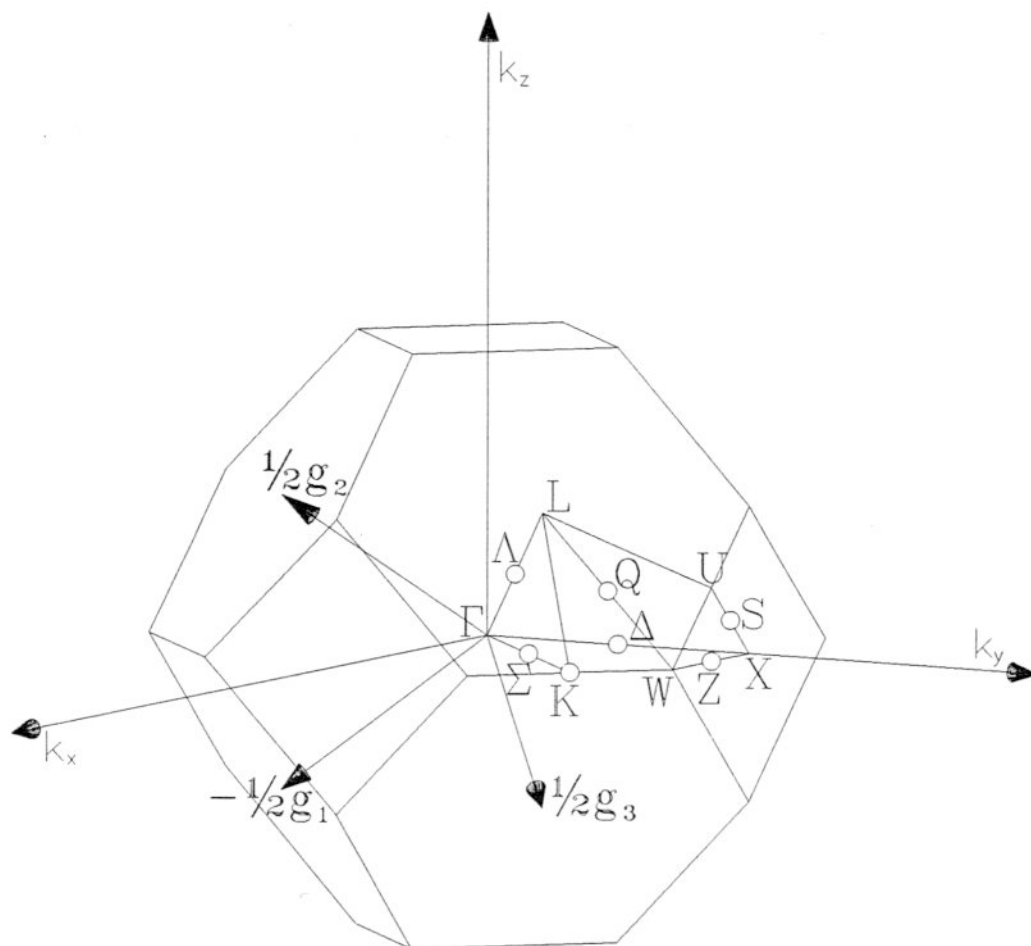
Rysunek 5.13. Komórka elementarna w przybliżeniu antyfluorytu. Sferami oznaczono atomy fosforu, sześciłanami — kationy.

Ilość położeń	Symbol pozycji	Współrzędne
8	c	$(\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}; \frac{3}{4}; \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}; \frac{3}{4}; \frac{1}{4}),$ $(\frac{1}{4}; \frac{1}{4}; \frac{3}{4}), (\frac{1}{4}; \frac{3}{4}; \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}; \frac{1}{4}; \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}; \frac{3}{4}; \frac{3}{4})$
4	a	$(0; 0; 0), (0; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; 0)$

Tabela 5.16. Położenia atomów w komórce elementarnej grupy O_h^5 . Punkt stały przekształcenia $m\bar{3}m$ znajduje się w początku układu współrzędnych.

5.6. Symetria O_h^5

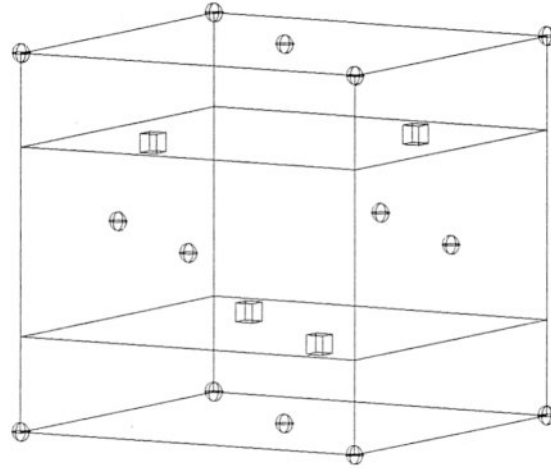
Jest to grupa symorficzna. Dla tej grupy przestrzennej można tylko w jednym miejscu wybrać początek układu współrzędnych — w punkcie stałym przekształcenia $m\bar{3}m$. Aniony zajmują pozycję oznaczoną symbolem $4a$, kationy pozycję $8c$. Na rysunku 5.13 przedstawiono komórkę elementarną w przybliżeniu antyfluorytu, rysunek 5.14 przedstawia pierwszą strefę Brillouina dla sieci kubicznej powierzchniowo centrowanej. W tabeli 5.17 umieszczono współrzędne punktów o wysokiej symetrii w współrzędnych wektorów sieci odwrotnej oraz we współrzędnych $\mathbf{k}_x = \frac{2\pi}{A''}(1, 0, 0)$, $\mathbf{k}_y = \frac{2\pi}{A''}(0, 1, 0)$ oraz $\mathbf{k}_z = \frac{2\pi}{A''}(0, 0, 1)$.



Rysunek 5.14. Strefa Brillouina powierzchniowo centrowanej sieci regularnej.

Punkt o wysokiej symetrii	Położenie punktu we współrzędnych	
	$\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$	$\mathbf{k}_x, \mathbf{k}_y, \mathbf{k}_z$
Γ	$(0; 0; 0)$	$(0; 0; 0)$
X	$(\frac{1}{2}; 0; \frac{1}{2})$	$(0; 1; 0)$
L	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2})$
W	$(\frac{1}{2}; \frac{1}{4}; \frac{3}{4})$	$(\frac{1}{2}; 1; 0)$
K	$(\frac{3}{8}; \frac{3}{8}; \frac{3}{4})$	$(\frac{3}{4}; \frac{3}{4}; 0)$
U	$(\frac{1}{4}; \frac{5}{8}; \frac{5}{8})$	$(1; \frac{1}{4}; \frac{1}{4})$

Tabela 5.17. Oznaczenia punktów o wysokiej symetrii powierzchniowo centrowanej sieci regularnej oraz ich położenia.



Rysunek 5.15. Komórka elementarna w przybliżeniu blendy cynkowej. Sferami oznaczono atomy fosforu, sześciłkami — kationy.

Ilość położeń	Symbol pozycji	Współrzędne
4	c	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$
4	a	$(0; 0; 0), (0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

Tabela 5.18. Położenia atomów w komórce elementarnej grupy T_d^2 . Punkt stały przekształcenia $\bar{4}3m$ znajduje się w początku układu współrzędnych.

5.7. Symetria T_d^2

Jest to grupa symorficzna. Dla tej grupy przestrzennej można tylko w jednym miejscu wybrać początek układu współrzędnych — w punkcie stałym przekształcenia $\bar{4}3m$. Aniony zajmują pozycję oznaczoną symbolem $4a$, kationy pozycję $4c$. Na rysunku 5.15 przedstawiono komórkę elementarną w przybliżeniu blendy cynkowej, a na rysunku 5.14 pierwszą strefę Brillouina sieci kubicznej powierzchniowo centrowanej. W tabeli 5.17 umieszczono współrzędne punktów o wysokiej symetrii we współrzędnych wektorów sieci odwrotnej oraz we współrzędnych $\mathbf{k}_x = \frac{2\pi}{A''}(1, 0, 0)$, $\mathbf{k}_y = \frac{2\pi}{A''}(0, 1, 0)$ oraz $\mathbf{k}_z = \frac{2\pi}{A''}(0, 0, 1)$.

Rozdział 6.

Obliczenia numeryczne metodą NEPM — Zn_3P_2

6.1. Program do obliczeń metodą NEPM — program *Spaghetti*

Do obliczeń struktury elektronowej metodą nielokalnego empirycznego pseudopotencjału autor rozprawy opracował program, który umożliwia obliczenie elementów macierzowych oraz diagonalizację równania sekularnego. Ponadto program pozwala na obliczenie gęstości stanów oraz widm współczynnika odbicia. Program realizujący powyższe cele został napisany w języku programowania FORTRAN 77. FORTRAN (ang. **F**ormula **T**ranslator) jest jednym z najczęściej używanych języków programowania wysokiego poziomu i, co dość dziwne również jednym z pierwszych. Zaprojektowano i zrealizowano go w 1954 roku. W roku 1977 przyjęto nowy standard, ANSI X3.9–1978 znany jako FORTRAN 77. Język ten jest szczególnie predystynowany do wykonywania takich obliczeń z następujących powodów:

1. Posiada bardzo dobry kompilator optymalizujący.
2. Jest dostępny dla wszystkich typów procesorów oraz dla wszystkich systemów operacyjnych.
3. Posiada standard, który powszechnie jest akceptowany.

4. Dostępnych jest dużo bibliotek procedur numerycznych typu „public domain” dostępnych w postaci kodu źródłowego.
5. Wielu producentów dostarcza do swoich systemów operacyjnych bardzo wydajne i zoptymalizowane biblioteki.

Cechy te wyróżniają kompilator FORTRAN'u na tle innych kompilatorów szczególnie w zastosowaniach numerycznych. Pozwoliło to autorowi opracować program, który dzięki temu że dał się kompilować na różnych platformach sprzętowych mógł być wykorzystywany na rozmaitych komputerach począwszy od zwykłego komputera klasy PC poprzez średniej klasy stacje obliczeniowe typu Hewlett-Packard, Silicon Graphics aż po superkomputery klasy Cray.

W niniejszej pracy rozpatrywane są struktury krystaliczne o różnej symetrii. Program opracowany przez autora rozprawy jest programem proceduralnym. Dzięki umiejętnemu podziałowi całego procesu obliczeniowego na procedury, pozwalającemu na wymianę kilku procedur (np. procedury odpowiedzialnej za obliczanie czynnika strukturalnego) możliwa jest generacja wykonywalnego programu dla kilku struktur krystalicznych przy wykorzystaniu tego samego rdzenia. Cel ten jest realizowany przez odpowiednie procedury. Jest jeszcze jedna korzyść z tak przygotowanego programu. Przetestowanie programu dla jednej dowolnej struktury daje bardzo dużą gwarancję, że program działa poprawnie dla innych materiałów oraz struktur krystalicznych. Program został sprawdzony na przykładzie fosforu galu GaP (patrz dodatek B).

Opracowany program umożliwia prowadzenie obliczeń metodą NEPM opisaną w paragrafie 4.1 dla wszystkich struktur krystalicznych rozpatrywanych w niniejszej pracy. W programie jest możliwość zastosowania procedury Löwdina [58] w wersji zmodyfikowanej przedstawionej w pracy [59]. Wyznacznik sekularny (patrz równanie (4.22)) jest rozwiązywany za pomocą bezpłatnej i publicznie dostępnej biblioteki LAPACK [77]. Biblioteka ta napisana jest w języku programowania FORTRAN 77 i dostępna jest w sieci Internet pod adresem <http://www.netlib.org> w postaci kodu źródłowego. Należy zwrócić uwagę, że biblioteka ta jest dostarczana przez wielu twórców systemów operacyjnych w postaci binarnej jako wysoko zoptymalizowanej i wydajnej biblioteki tzn. o wiele szybszej niż utworzona biblioteka LAPACK z kodu źródłowego skompilowana kompilatorem Fortranu. W celu obliczenia takich wielkości fizycznych jak gęstość stanów czy współczynniki odbi-

cia w programie zastosowano metodę tetraedrów przedstawioną w pracy [41]. Obliczenia przy pomocy metody tetraedrów podzielone są na dwa etapy. W pierwszym etapie wykonują się obliczenia wartości oraz wektorów własnych dla wszystkich wektorów falowych $\mathbf{k}$ potrzebnych do wykonania obliczeń w drugim etapie, w którym dokonuje się właściwe obliczanie gęstości stanów oraz współczynnika odbicia metodą tetraedrów.

W dodatku C zostały przedstawione podstawowe pojęcia (takie jak funkcja celu oraz algorytm symulowanego wyżarzania) używane w dalszej części rozprawy.

W następnym paragrafie przedstawię metodę konstrukcji funkcji celu — funkcji która pozwala podczas obliczeń na niewielką zmianę czynników atomowych pseudopotencjału. Mając skonstruowaną funkcję celu należy następnie znaleźć jej minimum. Można to robić samemu tzn. zmieniać parametry wejściowe w jakiś sposób i wybierać rozwiązania coraz lepsze — taki proces będzie mało efektywny i czasochłonny. Można też zastosować procedury optymalizacyjne, procedury poszukujące minimum lub maksimum funkcji celu, które uproszczą oraz zautomatyzują proces obliczeń.

Na podstawie przeprowadzonych przez autora symulacji komputerowych, okazało się że wyniki otrzymane za pomocą metod analitycznych nie pozwalają na otrzymanie zadowalających wyników. Ze swej natury metody analityczne mają zakres lokalny. Pozwalają one na znalezienie rozwiązania tylko w sąsiedztwie punktu początkowego obliczeń i z tego względu końcowy wynik zależy od wyboru owego punktu. Metodami, które pozwalają na poszukiwanie optymalnego rozwiązania w całym zakresie możliwych rozwiązań oraz, dla których wynik owego rozwiązania nie zależy od wyboru punktu początkowego obliczeń są metody losowe. Wśród nich na uwagę zasługują dwie metody — algorytm genetyczny oraz algorytm symulowanego wyżarzania.

Pierwszym użytym algorytmem jest tzw. mGA (*messy Genetic Algorithm*) dostępny w sieci Internet pod adresem <http://gal4.ge.uiuc.edu>. Jest to opracowana oraz zakodowana przez K. Deb i D.E. Goldberga jedna z wersji genetycznego algorytmu. Obliczenia przeprowadzone przez autora rozprawy przy użyciu powyższego algorytmu nie dawały zadowalających wyników, choć były zdecydowanie lepsze od wyników otrzymanych przy użyciu algorytmów analitycznych. Drugim zastosowanym algorytmem był tzw. ASA (*Adaptive Simulated Annealing*). Algorytm ten opracowany i ciągle rozwijany przez Ingbera [104] dostępny jest w postaci kodu źródłowego w sieci Internet pod adresem

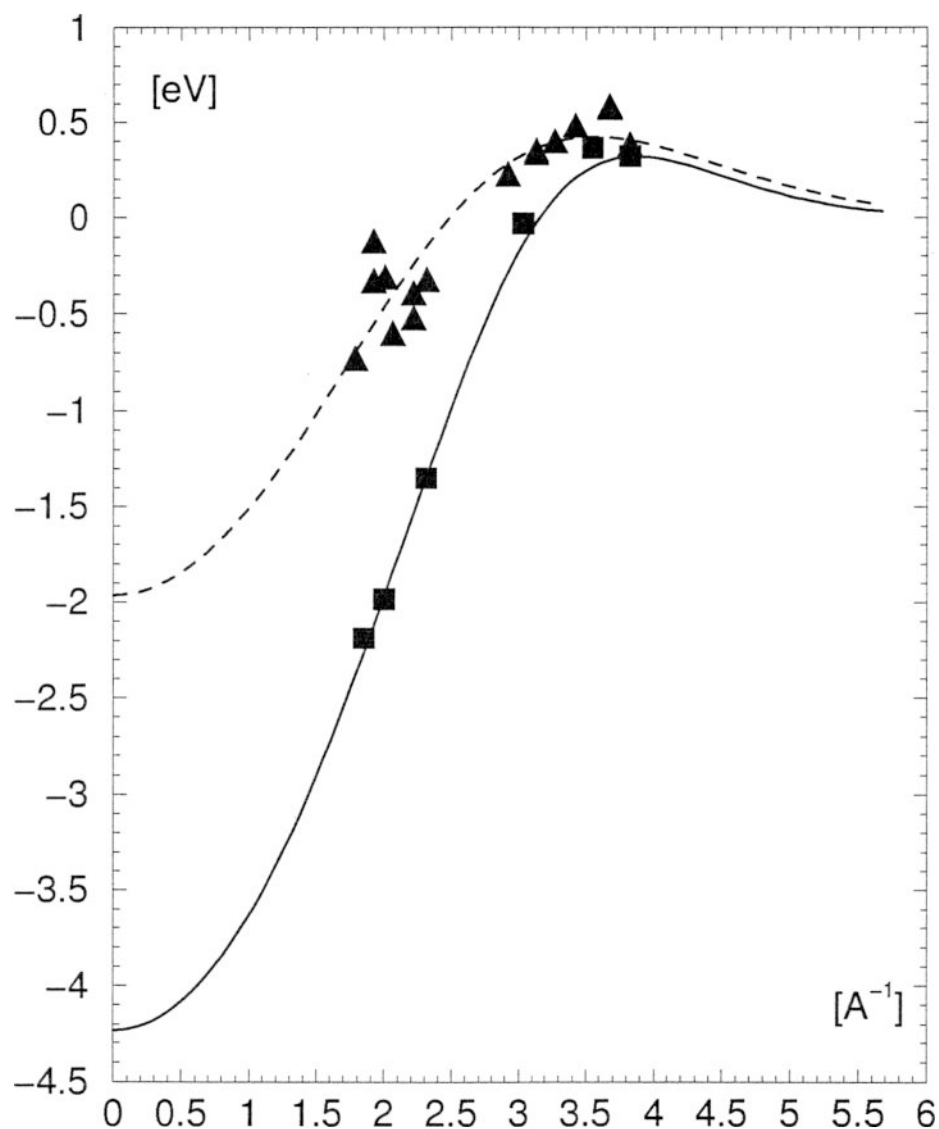
<http://www.ingber.com>. Oba te algorytmy w procesie optymalizacji wykorzystują tylko znajomość wartości funkcji celu, nie posługują się dodatkowymi informacjami. Również oba algorytmy używają losowych a nie deterministycznych reguł znajdowania optymalnych wartości funkcji. Są jednak różnice. Algorytm genetyczny wykorzystuje zakodowaną informację oraz działa na populacji, symulowane wyżarzanie porusza się od stanu do stanu i nie koduje parametrów.

Algorytmy losowe mają dość przykry mankament — aby znaleźć wartość optymalną wymagają one znacznie większej liczby powtórzeń obliczenia funkcji celu niż algorytmy analityczne. W celu skrócenia czasu oczekiwania na końcowy wynik, autor rozprawy opracował program równoległy. Program ten został napisany przy użyciu bezpłatnej i publicznie dostępnej biblioteki PVM — Parallel Virtual Machine [105] dostępnej w sieci Internet pod adresem <http://www.netlib.org>. Dzięki wykorzystaniu tej biblioteki i umiejętnemu zaprojektowaniu całego procesu obliczeń opracowano program w języku FORTRAN 77, który był zdolny do prowadzenia obliczeń zarówno w środowisku homogenicznym (komputer równoległy SGI Power Challenge XL) jak i heterogenicznym (połączone za pomocą sieci Internet cztery komputery klasy HP Series 700 czy też zwykłe komputery PC pracujące pod kontrolą darmowej wersji UNIX'a — LINUX). Autor opracował także wersję równoległą programu na komputer Cray J960 wykorzystując specyfikację HPF (*High Performance Fortran*) oraz zoptymalizowane biblioteki procedur numerycznych dostępnych na komputerach Cray'a. Wszystkie zaprezentowane tutaj wyniki zostały otrzymane przy wykorzystaniu algorytmu ASA.

6.2. Obliczanie czynników atomowych pseudopotencjału cynku oraz fosforu

Jak już było wspomniane w paragrafie 4.1 w celu obliczenia struktury elektronowej potrzebna jest znajomość czynników atomowych pseudopotencjału $V_{\alpha}^{PS}(\mathbf{q})$ dla danego α -jonu. Czynniki te przedstawia się jako sumę dwóch części — lokalnej $V_{LOC,\alpha}^{PS}(q)$ i nielokalnej $V_{NL,\alpha}^{PS}(\mathbf{k} + \mathbf{g}, \mathbf{k} + \mathbf{g}', E_{\mathbf{k}})$. Część lokalna ma postać (patrz wzór 4.26):

$$V_{LOC,\alpha}^{PS}(q) = \frac{A_{1,\alpha}^{LOC}(q^2 - A_{2,\alpha}^{LOC})}{1 + \exp A_{3,\alpha}^{LOC}(q^2 - A_{4,\alpha}^{LOC})} \quad (6.1)$$



Rysunek 6.1. Zależność pseudopotencjału lokalnego od wektora falowego q dla cynku i fosforu. Linia przerywaną zaznaczono dopasowanie dla czynników atomowych pseudopotencjału cynku (trójkąty), linia ciągłą — dopasowanie dla cynku (kwadraty). Dane eksperymentalne zaczerpnięto z pracy [23].

Na rysunku 6.1 przedstawiono zależność czynników atomowych pseudopotencjału cynku i fosforu od wektora falowego. Punkty odpowiadają eksperymentalnemu czynnikowi atomowemu pseudopotencjału zaczerpniętego z pracy [23]. Trójkątami zaznaczono wartości czynnika atomowego pseudopotencjału cynku, kwadratami — fosforu. Liniami zaznaczono dopasowanie krzywą daną wyrażeniem (6.1) do punktów eksperymentalnych. Na rysunku 6.1 widać duży rozrzut danych eksperymentalnych dla cynku dla wektora falowego $q \approx 1.9 \text{ \AA}^{-1}$. Jest to przyczyną problemów przy obliczaniu współczynników $A_{1,\alpha}^{LOC}$, $A_{2,\alpha}^{LOC}$, $A_{3,\alpha}^{LOC}$ i $A_{4,\alpha}^{LOC}$. Pseudopotencjał dla cynku wyznaczony tylko dla na podstawie danych zaczerpniętych z pracy [23] nie spełnia warunku:

$$V^{PS}(0) = -\frac{2}{3}E_F, \quad (6.2)$$

gdzie E_F — energia Fermiego. Warunek ten wynika z ekranowania potencjału kulombowskiego pochodzącego od ładunku jądra atomowego przez elektrony. Natomiast pseudopotencjał dla fosforu wyznaczony tylko na podstawie przedstawionych danych bardzo dobrze spełnia relację (6.2). Na rysunku 6.1 pseudopotencjały dla cynku (linia przerywana) oraz dla fosforu (linia ciągła) zostały wyznaczone przy założeniu, że warunek (6.2) jest spełniony. Wartości czynników atomowych pseudopotencjału dla małych wektorów falowych q są istotne w obliczeniach dla pełnej struktury krystalograficznej (D_{4h}^{15}), gdzie najmniejszy wektor falowy jest równy $q = \frac{2\pi}{a} \approx 0.78 \text{ \AA}^{-1}$. Dla struktury krystalograficznej typu blendy cynkowej lub antyfluorytu najmniejszy wektor falowy równy jest $q = \left| \frac{2\pi}{A''}(1, 1, 1) \right| \approx 1.9 \text{ \AA}^{-1}$. Ponadto w strukturach krystalograficznych kubicznych powierzchniowo centrowanych ze względu na dużą symetrię do wyznaczenia struktury elektronowej wystarczy znajomość czynników atomowych pseudopotencjału tylko dla kilku wektorów falowych: $q = \{(1, 1, 1), (2, 0, 0), (3, 1, 1), (2, 2, 0), \dots\}$.

Wspomniano wcześniej, że ideą metody pseudopotencjału empirycznego jest niewielka zmiana czynników atomowych pseudopotencjału w taki sposób aby otrzymać wyniki, które zgadzają się jak najlepiej z danymi eksperymentalnymi. Cel ten można osiągnąć poprzez konstrukcję odpowiedniej funkcji, która dla zadanych parametrów początkowych (w naszym przypadku — czynników atomowych pseudopotencjału) wskaże nam czy dokonaliśmy dobrego ich wyboru. Funkcję taką nazywa się w teorii optymalizacji *funkcją celu*. Konstrukcja funkcji celu w rozpatrywanym przypadku nie jest zadaniem łatwym. Naszym zadaniem jest obliczenie struktury pasmowej związków półprzewodnikowych typu Zn_3P_2 .

Znaczy to tyle, że wyznaczona struktura pasmowa powinna odzwierciedlać informacje i sugestie zamieszczone w literaturze. Dla Zn_3P_2 za pomocą obliczonej struktury pasmowej powinno dać się wytłumaczyć wyniki eksperymentalne dotyczące:

- Prostej przerwy energetycznej $\sim (1.5 \div 1.6)$ eV;
- Współczynnika odbicia zmierzonego w zakresie $(0 \div 12)$ eV;
- Gęstości stanów pasma walencyjnego.

Sugestie, które najczęściej dyskutowane są w literaturze:

- Możliwość istnienia przerwy skośnej $\sim (1.3 \div 1.4)$ eV;
- Różnica energii między najwyższym pasmem walencyjnym a drugim pasmem przewodnictwa wynosi $\sim (1.9 \div 2.1)$ eV.

Zastanówmy się co to znaczy, że struktura elektronowa jest obliczona? Powinno to oznaczać, że:

1. Obliczone wartości przerwy energetyczne są zgodne z danymi eksperymentalnymi (dotyczy to zwłaszcza podstawowej przerwy energetycznej).
2. Widma współczynnika absorpcji, odbicia oraz gęstości stanów obliczone teoretycznie są zgodne z danymi eksperymentalnymi.
3. Masy efektywne wyznaczone teoretycznie zgadzają się z otrzymywanymi z eksperymentów.

Niestety dla Zn_3P_2 dane eksperymentalne na temat podstawowej przerwy energetycznej nie są dostatecznie jednoznaczne. W niniejszej pracy zostało przyjęte, że struktura elektronowa jest wyznaczona gdy współczynniki odbicia obliczony oraz zmierzony, gęstość stanów pasma walencyjnego zmierzona i obliczona najlepiej pasują do siebie nawzajem oraz że spełnione są wyżej wymienione fakty i sugestie.

Następną rzeczą na którą należy zwrócić uwagę przy konstrukcji funkcji celu jest czas wykonywania obliczeń — powinien być on jak najkrótszy. Wiadomo, że współczynnik odbicia związany jest z osobliwościami funkcji łącznej gęstości stanów występującymi

w punktach krytycznych van Hoofta. Najczęstszym miejscem występowania tych osobliwości są punkty i obszary o najwyższej symetrii w kryształach, w szczególności punkt Γ o wektorze falowym $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$. Wykorzystując ten fakt możemy obliczanie funkcji celu podzielić na dwa etapy:

1. Obliczenie poziomów energetycznych w punktach o wysokiej symetrii kryształu i wyznaczenie na tej podstawie funkcji celu.
2. Jeżeli wartość funkcji celu z punktu 1. jest mniejsza od pewnej wartości, przy konstrukcji funkcji celu należy skorzystać także ze znajomości współczynnika odbicia oraz gęstości stanów.

W wyniku prób numerycznych przeprowadzonych przez autora okazało się, że najbardziej optymalna funkcja celu dla pierwszego etapu powinna wykorzystywać następujące dane:

1. Prosta przerwa energetyczna $E_{\Gamma} = (1.5 \div 1.6)$ eV.
2. Maksimum pasma walencyjnego znajduje się w punkcie Γ .
3. Szerokość pasma walencyjnego wynosi $\sim (5.5 \div 6.5)$ eV.
4. Wszystkie przerwy energetyczne (tzn. przerwy skośne oraz przerwy proste w punktach o wysokiej symetrii) są większe od 1.3 eV.
5. Obliczenia przerw energetycznych wykonuje się za każdym razem dla wszystkich punktów o wysokiej symetrii.

W drugim etapie poza informacjami zebranymi w punkcie pierwszym obliczamy także współczynnik odbicia i gęstość stanów. Eksperymenty numeryczne wykazują, że lepiej jest wykorzystywać znajomość współczynnika odbicia oraz gęstości stanów w postaci lekko zmodyfikowanej. Zamiast współczynnika odbicia obliczamy numerycznie względną pochodną współczynnika odbicia względem energii zdefiniowaną jako $\frac{\partial R_{obl}}{\partial E} \cdot \frac{1}{R_{obl}}$ a dla gęstości stanów wielkość $\frac{\partial(DOS_{obl})}{\partial E} \cdot \frac{1}{1 + DOS_{obl}}$, gdzie R_{obl} — obliczony współczynnik odbicia, DOS_{obl} — wyliczona gęstość stanów. Tak obliczone wielkości będziemy dopasowywać do danych eksperymentalnych w sensie aproksymacji średniokwadratowej. Ten sposób określenia wielkości ma dwie zalety:

1. Obliczenie pochodnej pozwala na dobre dopasowanie się do przejścia optycznego.
2. Podzielenie przez daną wielkość pozwala na dobre dopasowanie się do wartości absolutnej.

Na wszystkich rysunkach w tej rozprawie linią przerywaną zaznaczono dane doświadczalne, linią ciągłą wyniki numeryczne otrzymane w ramach danego przybliżenia. Współczynnik odbicia dla fosforku cynku zaczerpnięto z pracy [106], a gęstość stanów z pracy [107]. Aby było łatwiej porównać otrzymane wyniki dla różnych modeli sieci krystalograficznej gęstość stanów pasma walencyjnego unormowano tak, że ilość stanów w pasmie walencyjnym wynosiła trzy. Wierzchołek pasma walencyjnego zawsze odpowiada wartości zerowej energii. Jednostką energii na rysunkach dotyczących współczynnika odbicia oraz gęstości stanów jest elektronowolt [eV], współczynnik odbicia wyrażony jest w wielkościach bezwymiarowych $[\sim]$, gęstość stanów — określa liczbę stanów przypadającą na 1 eV. Na rysunkach, gdzie podano współczynnik odbicia zaznaczono także podstawowe przejścia optyczne. Symbol E_{Γ} — oznacza przerwę energetyczną w punkcie Γ , E_X , E_M , E_M itp. — odpowiadają wartościom przerw energetycznych prostych w punktach o wysokiej symetrii oznaczonych odpowiednio X , M , Z itp. Symbolem E_{Γ_2} oznaczono odległość między ostatnim pasmem walencyjnym a drugim pasmem przewodnictwa w punkcie Γ . Symbol $E_{\Gamma-X}$ — określa wartość przerwy energetycznej skośnej liczonej między maksimum pasma walencyjnego w punkcie Γ oraz minimum pasma przewodnictwa w punktach o wysokiej symetrii X . Wartości wszystkich przerw energetycznych podano w elektronowoltach.

6.3. Pełna struktura krystalograficzna

W tabeli 6.1 podano podstawowe parametry wykorzystywane przy obliczeniach struktury elektronowej Zn_3P_2 . Obliczenia te były prowadzone dla położenia rzeczywistych podanych w tabeli 5.6 gdzie punkt stały elementu symetrii $\bar{1}$ znajduje się w początku układu współrzędnych.

Na rysunku 6.2 przedstawiono współczynnik odbicia obliczony dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 (atomy znajdują się w położeniach rzeczywistych). Należy zwrócić uwagę na bardzo dobrą zgodność między teorią a eksperymentem dla współczynnika odbicia w zakresie energii wyższych od 3.0 eV, gdzie poprawnie oddany jest kształt mak-

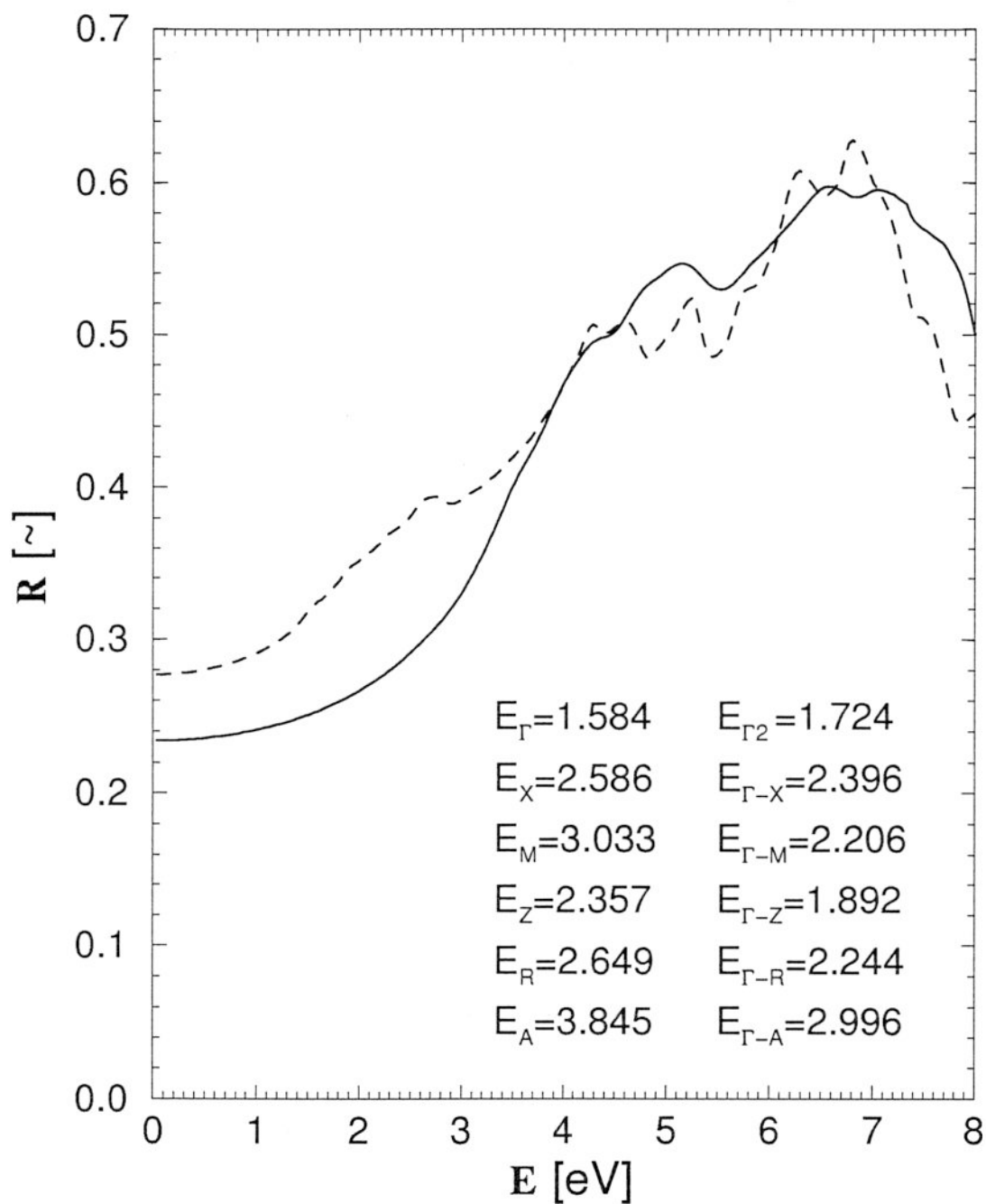
Parametry	Wartość parametru	Ilość funkcji falowych
E_{cut1}	139 eV $\approx$ 10 Ry	2773
E_{cut2}	90 eV $\approx$ 6.5 Ry	1430 $\div$ 1481
E_{LO}	5 eV $\approx$ 0.4 Ry	—
Ilość tetraedrów	240	—

Tabela 6.1. Podstawowe parametry używane przy obliczaniu struktury elektro-
nowej Zn_3P_2 dla pełnej struktury krystalograficznej oraz w przybli-
żeniu położeń idealnych.

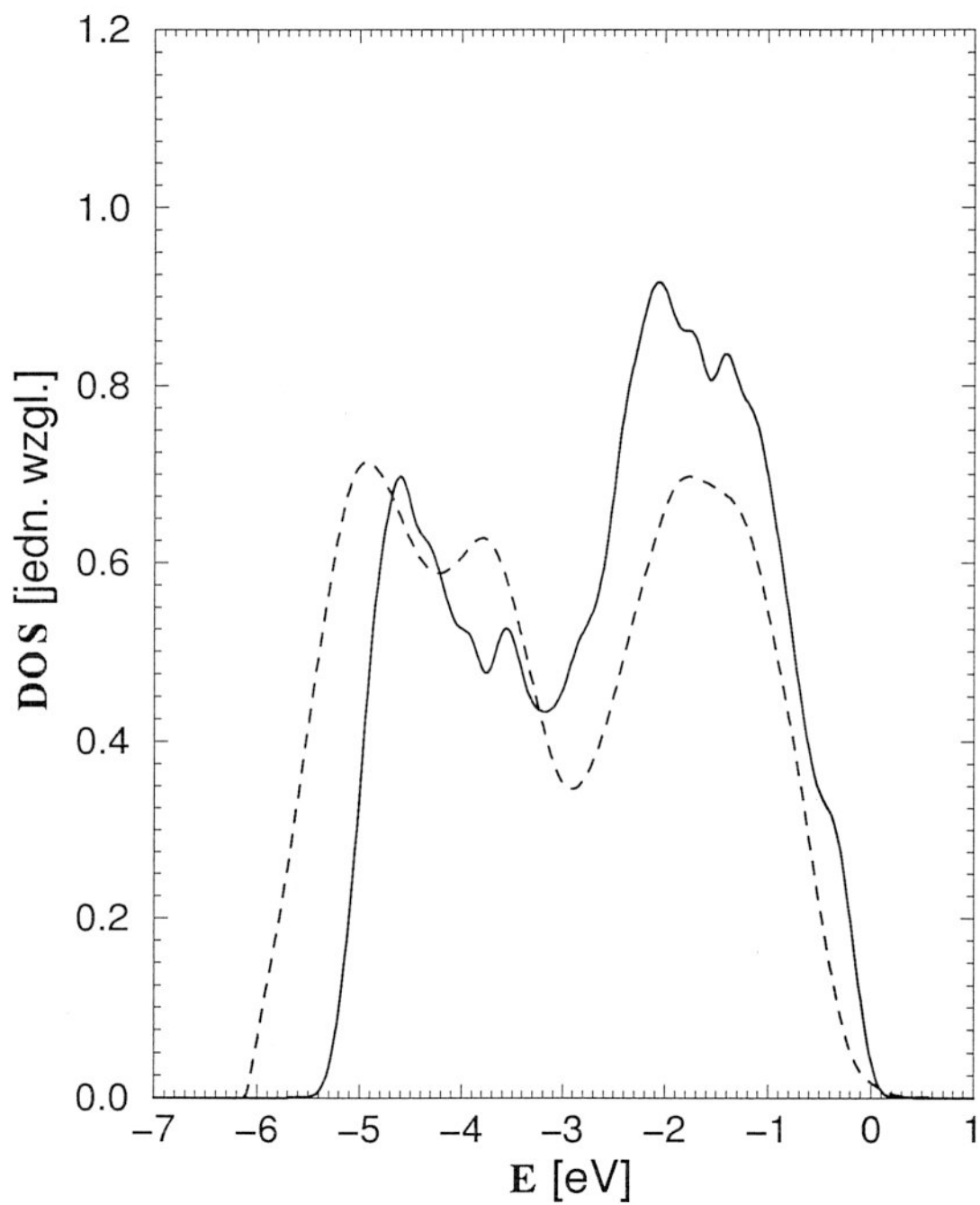
simów współczynnika odbicia. W wyniku dopasowania widm odbicia oraz gęstości stanów otrzymano prostą przerwę energetyczną $E_\Gamma = 1.535$ eV, natomiast najmniejsza przerwa skośna ma wartość $E_{\Gamma-M} = 1.786$ eV. Odległość między ostatnim pasmem walencyjnym a drugim pasmem przewodnictwa w punkcie Γ wynosi 1.830 eV.

Na rysunku 6.3 przedstawiono gęstość stanów pasma walencyjnego Zn_3P_2 w przybliżeniu położeń rzeczywistych. Obliczona szerokość pasma walencyjnego jest o ~ 0.7 eV mniejsza niż znana z eksperymentów. Obliczona gęstość stanów bardzo dobrze zgadza się ze zmierzoną gęstością stanów. Na rysunku widać wyraźne maksimum gęstości stanów przy wierzchołku pasma walencyjnego.

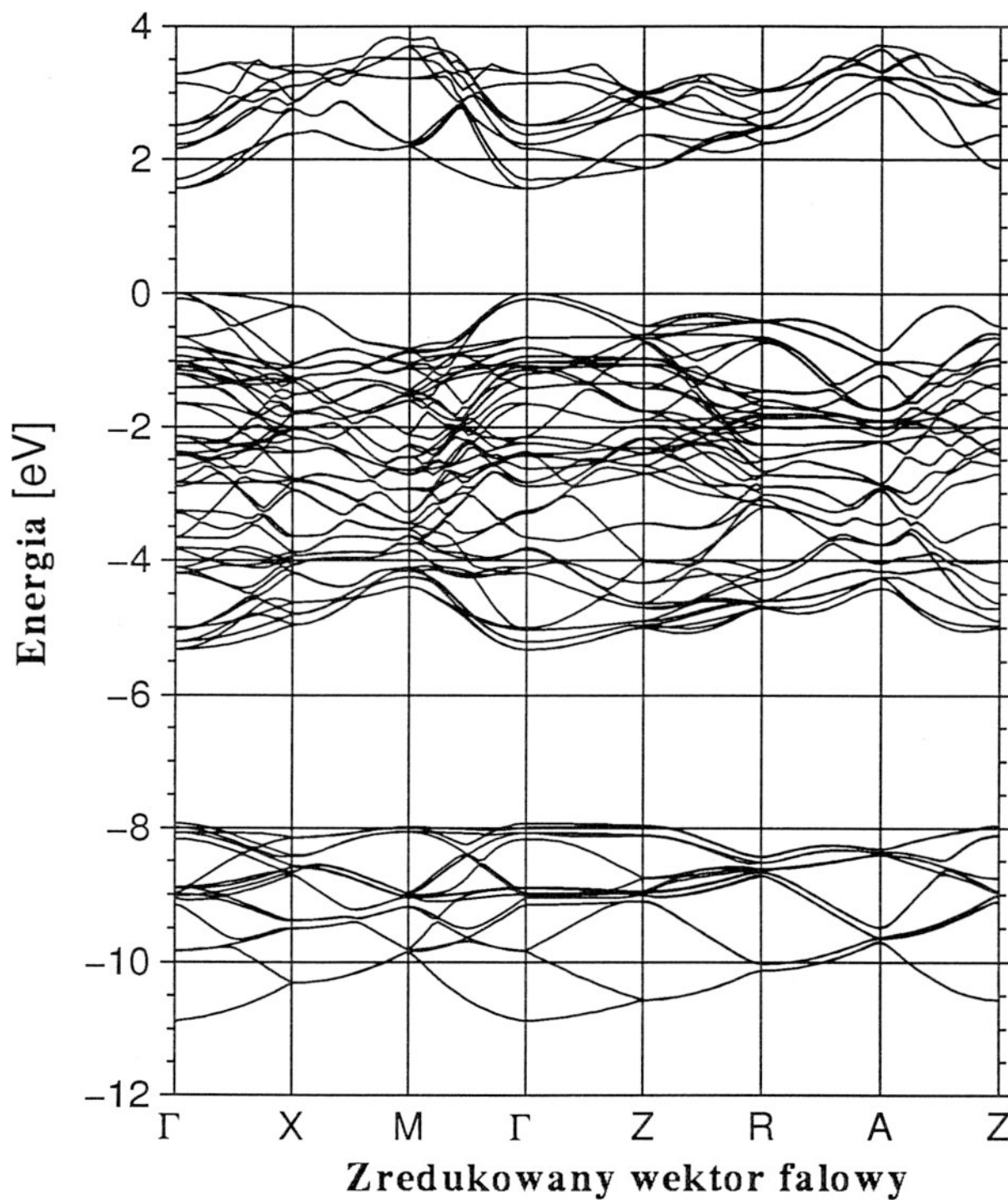
Na rysunku 6.4 przedstawiono układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 . Zaznaczono na nim głębokie i płytkie pasma walencyjne oraz kilka pasm przewodnictwa. Uwagę zwraca fakt występowania dwóch maksimów w najwyższym pasmie walencyjnym nie znajdujących się w punktach o wysokiej symetrii. Jedno z nich leży na linii $Z-R$ natomiast drugie znacznie wyraźniejsze na linii $A-Z$. Maksimum widoczne w gęstości stanów przy wierzchołku pasma walencyjnego (rysunek 6.3) pochodzi właśnie od tych dwóch maksimów. Są to jedyne dwa maksima leżące ~ 0.2 eV poniżej wierzchołka pasma walencyjnego.



Rysunek 6.2. Eksperymentalne (linia przerywana) i obliczone (linia ciągła) metodą NEPM widmo współczynnika odbicia dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 .



Rysunek 6.3. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą NEPM gęstość stanów pasma walencyjnego dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 .



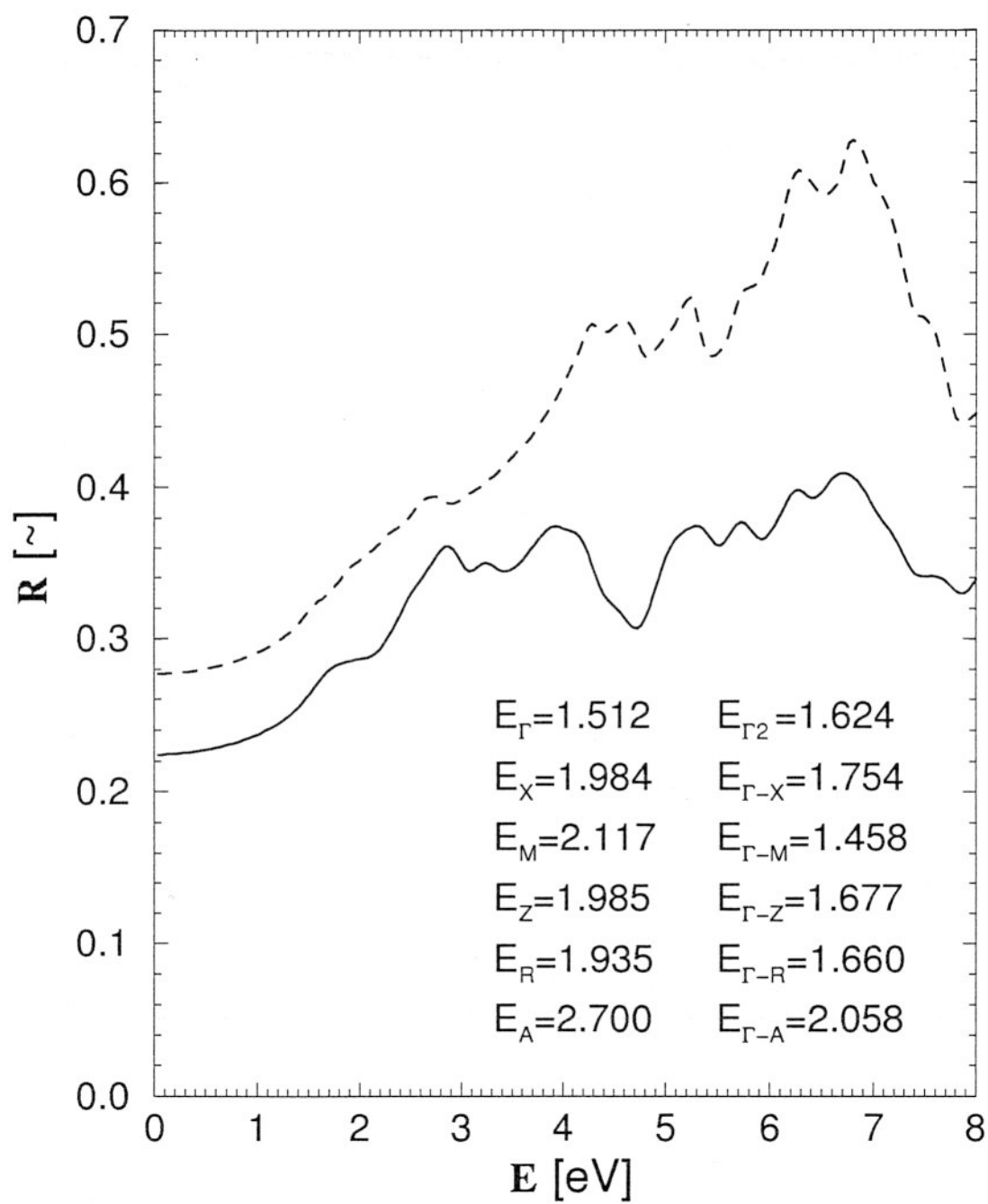
Rysunek 6.4. Układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 obliczony metodą NEPM. Zero energii przyjęto przy wierzchołku pasma walencyjnego.

6.4. Przybliżenie położeń idealnych

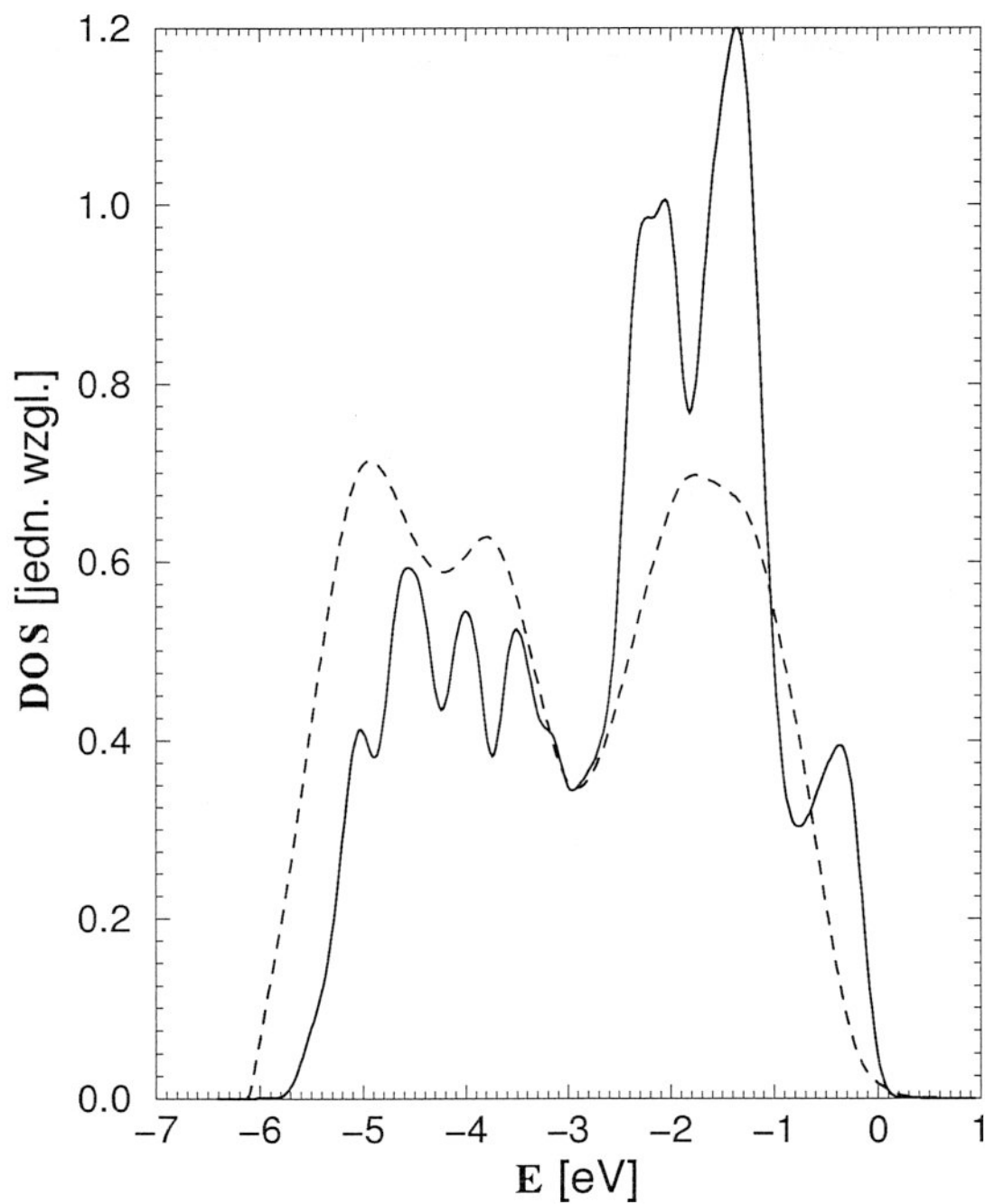
W tabeli 6.1 podano podstawowe parametry wykorzystywane przy obliczeniach struktury elektronowej Zn_3P_2 . Obliczenia te były prowadzone dla położeń idealnych podanych w tabeli 5.6 gdzie punkt stały elementu symetrii $\bar{1}$ znajduje się w początku układu współrzędnych. Dla położeń idealnych czynnik strukturalny jest rzeczywisty. Pozwala to na około trzykrotne przyspieszenie obliczeń w stosunku do obliczeń z czynnikiem strukturalnym zespolonym który występuje w obliczeniach dla pełnej struktury krystalograficznej. Od rodzaju czynnika strukturalnego (rzeczywisty/zespolony) zależy rodzaj macierzy występującej w równaniu sekularnym. Fakt, że owa macierz jest rzeczywista pozwala ponadto prowadzić obliczenia na komputerach, w których zainstalowane jest tylko 64MB pamięci RAM.

Na rysunku 6.5 przedstawiono współczynnik odbicia dla struktury Zn_3P_2 w przybliżeniu położeń idealnych. Należy zwrócić uwagę na bardzo dobrą zgodność między teorią a eksperymentem dla współczynnika odbicia w zakresie energii mniejszych od 3.0 eV, gdzie poprawnie oddany jest kształt oraz położenie lokalnych maksimów współczynnika odbicia. W całym zakresie energii do 8 eV uwagę zwraca dobra zgodność położeń maksimów krzywych eksperymentalnych oraz teoretycznych. W wyniku dopasowania widm odbicia oraz gęstości stanów wyznaczonych z pomiarów i obliczeń autora otrzymano skośną przerwę $E_{\Gamma-M} = 1.458$ eV. Najmniejsza przerwa prosta znajduje się w punkcie Γ i wynosi $E_{\Gamma} = 1.512$ eV. Na rysunku 6.6 przedstawiono gęstość stanów pasma walencyjnego Zn_3P_2 w przybliżeniu położeń idealnych. Obliczona szerokość pasma walencyjnego jest o ~ 0.4 eV mniejsza niż eksperymentalna. Na rysunku widać wyraźne maksimum gęstości stanów przy wierzchołku pasma walencyjnego.

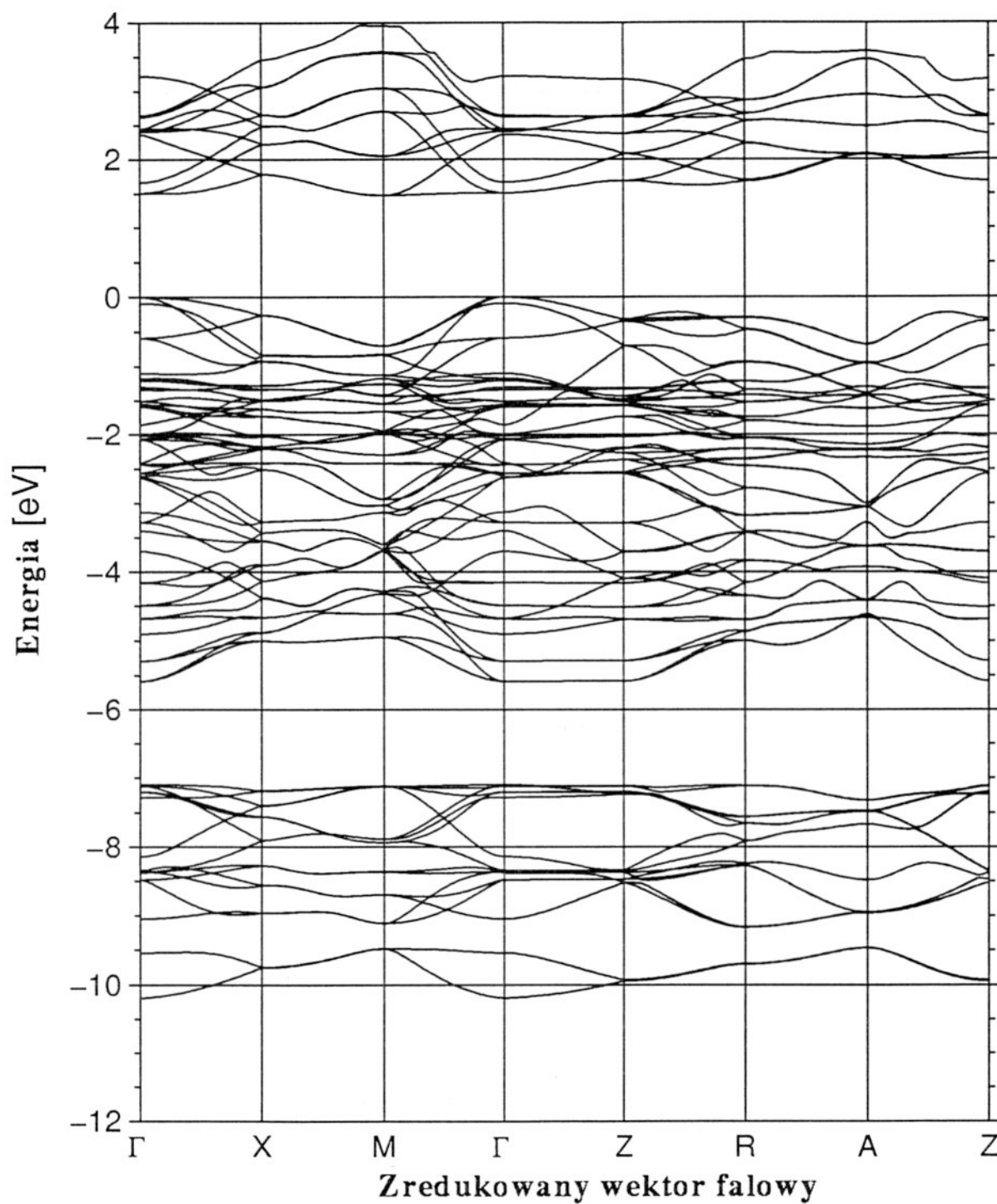
Na rysunku 6.7 przedstawiono układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla struktury Zn_3P_2 w przybliżeniu położeń idealnych. Wyraźny pik gęstości stanów przy wierzchołku pasma walencyjnego związany jest z maksimum widocznym w najwyższym paśmie walencyjnym na linii $A-Z$ (takiego samego jak dla pełnej struktury krystalograficznej) oraz drugiego maksimum na linii $Z-R$. To drugie maksimum które nie występuje dla pełnej struktury krystalograficznej oraz płaskie pasmo walencyjne występujące praktycznie na całej długości linii $Z-R$ jest powodem znacznie silniejszego maksimum w gęstości stanów przy wierzchołku pasma walencyjnego w porównaniu z takim samym pikiem występują-



Rysunek 6.5. Eksperymentalne (linia przerywana) i obliczone (linia ciągła) metodą NEPM widmo współczynnika odbicia Zn_3P_2 w przybliżeniu położeń idealnych.



Rysunek 6.6. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą NEPM gęstość stanów pasma walencyjnego Zn_3P_2 w przybliżeniu położeń idealnych.



Rysunek 6.7. Układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla struktury Zn_3P_2 w przybliżeniu położenia idealnych obliczony metodą NEPM. Zero energii przyjęto przy wierzchołku pasma walencyjnego.

cym dla pełnej struktury krystalograficznej.

Duże różnice można zauważyć w układzie najniższych pasm przewodnictwa. Po pierwsze, w przybliżeniu położenia idealnych najmniejsza przerwa energetyczna jest skośną przerwą między środkiem strefy Brillouina a punktem M . Po drugie, dwa najniższe pasma przewodnictwa są zdegenerowane w punkcie Γ .

6.5. Przybliżenia D_{4h}^{17} , O_h^9 oraz bixbyitu (T_h^7)

Cechą wspólną tych trzech przybliżeń pełnej struktury krystalograficznej jest to, że komórka elementarna przy tych przybliżeniach jest dwa razy większa niż dla pełnej struktury krystalograficznej półprzewodników typu Zn_3P_2 . W przybliżeniu D_{4h}^{17} zachowana jest anizotropia kryształu, w przybliżeniach O_h^9 oraz bixbyitu nie ma wyróżnionego kierunku krystalograficznego. Elementy grupy punktowej realnej struktury krystalograficznej są podgrupą grupy punktowej przybliżenia O_h^9 , pokrywają się z grupą punktową przybliżenia D_{4h}^{17} oraz nie są podgrupą grupy punktowej przybliżenia bixbyitu.

W tabeli 6.1 podano podstawowe parametry wykorzystywane przy obliczeniach omówionych w tym paragrafie. Liczba funkcji falowych użyta w tych przybliżeniach jest taka sama jak liczba funkcji falowych użytych dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 . W tabelach 6.2, 6.3 oraz 6.4 przedstawiono wartości przerw energetycznych w punktach o wysokiej symetrii odpowiednio dla przybliżeń: D_{4h}^{17} , O_h^9 oraz bixbyitu. Ze względu na bardzo słabą zgodność obliczonego współczynnika odbicia oraz gęstości stanów z danymi eksperymentalnymi nie zostały one zamieszczone w rozprawie.

Na rysunkach 6.8, 6.9 oraz 6.10 przedstawiono strukturę pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla Zn_3P_2 odpowiednio w przybliżeniach D_{4h}^{17} , O_h^9 oraz bixbyitu.

Szerokość pasma walencyjnego dla pierwszego rozpatrywanego w tym paragrafie przybliżenia wynosi ~ 10 eV przy czym na rysunku 6.8 wyraźnie widoczne są dwa podpasma. Jedno składające się z 5 pasm w obszarze energii $(-0.8 \div 0.0)$ eV, drugie leżące w obszarze energii $(-9.7 \div -1.1)$ eV.

Dla przybliżenia O_h^9 szerokość pasma walencyjnego wynosi ~ 12.0 eV. Ponadto występują bardzo głębokie pasma elektronowe o energii ~ -33.0 eV.

Dla ostatniego z rozpatrywanych w tym paragrafie przybliżeń szerokość pasma walen-

Przerwa energetyczna	Wartość [eV]	Przerwa energetyczna	Wartość [eV]
E_Γ	1.619	E_{Γ_2}	1.637
E_N	1.636	$E_{\Gamma-N}$	1.514
E_X	1.642	$E_{\Gamma-X}$	1.503
E_Z	1.580	$E_{\Gamma-Z}$	1.398
E_P	1.596	$E_{\Gamma-P}$	1.502

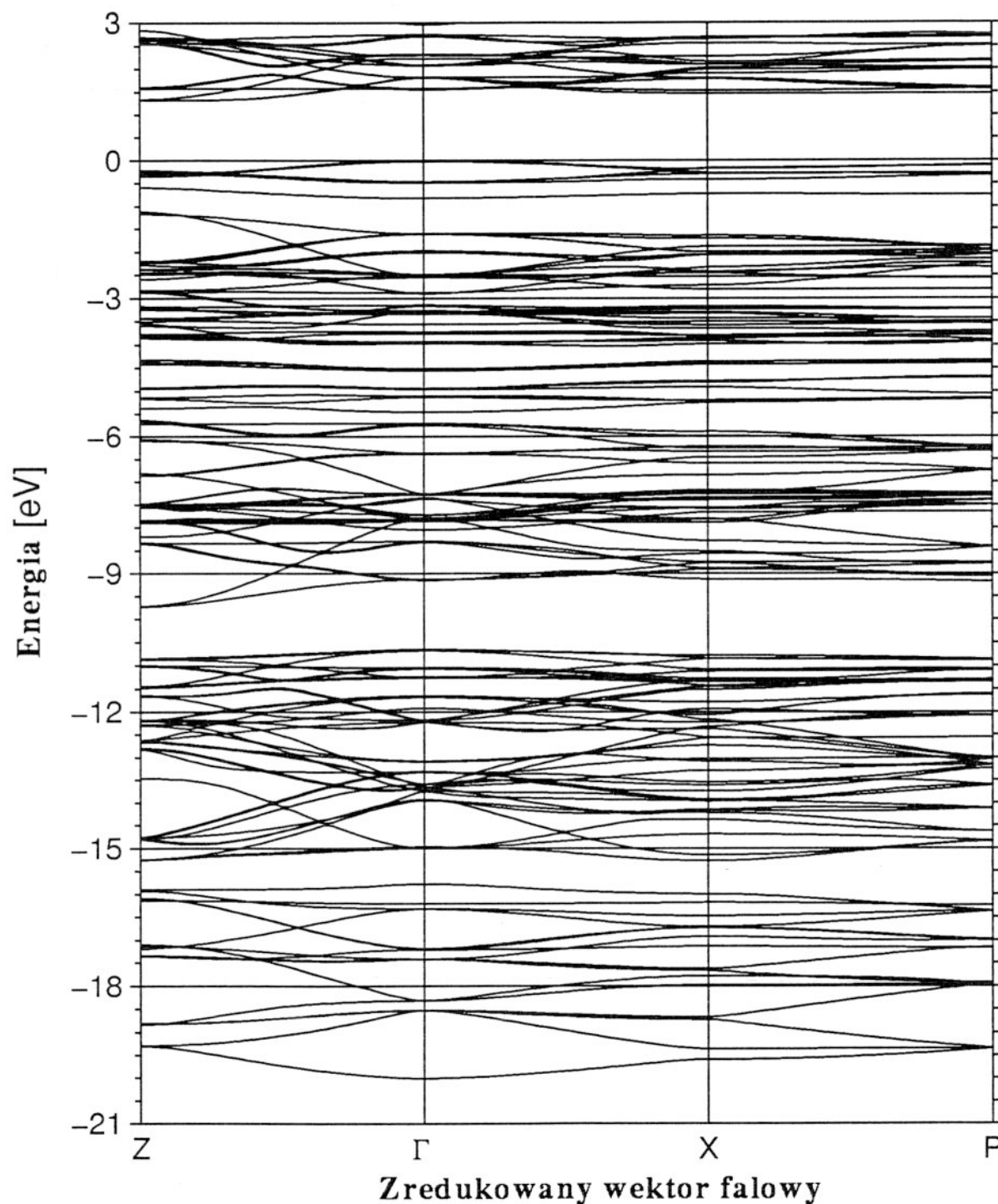
Tabela 6.2. Wartości przerw energetycznych Zn_3P_2 w przybliżeniu D_{4h}^{17} obliczone metodą NEPM.

Przerwa energetyczna	Wartość [eV]	Przerwa energetyczna	Wartość [eV]
E_Γ	1.516	E_{Γ_2}	1.516
E_H	1.271	$E_{\Gamma-H}$	1.272
E_P	3.317	$E_{\Gamma-P}$	2.364
E_N	2.466	$E_{\Gamma-N}$	1.993

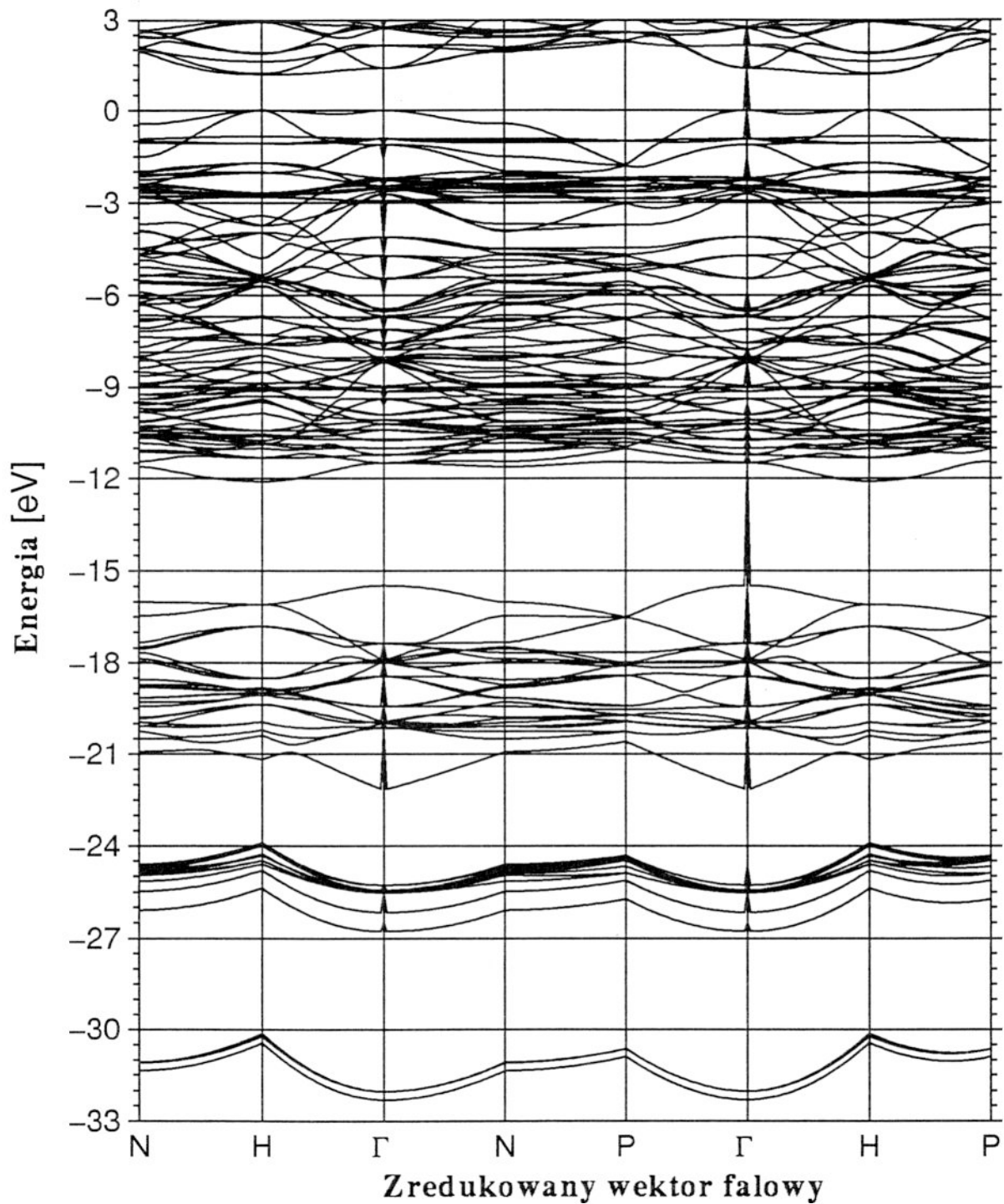
Tabela 6.3. Wartości przerw energetycznych Zn_3P_2 w przybliżeniu O_h^9 obliczone metodą NEPM.

Przerwa energetyczna	Wartość [eV]	Przerwa energetyczna	Wartość [eV]
E_Γ	1.821	E_{Γ_2}	1.821
E_H	1.525	$E_{\Gamma-H}$	1.655
E_P	1.842	$E_{\Gamma-P}$	1.762
E_N	1.867	$E_{\Gamma-N}$	1.704

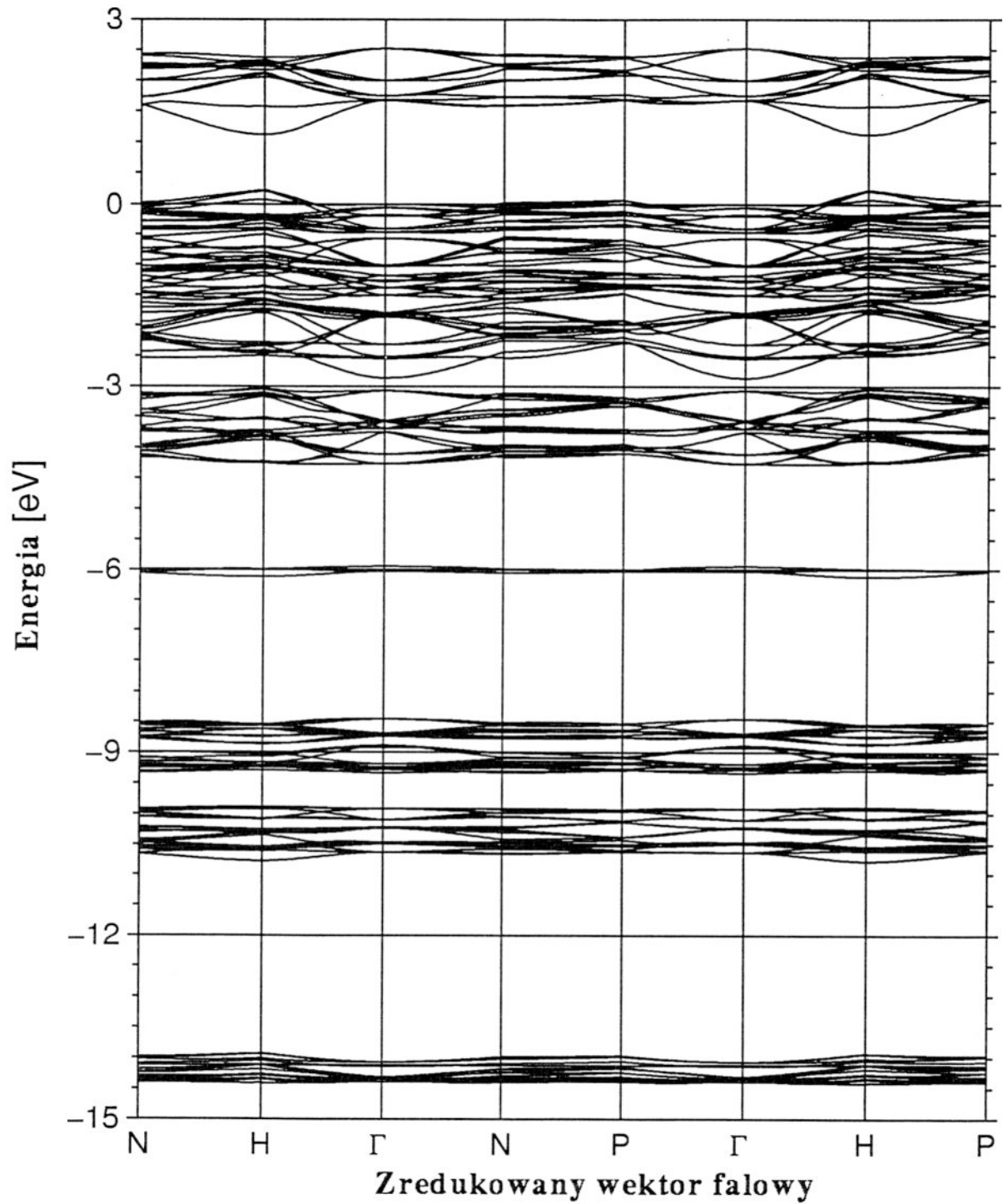
Tabela 6.4. Wartości przerw energetycznych Zn_3P_2 w przybliżeniu bixbytu obliczone metodą NEPM.



Rysunek 6.8. Układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla struktury Zn_3P_2 w przybliżeniu D_{4h}^{17} obliczony metodą NEPM. Zero energii przyjęto przy wierzchołku pasma walencyjnego.



Rysunek 6.9. Układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla struktury Zn_3P_2 w przybliżeniu O_h^9 obliczony metodą NEPM. Zero energii przyjęto przy wierzchołku pasma walencyjnego.



Rysunek 6.10. Układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla struktury Zn_3P_2 w przybliżeniu bixbyitu obliczony metodą NEPM. Zero energii przyjęto przy wierzchołku pasma walencyjnego w punkcie Γ .

Parametry	Wartość parametru	Ilość funkcji falowych
E_{cut1}	147 eV $\approx$ 11 Ry	751
Ilość tetraedrów	216	—

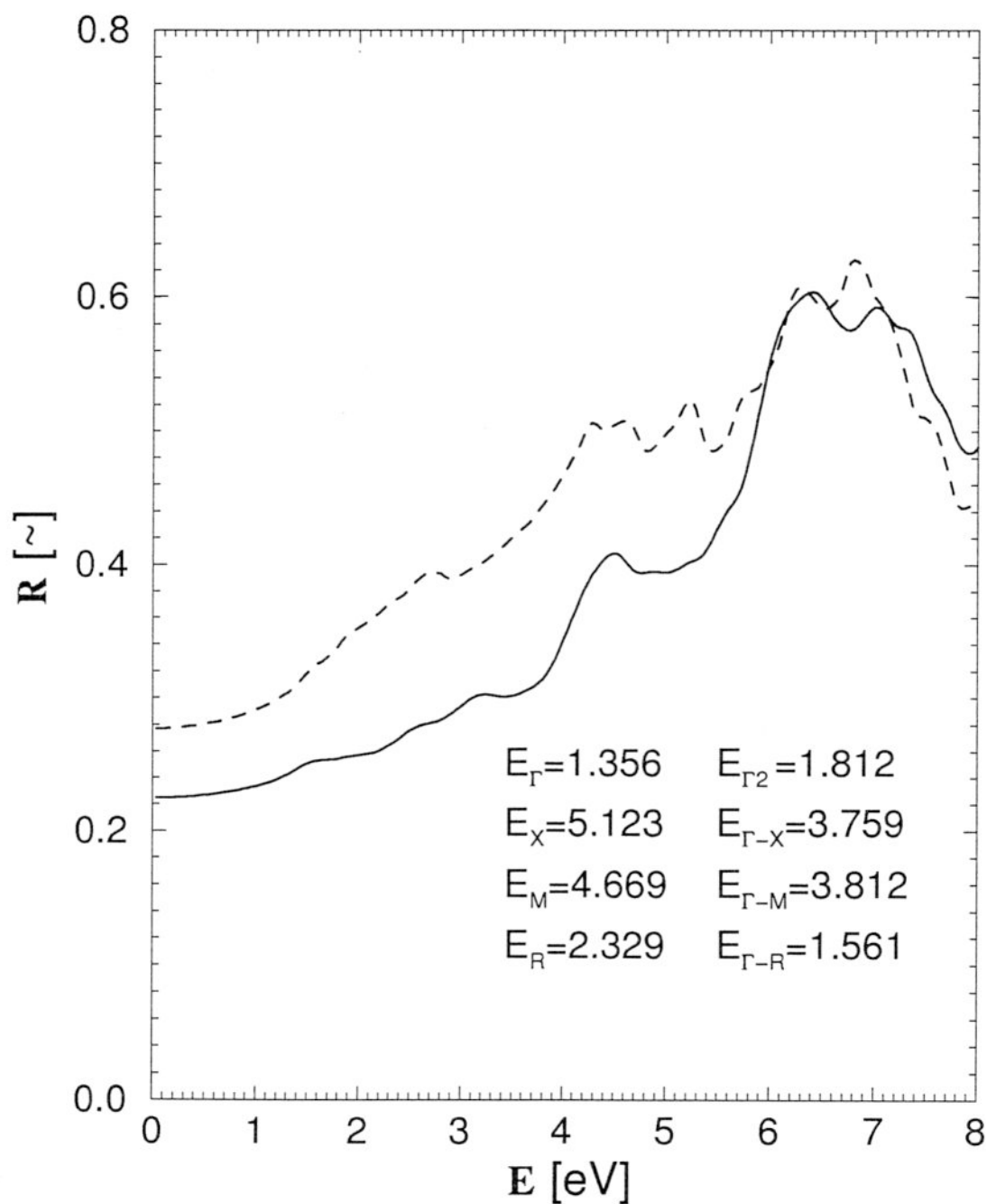
Tabela 6.5. Podstawowe parametry używane przy obliczaniu struktury elektrycznej Zn₃P₂ w przybliżeniu anty-Ag₂O₃.

cyjnego jest rzędu 6 eV. Z rysunku 6.10 można odczytać, że pasmo walencyjne składa się z dwóch podpas: szerokiego w obszarze energii $(-4.2 \div 0.2)$ eV oraz wąskiego w obszarze energii $(-6.1 \div -5.9)$ eV.

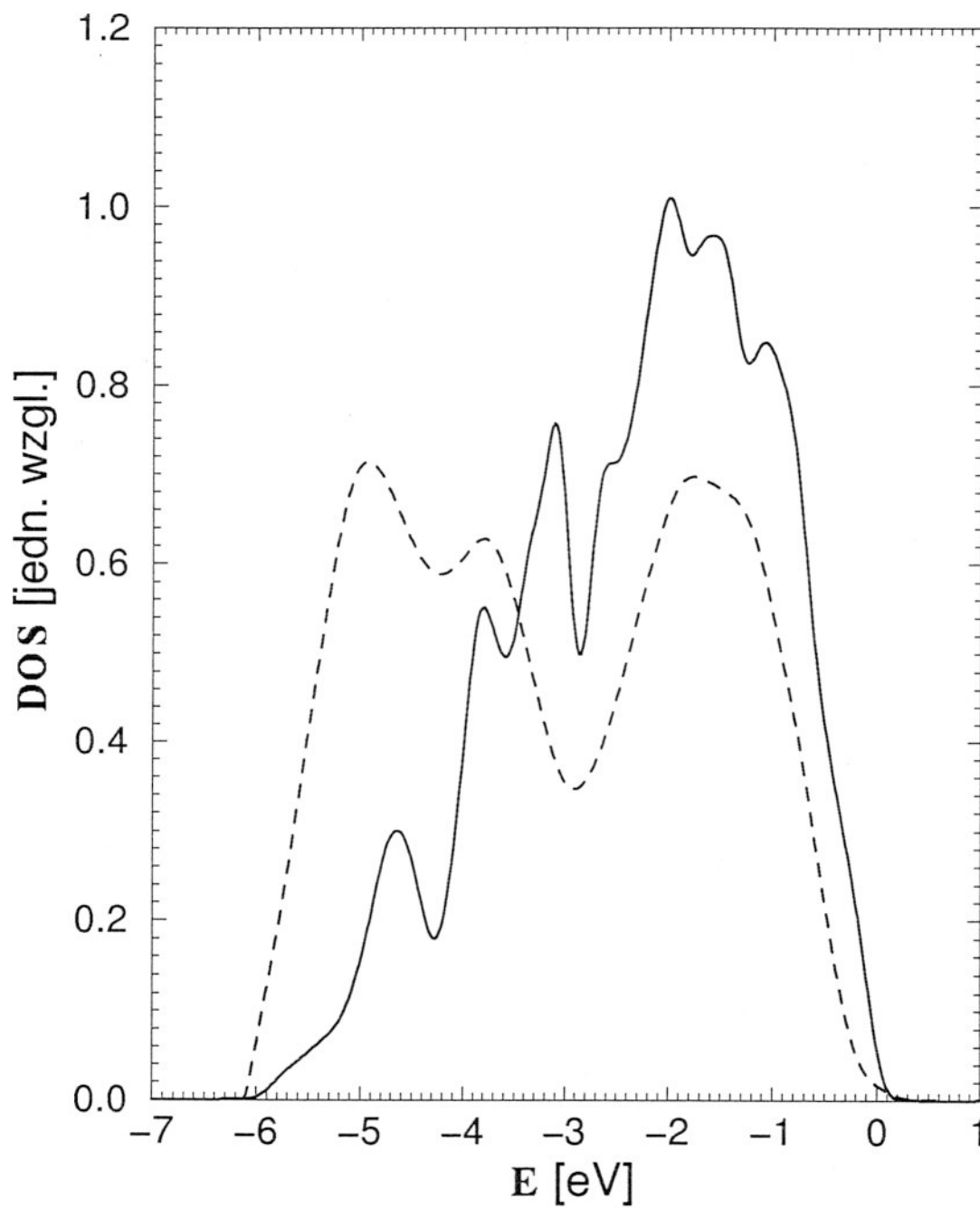
W tabelach 6.2, 6.3 oraz 6.4 podano wartości przerw energetycznych w punktach o wysokiej symetrii odpowiednio dla przybliżeń D_{4h}^{17} , O_h^9 oraz bixbytu. Należy zwrócić uwagę na fakt, że w przybliżeniu D_{4h}^{17} odległość między dwoma pasmami przewodnictwa w punkcie Γ wynosi 18 meV oraz że te dwa pasma są zdegenerowane dla pozostałych dwóch przybliżeń. W przybliżeniach D_{4h}^{17} oraz O_h^9 obliczona struktura pasmowa posiada przerwę skośną wynoszącą odpowiednio 1.398 eV oraz 1.272 eV.

6.6. Przybliżenie anty-Ag₂O₃

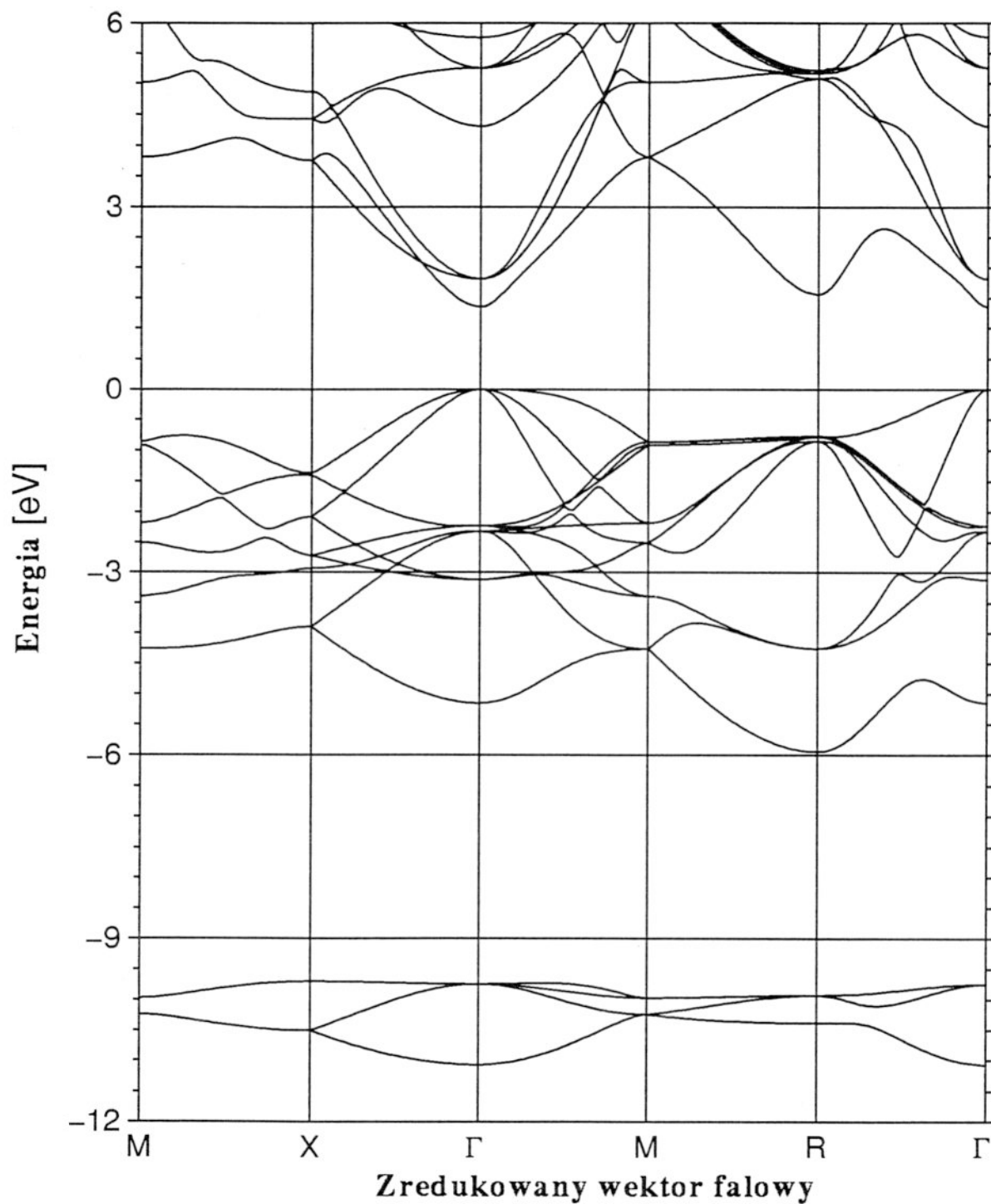
W tabeli 6.5 podano podstawowe parametry wykorzystywane przy obliczeniach struktury pasmowej Zn₃P₂ w przybliżeniu anty-Ag₂O₃. Ze względu na wysoką symetrię i małą komórkę elementarną w obliczeniach nie było konieczne zastosowanie schematu Löwdina. Na rysunku 6.11 przedstawiono otrzymane widmo współczynnika odbicia. W wyniku dopasowania widm odbicia i gęstości stanów z pomiarów i obliczeń nie otrzymano materiału ze skośną przerwą. Najmniejsza przerwa prosta znajduje się w punkcie Γ i wynosi $E_\Gamma = 1.356$ eV. Zgodność między wynikami eksperymentalnymi a teorią dla obszaru niskoenergetycznego jest gorsza niż dla pełnej struktury krystalograficznej, chociaż w obszarze wysokoenergetycznym (zakres $6 \div 8$ eV) zgodność jest bardzo dobra. Aby poprawnie obliczyć współczynnik odbicia w zakresie wysokoenergetycznym w obliczeniach należy uwzględnić pasma przewodnictwa leżące daleko od poziomu Fermiego. Położenie tych pasm określone jest z dużym błędem gdyż powstają one w wyniku oddziaływania między głębokimi poziomami elektronowymi i elektronami walencyjnymi (w teorii pseudopoten-



Rysunek 6.11. Eksperymentalne (linia przerywana) i obliczone (linia ciągła) metodą NEPM widmo współczynnika odbicia dla Zn_3P_2 w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 .



Rysunek 6.12. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą NEPM gęstość stanów pasma walencyjnego dla Zn_3P_2 w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 .



Rysunek 6.13. Układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla struktury Zn_3P_2 w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 obliczony metodą NEPM. Zero energii przyjęto przy wierzchołku pasma walencyjnego.

Parametry	Wartość parametru	Ilość funkcji falowych
E_{cut1}	147 eV $\approx$ 11 Ry	181
Ilość tetraedrów	256	—

Tabela 6.6. Podstawowe parametry używane przy obliczaniu struktury elektronowej Zn_3P_2 w przybliżeniu blendy cynkowej oraz antyfluorytu

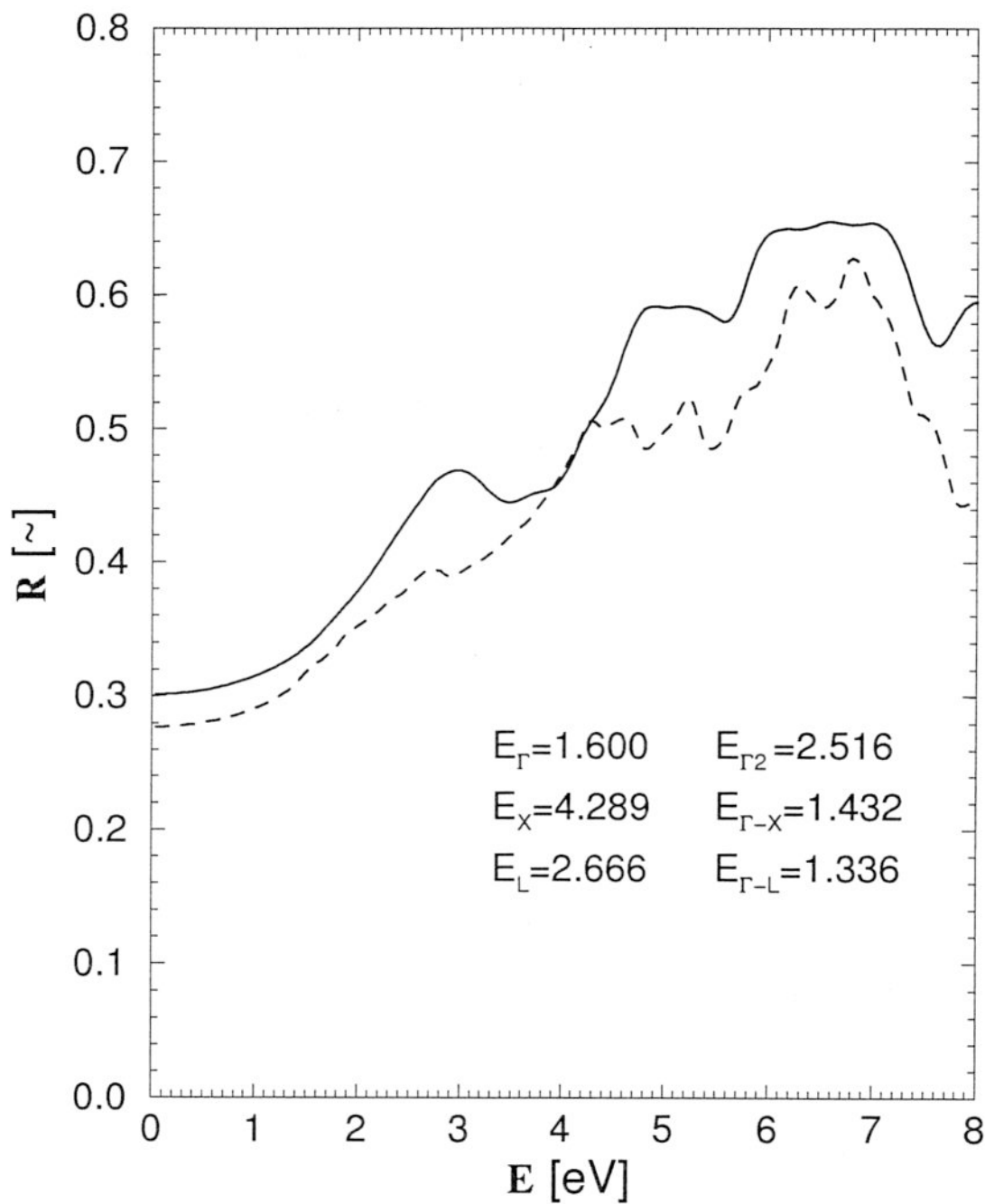
cjału zakłada się, że elektrony rdzenia nie biorą udziału w wiązaniach chemicznych).

Na rysunku 6.12 przedstawiono gęstość stanów pasma walencyjnego Zn_3P_2 w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 . Na rysunku tym widać raczej słabą zgodność pomiędzy teorią a eksperymentem choć pewne korelacje da się zauważyć. Należy zwrócić uwagę na brak maksimum przy wierzchołku pasma walencyjnego oraz pojawienie się niepożądanego maksimum w okolicy -3 eV.

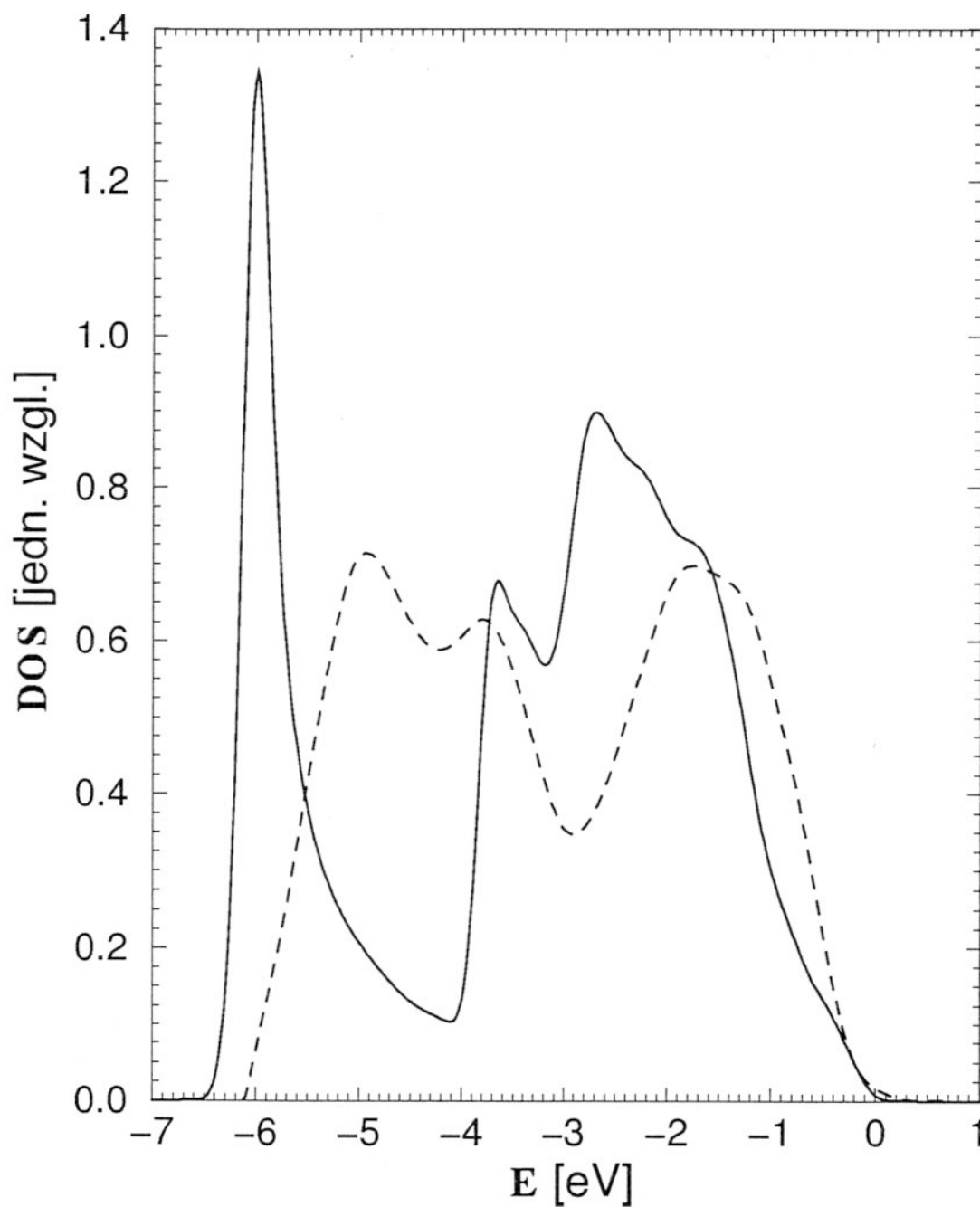
Na rysunku 6.13 przedstawiono układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla Zn_3P_2 w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 . Na linii $M-R$ zwraca uwagę występowanie układu kilku płaskich pasm. Na linii $M-X$ występuje maksimum pasma walencyjnego, jednak jego położenie ~ -0.76 eV uniemożliwia występowanie charakterystycznego maksimum obecnego przy wierzchołku pasma walencyjnego dla pełnej struktury krystalograficznej oraz dla przybliżenia położen idealnych.

6.7. Przybliżenie blendy cynkowej oraz antyfluorytu

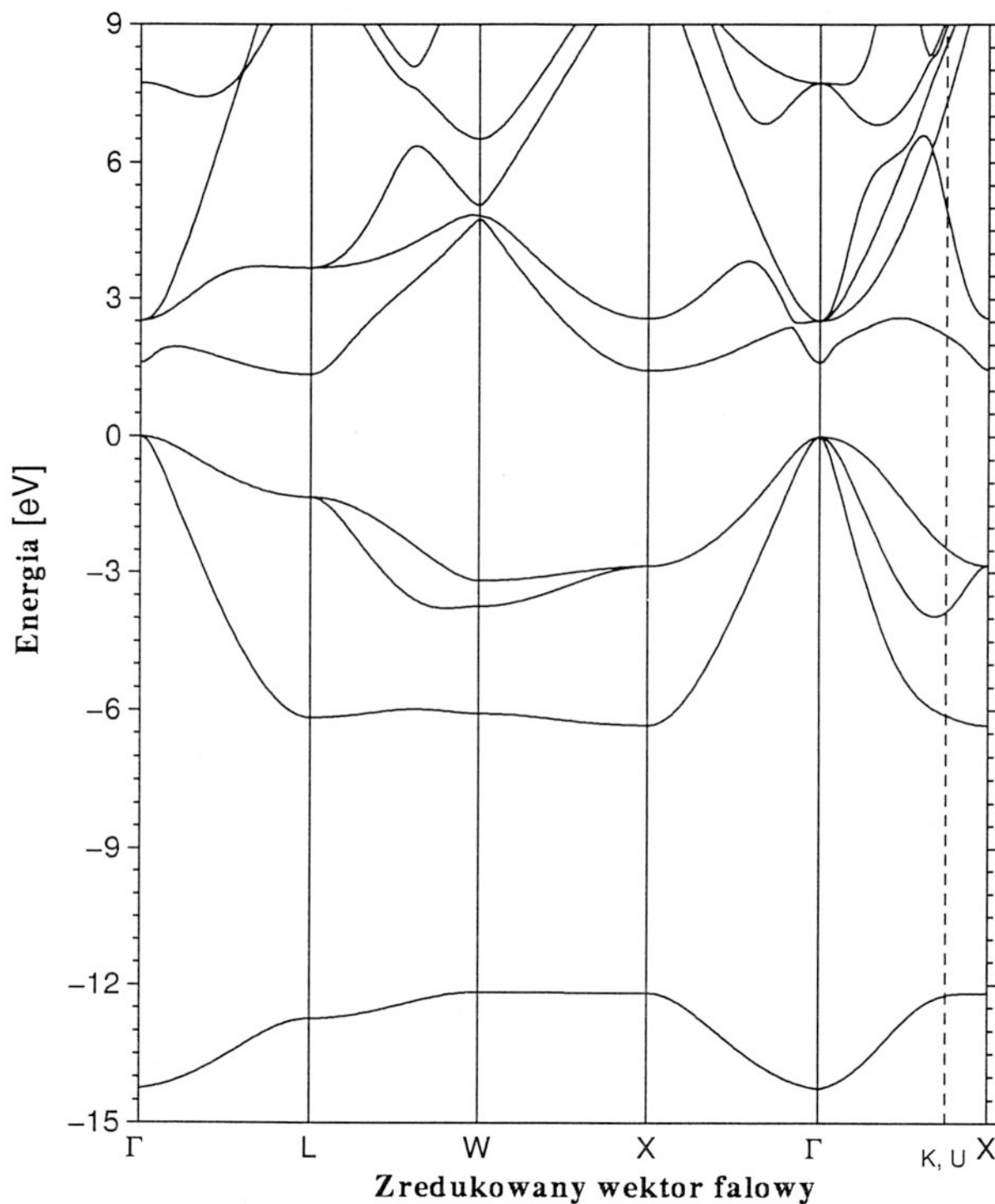
W tabeli 6.6 podano podstawowe dane wykorzystywane w obliczeniach struktury elektronowej zarówno w przybliżeniu blendy cynkowej jak i antyfluorytu. W obu przypadkach w wyniku obliczeń otrzymano strukturę pasmową ze skośną przerwą energetyczną $E_{\Gamma-X} = 1.432$ eV dla przybliżenia blendy cynkowej oraz $E_{\Gamma-X} = 1.494$ eV dla przybliżenia antyfluorytu. Na rysunkach 6.14 oraz 6.17 przedstawiono współczynnik odbicia odpowiednio dla przybliżeń blendy cynkowej oraz antyfluorytu. Z przedstawionych zależności widać już tylko ogólną zgodność między teorią a eksperymentem. W niskoenergetycznej części widma zależność teoretyczna współczynnika odbicia od energii nie wykazuje bogatej struktury, którą posiada zmierzona zależność współczynnika odbicia. Wiąże się to z wysoką symetrią jaką posiada struktura krystalograficzna w rozpatrywanych w tym paragrafie



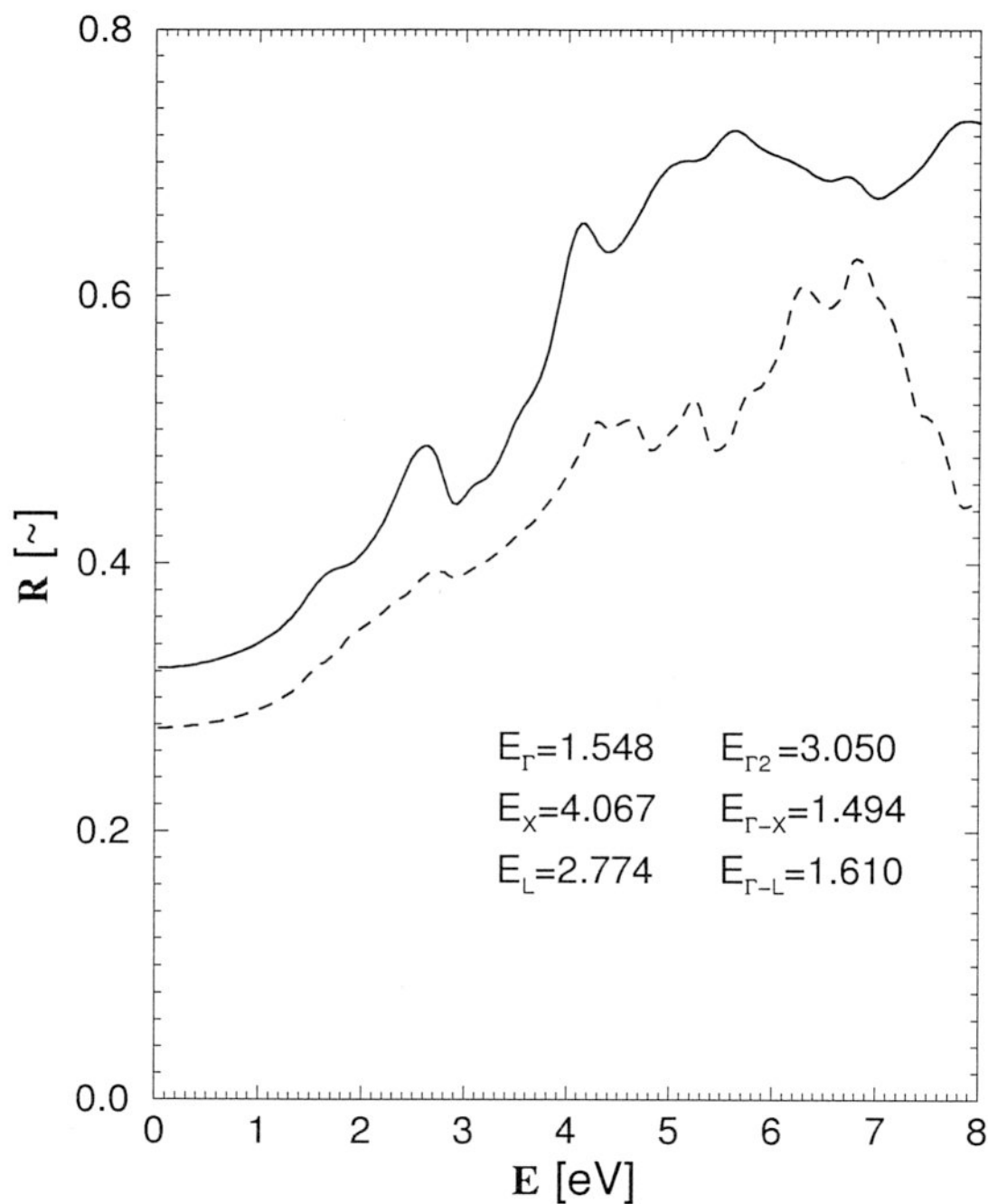
Rysunek 6.14. Eksperymentalne (linia przerywana) i obliczone (linia ciągła) metodą NEPM widmo współczynnika odbicia dla Zn_3P_2 w przybliżeniu blendy cynkowej.



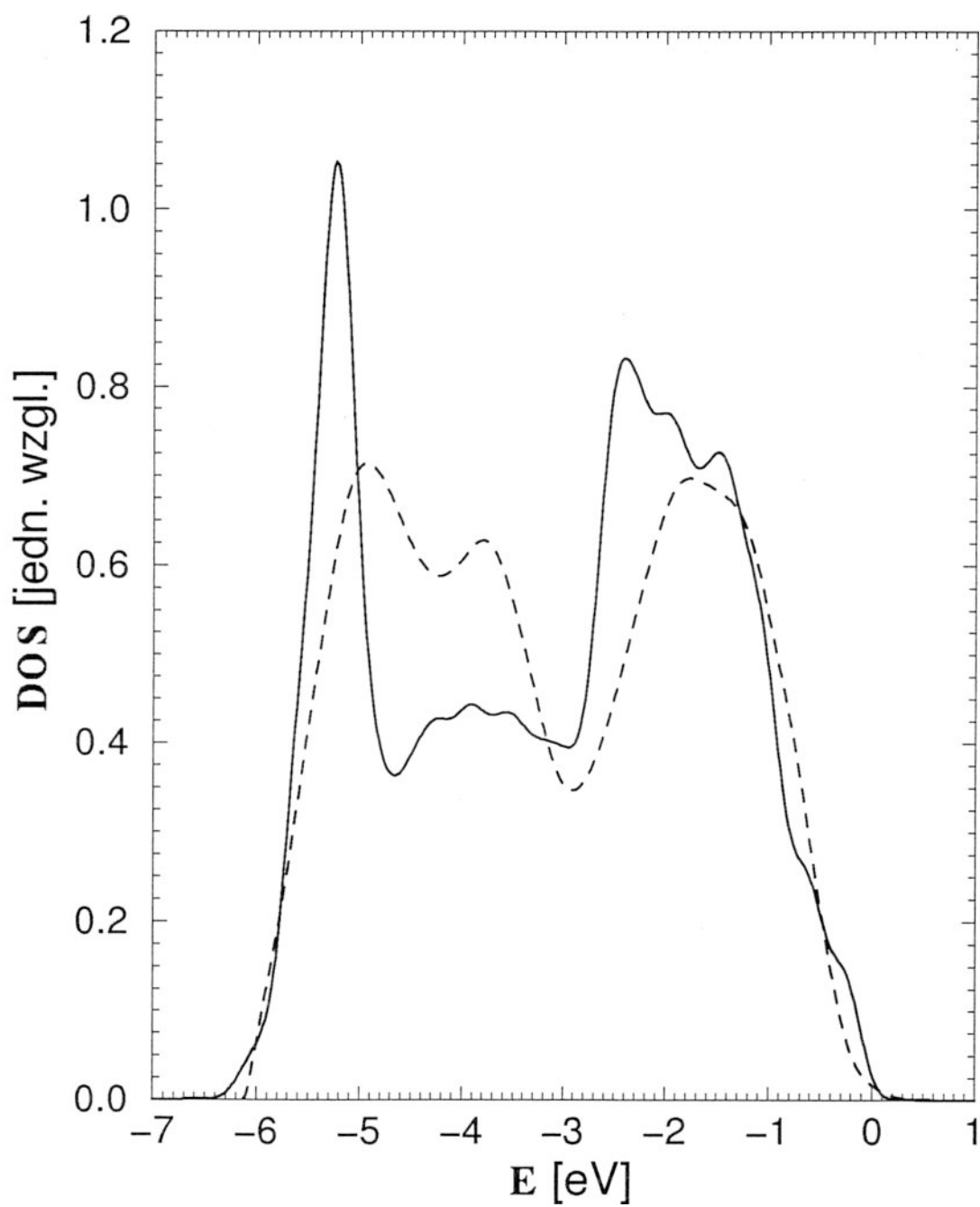
Rysunek 6.15. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą NEPM gęstość stanów pasma walencyjnego dla Zn_3P_2 w przybliżeniu blendy cynkowej.



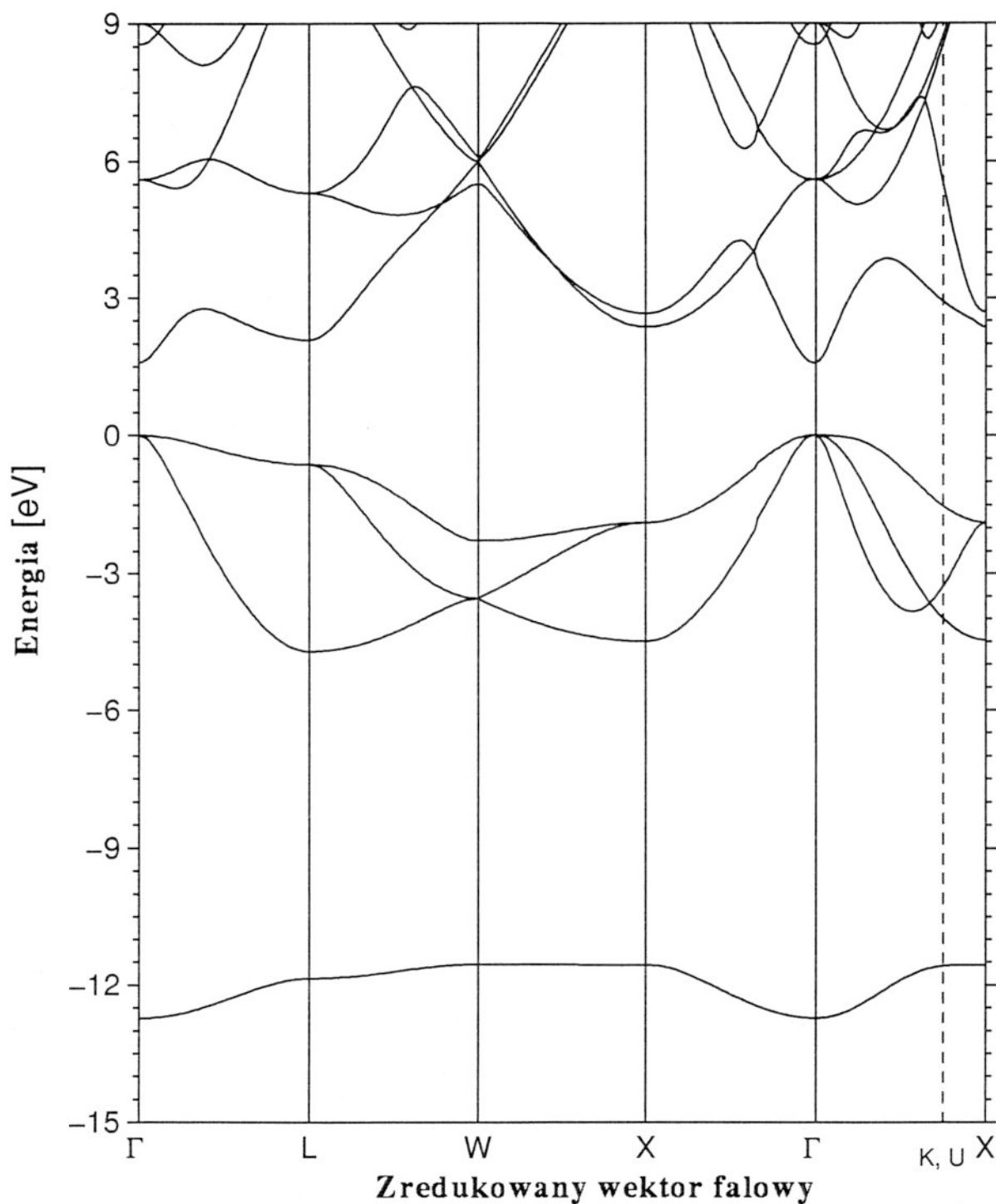
Rysunek 6.16. Układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla struktury Zn_3P_2 w przybliżeniu blendy cynkowej obliczony metodą NEPM. Zero energii przyjęto przy wierzchołku pasma walencyjnego.



Rysunek 6.17. Eksperymentalne (linia przerywana) i obliczone (linia ciągła) metodą NEPM widmo współczynnika odbicia dla Zn_3P_2 w przybliżeniu antyfluorytu.



Rysunek 6.18. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą NEPM gęstość stanów pasma walencyjnego dla Zn_3P_2 w przybliżeniu antyfluorytu.



Rysunek 6.19. Układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla struktury Zn_3P_2 w przybliżeniu antyfluorytu obliczony metodą NEPM. Zero energii przyjęto przy wierzchołku pasma walencyjnego.

przybliżeniach.

Ta wysoka symetria manifestuje się także w obliczonej gęstości stanów przedstawionej na rysunkach 6.15 dla przybliżenia blendy cynkowej oraz 6.18 dla przybliżenia antyfluorytu. Jeżeli przyjrzeć się związkom *III–V* lub *II–VI* krystalizującym w strukturze blendy cynkowej to gęstość stanów pasma walencyjnego jest w każdym przypadku bardzo podobna. Przy wierzchołku pasma walencyjnego mamy szerokie i płaskie maksimum gęstości stanów, potem spadek a przy dnie pasma walencyjnego ostre i wyraźne maksimum. Natomiast gęstość stanów dla Zn_3P_2 wygląda trochę inaczej i zgodnie z [107] składa się z czterech maksimum: -1.3 , -1.8 , -3.75 oraz -4.9 eV. Gęstość stanów obliczona oraz przedstawiona na rysunkach 6.15 (dla przybliżenia blendy cynkowej) oraz 6.18 (dla przybliżenia antyfluorytu) wykazuje podobieństwo do gęstości stanów materiałów krystalizujących w strukturach blendy cynkowej lub antyfluorytu (często określanych w literaturze jako trzy pikowa gęstość) i odzwierciedla symetrię kubiczną kryształu.

Na rysunkach 6.16 oraz 6.19 przedstawiono strukturę pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla Zn_3P_2 odpowiednio w przybliżeniach blendy cynkowej oraz antyfluorytu.

6.8. Symetria pasm

W tabeli 6.7 podano reprezentacje nieprzywiedlne grupy przestrzennej D_{4h}^{15} dla punktu Γ . Tabela ta została wyznaczona w oparciu o informacje zawarte w monografii [38]. W tabeli tej zostały podane oznaczenia nieredukowalnych reprezentacji używane dalej w tej pracy oraz wektory translacji ułamkowych dla dwóch różnych położeń początku układu współrzędnych: jeden w elemencie stałym przekształcenia $\bar{1}$, drugi w elemencie stałym przekształcenia $\bar{4}m2$. Tabela ta była już prezentowana w [108], jednak zamieszczone tam dane zawierają błędy. W tabeli 6.8 podano obliczone przy użyciu tabeli 6.7 symetrycznie dostosowane funkcje zwane także w przypadku fal płaskich symetryzowanymi falami płaskimi. Symbol hkl oznacza falę płaską o wektorze falowym $\mathbf{G}$ wynoszącym $h\mathbf{k}_x + k\mathbf{k}_y + l\mathbf{k}_z$.

W tabeli 6.9 przedstawiono symetrię pasm wyznaczoną na podstawie symetryzowanych fal płaskich. W dodatku D zamieszczono tabelę D.2 w której przedstawiono rzeczywistą część wektorów własnych obliczonych przy pomocy nielokalnego empirycznego pseudopotencjału dla pełnej struktury krystalograficznej. Pogrubionym drukiem zaznaczono tę

część wektora własnego, która została wzięta pod uwagę przy tworzeniu tabeli 6.9 czyli przy wyznaczaniu symetrii odpowiedniego pasma. Pod uwagę wzięto tylko tę część wektora własnego która ma największy wkład. Należy jednak stwierdzić, że nie jest to konieczne, ponieważ pozostałe niezerowe części wektora własnego posiadają taką samą symetrię. Ze względu na to, że w tabeli D.2 zaznaczono symetryzowane fale płaskie nie wydaje się celowe zamieszczenie tabeli podobnej do 6.8.

W tabeli 6.9, jak już było wspomniane, przedstawiono symetrię pasm dla struktury z atomami zajmującymi położenia rzeczywiste i położenia idealne. Analiza danych tabeli pokazuje, że symetria pasm wyznaczona na podstawie przybliżenia położen idealnych oraz dla pełnej struktury krystalograficznej nie zawsze jest taka sama. Chciałbym tutaj szczególną uwagę zwrócić na symetrię pierwszych trzech pasm przewodnictwa, tzn. pasm o numerach 65, 66 oraz 67. W przypadku gdy atomy zajmują położenia rzeczywiste jak i w przybliżeniu położen idealnych pasma o numerach 65 oraz 66 są zdegenerowane wykazują symetrię Γ_5^+ . Inna jest symetria pasma o numerze 67, dla pełnej struktury ma ono symetrię Γ_3^+ a dla przybliżenia położen idealnych symetrię Γ_2^- .

Należy stwierdzić, że symetria trzech najwyższych pasm walencyjnych podana w tabeli 6.9 jest taka sama jak w pracy [22]. Niestety symetria pasm przewodnictwa w punkcie Γ podana w pracy [22] w ogóle się nie zgadza z wyznaczoną przeze mnie symetrią pasm która została podana w tabeli 6.9.

Na rysunkach 6.20a–b przedstawiono symetrię pasm w punkcie Γ dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 . Na rysunku 6.20a przedstawiono układ pasm, zaczerpnięty z pracy eksperymentalnej [8], natomiast na rysunku 6.20b układ pasm wyznaczonej przez autora dla przybliżenia położen idealnych. Oba te układy, pierwszy zaproponowany na podstawie danych eksperymentalnych oraz drugi, na podstawie obliczeń, posiadają taką samą symetrię jeśli reprezentacje grupy przestrzennej D_{4h}^{15} zamieni się na reprezentacje podwójne (patrz tabela 6.10). Występujące różnice dotyczą wartości przerw energetycznych między odpowiednimi pasmami (patrz rysunki 6.20a i 6.20b). Na rysunku 6.20d przedstawiono symetrię pasm dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 . Korzystając z tabeli 6.10 zaproponowano układ pasm w punkcie Γ przedstawiony na rysunku 6.20c.

Teoria grup formułuje ogólne kryterium pozwalające na stwierdzenie czy przejście elektronowe z jednego stanu na drugi wywołane falą elektromagnetyczną jest dozwolone czy

	E	C_{4z}^+	C_{4z}^-	C_{2z}	C_{2x}	C_{2y}	C_{2a}	C_{2b}	I	S_{4z}^-	S_{4z}^+	σ_z	σ_x	σ_y	σ_{da}	σ_{db}
	xyz	$\bar{y}xz$	$y\bar{x}z$	$\bar{x}\bar{y}z$	$x\bar{y}\bar{z}$	$\bar{x}y\bar{z}$	$yx\bar{z}$	$\bar{y}\bar{x}\bar{z}$	$\bar{x}\bar{y}\bar{z}$	$y\bar{x}\bar{z}$	$\bar{y}x\bar{z}$	$xy\bar{z}$	$\bar{x}yz$	$x\bar{y}z$	$\bar{y}\bar{x}z$	yxz
	(000)	$(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$	$(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$	$(\frac{1}{2}00)$	$(0\frac{1}{2}0)$	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	$(00\frac{1}{2})$	(000)	$(\frac{1}{2}0\frac{1}{2})$	$(0\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0)$	$(\frac{1}{2}00)$	$(0\frac{1}{2}0)$	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	$(00\frac{1}{2})$
	(000)	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	(000)	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	(000)	(000)	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	(000)	(000)	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	(000)	(000)	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$
Γ_1^+	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2^+	1	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
Γ_3^+	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$
Γ_4^+	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1
Γ_5^+	1 0	0 1	0 $\bar{1}$	$\bar{1}$ 0	1 0	$\bar{1}$ 0	0 $\bar{1}$	0 1	1 0	0 1	0 $\bar{1}$	$\bar{1}$ 0	1 0	$\bar{1}$ 0	0 $\bar{1}$	0 1
	0 1	$\bar{1}$ 0	1 0	0 $\bar{1}$	0 $\bar{1}$	0 1	$\bar{1}$ 0	1 0	0 1	$\bar{1}$ 0	1 0	0 $\bar{1}$	0 $\bar{1}$	0 1	$\bar{1}$ 0	1 0
Γ_1^-	1	1	1	1	1	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
Γ_2^-	1	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	1	1
Γ_3^-	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1
Γ_4^-	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$
Γ_5^-	1 0	0 1	0 $\bar{1}$	$\bar{1}$ 0	1 0	$\bar{1}$ 0	0 $\bar{1}$	0 1	$\bar{1}$ 0	0 $\bar{1}$	0 1	1 0	$\bar{1}$ 0	1 0	0 1	0 $\bar{1}$
	0 1	$\bar{1}$ 0	1 0	0 $\bar{1}$	0 $\bar{1}$	0 1	$\bar{1}$ 0	1 0	0 $\bar{1}$	1 0	$\bar{1}$ 0	0 1	0 1	0 $\bar{1}$	1 0	$\bar{1}$ 0

Tabela 6.7. Tablica charakterów grupy D_{4h}^{15} dla punktu Γ . W pierwszym wierszu tabeli podano symbol operacji punktowej, w drugim wierszu odpowiadający im symbol Jonesa. W trzecim wierszu podano wektor translacji ułamkowej odpowiednio dla punktu stałego przekształcenia $\bar{1}$ a w czwartym wierszu dla punktu stałego przekształcenia $\bar{4}m2$ umieszczonych w początku układu współrzędnych.

hkl	Γ_1^+	Γ_2^+	Γ_3^+	Γ_4^+	Γ_5^+	Γ_1^-	Γ_2^-	Γ_3^-	Γ_4^-	Γ_5^-
000	+									
001			+							
00 $\bar{1}$			+							
010					+ 0		+		+	
0 $\bar{1}$ 0					+ 0		-		-	
100					0 +		+		-	
$\bar{1}$ 00					0 +		-		+	
011	+		+		+ 0		+		+	+ 0
0 $\bar{1}$ 1	-		-		+ 0		-		-	+ 0
01 $\bar{1}$	-		-		+ 0		+		+	- 0
0 $\bar{1}$ $\bar{1}$	+		+		+ 0		-		-	- 0
101	-		+		0 -		-		+	0 +
$\bar{1}$ 01	+		-		0 -		+		-	0 +
10 $\bar{1}$	+		-		0 -		-		+	0 -
$\bar{1}$ 0 $\bar{1}$	-		+		0 -		+		-	0 -
111		+	+		+ +	+			+	+ +
$\bar{1}\bar{1}1$		+	-		- +	+			-	+ -
1 $\bar{1}$ 1		+	-		+ -	+			-	- +
11 $\bar{1}$		+	+		- -	-			-	+ +
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$		+	+		- -	+			+	- -
1 $\bar{1}$ $\bar{1}$		+	-		+ -	-			+	+ -
1 $\bar{1}\bar{1}$		+	-		- +	-			+	- +
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$		+	+		+ +	-			-	- -
020	+		+							+ 0
0 $\bar{2}$ 0	+		+							- 0
200	+		-							0 -
$\bar{2}$ 00	+		+							0 +

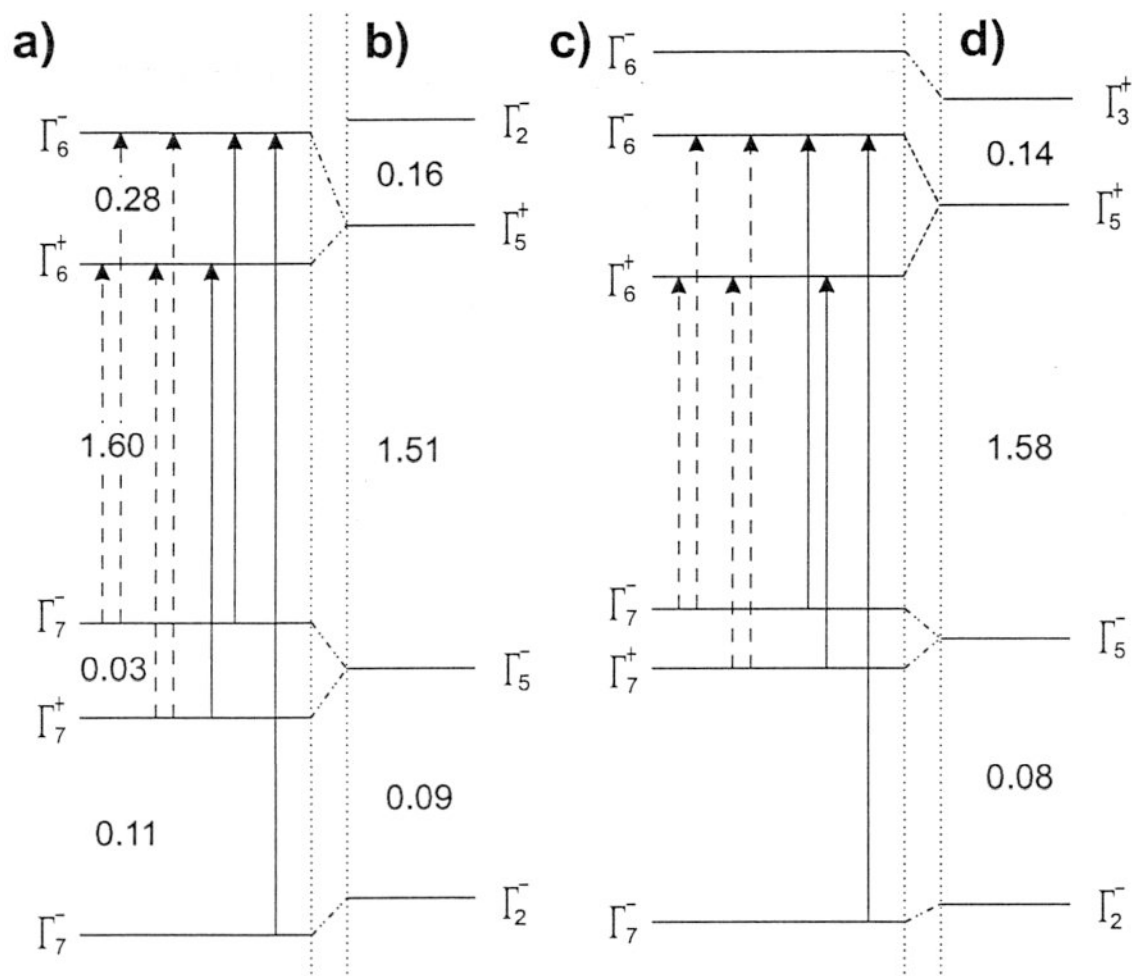
Tabela 6.8. Symetryzowane fale płaskie grupy przestrznej D_{4h}^{15} dla punktu stałego przekształcenia $\bar{1}$ umieszczonego w początku układu symetrii.

Numer pasma	Pełna struktura krystalograficzna	Przybliżenie położen idealnych
1	Γ_1^+	Γ_1^+
2	Γ_3^+	Γ_4^-
3	Γ_4^-	Γ_3^+
4	Γ_2^-	Γ_5^+
5	Γ_4^-	Γ_5^+
6	Γ_5^+	Γ_2^-
7	Γ_5^+	Γ_5^-
8	Γ_4^-	Γ_5^-
9	Γ_2^-	Γ_4^-
10	Γ_5^-	Γ_2^-
11	Γ_5^-	Γ_4^-
12	Γ_1^+	Γ_4^+
13	Γ_1^+	Γ_1^-
14	Γ_1^+	Γ_1^+
15	Γ_4^+	Γ_3^+
16	Γ_1^-	Γ_1^+
17	Γ_3^+	Γ_5^-
18	Γ_1^+	Γ_5^-
19	Γ_5^+	Γ_5^+
20	Γ_5^+	Γ_5^+
21	Γ_5^-	Γ_3^+
22	Γ_5^-	Γ_2^-
23	Γ_2^-	Γ_1^+

Numer pasma	Pełna struktura krystalograficzna	Przybliżenie położen idealnych
24	Γ_5^-	Γ_5^-
25	Γ_5^-	Γ_5^-
26	Γ_5^+	Γ_5^+
27	Γ_5^+	Γ_5^+
28	Γ_4^-	Γ_2^-
29	Γ_2^-	Γ_4^-
30	Γ_5^+	Γ_5^+
31	Γ_5^+	Γ_5^+
32	Γ_1^+	Γ_1^+
33	Γ_3^+	Γ_3^+
34	Γ_4^-	Γ_5^-
35	Γ_5^-	Γ_5^-
36	Γ_5^-	Γ_2^+
37	Γ_2^+	Γ_3^-
38	Γ_2^-	Γ_5^-
39	Γ_5^-	Γ_5^-
40	Γ_5^-	Γ_3^+
41	Γ_4^-	Γ_5^+
42	Γ_5^-	Γ_5^+
43	Γ_5^-	Γ_4^-
44	Γ_3^-	Γ_2^-
45	Γ_3^+	Γ_5^-
46	Γ_5^+	Γ_5^-

Numer pasma	Pełna struktura krystalograficzna	Przybliżenie położen idealnych
47	Γ_5^+	Γ_4^-
48	Γ_5^-	Γ_1^-
49	Γ_5^-	Γ_5^-
50	Γ_5^+	Γ_5^-
51	Γ_5^+	Γ_4^+
52	Γ_3^+	Γ_5^-
53	Γ_1^-	Γ_5^-
54	Γ_1^+	Γ_3^-
55	Γ_3^-	Γ_2^+
56	Γ_4^+	Γ_5^+
57	Γ_2^+	Γ_5^+
58	Γ_5^+	Γ_3^+
59	Γ_5^+	Γ_1^+
60	Γ_5^+	Γ_5^+
61	Γ_5^+	Γ_5^+
62	Γ_2^-	Γ_2^-
63	Γ_5^-	Γ_5^-
64	Γ_5^-	Γ_5^-
65	Γ_5^+	Γ_5^+
66	Γ_5^+	Γ_5^+
67	Γ_3^+	Γ_2^-
68	Γ_2^-	Γ_3^+
69	Γ_1^+	Γ_5^+

Tabela 6.9. Symetria pasm Zn_3P_2 obliczona dla pełnej struktury krystalograficznej D_{4h}^{15} oraz w przybliżeniu położen idealnych wyznaczona na podstawie obliczeń metodą NEPM.



Rysunek 6.20. Struktura pasm Zn_3P_2 w punkcie Γ : **a)** struktura pasm według [8]; **b)** struktura pasm wyznaczona z obliczeń dla przybliżenia położen idealnych (w strukturze tej występuje skośna przerwa energetyczna $E_{\Gamma-M} = 1.458 \text{ eV}$); **c)** możliwy układ pasm wyznaczony na podstawie symetrii pasm dla położen rzeczywistych w którym reprezentacje pojedyncze zamieniono na podwójne (Tabela 6.10), przedstawiono także możliwe przejścia optyczne; **d)** struktura pasm wyznaczona z obliczeń dla realnej komórki elementarnej. Linia przerywaną zaznaczono możliwe przejścia dla polaryzacji światła prostopadłej a ciągłą linią dla polaryzacji równoległej do osi Z .

Γ_i	Γ_1^+	Γ_2^+	Γ_3^+	Γ_4^+	Γ_5^+
$\Gamma_i \oplus D_{1/2}$	Γ_6^+	Γ_6^+	Γ_6^-	Γ_6^-	$\Gamma_6^+ \quad \Gamma_6^-$
Γ_i	Γ_1^-	Γ_2^-	Γ_3^-	Γ_4^-	Γ_5^-
$\Gamma_i \oplus D_{1/2}$	Γ_7^+	Γ_7^+	Γ_7^-	Γ_7^-	$\Gamma_7^+ \quad \Gamma_7^-$

Tabela 6.10. Rozkład reprezentacji nieprzywiedlnych punktu Γ grupy przestrzennej D_{4h}^{15} na reprezentacje nieprzywiedlne grup podwójnych według [8, 108].

$\Gamma_5^- \oplus \Gamma_6^+ = \Gamma_7^{+,-}$	$\Gamma_2^- \oplus \Gamma_6^+ = \Gamma_7^+$
$\Gamma_5^- \oplus \Gamma_6^- = \Gamma_7^{+,-}$	$\Gamma_2^- \oplus \Gamma_6^- = \Gamma_7^-$
$\Gamma_5^- \oplus \Gamma_7^+ = \Gamma_6^{+,-}$	$\Gamma_2^- \oplus \Gamma_7^+ = \Gamma_6^+$
$\Gamma_5^- \oplus \Gamma_7^- = \Gamma_6^{+,-}$	$\Gamma_2^- \oplus \Gamma_7^- = \Gamma_6^-$
$\Gamma_5^- \oplus \Lambda_6 = \Lambda_{6,7}$	$\Gamma_2^- \oplus \Lambda_6 = \Lambda_6$
$\Gamma_5^- \oplus \Lambda_7 = \Lambda_{6,7}$	$\Gamma_2^- \oplus \Lambda_7 = \Lambda_7$
$\Gamma_5^- \oplus \Delta_5 = 2\Delta_5$	$\Gamma_2^- \oplus \Delta_5 = \Delta_5$
$\Gamma_5^- \oplus \Sigma_5 = 2\Sigma_5$	$\Gamma_2^- \oplus \Sigma_5 = \Sigma_5$

Tabela 6.11. Reguły wyboru dla prostych przejść optycznych grupy przestrzennej D_{4h}^{15} według [8, 108].

wzbronione. Stosując znane z mechaniki kwantowej równości wiążące elementy macierzowe operatora z jego pochodną czasową można wzór 3.50 przedstawić w postaci

$$e\mathbf{M}_{ij}(\mathbf{k}) \sim \langle u_i(\mathbf{k}) | \mathbf{er} | u_j(\mathbf{k}) \rangle . \quad (6.3)$$

Pokazuje się [38], że całka ta nie znika tylko wtedy gdy

$$\Gamma_{ik}^* \subset \Gamma_{\mathbf{er}} \oplus \Gamma_{jk} \quad (6.4)$$

gdzie Γ_{ik}^* , $\Gamma_{\mathbf{er}}$, Γ_{jk} są nieredukowalnymi reprezentacjami względem których transformują się funkcje $|u_i(\mathbf{k})\rangle$, $\mathbf{er}$ i $|u_j(\mathbf{k})\rangle$. Znak $\oplus$ oznacza iloczyn prosty zewnętrzny macierzy. Zauważmy, że reguły wyboru istotnie zależą od polaryzacji światła, bowiem wektor $\mathbf{e}$ decyduje, według której reprezentacji transformuje się iloczyn $\mathbf{er}$.

Grupa przestrzenna D_{4h}^{15} nie zawiera reprezentacji trójwymiarowych. Okazuje się, że współrzędne x oraz y wektora $\mathbf{r}$ transformują się zgodnie z reprezentacją Γ_5^- , natomiast współrzędna z zgodnie z Γ_2^- . W konsekwencji, dla światła spolaryzowanego prostopadle do osi Z wyrażenie $\mathbf{er}$ transformuje się według reprezentacji Γ_5^- , a dla światła spolaryzowanego równoległe do osi Z wyrażenie $\mathbf{er}$ transformuje się według reprezentacji Γ_2^- . W tabeli 6.11 podano reguły wyboru dla prostych przejść optycznych grupy przestrzennej D_{4h}^{15} [8, 108].

Posługując się regułami wyboru podanymi w tabeli 6.11 na rysunkach 6.20a oraz 6.20c zaznaczono możliwe przejścia optyczne. Analiza rysunku pokazuje, że niedozwolone jest optyczne przejście między ostatnim pasmem walencyjnym a trzecim pasmem przewodnictwa w punkcie Γ dla przybliżeń położenia idealnych.

6.8.1. Co by było gdyby uwzględnić oddziaływanie spin-orbita?

Najpierw zastanówmy się po co się uwzględnia oddziaływanie spin-orbita (SO)? Oddziaływanie to uwzględniamy najczęściej wtedy gdy chcemy szczegółowo poznać strukturę pasm energetycznych uwiadamiających się np. w widmach optycznych. Oddziaływanie SO w przeciwieństwie do pozostałych dwóch poprawek relatywistycznych (poprawki Darwina oraz zależności masy efektywnej od prędkości) powoduje rozszczepienie się pasm dzięki czemu staje się łatwiejsza interpretacja danych eksperymentalnych. W niektórych przypadkach uwzględnienie oddziaływania SO może spowodować zmianę kolejności pasm elektronowych.

Oddziaływaniem SO nazywamy oddziaływanie spinowego momentu magnetycznego elektronu z polem magnetycznym uwarunkowanym ruchem orbitalnym tego elektronu. Energia oddziaływania SO, a zatem także spin-orbitalne rozszczepienie zdegenerowanych poziomów jest większe dla cięższych atomów.

Do tej pory w literaturze nie ma doniesień na temat obliczeń w których uwzględniono by oddziaływanie SO dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 . Są obliczenia wykonane metodą pseudopotencjału dla przybliżenia wirtualnego kryształu [21] oraz przy pomocy modelu Bodnara [13]. Wyniki zamieszczone w powyższych pracach dobrze zgadzają się z wartościami eksperymentalnymi [8] rozszczepienia spin-orbita $\Delta_{so} = 0.03$ eV oraz rozszczepienia spowodowanym polem tetragonalnym $\Delta_{cf} = 0.11$ eV.

Ze względu na trudności interpretacji układu pasm dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 autor niniejszej pracy zdecydował się na dodanie oddziaływania SO do swoich obliczeń. Oddziaływanie SO zostało uwzględnione zgodnie z metodologią przedstawioną w pracach [23, 60]. Obliczenia te są przeprowadzone nielokalną empiryczną metodą pseudopotencjału w której dodatkowy parametr dopasowania μ pojawiający się w modelu dobiera się w taki sposób, aby położenie pasm walencyjnych zgadzało się z danymi eksperymentalnymi.

W tabeli 6.12 przedstawiono wartości przerw energetycznych które zostały otrzymane przy uwzględnieniu oddziaływania SO, podano również dla porównania wartości obliczone bez oddziaływania SO. Parametr dopasowania μ dobrano w taki sposób aby Δ_{so} zgadzała się z wartością eksperymentalną [8]. Z analizy tabeli wynika, że włączenie oddziaływania SO nie powoduje dużych zmian w układzie pasm. Przesunięcie pasma przewodnictwa w punktach Γ , M oraz Z jest mniej więcej takie samo i wynosi około 30 meV. Należy zwrócić uwagę, że rozszczepienie SO w paśmie walencyjnym jest czterokrotnie większe niż rozszczepienie pasma przewodnictwa o symetrii Γ_5^+ .

Wstępne obliczenia struktury pasmowej z uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 zaprezentowane w tym punkcie potwierdzają jakościowe rozważania układu pasm w punkcie Γ . Podsumowaniem tych rozważań jest rysunek 6.20c. Mała wartość rozszczepienia spin-orbitalnego w Zn_3P_2 nie powinna powodować istotnych zmian w strukturze pasmowej.

Oznaczenie	Energie [eV]		Oznaczenie	Energie [eV]	
	z SO	bez SO		z SO	bez SO
E_{Γ}	1.559	1.584	E_X	2.580	2.586
E_{Γ_2}	1.701	1.724	$E_{\Gamma-X}$	2.372	2.396
$\Delta_{\Gamma_5^+}$	0.003	—	E_M	3.031	3.033
Δ_{so}	0.033	—	$E_{\Gamma-M}$	2.184	2.206
Δ_{cf}	0.068	—	E_Z	2.351	2.357
$\Delta_{so} + \Delta_{cf}$	0.102	0.079	$E_{\Gamma-Z}$	1.869	1.892
E_R	2.645	2.649	$E_{\Gamma-R}$	2.221	2.244
E_A	3.843	3.845	$E_{\Gamma-A}$	2.974	2.996

Tabela 6.12. Wartości obliczonych energii przejść optycznych metodą NEPM w punkcie Γ , M oraz Z . Symbolem $\Delta_{\Gamma_5^+}$ oznaczono rozszczepienie spowodowane oddziaływaniem SO pasma przewodnictwa o symetrii Γ_5^+ .

Rozdział 7.

Obliczenia numeryczne metodą FLAPW — Zn_3P_2 i Cd_3P_2

7.1. Programy do obliczeń metodą FLAPW — pakiet *WIEN95*

Do obliczeń pełnopotencjałową metodą linearyzowanych fal płaskich użyto pakietu programów opracowanych na Politechnice Wiedeńskiej — *WIEN95* [70]. Pakiet ten składa się z 13 samodzielnych programów przy pomocy których prowadzi się obliczenia. Cały proces obliczeniowy przy wykorzystaniu pakietu *WIEN95* można podzielić na trzy etapy:

1. Wstępna faza obliczeń.
2. Zasadnicza faza obliczeń.
3. Końcowa faza obliczeń.

Przed przystąpieniem do obliczeń należy przygotować dwa pliki z danymi: *case.struct* oraz *case.inst*. Pod słowem *case* ukrywa się specyficzna nazwa prowadzonych obliczeń, natomiast druga część nazwy pliku mówi o zawartości. W przypadku *case.struct* zawarte są podstawowe dane krystalograficzne: rodzaj komórki elementarnej, stałe sieciowe, położenia atomów w komórce elementarnej oraz operacje grupy przestrzennej. Ponadto w pliku tym zawarte są dane potrzebne do rozwiązywania równania Schrödingera dla pojedynczego atomu — jest to (zgodnie z przyjętymi założeniami) radialne równanie, które rozwiązuje się na logarytmicznej siatce punktów. Logarytmiczna siatka punktów wyznaczona jest

przez podanie punktu początkowego R_0 , punktu końcowego do którego odbywa się całkowanie równania R_∞ oraz zadania ilości punktów na siatce NPT . Plik `case.struct` zawiera promień miseczki R_{MT} oraz liczbę atomową danego pierwiastka. Drugi plik (`case.inst`) zawiera konfigurację elektronową poszczególnych atomów wchodzących w skład komórki elementarnej. W pliku tym wybiera się też rodzaj parametryzacji potencjału korelacyjno-wymiennej. Potencjał ten można wybrać w postaci lokalnej Ceperley–Alder [78, 79] z parametrami poprawionymi przez Perdew–Wanga [80] lub w postaci lokalnej z korekcją gradientową (GGA) Perdew *at al* [64]. Pakiet *WIEN95* umożliwia uwzględnienie efektów relatywistycznych dla elektronów rdzenia [81] oraz uwzględnienie efektów relatywistycznych w sposób przybliżony dla elektronów walencyjnych [82] tzw. skalarne przybliżenie relatywistyczne. W pierwszej fazie obliczeń przygotowywane są dane wejściowe, które są podstawą do zasadniczych obliczeń. Na ten proces składają się programy:

NN — program który oblicza odległość między atomami w kryształach i dzięki temu pomaga wyznaczyć promień miseczki R_{MT} .

LSTART — program do obliczeń metodą funkcjonału gęstości poziomów oraz gęstości elektronowej dla pojedynczych atomów.

SYMMETRY — program, który oblicza elementy grupy przestrzennej, wyznacza symetrię punktową dla danego atomu oraz wyznacza harmoniki sferyczne.

KGEN — program do podziału strefy Brillouina na tetraedry.

DSTART — program do obliczeń początkowej gęstości elektronowej w komórce elementarnej na podstawie gęstości elektronowej obliczonej przy pomocy programu *LSTART*.

Zasadniczy proces obliczeniowy polega na samouzgodnionym rozwiązywaniu równania Schrödingera oraz Poissona. Jest to najbardziej czasochłonna faza obliczeń w skład której wchodzi programy:

LAPW0 — program do rozwiązywania równania Poissona.

LAPW1 — program do rozwiązywania równania Schrödingera.

LAPW2 — program do obliczania gęstości elektronowej.

CORE — program do obliczania gęstości elektronowej rdzeni atomowych.

MIXER — program który oblicza końcową gęstość elektronową na podstawie gęstości wejściowej i wyjściowej.

Ta faza obliczeń polega na cyklicznym powtarzaniu wyżej wymienionej sekwencji programów aż do momentu kiedy kryterium samouzgodnienia będzie spełnione.

Na końcową fazę obliczeń składają się programy:

TETRA — program do obliczania całkowitej oraz cząstkowej gęstości stanów.

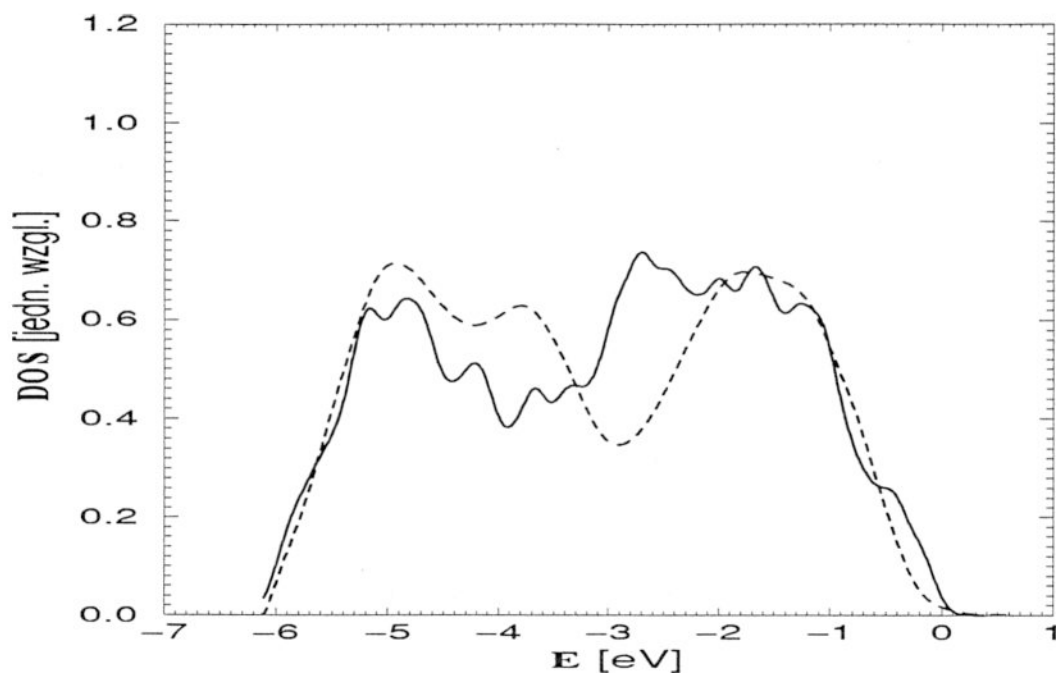
SPAGHETTI — program do obliczania struktury pasmowej.

LAPW5 — program do obliczania gęstości elektronowej dla zadanej płaszczyzny.

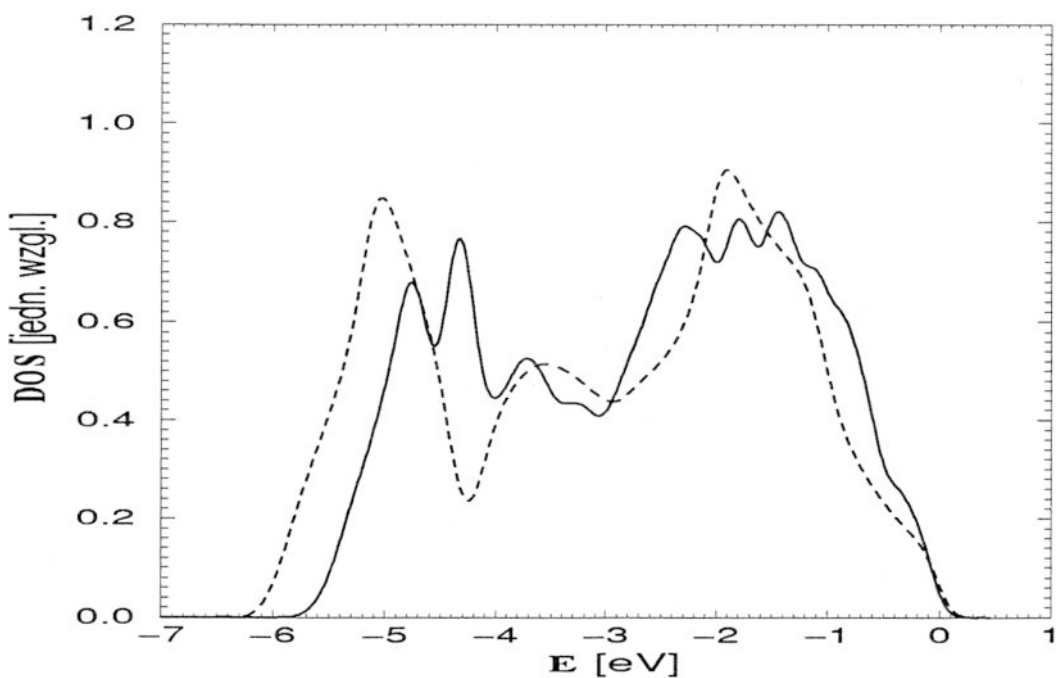
7.2. Pełna struktura krystalograficzna

Na rysunkach 7.1 oraz 7.2 przedstawiono obliczenia wykonane metodą FLAPW gęstości stanów dla pełnej struktury krystalograficznej odpowiednio dla Zn_3P_2 oraz Cd_3P_2 . W przypadku fosforku cynku promień sfery R_α odpowiednio dla Zn oraz P wynosi 2.4 Å i 2.0 Å, dla fosforku kadmu promienie te wynoszą 2.7 Å i 2.2 Å odpowiednio dla Cd oraz P. Parametr $R_{MT} \cdot K_{MAX}$ który determinuje rozmiar macierzy w obliczeniach wynosił 7.0 co odpowiada rozmiarowi macierzy rzędu 3600×3600 . Parametr ten jest iloczynem R_{MT} — najmniejszego z promieni sferycznych użytych w obliczeniach oraz K_{MAX} — maksymalnej energii fali płaskiej użytej w rozwinięciu równania (4.49) (strona 43). W obliczeniach jako potencjał korelacyjno-wymienny był użyty potencjał GGA [64]. Do obliczenia całki w strefie Brillouina użyto 60 punktów w przestrzeni $\mathbf{k}$.

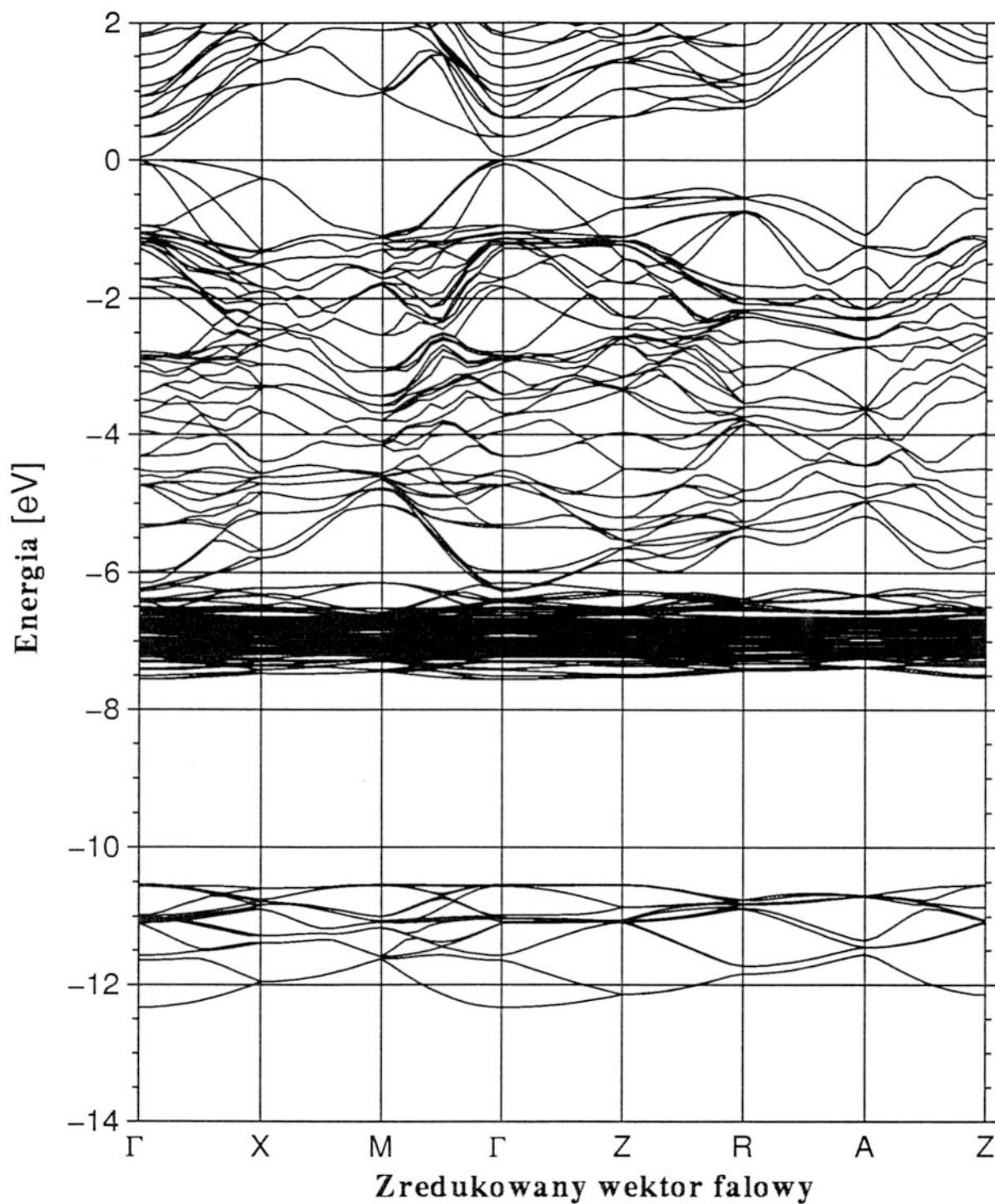
W trakcie obliczeń przyjęto, że elektrony $1s^2 2s^2 2p^6$ dla fosforu, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ w cynku oraz $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 5s^2$ dla kadmu są elektronami rdzenia. Uwzględnienie elektronów z pasma $3p$ w przypadku cynku oraz $4p$ w przypadku kadmu jako elektronów rdzenia powoduje między innymi sklejanie się gęstości stanów pochodzących od d -elektronów z gęstością stanów pochodzącą od s oraz p -elektronów (patrz paragraf 7.6). W skutek tego zamiast 368 elektronów w komórce elementarnej jakie byśmy otrzymali uwzględniając tylko elektrony z pasm s oraz d dla Zn oraz Cd jako elektrony walencyjne mamy 512 elektronów. Próby czynione przez autora rozprawy aby elektrony z pasma $3p$ cynku oraz $4p$



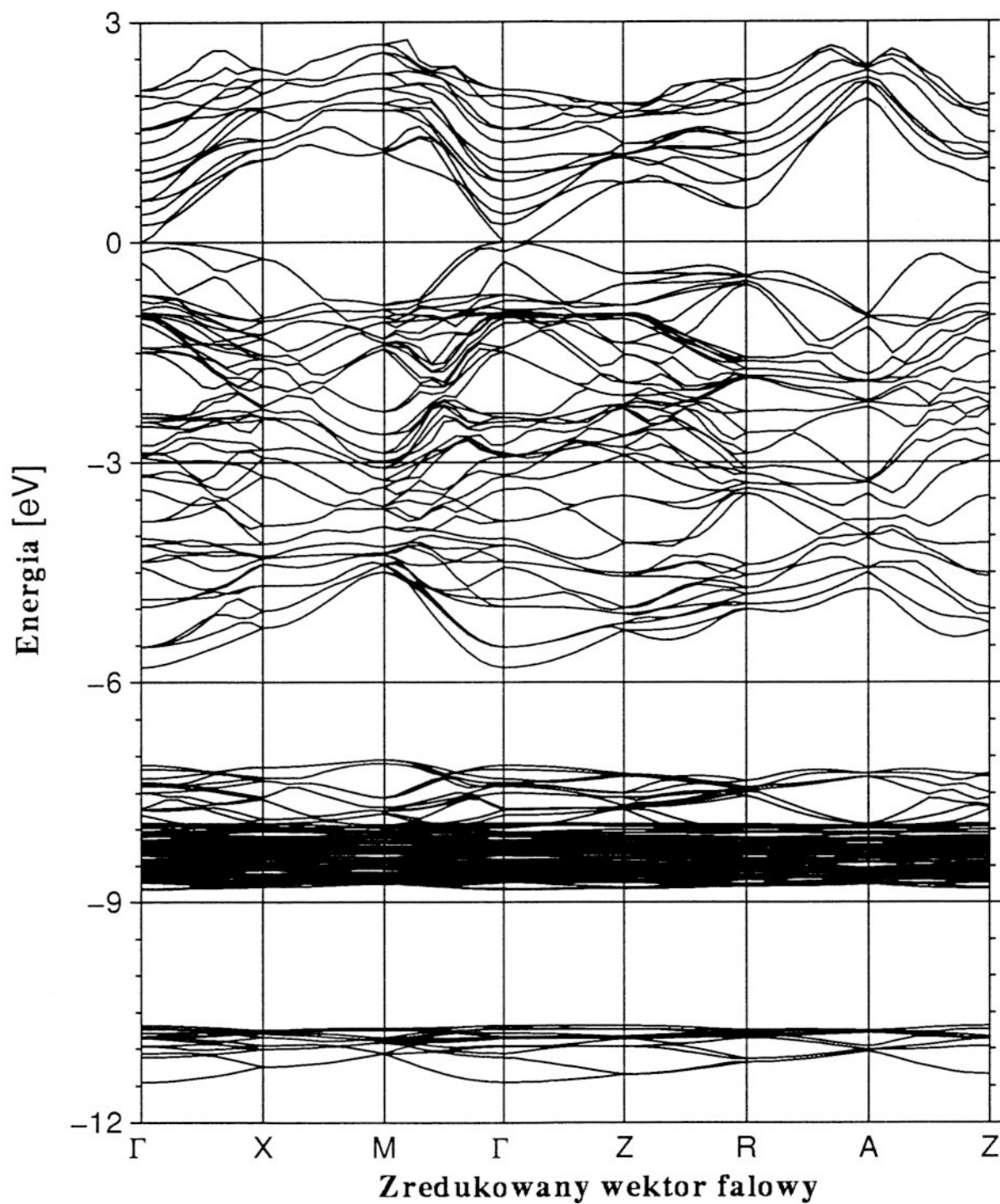
Rysunek 7.1. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą FLAPW gęstość stanów dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 .



Rysunek 7.2. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą FLAPW gęstość stanów dla pełnej struktury krystalograficznej Cd_3P_2 .



Rysunek 7.3. Układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 obliczony metodą FLAPW. Zero energii przyjęto na poziomie Fermiego.



Rysunek 7.4. Układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla pełnej struktury krystalograficznej Cd_3P_2 obliczony metodą FLAPW. Zero energii przyjęto na poziomie Fermiego.

kadmu traktować jako elektrony rdzenia nie zmieniły sytuacji ani w przypadku zwiększenia ilości punktów w strefie Brillouina z 60 do 200 ani w przypadku zwiększenia parametru $R_{MT} \cdot K_{MAX}$ z 7.0 do 9.0 (oznacza to zwiększenie wymiaru macierzy do 7750×7750). Przerwa energetyczna obliczona metodą FLAPW dla Zn_3P_2 wynosi ~ 0.2 eV, dla Cd_3P_2 ~ 0.1 eV.

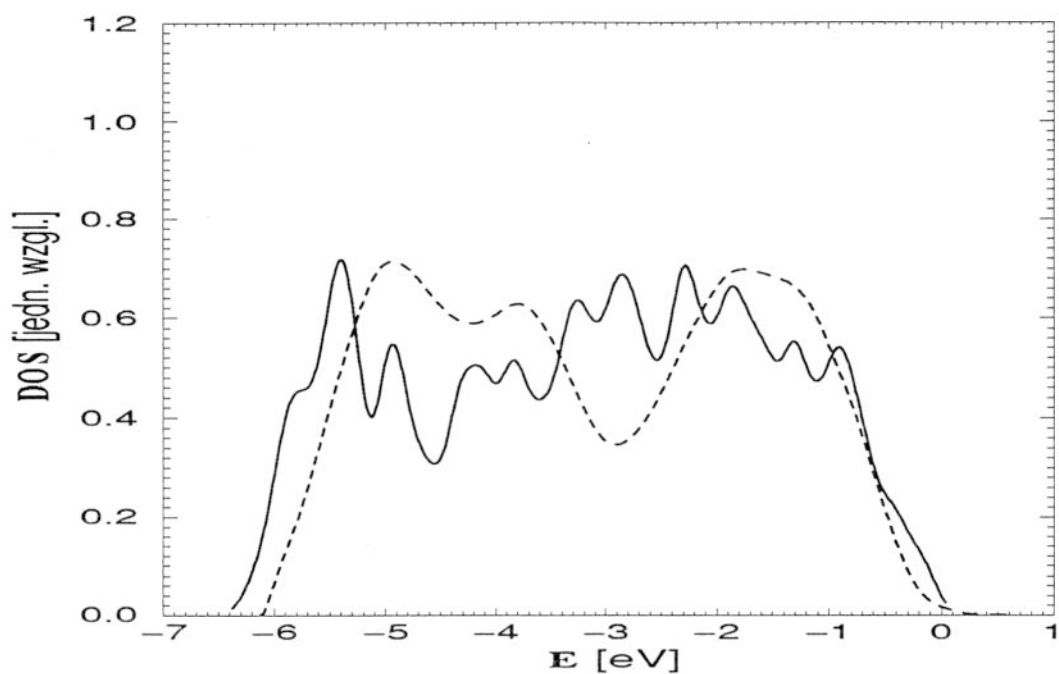
Na rysunkach 7.3 oraz 7.4 przedstawiono układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla pełnych struktur krystalograficznych odpowiednio Zn_3P_2 oraz Cd_3P_2 obliczonych metodą FLAPW. W obszarze energii ($-7.6 \div -6.2$) eV dla Zn_3P_2 oraz ($-8.8 \div 7.2$) eV dla Cd_3P_2 leżą pasma energetyczne pochodzące od elektronów d . Wartości te bardzo słabo zgadzają się z danymi eksperymentalnymi. Maksyma gęstości stanów pochodzących od elektronów d wynoszą -9.96 eV i -9.7 eV dla Zn_3P_2 oraz -11.13 eV i -10.45 eV dla Cd_3P_2 [107]. Poniżej tego pasma znajduje się pasmo elektronów pochodzących od fosforu — pasma elektronów s oraz p . Na rysunkach pominięto pasma p -elektronowe pochodzące od cynku oraz kadmu — leżą one około 70 eV poniżej wierzchołka pasma walencyjnego.

7.3. Przybliżenie bixbyitu

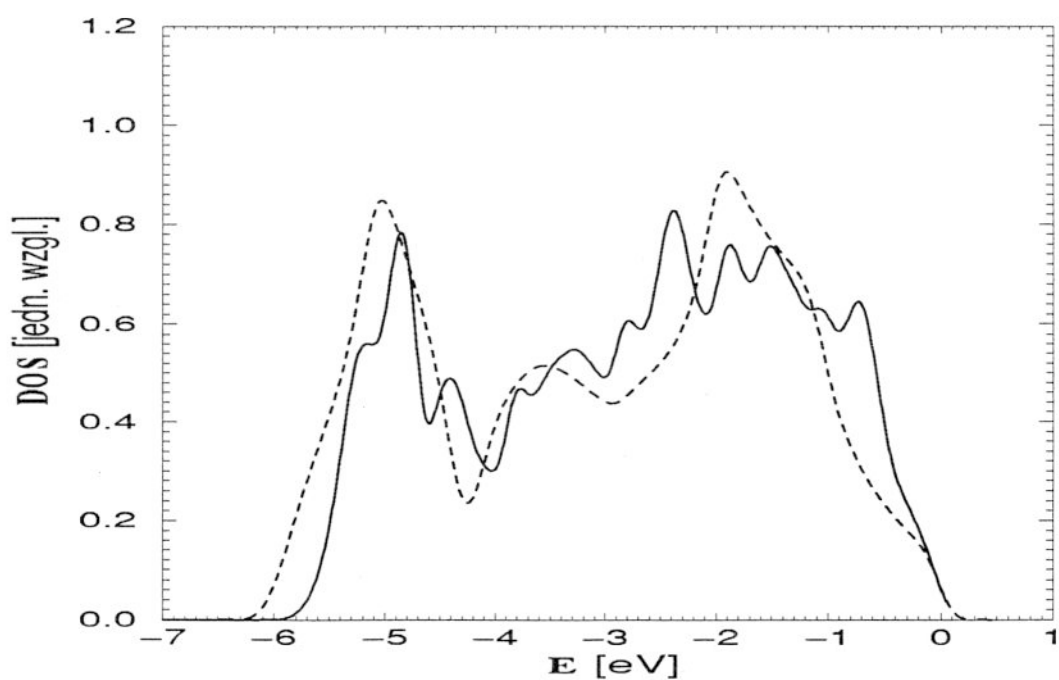
Na rysunkach 7.5 oraz 7.6 przedstawiono gęstość stanów pasma walencyjnego odpowiednio Zn_3P_2 oraz Cd_3P_2 w przybliżeniu bixbyitu. Parametry użyte do obliczeń przedstawionych w tym paragrafie są takie same jak w poprzednim.

Podobnie jak w poprzednim paragrafie, tak i tutaj należało elektrony ze stanów $3p$ (cynk) oraz $4p$ (kadm) uwzględnić jako elektrony walencyjne aby otrzymać niezerową przerwę energetyczną.

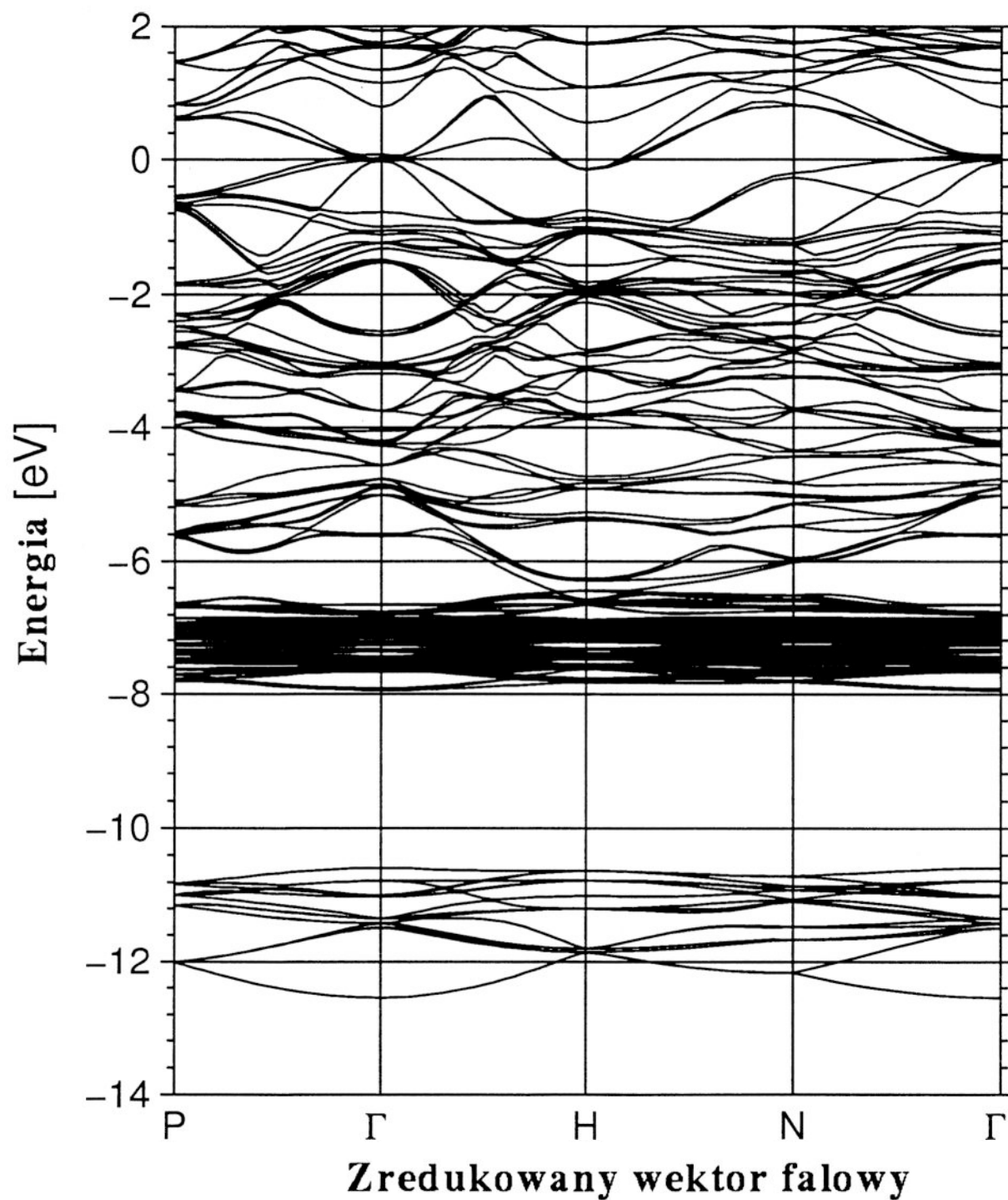
Na rysunkach 7.7 oraz 7.8 przedstawiono strukturę pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii odpowiednio dla Zn_3P_2 oraz Cd_3P_2 w przybliżeniu bixbyitu obliczonych metodą FLAPW. Pasma energetyczne pochodzące od elektronów d leżą w obszarze ($-6.4 \div -8.0$) eV dla Zn_3P_2 oraz w obszarze ($-9.1 \div -7.2$) eV i podobnie jak to było dla pełnej struktury krystalograficznej słabo zgadzają się z wynikami eksperymentalnymi.



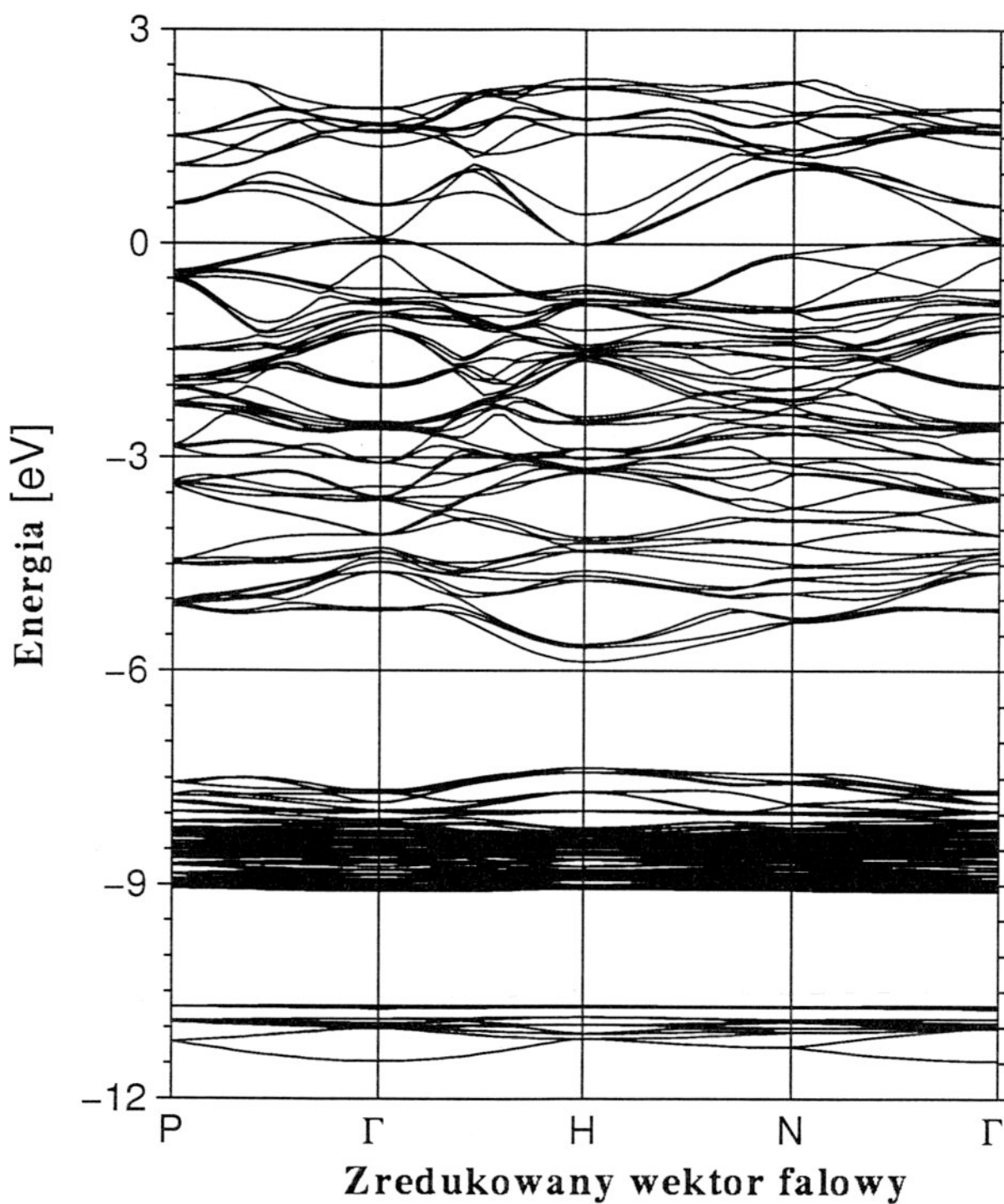
Rysunek 7.5. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą FLAPW gęstość stanów Zn_3P_2 w przybliżeniu bixbytu.



Rysunek 7.6. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą FLAPW gęstość stanów Cd_3P_2 w przybliżeniu bixbytu.



Rysunek 7.7. Układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla struktury Zn_3P_2 w przybliżeniu bixbytu obliczony metodą FLAPW. Zero energii przyjęto na poziomie Fermiego.



Rysunek 7.8. Układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla struktury Cd_3P_2 w przybliżeniu bixbyitu obliczony metodą FLAPW. Zero energii przyjęto na poziomie Fermiego.

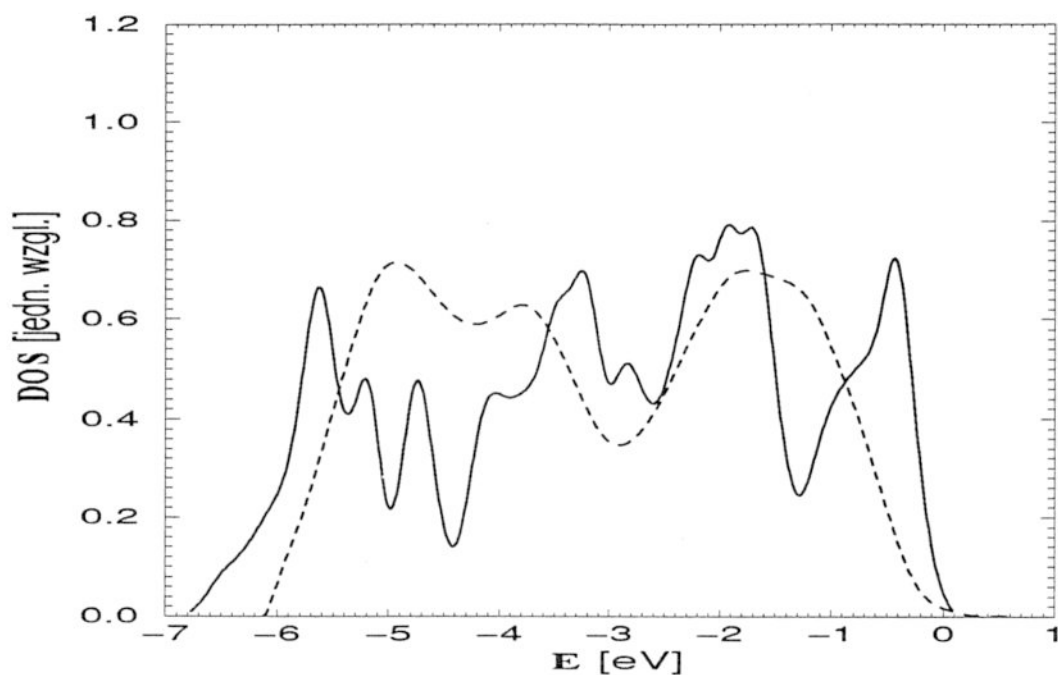
7.4. Przybliżenie anty- Ag_2O_3

Na rysunkach 7.9 oraz 7.10 przedstawiono gęstość stanów pasma walencyjnego odpowiednio Zn_3P_2 oraz Cd_3P_2 w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 . Parametry użyte do obliczeń przedstawionych w tym paragrafie są takie same jak w przypadku obliczeń dla pełnej struktury krystalograficznej (paragraf 7.2). Mniejsza komórka elementarna rozpatrywanego tutaj przybliżenia pozwala na zwiększenie parametru $R_{MT} \cdot K_{MAX}$ do 9.0 (daje to rozmiar macierzy rzędu 1700×1700) oraz zwiększenie ilości punktów w przestrzeni $\mathbf{k}$ do 600.

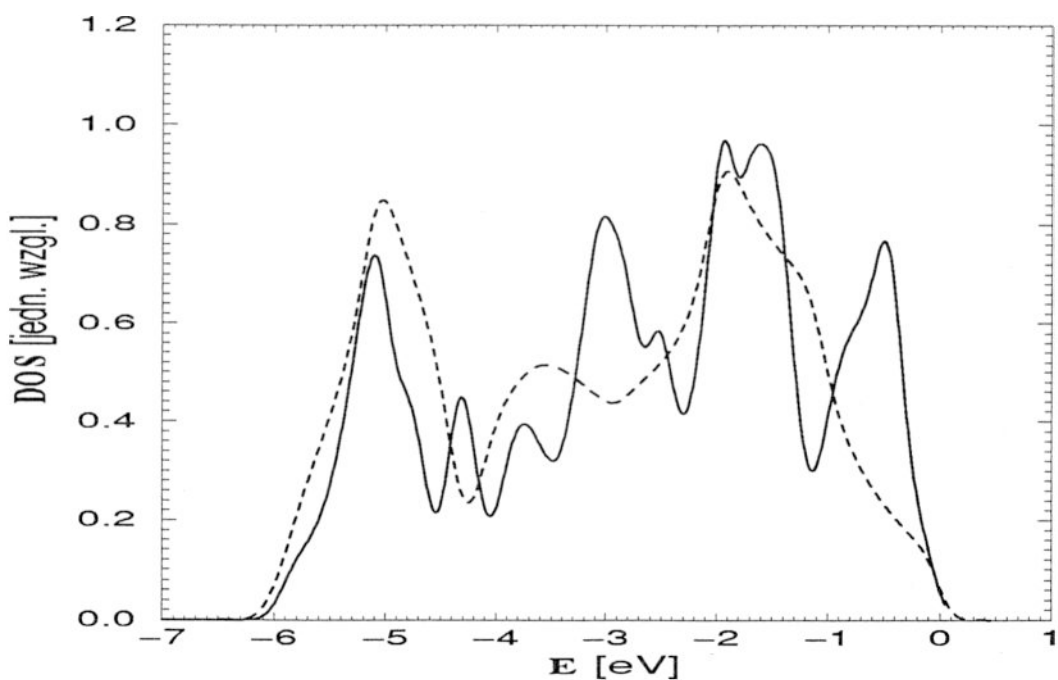
Podobnie jak w poprzednich dwóch paragrafach, tak i tutaj należało elektrony ze stanów $3p$ (cynk) oraz $4p$ (kadm) uwzględnić jako elektrony walencyjne aby otrzymać niezerową przerwę energetyczną.

Dla omawianego w tym paragrafie przybliżenia gęstość stanów pasma walencyjnego dla Zn_3P_2 bardzo słabo zgadza się z gęstością wyznaczoną eksperymentalnie. Nieco lepszą sytuację mamy w przypadku Cd_3P_2 — choć i tutaj nie można powiedzieć o dobrej zgodności pomiędzy teorią a eksperymentem.

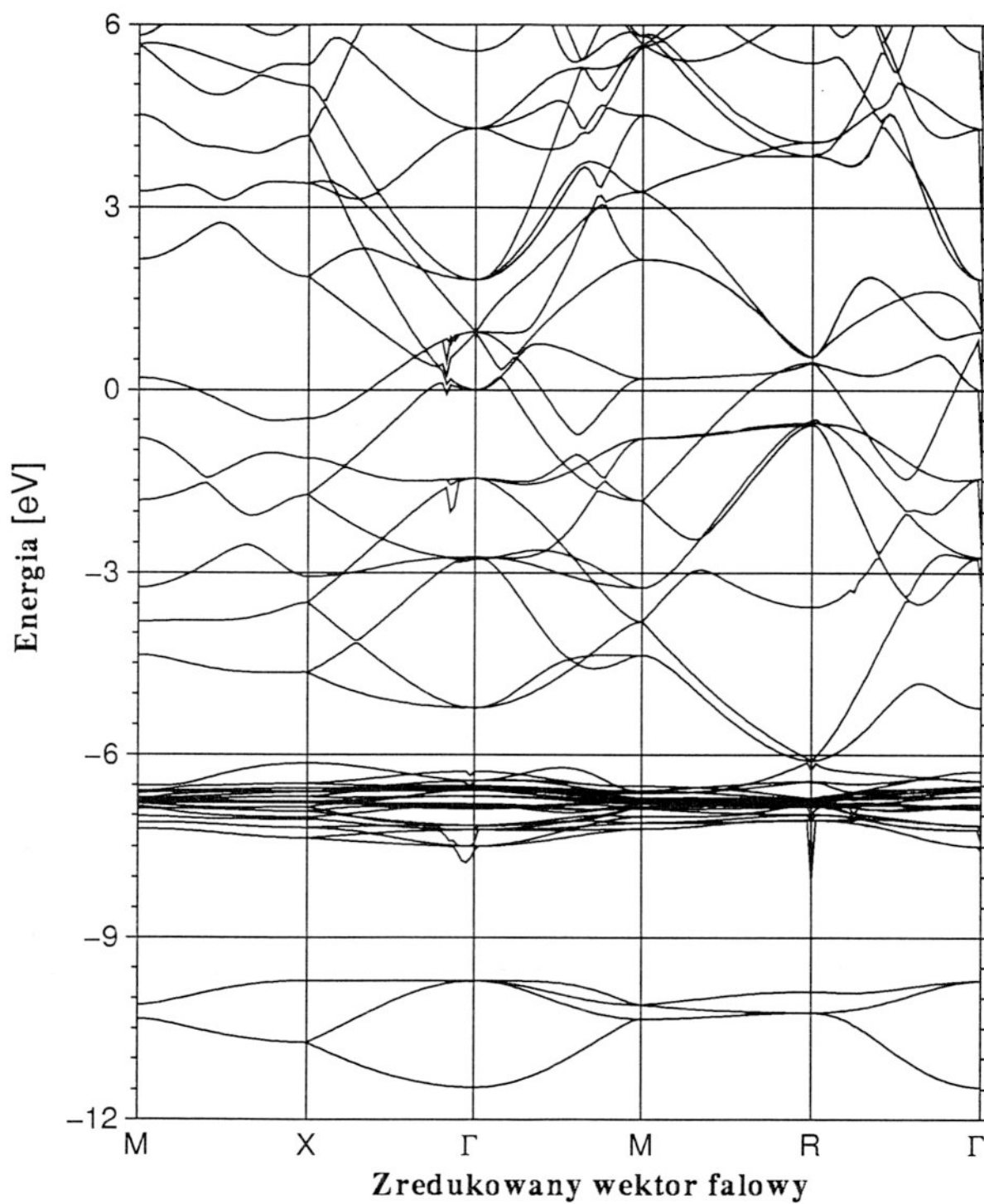
Na rysunkach 7.11 oraz 7.12 przedstawiono strukturę pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii odpowiednio dla Zn_3P_2 oraz Cd_3P_2 w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 obliczonych metodą FLAPW.



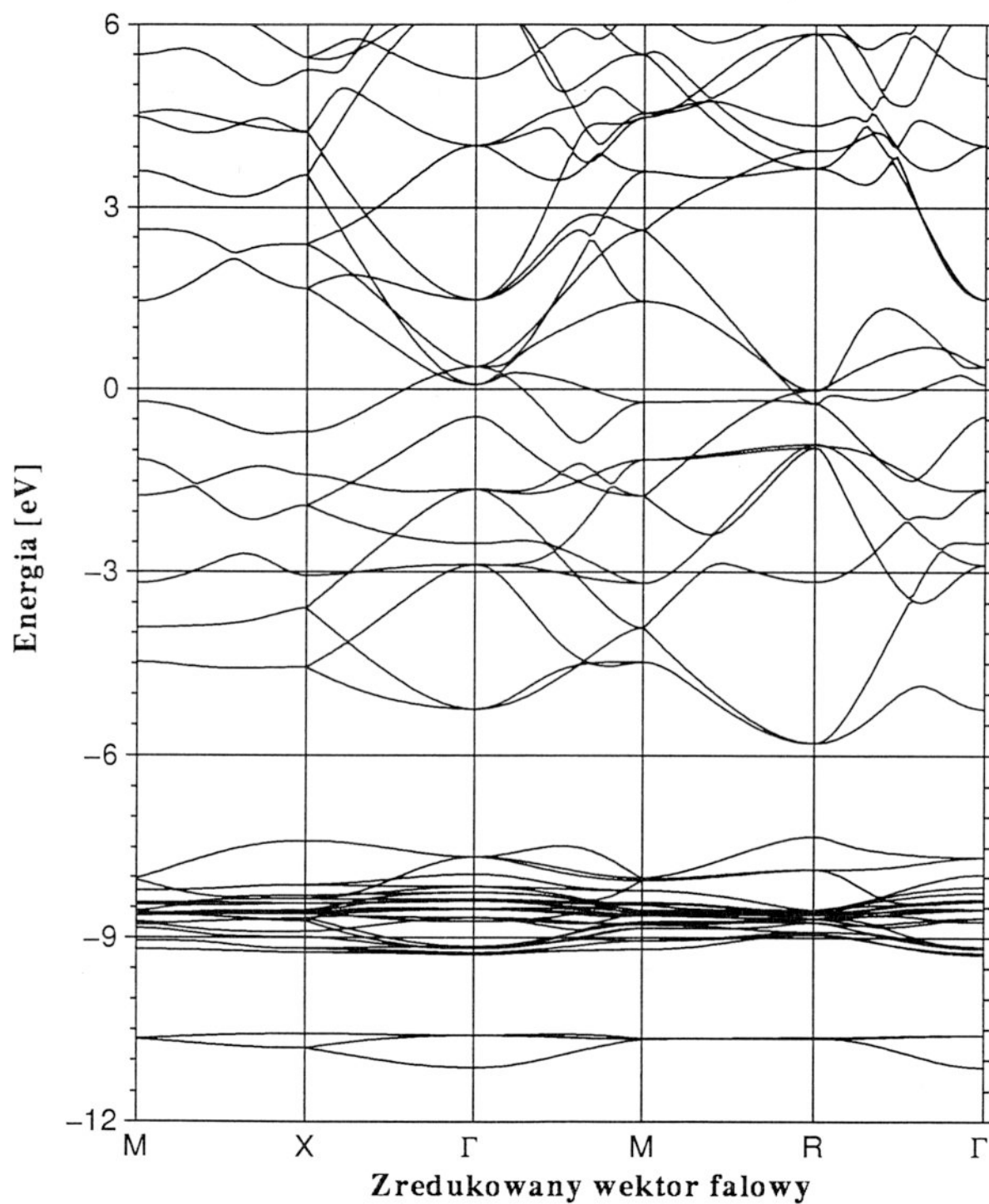
Rysunek 7.9. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą FLAPW gęstość stanów Zn_3P_2 w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 .



Rysunek 7.10. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą FLAPW gęstość stanów Cd_3P_2 w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 .



Rysunek 7.11. Układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla struktury Zn_3P_2 w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 obliczony metodą FLAPW. Zero energii przyjęto na poziomie Fermiego.



Rysunek 7.12. Układ pasm wzdłuż linii o wysokiej symetrii dla struktury Cd_3P_2 w przybliżeniu *anty*- Ag_2O_3 obliczony metodą FLAPW. Zero energii przyjęto na poziomie Fermiego.

7.5. Obliczenia współczynników ściśliwości — Zn_3P_2

W paragrafie 3.4 przedstawiono teorię która pozwala na obliczenie współczynników ściśliwości liniowej β_1 , β_2 oraz β_3 na podstawie znajomości energii wewnętrznej zarówno dla kryształów układu kubicznego jak i układu tetragonalnego. W tabeli 7.1 podano wartości energii wewnętrznej w zależności od stałych sieciowych a oraz c dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 . W obliczeniach tych użyto takich samych parametrów jak w paragrafie 7.2. Stałe sieci a_0 oraz c_0 są to eksperymentalne stałe sieciowe podane w tabeli 5.1 na stronie 59. Energia wewnętrzna została obliczona przy założeniu, że elektrony 3p cynku zostały uwzględnione jako elektrony walencyjne.

Tabela 7.1 pokazuje, że energia wewnętrzna U jest monotoniczną funkcją stałych sieciowych a oraz c . Aby poprawnie obliczyć współczynniki ściśliwości liniowej na podstawie równań (3.74) oraz (3.75) funkcja $U(a, c)$ powinna posiadać minimum ze względu na zależność kwadratową U od deformacji — równanie (3.79). Niestety, mimo 10% zmniejszenia a oraz 15% zmniejszenia c w stosunku do eksperymentalnych stałych sieciowych energia wewnętrzna ciągle maleje. Taka sama sytuacja jest dla przypadku, gdy w obliczeniach energii wewnętrznej elektrony 3p cynku zostaną uwzględnione jako elektrony rdzenia.

Na rysunku 7.13 przedstawiono zależność energii wewnętrznej Zn_3P_2 w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 obliczonej przy pomocy metody FLAPW. Punktami zaznaczono wartości energii wewnętrznej obliczonej dla kilku stałych sieciowych. Parametry użyte do obliczenia tych punktów były takie same jak użyte w paragrafie 7.4 przy czym do obliczenia całek w strefie Brillouina użyto 200 punktów w przestrzeni $\mathbf{k}$. Elektrony 3p cynku zostały uwzględnione jako elektrony walencyjne.

Linia przerywaną zaznaczono dopasowanie zależnością paraboliczną (patrz równanie (3.85)), natomiast linią kropkowano-przerywaną dopasowanie przy pomocy równania Murnaghana (patrz równanie (3.88)). W tabeli 7.2 zebrano parametry wyznaczone podczas dopasowania. Zwracam uwagę na duże różnice w wynikach jakie otrzymałem w wyniku dopasowania zależnością paraboliczną oraz przy pomocy równania Murnaghana. Rozbieżności te świadczą o tym, że fosforek cynku w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 wykazuje oznaki nieliniowości tzn. do opisu energii wewnętrznej oprócz modułów sprężystości drugiego rzędu (patrz równanie (3.66)) trzeba uwzględnić moduły sprężystości trzeciego rzędu. Pośrednim sposobem na uwzględnienie efektów nieliniowych jest sposób zapropo-

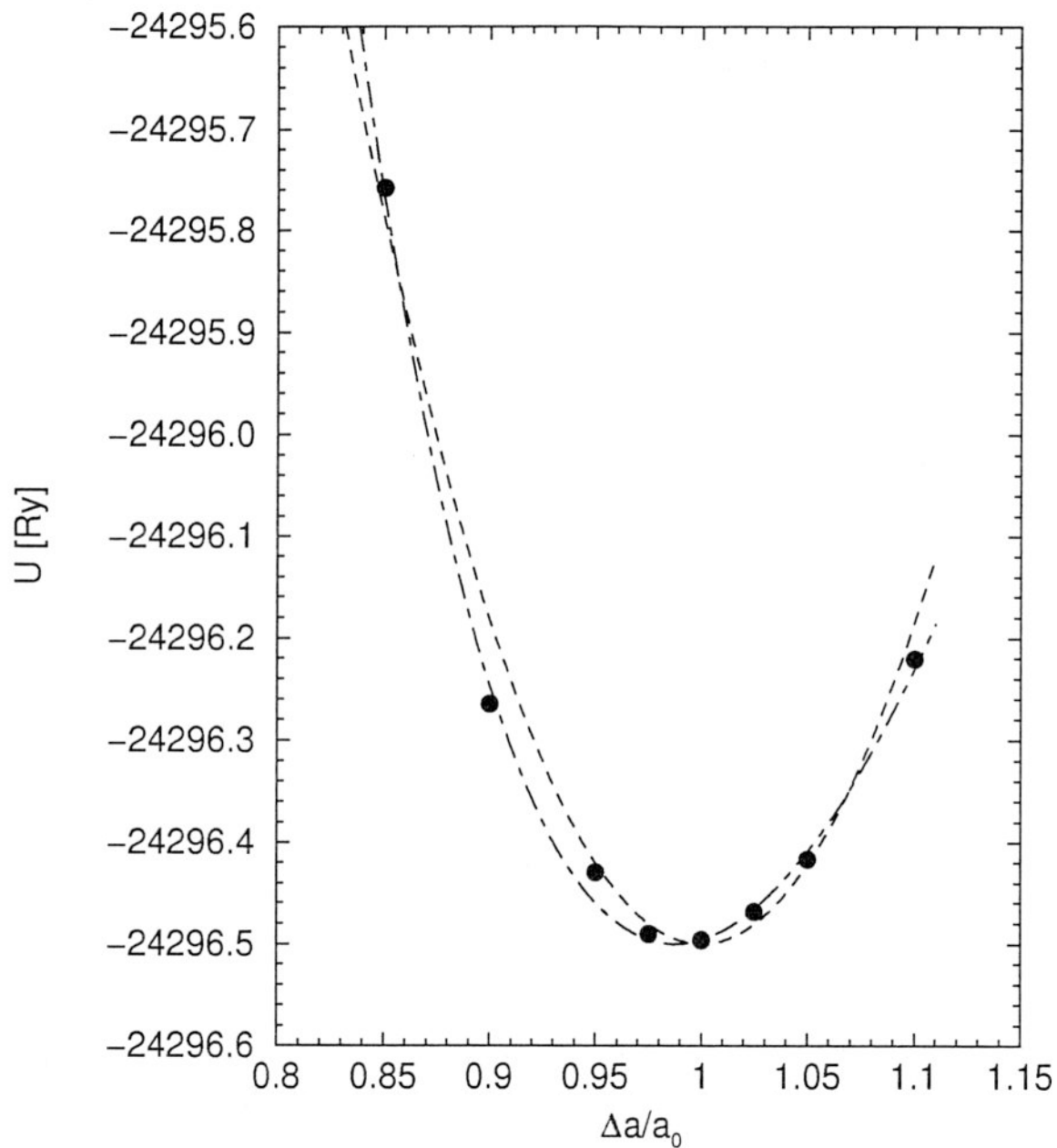
$\frac{a}{a_0}$	$\frac{c}{c_0}$	U [Ry]
0.90	0.85	−112662.0
0.95	0.90	−112601.1
0.98	0.95	−112549.9
1.00	1.00	−112524.0
1.02	1.00	−112509.0
1.02	1.05	−112496.5

Tabela 7.1. Zależność energii wewnętrznej U od stałych sieciowych a oraz c dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 . a_0 oraz c_0 — eksperymentalne stałe sieciowe — tabela 5.1.

	Zależność paraboliczna	Równanie Murnaghana
B [GPa]	81.9	72.2
B' [~]	—	3.27
$\frac{a}{a_0}$ [~]	1.0002	0.9872
U_o [Ry]	−24296.5	−25296.5

Tabela 7.2. Podstawowe parametry charakteryzujące wpływ ciśnienia na strukturę krystalograficzną w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 obliczone metodą FLAPW.

nowany przez Murnaghana [47], w którym zakłada się liniową zależność objętościowego modułu sprężystości od ciśnienia (równanie (3.86)) ze współczynnikiem ciśnieniowym objętościowego modułu sprężystości B' . W tabeli 7.3 zebrano dla porównania objętościowy moduł sprężystości (B) oraz współczynnik ciśnieniowy objętościowego modułu sprężystości (B') dla kilku materiałów grupy *III–V* oraz grupy *II–VI* w których występują fosfor lub cynk.



Rysunek 7.13. Zależność energii wewnętrznej U Zn_3P_2 w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 . Punktami zaznaczono wartości energii wewnętrznej obliczonej dla kilku stałych sieciowych przy pomocy metody FLAPW, linią przerywaną zaznaczono dopasowanie do punktów przy pomocy zależności parabolicznej a linią kropkowo-przerywaną dopasowanie przy pomocy równania Murnaghana.

Materiał	Moduł objętościowy	Ciśnieniowy m. objętościowy
GaP	88.2 GPa ^a	4.79 ^a
InP	72.5 GPa ^b	—
	71.1 GPa ^c	4.59 ^c
ZnS ^d	76.9 GPa ^e	4.91 ^f
ZnSe	62.5 GPa ^g	—
ZnTe	50.9 GPa ^h	—
Zn_3P_2 ⁱ	72.2 GPa	3.27

^aYogurtcy Y.K., Miller A.J., Saunders G.A., *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 49 (1981).

^bHickernell F.S., Gayton W.R., *J. Appl. Phys.*, **37**, 462 (1966).

^cNichols D.N., Rimai D.S., Sladek R.J., *Solid State Commun.*, **36**, 667 (1981).

^dDane dla kubicznej struktury krystalograficznej.

^eCline D.F., Stephens D.R., *J. Appl. Phys.*, **36**, 2869 (1965).

^fJamieson J.C., Demarest H.H., *J. Phys. Chem. Solids*, **41**, 963 (1980).

^gLee B.H., *J. Appl. Phys.*, **41**, 2984 (1970).

^hBerlincourt D., Jaffe H., Shiozawa L.R., *Phys. Rev.*, **129**, 1009 (1963).

ⁱObliczenia autora, przybliżenie anty- Ag_2O_3 , wyniki z dopasowania równaniem Murnaghana.

Tabela 7.3. Objętościowy moduł sprężystości oraz współczynnik ciśnieniowy objętościowego modułu sprężystości dla kilku związków zawierających fosfor lub cynk.

7.6. Dlaczego jest tak dobrze skoro jest tak źle?

W paragrafie tym chciałem podsumować wyniki obliczeń przeprowadzonych w tym rozdziale za pomocą metody FLAPW. W paragrafach 7.2, 7.3 oraz 7.4 zostały przedstawione wyniki obliczeń gęstości stanów dla Zn_3P_2 oraz dla Cd_3P_2 odpowiednio dla pełnej struktury krystalograficznej, przybliżenia bixbyitu oraz przybliżenia anty- Ag_2O_3 .

Obliczenia gęstości stanów pełnej struktury krystalograficznej dla Zn_3P_2 (patrz rysunek 7.1) oraz Cd_3P_2 (patrz rysunek 7.2) pozwalają na otrzymanie dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi [107]. W obu przypadkach poprawnie oddany jest przebieg gęstości stanów mimo stosunkowo dużych różnic eksperymentalnej gęstości stanów dla fosforu cynku i kadmu.

Jak już wspomniałem wcześniej uwzględnienie elektronów z pasma $3p$ dla cynku lub z pasma $4p$ dla kadmu jako elektronów rdzenia powoduje sklejanie się gęstości stanów pasma d -elektronowego z gęstością stanów pasm s -elektronowego cynku oraz s i p -elektronowego fosforu. Podobną sytuację można zaobserwować we wszystkich rozpatrywanych w tym rozdziale przybliżeniach i to także dla Cd_3P_2 .

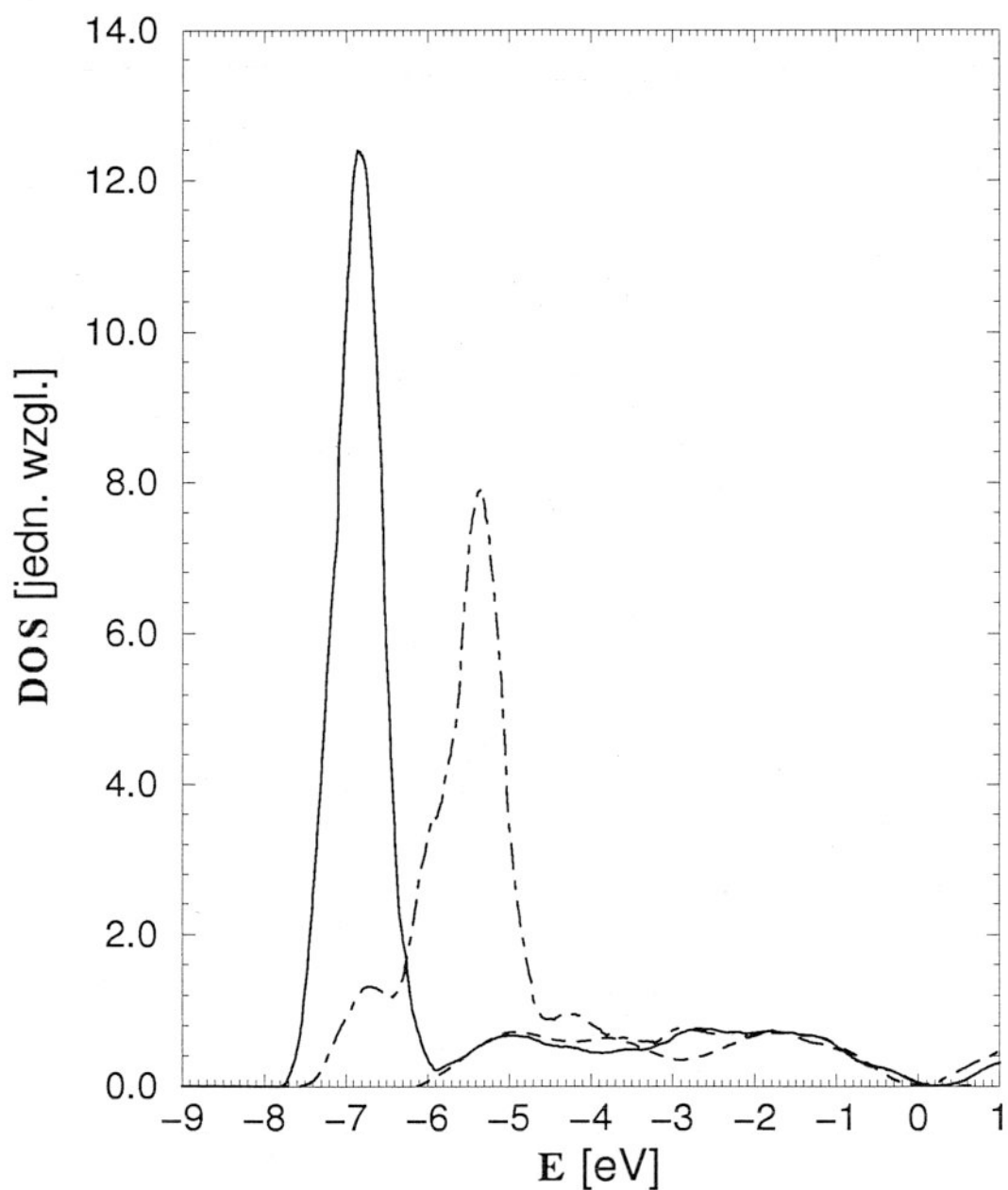
Na rysunku 7.14 przedstawiono gęstość stanów pasma walencyjnego oraz gęstość elektronów z pasma d cynku obliczonej dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 przy założeniu że elektrony z pasma $3p$ nie są elektronami rdzenia (linia ciągła) oraz że elektrony z pasma $3p$ są elektronami rdzenia (linia kropkowano-przerywana). Z rysunku można odczytać, że położenie elektronów $3d$ wynosi ~ 5.3 eV w przypadku gdy elektrony z pasma $3p$ zostały uwzględnione jako elektrony rdzenia oraz ~ 6.9 eV w przypadku gdy elektrony z pasma $3p$ zostały uwzględnione jako elektrony walencyjne poniżej wierzchołka pasma walencyjnego. Z danych doświadczalnych wiadomo jest, że elektrony $3d$ leżą o ~ 9.8 eV [107] poniżej wierzchołka pasma walencyjnego.

Na rysunku 7.15 przedstawiono gęstość stanów s -elektronów cynku oraz s i p -elektronów fosforu dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 . Przedstawiono gęstość stanów dla przypadku gdy elektrony $3p$ uwzględniono jak elektrony walencyjne (linia ciągła) lub nie (linia kropkowano-przerywana) oraz przedstawiono dane eksperymentalne (linia przerywana). Na tym rysunku widać, że od tego w jaki sposób uwzględnimy elektrony $3p$ nie tylko zależy położenie d -elektronów ale też położenie elektronów $4s$ cynku. Natomiast położenie gęstości stanów pochodzących od fosforu nie zależy od tego w jaki sposób

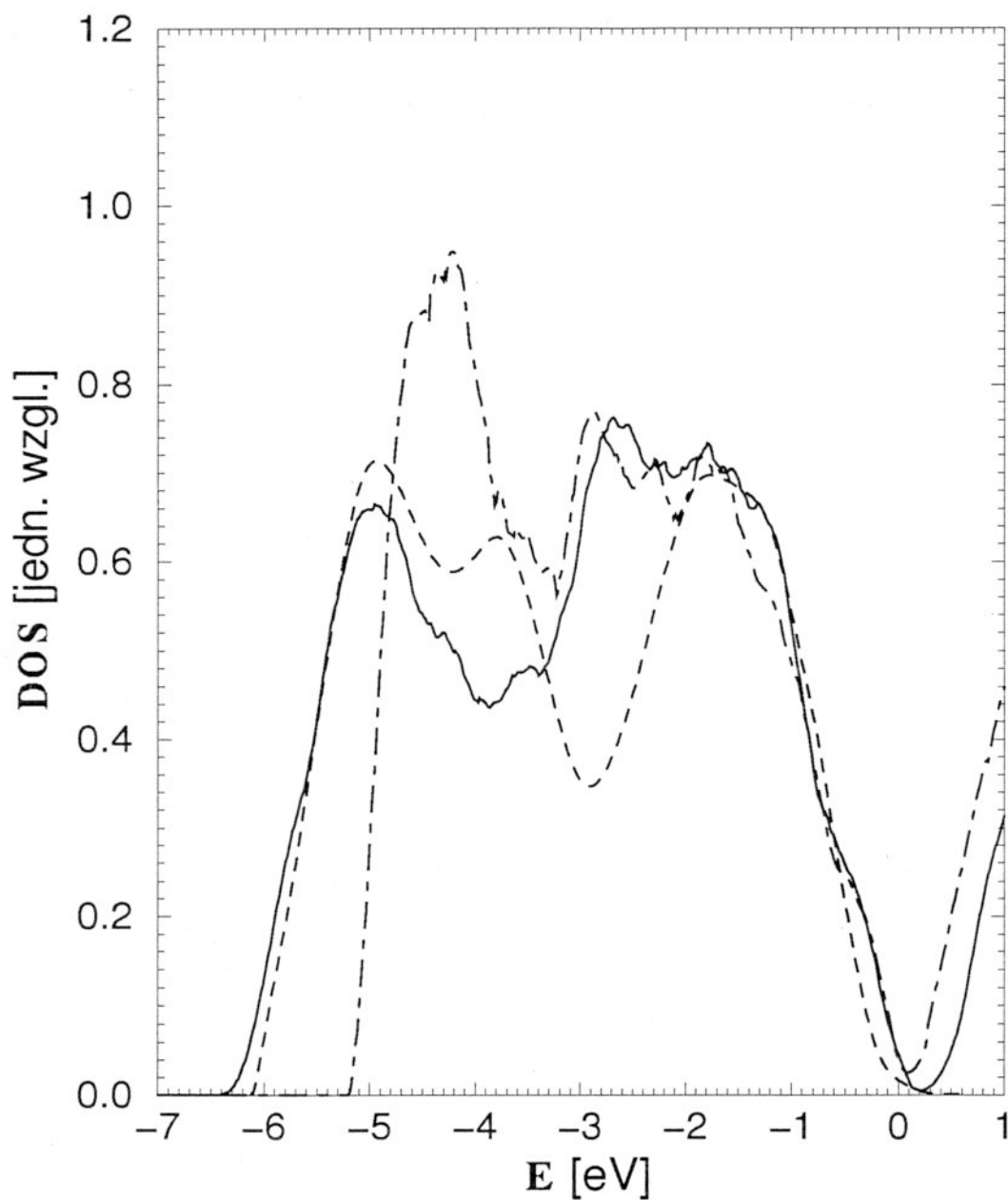
uwzględnione są d -elektrony cynku.

W drugiej kolumnie tabeli 7.4 oraz tabeli 7.5 przedstawiono wyniki obliczeń poziomów elektronowych odpowiednio w atomach cynku oraz fosforu obliczonych za pomocą programu *LSTART* z pakietu programów *WIEN95*. W trzeciej kolumnie przedstawiono wyniki obliczeń poziomów elektronowych w atomie przy pomocy zmodyfikowanego przez autora rozprawy programu *LSTART*. Modyfikacja ta polegała na dodaniu poprawki samooddziałującej (SIC) [109] która jest jedną z kilku metod [110] w teorii DFT pozwalających na poprawę między innymi zlokalizowanych poziomów elektronowych zarówno w swobodnym atomie jak i ciele stałym. Należy pamiętać o tym, że stosując poprawkę SIC nie należy używać jako potencjału korelacyjno-wymiennych potencjału typu GGA. Potencjałem korelacyjno-wymiennym użytym w obliczeniach LDA-SIC jest potencjał Ceperly-Aldera [79] reparametryzowany przez Perdew-Wanga [80].

W pracy [111] autorzy przebadali wpływ elektronów z powłoki d na własności fizyczne półprzewodników *II-VI*. Wei oraz Zunger stwierdzili, że mimo iż elektrony d^{10} nie tworzą wiązania w półprzewodnikach typu *IIb-VI* formują one jednak pasmo które znacząco oddziałuje z wiązaniem typu sp^3 . Ten wpływ elektronów d^{10} jest spowodowany dwoma efektami. Pierwszym efektem jest efekt „potencjału krystalograficznego” — ładunek znajdujący się na powłoce d idealnie nie ekranuje jądrowego potencjału przyciągającego $-10e^2/r$. Drugim efektem jest efekt „funkcji falowej” — orbital d może się mieszać się zarówno w molekuale jak i ciele stałym z innymi orbitalami (np. hybrydyzacja orbitala p pochodzącego od anionu z orbitalem d pochodzącym od kationu). Te dwa efekty prowadzą między innymi do dużego zwiększenia stałej sieci i modułu objętościowego oraz do znaczącego zmniejszenia prostej przerwy energetycznej i rozszczepienia spinowo-orbitalnego.



Rysunek 7.14. Gęstości stanów pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 obliczone metodą FLAPW. Linia ciągłą zaznaczono wyniki obliczeń w których założono, że $3p$ -elektrony cynku są elektronami walencyjnymi a linią kropkowo-przerywaną że $3p$ -elektrony są elektronami rdzenia. Linia przerywaną zaznaczono dane eksperymentalne.



Rysunek 7.15. Gęstości stanów pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 obliczone metodą FLAPW, przy czym zaznaczono tylko gęstość stanów dla s oraz p -elektronów. Linia ciągłą zaznaczono wyniki obliczeń w których założono, że $3p$ -elektrony cynku są elektronami walencyjnymi a linią kropkowo-przerywaną że $3p$ -elektrony są elektronami rdzenia. Linią przerywaną zaznaczono dane eksperymentalne.

Stan elektronu	Obliczenia [Ry]		Błąd [%]
	LDA	LDA+SIC	
1s	-700.1	-714.0	1.9
2s	-85.12	-87.79	3.0
2p ↑	-74.98	-78.55	4.5
2p ↓	-73.22	-76.74	4.6
3s	-9.496	-10.29	7.7
3p ↑	-6.284	-7.101	11.5
3p ↓	-6.059	-6.862	11.7
3d ↑	-0.741	-1.484	50.1
3d ↓	-0.767	-1.517	49.8
4s	-0.444	-0.683	35.0

Tabela 7.4. Poziomy elektronowe cynku obliczone metodą LDA [81] oraz metodą LDA+SIC [109].

Stan elektronu	Obliczenia [Ry]		Błąd [%]
	LDA	LDA+SIC	
1s	-153.2	-160.0	4.3
2s	-12.79	-13.99	8.6
2p ↑	-9.205	-10.69	13.9
2p ↓	-9.137	-10.61	13.9
3s	-1.029	-1.365	24.6
3p ↑	-0.409	-0.686	40.4
3p ↓	-0.406	-0.681	40.4

Tabela 7.5. Poziomy elektronowe fosforu obliczone metodą LDA [81] oraz metodą LDA+SIC [109].

Rozdział 8.

Obliczenia numeryczne metodą PAIM — Zn_3P_2

8.1. Programy do obliczeń metodą PAIM

Do obliczeń metodą pseudopotencjału *ab-initio* użyto programów opracowanych przez grupę z *Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin Niemcy*. Paragraf ten składa się z dwóch punktów. W pierwszym punkcie omówię pakiet programów służących do generacji pseudopotencjału, w drugim przedstawię pakiet który jest wykorzystywany do zasadniczych obliczeń struktury elektronowej. Wszystkie omówione w tym paragrafie programy są dostępne w sieci Internet pod adresem <http://www.rz-berlin.mpg.de/th/th.html>.

8.1.1. Pakiet *fhiPP* — obliczenia pseudopotencjałów

Pakiet ten składa się z dwóch programów i został napisany przez Martina Fuchs'a [83]. Pierwszy z nich — *gncpp.x* — służy do generacji pseudopotencjału, drugi — *pslp.x* — do analizy otrzymanego pseudopotencjału. Program *gncpp.x* jest modyfikacją programu opracowanego przez Hamanna [76] i pozwala na generację pseudopotencjałów zachowujących normę według schematu Hamanna [76] oraz według schematu Martinsa-Troulliera [74] i przedstawienie ich w postaci separowalnej zaproponowanej przez Kleinmana-Bylandera [84, 85]. Podczas generacji pseudopotencjału możliwe jest uwzględnienie wpływu elektronów rdzenia na gęstość elektronów walencyjnych czyli uwzględnienie nieliniowej zależności potencjału korelacyjno-wymienego (NLCV-XC) [75, 86]. W obliczeniach tych

efekty relatywistyczne można uwzględnić w sposób skalarny [82] a potencjał korelacyjno-wymienny można wziąć w przybliżeniu lokalnym [78, 79, 80] lub z poprawką gradientową [64].

Drugi program *pslp.x* służy do analizy otrzymanych pseudopotencjałów. Analiza ta składa się z trzech etapów i polega na:

- badaniu uniwersalności pseudopotencjału,
- analizie pochodnej logarytmicznej,
- analizie spektralnej.

Pierwszy etap analizy polega na sprawdzeniu jaki wpływ mają stany wzbudzone oraz jonizacja na stan podstawowy danego atomu. Obliczając zmiany energii całkowitej atomu oraz poziomy elektronowe w atomie dla prawdziwego atomu oraz dla pseudoatomu można ocenić jego uniwersalność. Jeśli zmiany te są rzędu 10 meV to wygenerowany pseudopotencjał można uważać za dobry.

Drugi etap analizy polega na porównaniu pochodnej logarytmicznej funkcji falowej obliczonej dla prawdziwej funkcji falowej z postacią półlokalną funkcji falowej zaproponowaną przez Kleinmana i Bylandera.

Trzeci etap analizuje wpływ nielokalnej części pseudopotencjału na element macierzy hamiltonianu [87]. Wpływ ten mierzony jest przez parametr zwany energią Kleinmana–Bylandera E_l^{KB} oraz parametr zwany cosinusem Kleinmana–Bylandera C_l^{KB} .

Poprawnie przeprowadzona analiza pseudopotencjału przy użyciu programu *pslp.x* pozwala na generację pseudopotencjałów które będą miękkie oraz nie będą prowadziły do niefizycznych stanów tzw. *ghost states* [88].

8.1.2. Pakiet *fhi96md*

Pakiet ten [89] składa się z dwóch programów. Pierwszy z nich — *start.x* — jest programem pomocniczym generującym elementy symetrii rozważanego kryształu, generującym punkty szczególne według schematu Monkhorsta–Packa [44] oraz obliczający wymiary odpowiednich tablic używanych w zasadniczym programie obliczającym — *fhi96md.x*. Ten drugi program pozwala na obliczanie stanu podstawowego kryształu metodą DFT [63]

używając pseudopotencjałów zachowujących normę [71, 74, 76] w postaci zaproponowanej przez Kleinmana i Bylandera [84, 85]. W trakcie obliczeń możliwe jest uwzględnienie wpływu elektronów rdzenia poprzez potencjał NLCV-XC [75, 86]. Potencjał korelacyjno-wymienny można uwzględnić w sposób lokalny [78, 79, 80] lub z poprawką gradientową [64]. Równania Kohna-Shama [65] rozwiązywane są w nowoczesny sposób używając metod iteracyjnych [90]. Tradycyjnie, równania Kohna-Shama rozwiązują się poprzez czasochłonną diagonalizację równania sekularnego. Metoda ta zwana jest też metodą bezpośrednią. Nowoczesna metoda pozwala na efektywne znalezienie stanu podstawowego nawet dla dużych układów. Zamiast rozwiązywać równania Kohna-Shama (4.38) w sposób samouzgodniony można poszukiwać minimum funkcjonału gęstości (4.35) przy następujących warunkach na orbitale Kohna-Shama $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$:

$$\int \varphi_\alpha^*(\mathbf{r})\varphi_\beta(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{\alpha\beta}, \quad (8.1)$$

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N_{el}, \quad (8.2)$$

gdzie $\rho(\mathbf{r})$ jest gęstością elektronową (równanie (4.39)) a N_{el} jest ilością elektronów w komórce elementarnej. Pierwsze równanie jest warunkiem na ortonormalność funkcji Kohna-Shama, drugie równanie mówi o neutralności elektrycznej komórki elementarnej. Powyższy schemat minimalizacji funkcjonału gęstości (równanie (4.35) z warunkami brzegowymi (równania (8.1) oraz (8.2)) jest formułowany jako rozwiązywanie równania ruchu dla funkcji falowej. Program *fhi96md.x* umożliwia na wybór jednej z trzech metod iteracyjnego rozwiązywania równań Kohna-Shama:

- Metoda największego spadku.
- Metoda Williamsa-Solera [91].
- Metoda Joannopouloza [92].

Dwie ostatnie metody oparte są na równaniu ruchu dla funkcji falowej drugiego rzędu i pozwalają na iteracyjnie poprawianie początkowych funkcji a nie tylko na poszukiwaniu minimum funkcjonału gęstości.

Zasadniczy proces obliczeń — iteracyjne rozwiązywanie równań Kohna-Shama wymaga początkowej znajomości funkcji falowych. Dobra znajomość tych funkcji pozwala na znaczące przyspieszenie zbieżności. Najlepszą bazą do iteracyjnego rozwiązywania równań

KS wydaje się baza składająca się z fal płaskich o energii E_{cut}^{init} znacznie mniejszej od energii użytej w zasadniczym procesie obliczeń oraz z funkcji będących orbitalami atomowymi [93]. Procedura ta zwana jest inicjalizacją z mieszaną bazą, ponieważ obok fal płaskich wchodzi orbitale atomowe.

8.1.3. Modyfikacja pakietu *fhi96md*

W celu przeprowadzenia obliczeń dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 autor rozprawy musiał wprowadzić zmiany w pakiecie *fhi96md*. Pierwszą zmianą którą należało wprowadzić jest poprawka umożliwiająca obliczenia dla tetragonalnych struktur krystalicznych. Następną poprawką jest poprawka umożliwiająca uwzględnienie w obliczeniach elektronów pochodzących z podpowłoki *d* cynku. Jest to potrzebne, gdyż dobry pseudopotencjał cynku powinien uwzględniać elektrony z podpowłoki *d* jako elektrony walencyjne. Ostatnia poprawka zrobiona przez autora rozprawy ma charakter czysto numeryczny. W pakiecie który jest dostępny do ortogonalizacji funkcji falowych użyto klasycznego algorytmu Grama–Schmidta. Pod względem numerycznym algorytm ten jest katastrofalnie niestabilny. Aby móc prowadzić obliczenia dla dużych komórek elementarnych z dużą ilością atomów autor zmuszony został do zastosowania bardziej stabilnych numerycznie algorytmów ortogonalizacji. Autor zastosował oraz przebadął następujące algorytmy ortogonalizacyjne:

- zmodyfikowany algorytm Grama–Schmidta,
- algorytm Grama–Schmidta z reortogonalizacją,
- algorytm SVD.

W wyniku przeprowadzonych prób, okazało się, że najbardziej stabilnymi numerycznie algorytmami są ostatnie z dwóch wyżej wymienionych. Ponadto okazało się, że algorytm Grama–Schmidta z reortogonalizacją oraz algorytm SVD mają praktycznie taką samą stabilność numeryczną. Ze względu na to, że algorytm Grama–Schmidta z reortogonalizacją jest nieznacznie szybszy podczas całych obliczeń przedstawionych w tej pracy będzie używany algorytm Grama–Schmidta z reortogonalizacją. Algorytm ten można łatwo zaimplementować oraz wymaga on mniejszej ilości pamięci niż algorytm SVD.

Pakiet programów *fhi96md* został rozszerzony przez autora o dodatkowy program który umożliwia obliczanie gęstości stanów. Program ten korzysta z danych wyjściowych generowanych przez program *fhi96md.x* generując gęstość stanów używając metody przedstawionej w pracy [45].

8.2. Pseudopotencjały cynku i fosforu

W tabelach 8.1 oraz 8.2 podano parametry użyte do wyznaczenia pseudopotencjału odpowiednio dla fosforu oraz cynku. W tabelach tych podano typ pseudopotencjału: $\mathcal{H}$ — oznacza pseudopotencjał obliczony według schematu Hamanna [76], a $\mathcal{MT}$ według schematu Martina–Troulliera [74]. Podano promienie rdzeni atomowych r_{cs} , r_{cp} i r_{cd} odpowiednio dla stanów s , p i d . Parametr r_0 (patrz równanie (4.74) na stronie 49) różny od zera oznacza że w obliczeniach uwzględniono wpływ elektronów rdzenia na gęstość elektronów walencyjnych. Dla przedstawienia pseudopotencjałów w postaci separowalnej zaproponowanej przez Kleinmana–Bylandera [84, 85], lokalną część wybrano: dla fosforu — pseudopotencjał dla stanu d , dla cynku — pseudopotencjał dla stanu s . Wybór lokalnej części pseudopotencjału jako pseudopotencjał odpowiadający stanowi d dla cynku nie był możliwy, gdyż taki wybór powodował powstawanie niefizycznych stanów [88].

W tabeli 8.3 podano opis konfiguracji elektronowej atomów fosforu oraz cynku używanych przy badaniu uniwersalności pseudopotencjału. Dla atomu fosforu elektrony z poziomów $1s$, $2s$ oraz $2p$ są elektronami rdzenia, dla cynku elektrony z poziomów $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ oraz $3p$ są elektronami rdzenia. Pierwsza konfiguracja jest konfiguracją podstawową atomów i posłużyła ona autorowi pracy do wygenerowania pseudopotencjałów używanych w dalszej części pracy. Konfiguracje atomowe oznaczone jako 2, 3, 4, oraz 5 odpowiadają kolejnym konfiguracjom elektronowym w których ze stanu s do stanu p przesuwamy 0.25 ładunku elektronu. Konfiguracje atomowe oznaczone jako 6, 7, 8 oraz 9 odpowiadają stopniowej jonizacji atomu z której stopniowo usuwa się 0.25 ładunku elektronu z ostatniej zapełnionej podpowłoki.

Na rysunkach 8.1 oraz 8.2 przedstawiono zmiany energii odpowiednio stanów $3s$ oraz $3p$ dla danej konfiguracji pomiędzy obliczeniami przeprowadzonymi dla pseudoatomu a obliczeniami przeprowadzonymi dla prawdziwego atomu. Na rysunku 8.3 przedstawiono zmianę

Opis	Typ	r_{cs} [Å]	r_{cp} [Å]	r_{cd} [Å]	r_0 [Å]
ps. 1	$\mathcal{H}$	0.931	1.078	1.078	0.80
ps. 2	$\mathcal{MT}$	1.500	1.700	1.700	0.80
ps. 3	$\mathcal{H}$	0.931	1.078	1.078	0.00
ps. 4	$\mathcal{MT}$	1.500	1.700	1.700	0.00

Tabela 8.1. Opis pseudopotencjałów fosforu użytych do analizy uniwersalności oraz spektralnej pseudopotencjału.

energii całkowitej dla danej konfiguracji pomiędzy obliczeniami przeprowadzonymi dla pseudoatomu a obliczeniami przeprowadzonymi dla prawdziwego atomu. Podobnie, na rysunkach 8.4, 8.5 oraz 8.6 przedstawiono zmiany energii odpowiednio stanów $4s$, $4p$ oraz $3d$ a na rysunku 8.7 przedstawiono zmianę energii całkowitej. pomiędzy obliczeniami pseudopotencjałowymi a obliczeniami dla prawdziwego atomu.

Rysunki 8.1, 8.2, 8.3 oraz rysunki 8.4, 8.5, 8.6, 8.7 przedstawiają wyniki obliczeń dotyczących uniwersalności pseudopotencjału odpowiednio atomów fosforu oraz cynku. Każdy z tych rysunków przedstawia albo zmianę energii poziomów elektronowych albo zmianę energii całkowitej w porównaniu do obliczeń dla prawdziwego atomu czterech pseudopotencjałów, których parametry są podane w tabeli 8.1 oraz 8.2. W dalszej części rozprawy do obliczeń będą stosowane pseudopotencjały oznaczone jako „ps. 1” gdyż są one najmniej czułe na zmiany konfiguracji elektronowych. Uwzględnienie nieliniowej zależności potencjału korelacyjno-wymennego (NLCV-XC) znacząco wpływa na poprawę uniwersalności pseudopotencjału. Pseudopotencjał fosforu jest bardzo dobry w tym sensie że ani zmiana energii stanów $3s$ i $3p$ ani zmiana energii całkowitej pseudoatomu nie jest większa niż 10 meV. Należy zwrócić uwagę na to, że pseudopotencjał typu $\mathcal{H}$ jest nieznacznie lepszy od pseudopotencjału typu $\mathcal{MT}$. W przypadku pseudopotencjału cynku mamy inną sytuację. Zmiana energii stanów $4s$ i $4p$ oraz zmiana energii całkowitej jest mniejsza od 10 meV. W przypadku stanu $3d$ zmiana energii jest ~ 20 meV.

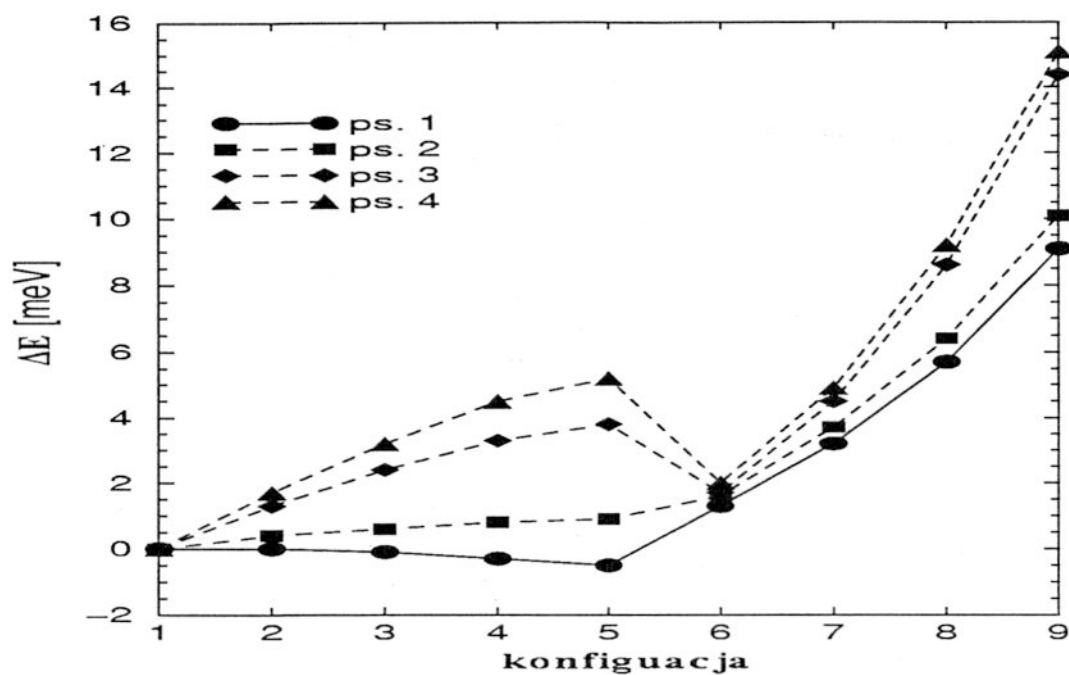
Na rysunkach 8.8 oraz 8.9 przedstawiono pochodne logarytmiczne walencyjnych funkcji falowych odpowiednio fosforu oraz cynku dla pseudopotencjału oznaczonego jako „ps. 1”. Analiza otrzymanych wyników pokazuje podobnie jak poprzednia analiza uniwersalności potencjału, że pseudopotencjał dla fosforu jest wyznaczony poprawnie. Natomiast

Opis	Typ	r_{cs} [Å]	r_{cp} [Å]	r_{cd} [Å]	r_0 [Å]
ps. 1	$\mathcal{MT}$	2.000	2.000	1.850	1.50
ps. 2	$\mathcal{MT}$	2.170	2.170	2.170	1.50
ps. 3	$\mathcal{H}$	1.236	1.871	0.221	1.50
ps. 4	$\mathcal{MT}$	2.000	2.000	1.850	0.00

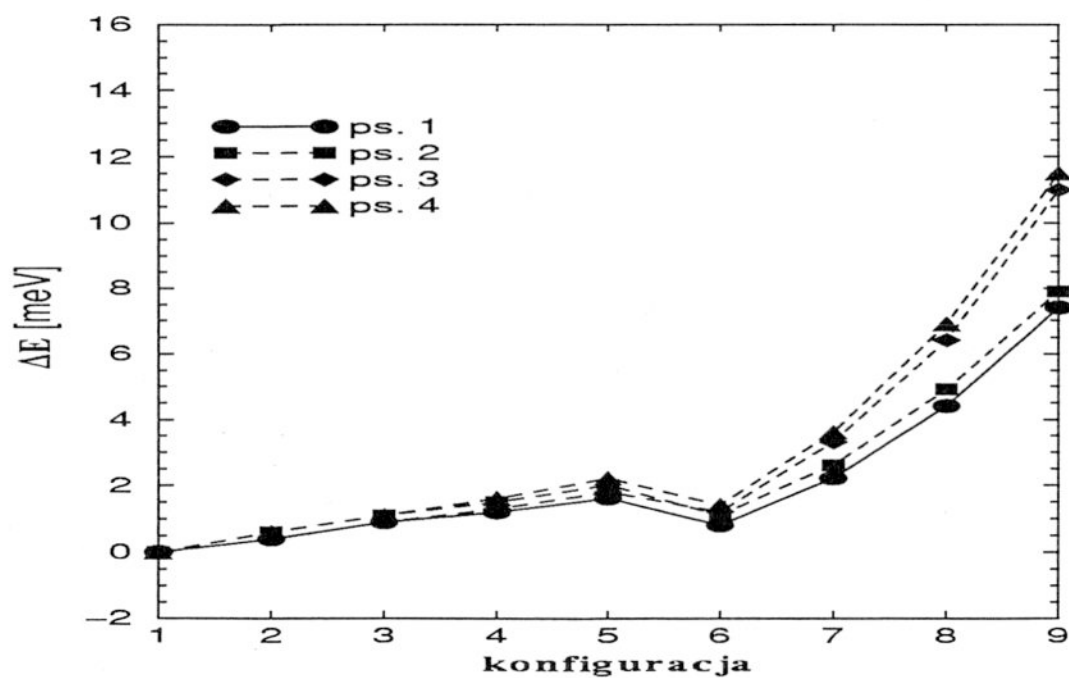
Tabela 8.2. Opis pseudopotencjałów cynku użytych do analizy uniwersalności oraz spektralnej pseudopotencjału.

Konfi- guracja	Konfiguracja elektronowa	
	cynku	fosforu
1	1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁰	1s²2s²2p⁶3s²3p³
2	1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s^{1.75}4p^{0.25}	1s²2s²2p⁶3s^{1.75}3p^{3.25}
3	1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s^{1.50}4p^{0.50}	1s²2s²2p⁶3s^{1.50}3p^{3.50}
4	1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s^{1.25}4p^{0.75}	1s²2s²2p⁶3s^{1.25}3p^{3.75}
5	1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s¹4p¹	1s²2s²2p⁶3s¹3p⁴
6	1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s^{1.75}4p⁰	1s²2s²2p⁶3p^{2.75}
7	1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s^{1.50}4p⁰	1s²2s²2p⁶3s²3p^{2.50}
8	1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s^{1.25}4p⁰	1s²2s²2p⁶3s²3p^{2.25}
9	1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s¹4p⁰	1s²2s²2p⁶3s²3p²

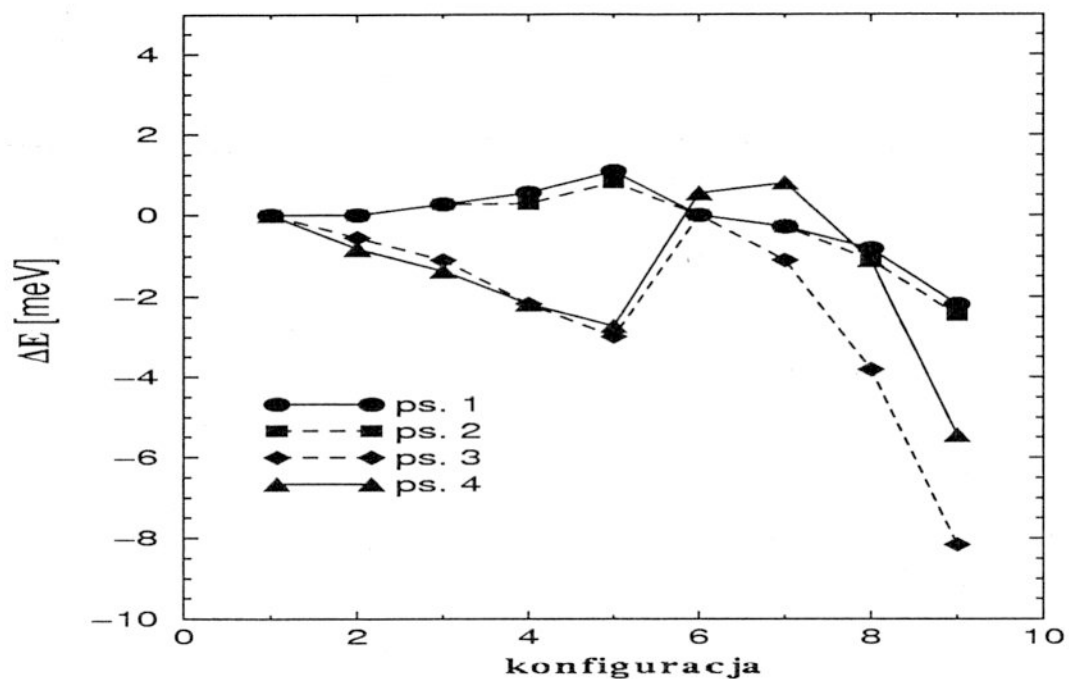
Tabela 8.3. Symbole używane do oznaczenia konfiguracji elektronowej atomów cynku i fosforu wykorzystywane przy badaniu uniwersalności potencjału. Pogrubioną czcionką zaznaczono elektrony rdzenia.



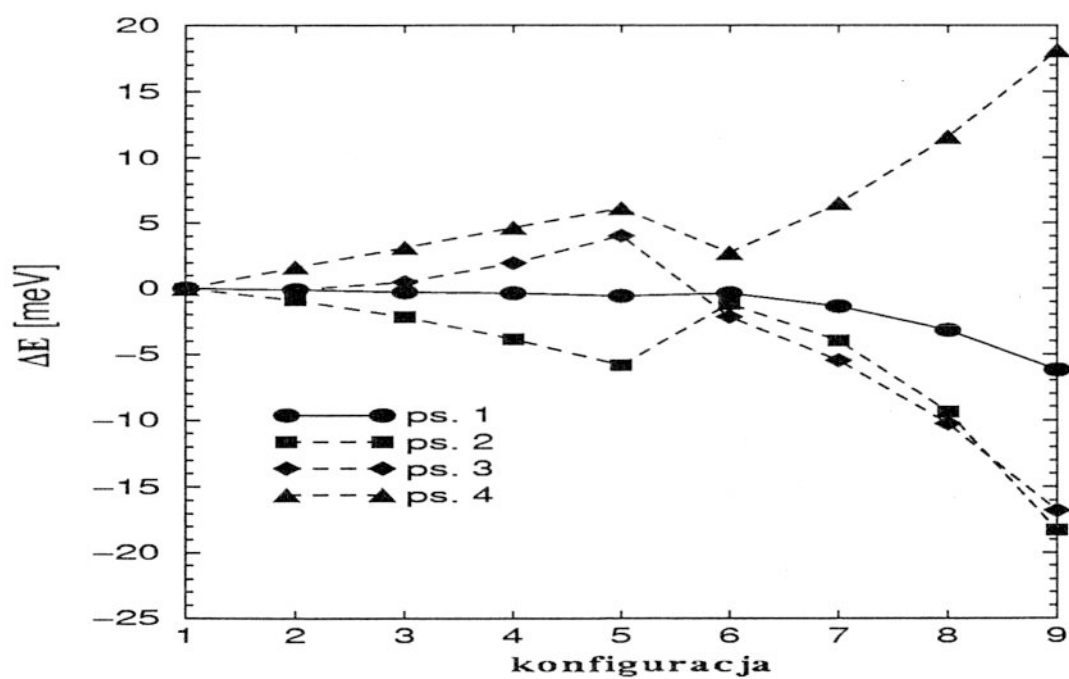
Rysunek 8.1. Zmiana energii stanu s w zależności od konfiguracji elektronowej dla pseudopotencjału fosforu.



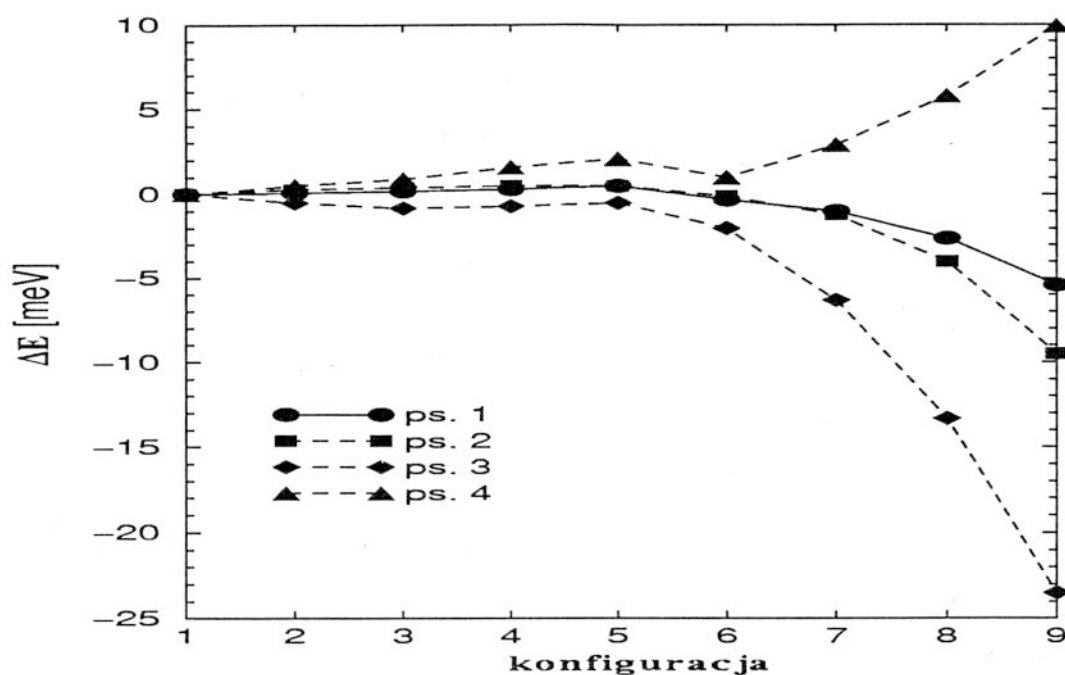
Rysunek 8.2. Zmiana energii stanu p w zależności od konfiguracji elektronowej dla pseudopotencjału fosforu.



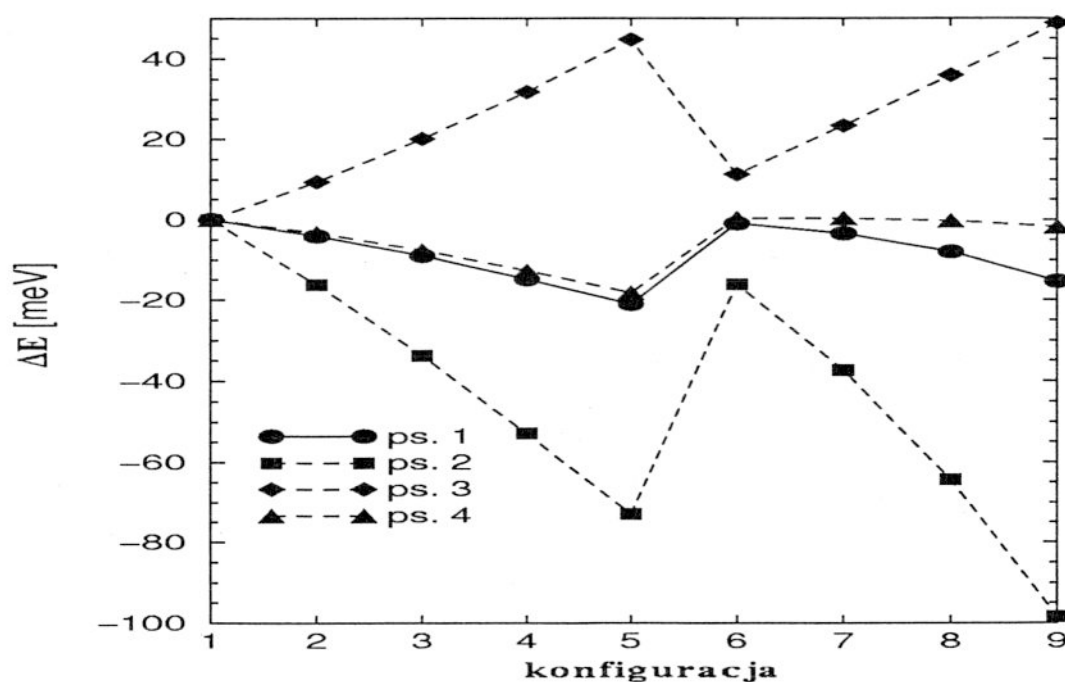
Rysunek 8.3. Zmiana energii całkowitej w zależności od konfiguracji elektronowej dla pseudopotencjału fosforu.



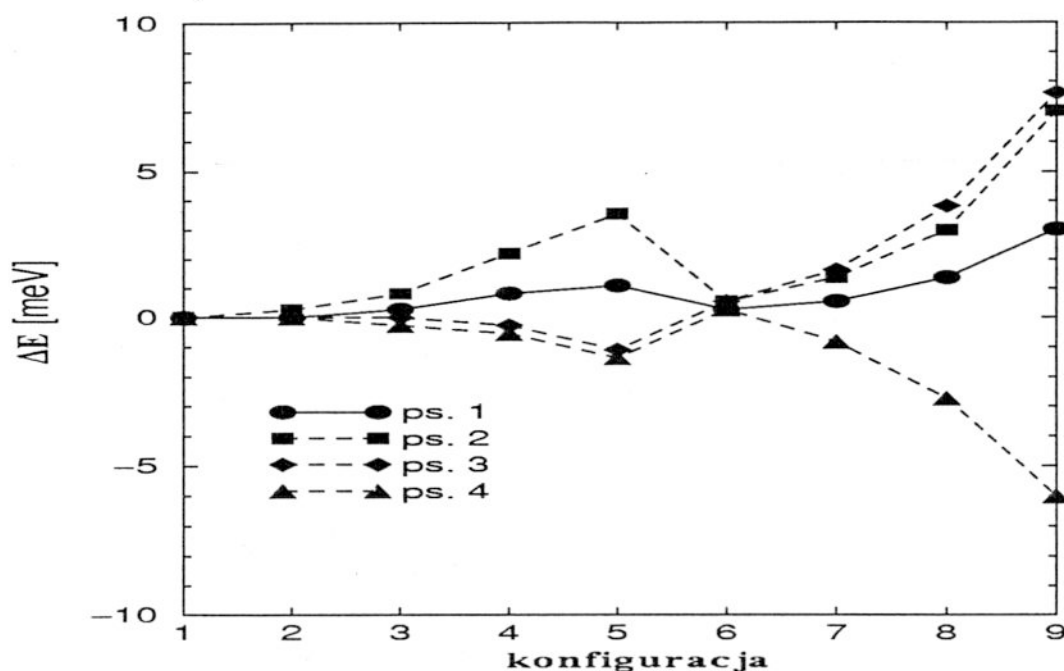
Rysunek 8.4. Zmiana energii stanu s w zależności od konfiguracji elektronowej dla pseudopotencjału cynku.



Rysunek 8.5. Zmiana energii stanu p w zależności od konfiguracji elektronowej dla pseudopotencjału cynku.



Rysunek 8.6. Zmiana energii stanu d w zależności od konfiguracji elektronowej dla pseudopotencjału cynku.



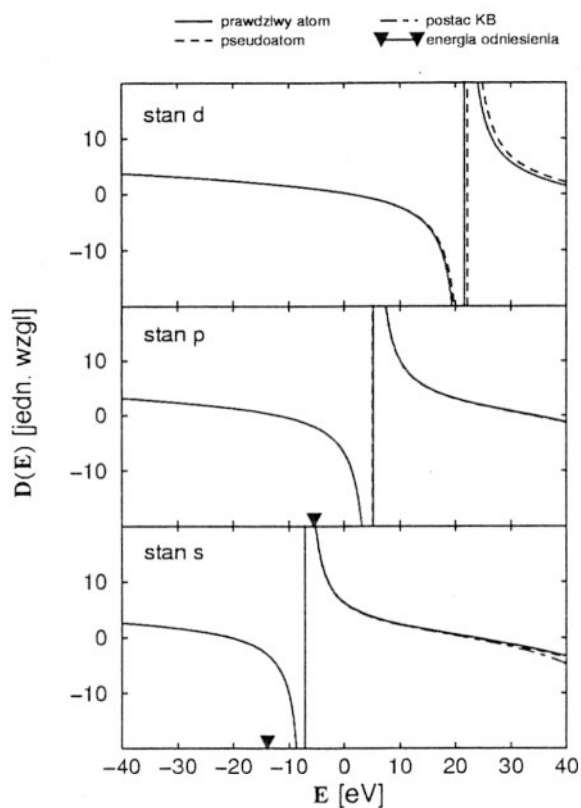
Rysunek 8.7. Zmiana energii całkowitej w zależności od konfiguracji elektronowej dla pseudopotencjału cynku.

	ps. 1	ps. 2	ps. 3	ps. 4
C_0^{KB}	0.3649	0.3478	0.3649	0.3478
E_0^{KB} [eV]	91.8051	108.1053	91.8051	108.1053
C_1^{KB}	0.3238	0.3076	0.3238	0.3076
E_1^{KB} [eV]	50.6158	58.8987	50.6158	58.8987

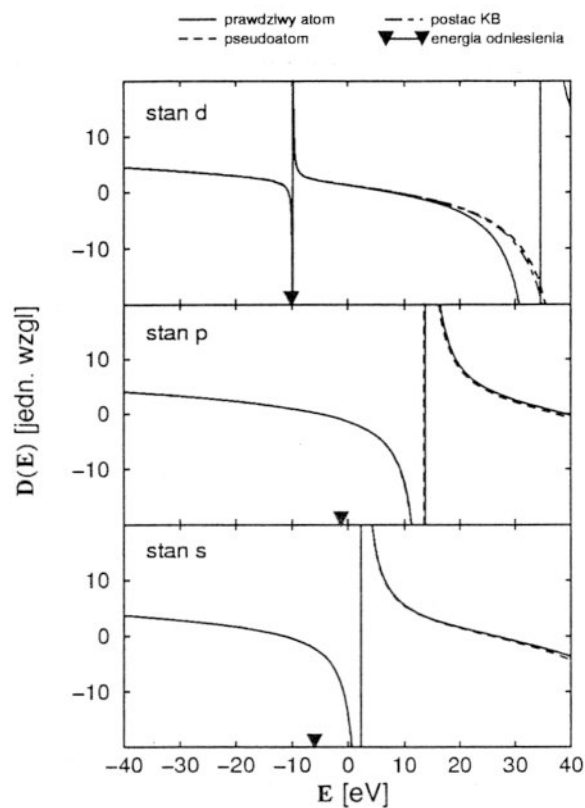
Tabela 8.4. Analiza spektralna pseudopotencjału dla fosforu.

istotne problemy napotykamy w przypadku pseudopotencjału dla cynku — dokładniej z pseudopotencjałem dla stanu d .

W tabelach 8.4 oraz 8.5 podano parametry zwane energią (E_l^{KB}) oraz cosinusem (C_l^{KL}) Kleinmana–Bylandera [87], gdzie l oznacza orbitalną liczbę kwantową: s , p lub d . Z tabeli 8.4 widac, że w przypadku fosforu ani zmiana schematu obliczania pseudopotencjału ani zmian wielkości promienia rdzenia atomowego nie wpływa znacząco na E_l^{KB} i C_l^{KB} . Biorąc pod uwagę poprzednie analizy, można stwierdzić że obliczenie pseudopotencjału dla fosforu nie jest trudnym zadaniem. W przypadku pseudopotencjału dla cynku sytuacja ma się inaczej. Analiza uniwersalności pseudopotencjału oraz analiza pochodnej



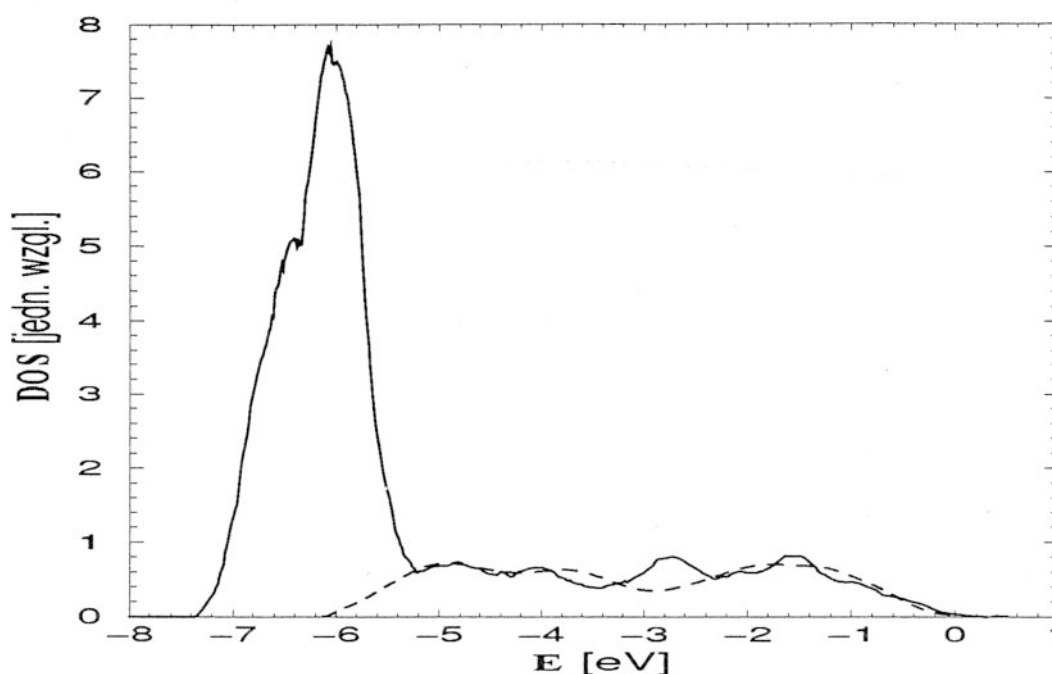
Rysunek 8.8. Pochodne logarytmiczne walencyjnych funkcji falowych fosforu.



Rysunek 8.9. Pochodne logarytmiczne walencyjnych funkcji falowych cynku.

	ps. 1	ps. 2	ps. 3	ps. 4
C_1^{KB}	0.1059	0.1589	0.0196	0.1059
E_1^{KB} [eV]	109.9832	39.4102	253.1938	109.9832
C_2^{KB}	-0.7794	-0.7941	-0.5927	-0.7794
E_2^{KB} [eV]	-342.36828	-270.1123	-923.2603	-342.3628

Tabela 8.5. Analiza spektralna pseudopotencjału dla cynku.

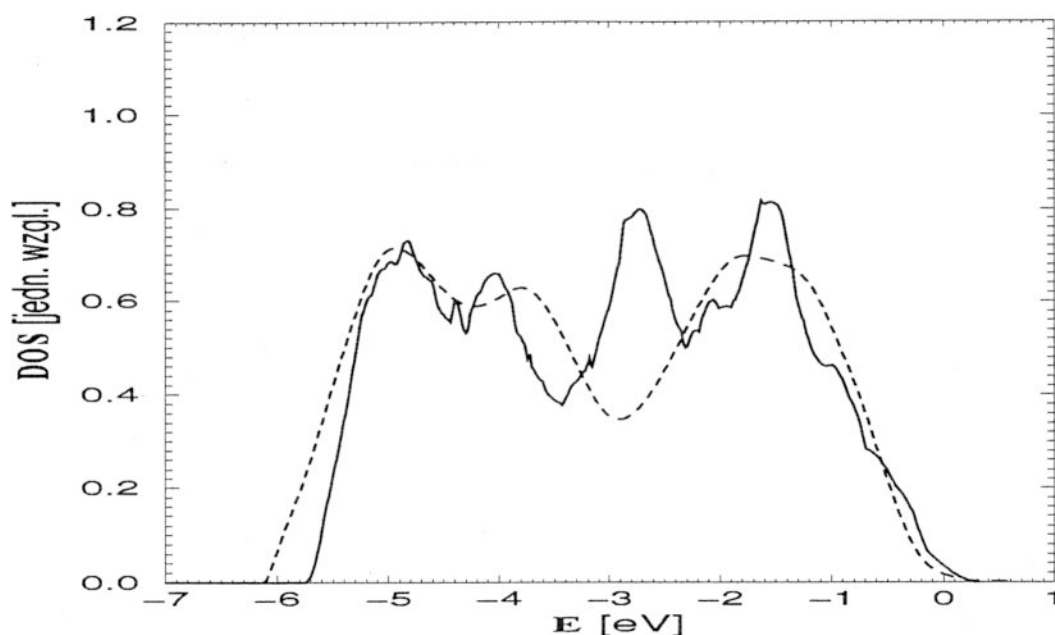


Rysunek 8.10. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą PAIM gęstość stanów dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 . Przedstawiono gęstość stanów w zakresie $(-8 \div 0)\text{eV}$.

logarytmicznej potwierdzają analizę spektralną zawartą w tabeli 8.5. Własności pseudopotencjału dla cynku mocno zależą od typu pseudopotencjału oraz wielkości promienia rdzenia atomowego. Przyczyną tych trudności jest pseudopotencjał dla liczby orbitalnej $l = 2$ który to z powodu braku elektronów na orbicie $4p$ jest słabo ekranowany. Zgodnie z radami podanymi w pracy [87] dobry pseudopotencjał powinien charakteryzować się dużą wartością parametru C_l^{KB} . Z tego względu pseudopotencjał cynku „ps. 2” wydaje się najlepszy, jednak dla tego pseudopotencjału zmiana energia stanu d bardzo silnie zależy od konfiguracji elektronowej (rysunek 8.6). Parametry rdzeni atomowych r_{cs} , r_{cp} oraz r_{cd} dla pseudopotencjału cynku „ps. 2” zostały zaczerpnięte z pracy [94].

8.3. Pełna struktura krystalograficzna

Na rysunkach 8.10 oraz 8.11 przedstawiono gęstości stanów elektronowych dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 obliczonych metodą PAIM. W obliczeniach tych zostało użyte około 30100 fal płaskich o maksymalnej energii kinetycznej tych fal wynoszącej



Rysunek 8.11. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą PAIM gęstość stanów dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 . Przedstawiono gęstość stanów dla najwyższych 48 poziomów walencyjnych.

50 Ry. Równania Kohna–Shama były rozwiązywane przy pomocy metody iteracyjnego rozwiązywania równań, metody zaproponowanej przez Joannopoulou [92]. W procesie inicjalizacji użyto bazy składającej się z fal płaskich o energii odcięcia 8 Ry oraz funkcji będących orbitalami atomowymi. Potencjałem korelacyjno-wymiennym był potencjał GGA [64]. Do obliczeń gęstości ładunku elektronowego oraz gęstości stanów elektronowych zostało użyte 30 punktów w strefie Brillouina. Użyto pseudopotencjałów zaproponowanych w poprzednim paragrafie oznaczonych jako „ps. 1”.

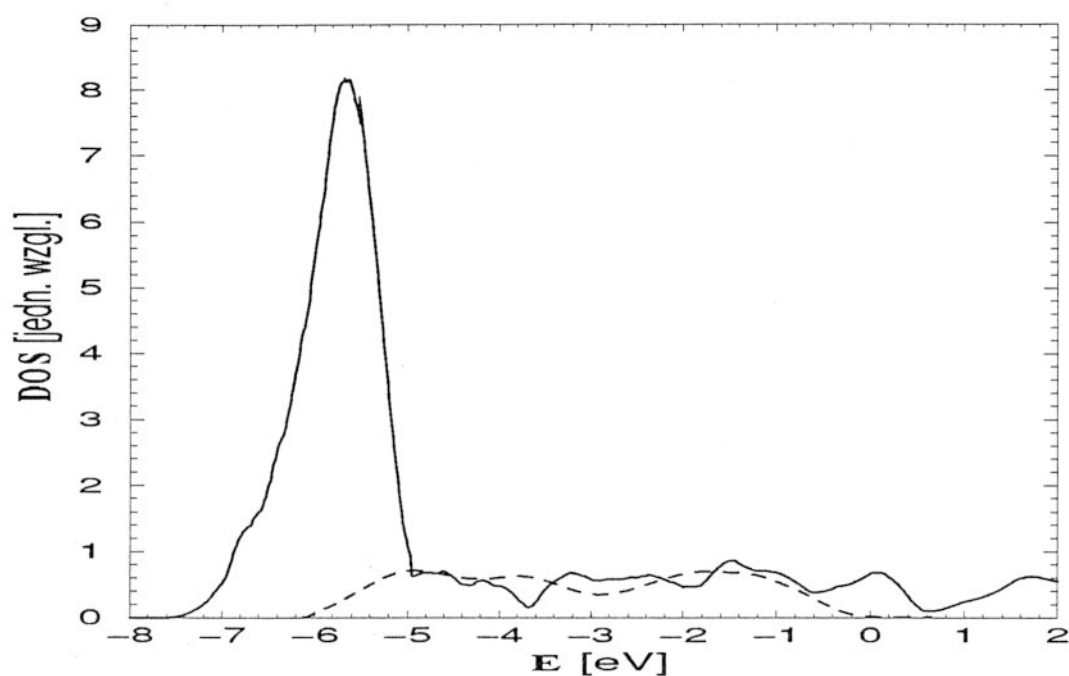
Na rysunku 8.10 przedstawiono gęstość stanów elektronów walencyjnych w którym widać wyraźne maksimum o energii ~ -6.1 eV. Maksimum to odpowiada gęstości stanów d -elektronowych pochodzących od cynku. Na rysunku 8.11 przedstawiono gęstość stanów elektronów walencyjnych pochodzących od poziomów s oraz p fosforu i s cynku.

8.4. Przybliżenie anty- Ag_2O_3

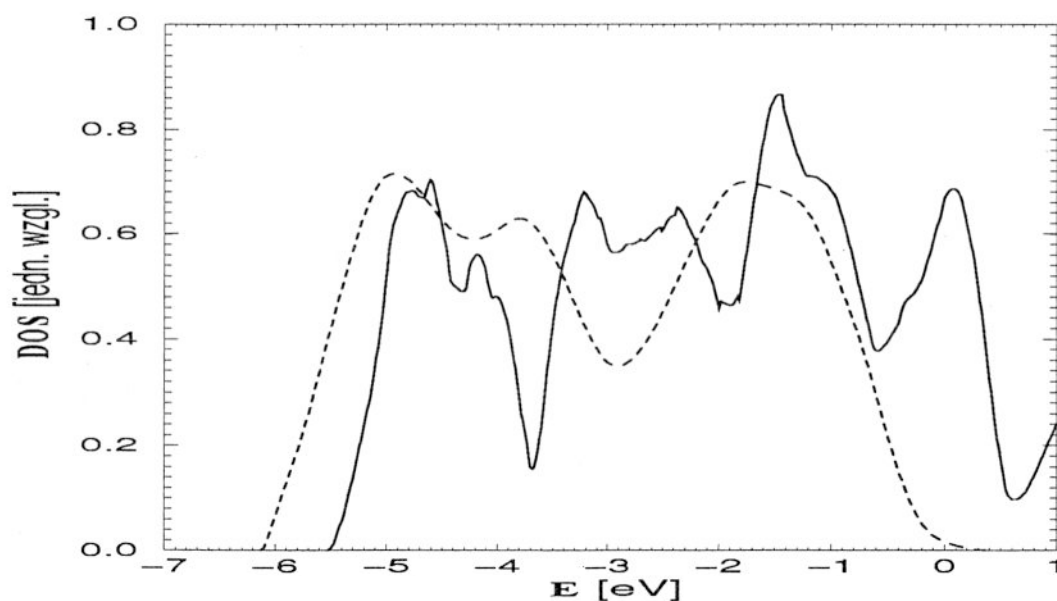
Na rysunkach 8.12 oraz 8.13 przedstawiono gęstości elektronowe Zn_3P_2 w przybliżeniach anty- Ag_2O_3 obliczone metodą PAIM. W obliczeniach tych zostało użyte około 7600 fal płaskich o maksymalnej energii kinetycznej tych fal wynoszącej 50 Ry. Równania Kohna-Shama były rozwiązywane przy pomocy metody iteracyjnego rozwiązywania równań, metody zaproponowanej przez Joannopoulou [92]. Potencjałem korelacyjno-wymiennym był potencjał GGA [64]. Do obliczeń gęstości ładunku elektronowego oraz gęstości stanów elektronowych zostało użyte 200 punktów w strefie Brillouina.

Na rysunku 8.12 przedstawiono gęstość stanów elektronów walencyjnych w którym widać wyraźne maksimum o energii ~ -5.7 eV. Maksimum to odpowiada gęstości stanów d -elektronowych pochodzących od cynku. Na rysunku tym widać, że w gęstości stanów elektronowych nie występuje przerwa energetyczna. Ponownie należy zwrócić uwagę, iż gęstości stanów są prezentowane na rysunkach w ten sposób że obliczona cała gęstości stanów pochodzącej z elektronów walencyjnych s oraz p do energii 0 eV równa jest trzy.

Rysunek 8.13 przedstawia gęstość stanów elektronów walencyjnych pochodzących od poziomów s oraz p fosforu i s cynku.



Rysunek 8.12. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą PAIM gęstość stanów Zn_3P_2 w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 . Przedstawiono gęstość stanów w zakresie $(-8 \div 2)\text{eV}$.



Rysunek 8.13. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą PAIM gęstości stanów Zn_3P_2 w przybliżeniu anty- Ag_2O_3 . Przedstawiono gęstość stanów dla najwyższych 12 poziomów walencyjnych oraz dla kilku pasm przewodnictwa.

Rozdział 9.

Dyskusja wyników obliczeń

W rozdziale tym przeprowadzę dyskusję wyników otrzymanych dla pełnej struktury krystalograficznej oraz dla zaproponowanych w rozprawie przybliżeń struktury krystalograficznej półprzewodników typu Zn_3P_2 . Omówię i porównam z eksperymentem: wartości oraz rodzaj przerwy energetycznej, gęstości stanów oraz współczynnik odbicia.

Cd_3P_2 jest półprzewodnikiem, którego podstawowa struktura elektronowa została stosunkowo dobrze poznana. Pomiary oscylacji Shubnikowa–de Haasa [26] jednoznacznie dowodzą występowania prostej przerwy energetycznej rzędu 0.58 eV [108]. Z powodu braku takiej jednoznaczności danych na temat Zn_3P_2 autor niniejszej pracy skoncentrował się przede wszystkim na obliczeniach struktury pasmowej Zn_3P_2 .

Zaskakująco duże różnice odnośnie rodzaju podstawowej przerwy energetycznej obserwujemy między wynikami obliczeń dla pełnej struktury krystalograficznej (patrz paragraf 6.3) oraz dla przybliżenia położenia idealnych (patrz paragraf 6.4). W pierwszym przypadku otrzymano prostą przerwę energetyczną $E_\Gamma = 1.584$ eV a w drugim skośną przerwę energetyczną $E_{\Gamma-M} = 1.458$ eV.

Obliczone i przedstawione w paragrafie 6.8 symetrie pasm pełnej struktury krystalograficznej oraz przybliżenia położenia idealnych są mniej więcej takie same. Różnice w symetrii pasm występują stosunkowo daleko od wierzchołka pasma walencyjnego. Owe różnice mogą być spowodowane tym, że dla przybliżeń położenia idealnych podsieć anionowa może zajmować położenia $8c$, $4d$, $2b$ oraz $2c$ które to położenia są przesunięte o $\frac{1}{4}$ względem podsięci anionowej pełnej struktury krystalograficznej. Część różnic w symetrii pasm spowodowana też jest najprawdopodobniej szczególnymi wartościami pseudopotencjałów.

Wydaje się że z takim przypadkiem mamy do czynienia w przypadku trzeciego i czwartego pasma przewodnictwa.

Na rysunkach 6.20a oraz 6.20c zamieniając reprezentacje pojedyncze na podwójne oraz wykorzystując reguły wyboru przedstawiono możliwe przejścia optyczne odpowiednio dla przybliżeń położen idealnych oraz dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 . Układ pasm oraz dozwolone przejścia optyczne przy wierzchołku pasma walencyjnego w punkcie Γ dla pełnej struktury krystalograficznej i przybliżenia położen idealnych są zgodne z modelem eksperymentalnym przedstawionym w pracy [8]. Pojawiające się różnice między oboma modelami dotyczą symetrii pasm bardziej odległych od wierzchołka pasma walencyjnego oraz rodzaju podstawowej przerwy energetycznej. Natomiast pod względem ilościowym wartości przejść optycznych w punkcie Γ dla pełnej struktury krystalograficznej oraz przybliżeń położen idealnych są bardzo zbliżone.

Wyniki obliczeń struktury pasmowej w punkcie Γ dla przybliżeń położen idealnych uzupełnione analizą metodami teorii grup są w dobrej zgodności z danymi eksperymentalnymi zebranymi w [8] i przedstawionymi na rysunku 6.20a. Dotyczy to w szczególności zależności krawędzi absorpcji podstawowej od polaryzacji światła. Struktura pasmowa otrzymana w tym przybliżeniu charakteryzuje się dodatkowo obecnością skośnego przejścia o energii niższej od energii prostego przejścia w punkcie Γ . Występowanie tego przejścia było sugerowane przez wielu autorów [11, 30, 31, 32]. Obecność takiego skośnego przejścia ułatwia interpretację eksperymentalnej zależności niskoenergetycznej części krawędzi absorpcji Zn_3P_2 od ciśnienia hydrostatycznego [33].

Nieco trudniejsze jest wyjaśnienie danych eksperymentalnych w oparciu o wyniki obliczeń struktury pasmowej dla rzeczywistych położen atomów. Struktura pasmowa dla rzeczywistych położen nie przewiduje skośnej przerwy energetycznej co komplikuje interpretację zależności krawędzi absorpcji od ciśnienia [33]. Wyznaczona doświadczalnie zależność krawędzi absorpcji od ciśnienia hydrostatycznego jest bowiem analogiczna jak dla półprzewodników ze skośną przerwą np. AlSb ¹.

W tabeli 9.1 zestawiono wartości prostych przerw energetycznych w punkcie Γ oraz jeśli istnieją wartości skośnych przerw energetycznych. Zebrano dane dla pełnej struktury krystalograficznej oraz dla wszystkich przedstawionych w niniejszej rozprawie przybliżeń

¹Strössner K., Ves S., Kim C. K., Cardona M., *Phys. Rev.*, **B33**, 4044 (1986).

realnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 . Tylko dla pełnej struktury krystalograficznej oraz przybliżenia anty- Ag_2O_3 otrzymujemy prostą przerwę energetyczną natomiast pozostałe przybliżenia wykazują skośną przerwę energetyczną. Dodajmy, że niektóre przybliżenia mają nawet po kilka możliwych skośnych przejść.

W rozdziałach 7 oraz 8 przedstawiono wyniki obliczeń struktury pasmowej z pierwszych zasad. Obliczone w powyższych rozdziałach wartości przerw energetycznych nie pozwalają na jakościowe i ilościowe analizy. Wyznaczone przy pomocy metod funkcjonału gęstości wartości przerw energetycznych są systematycznie mniejsze od wartości eksperymentalnych co jest spowodowane nieciągłością potencjału chemicznego (energii Fermiego) między pasmami walencyjnymi a przewodnictwa [66]. Na zmniejszenie wartości przerw energetycznych w metodach *ab-initio* duży wpływ mają także elektrony *d*. Wpływ tych elektronów został przeanalizowany w paragrafie 7.6.

Bardzo dobrą zgodność obliczonej i eksperymentalnej walencyjnej gęstości stanów (patrz rysunek 6.3) dają obliczenia dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 . Podkreślimy, że nawet stosunkowo niewielka zmiana położenia anionów w komórce elementarnej (zmiana $\sim 1\%$ stałej sieciowej — patrz tabela 5.6) przy zachowaniu tej samej pełnej symetrii D_{4h}^{15} Zn_3P_2 powoduje jakościowe i ilościowe różnice między wynikami obliczeń dla pełnej struktury i dla przybliżenia położenia idealnych.

Następne trzy przybliżenia D_{4h}^{17} , O_h^9 oraz bixbyitu (T_h^7) charakteryzują się tym, że posiadają dwa razy większą komórkę elementarną niż komórka elementarna pełnej struktury krystalograficznej. Przybliżenia te pozwalają jednak zbadać wpływ symetrii na otrzymane wyniki obliczeń. W przybliżeniu D_{4h}^{17} zachowana jest anizotropia kryształu, w przybliżeniach O_h^9 oraz bixbyitu nie ma wyróżnionego kierunku krystalograficznego. Elementy grupy punktowej realnej struktury krystalograficznej są podgrupą grupy punktowej przybliżenia O_h^9 , pokrywają się z grupą punktową przybliżenia D_{4h}^{17} oraz nie są podgrupą grupy punktowej przybliżenia bixbyitu — T_h^7 .

Szerokość pasma walencyjnego dla przybliżenia D_{4h}^{17} wynosi ~ 10 eV. Układ pasm elektronowych (patrz rysunek 6.8) wyraźnie wskazuje, że są dwa podpasma. Jedno składające się z 5 pasm w obszarze energii $(-0.8 \div 0.0)$ eV, drugie leżące w obszarze energii $(-9.7 \div -1.1)$ eV. Dla przybliżenia O_h^9 szerokość pasma walencyjnego wynosi ~ 12.0 eV. Ponadto występują bardzo głębokie pasma elektronowe o energii ~ 33.0 eV poniżej wierz-

	Wszystkie funkcje	Metoda Löwdina
Pełna struktura	$E_{\Gamma} = 1.5788$ $E_{\Gamma_2} = 1.7193$	$E_{\Gamma} = 1.5836$ $E_{\Gamma_2} = 1.7236$
Przybliżenie położeń idealnych	$E_{\Gamma} = 1.5047$ $E_{\Gamma_2} = 1.5047$ $E_{\Gamma-M} = 1.4717$	$E_{\Gamma} = 1.5123$ $E_{\Gamma_2} = 1.5123$ $E_{\Gamma-M} = 1.4588$
Przybliżenie D_{4h}^{17}	$E_{\Gamma} = 1.5536$ $E_{\Gamma_2} = 1.5723$ $E_{\Gamma-N} = 1.4686$ $E_{\Gamma-Z} = 1.3257$ $E_{\Gamma-P} = 1.4587$	$E_{\Gamma} = 1.6190$ $E_{\Gamma_2} = 1.6370$ $E_{\Gamma-N} = 1.5138$ $E_{\Gamma-Z} = 1.3973$ $E_{\Gamma-P} = 1.5022$
Przybliżenie O_h^9	$E_{\Gamma} = 1.3925$ $E_{\Gamma_2} = 1.3925$ $E_{\Gamma-H} = 1.1965$	$E_{\Gamma} = 1.5165$ $E_{\Gamma_2} = 1.5165$ $E_{\Gamma-H} = 1.2721$
Przybliżenie bixbyitu	$E_{\Gamma} = 1.6737$ $E_{\Gamma} = 1.6737$ $E_{\Gamma-H} = 1.1154$ $E_{\Gamma-N} = 1.5908$ $E_{\Gamma-P} = 1.6808$	$E_{\Gamma} = 1.8206$ $E_{\Gamma} = 1.8206$ $E_{\Gamma-H} = 1.6548$ $E_{\Gamma-N} = 1.7038$ $E_{\Gamma-P} = 1.7621$
Przybliżenie anty- Ag_2O_3	$E_{\Gamma} = 1.3561$ $E_{\Gamma_2} = 1.8165$	— —
Przybliżenie blendy cynkowej	$E_{\Gamma} = 1.5997$ $E_{\Gamma_2} = 2.5165$ $E_{\Gamma-X} = 1.4324$ $E_{\Gamma-L} = 1.3363$	— — — —
Przybliżenie antyfuorytu	$E_{\Gamma} = 1.5485$ $E_{\Gamma_2} = 3.0503$ $E_{\Gamma-X} = 1.4936$	— — —

Tabela 9.1. Wartości E_{Γ} , E_{Γ_2} oraz skośnej przerwy energetycznej (jeśli istnieje) w eV dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 oraz dla wszystkich przybliżeń krystalograficznych Zn_3P_2 obliczone metodą NEPM.

chołka pasma walencyjnego widoczne na rysunku 6.9. Dla ostatniego z rozpatrywanych w tym akapicie przybliżeń — przybliżenia bixbytu — szerokość pasma walencyjnego jest rzędu 6 eV. Z rysunku 6.10 można odczytać, że pasmo walencyjne składa się z dwóch podpasm: szerokiego w obszarze energii $(-4.2 \div 0.2)$ eV oraz wąskiego w obszarze energii $(-6.1 \div -5.9)$ eV.

Następne trzy przybliżenia — $\text{anty-Ag}_2\text{O}_3$, blendy cynkowej i antyfluorytu — pełnej struktury krystalograficznej półprzewodników typu Zn_3P_2 posiadają najbardziej uproszczoną komórkę elementarną ze wszystkich rozpatrywanych tutaj przybliżeń. Zasadniczą różnicą między przybliżeniem $\text{anty-Ag}_2\text{O}_3$ a przybliżeniami blendy cynkowej oraz antyfluorytu jest to, że pierwsze przybliżenie zachowuje stechiometrię rozpatrywanego związku, podczas gdy dwa pozostałe jej nie zachowują (przybliżenie blendy cynkowej odpowiada związkowi typu ZnP , antyfluorytu — Zn_2P). Konsekwencją tego faktu jest to, że gęstość stanów obliczona dla przybliżeń blendy cynkowej oraz antyfluorytu jest typową „trzy pikową” gęstością stanów obserwowaną dla materiałów *III-V*. Przejawem nie zachowania stechiometrii jest także znacznie większa odległość między dwoma najniższymi pasmami przewodnictwa w punkcie Γ w porównaniu z przybliżeniem $\text{anty-Ag}_2\text{O}_3$.

Mimo bardzo dużego podobieństwa komórek elementarnych przybliżeń $\text{anty-Ag}_2\text{O}_3$, blendy cynkowej oraz antyfluorytu prowadzą one do zasadniczej różnicy w gęstości stanów pasma walencyjnego między pierwszym a drugim i trzecim przybliżeniem rozpatrywanym w tym akapicie. Ponadto wszystkie te trzy przybliżenia charakteryzują się brakiem wyraźnego maksimum przy wierzchołku pasma walencyjnego.

W rozdziałach 7 oraz 8 przedstawiono wyniki obliczeń odpowiednio metodą FLAPW oraz metodą PAIM dla pełnych oraz wybranych przybliżeń struktur krystalograficznych Zn_3P_2 . Przedstawione w tych dwóch rozdziałach wyniki obliczeń gęstości stanów elektronów walencyjnych pokazują, że jedynie obliczenia dla pełnych struktur krystalograficznych pozwalają na poprawne oddanie charakteru eksperymentalnej gęstości stanów. Uwagę zwraca gęstość stanów dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 przedstawiona na rysunku 8.11, której przebieg bardzo dobrze zgadza się z eksperymentalną gęstością stanów. Obliczenia wykonane dla przybliżenia $\text{anty-Ag}_2\text{O}_3$ zarówno w metodzie FLAPW (patrz rysunek 7.9) jak i w metodzie PAIM (patrz rysunek 8.13) pokazują słabą zgodność gęstości stanów między teorią a eksperymentem.

W rozdziale 7 przedstawiono wyniki obliczeń metodą FLAPW dla Cd_3P_2 . Aby otrzymać zadowalające wyniki należało elektrony $4p$ kadmu uwzględnić jako elektrony walencyjne. Położenie pasma d -elektronowego dla pełnej struktury krystalograficznej Cd_2P_3 ($-8.8 \div -7.2$) eV znacząco odbiega od wartości zmierzonej -11.13 eV i -10.45 eV [107]. Obliczenia w przypadku Cd_3P_2 dla pełnej struktury krystalograficznej, przybliżeń bixbytu oraz $\text{anti-Ag}_2\text{O}_3$ pokazują, że gęstość stanów walencyjnych obliczona dla pełnej struktury krystalograficznej (patrz rysunek 7.2) najlepiej zgadza się z danymi eksperymentalnymi [107]. Należy jednak zauważyć, że w przeciwieństwie do Zn_3P_2 , dla przybliżenia bixbytu obliczona gęstość stanów (patrz rysunek 7.6) też bardzo dobrze zgadza się z danymi eksperymentalnymi. Dla przybliżenia $\text{anti-Ag}_2\text{O}_3$ zarówno w przypadku Cd_3P_2 jak i Zn_3P_2 obliczenia pokazują słabą zgodność gęstości stanów między teorią a eksperymentem.

W świetle powyższej dyskusji widać że różne rezultaty obliczeń wynikają z przybliżeń związanych z uproszczeniami struktury krystalograficznej. Natomiast nie zależą one od zastosowanych podejść teoretycznych. Dla takiego samego przybliżenia krystalograficznego wyniki otrzymane przy pomocy różnych modeli teoretycznych są bardzo zbliżone do siebie. Ponadto, zastosowanie różnych materiałów krystalizujących w tej samej strukturze uniezależnia wyciągane wnioski od specyficznych własności danego materiału.

W tabeli 9.1 przedstawiono między innymi zależność wartości przerw energetycznych fosforku cynku od ilości funkcji falowych dla metody NEPM. Z analizy powyższej tabeli wynika słaba zależność wartości tych przerw energetycznych od ilości funkcji falowych dla pełnej struktury krystalograficznej oraz dla przybliżenia położenia idealnych. Można natomiast dostrzec silną zależność wartości przerw energetycznych od ilości użytych funkcji dla przybliżeń D_{4h}^{17} , O_h^9 oraz bixbytu. Różnica ta między metodą w której zastosowano schemat Löwdina [58, 59] oraz metodą w której wszystkie funkcje falowe uwzględnione są dokładnie (patrz paragraf 4.1) jest rzędu 150 meV (sięga czasami nawet ~ 400 meV).

W paragrafie 7.6 przeanalizowano wpływ elektronów d na wyniki otrzymane przy pomocy metody FLAPW. Podobne rezultaty zostały opublikowane [111] dla półprzewodników $II-VI$. W tabelach 7.4 oraz 7.5 zaprezentowano obliczenia poziomów elektronowych odpowiednio dla cynku oraz fosforu uzyskanych przy uwzględnieniu poprawki SIC [109]. Poprawka ta pozwala między innymi na obliczenia poziomów elektronowych które o wie-

$\frac{a}{a_0}$	$\frac{c}{c_0}$	Metoda FLAPW		Metoda PAIM
		el. 3p walencyjne	el. 3p rdzenia	
0.9	0.85	-112662.0 Ry	-110024.8 Ry	-3117.38 Ry
1.0	1.0	-112524.0 Ry	-109836.7 Ry	-3119.69 Ry
1.02	1.05	-112496.5 Ry	-109801.7 Ry	-3119.50 Ry

Tabela 9.2. Zależność energii wewnętrznej od stałych sieciowych a i c dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 . a_0 oraz c_0 — eksperymentalne stałe sieciowe — tabela 5.1.

le lepiej zgadzają się z wartościami eksperymentalnymi niż metoda LDA bez poprawki samooddziaływającej. Znacząca różnica w poziomach elektronowych między obliczeniami LDA oraz LDA-SIC istotnie manifestuje się w gęstości stanów przedstawionych na rysunkach 7.14 oraz 7.15. Zaprezentowane tam gęstości stanów dla przypadku gdy elektrony 3p uwzględniono jak elektrony walencyjne lub gdy elektrony te uwzględniono jako elektrony rdzenia na tle danych eksperymentalnych [107]. Na rysunkach tych widać, że od tego w jaki sposób uwzględnimy elektrony 3p zależy nie tylko położenie d -elektronów (rysunek 7.14) ale też położenie elektronów 4s cynku (rysunek 7.15). Natomiast położenie gęstości stanów pochodzących od fosforu nie zależy od tego w jaki sposób uwzględnione są d -elektrony cynku. Duża niedokładność obliczenia położenia poziomów elektronowych w metodzie LDA oraz duży wpływ elektronów d cynku uniemożliwia obliczenie współczynników ścisłości liniowej dla pełnej struktury krystalograficznej. W tabeli 7.1 pokazano, że energia wewnętrzna jest monotoniczną funkcją stałych sieciowych a oraz c . Uniemożliwia to poprawne wyznaczenie współczynników ścisłości liniowej. Autor oprócz obliczeń przedstawionych w tabeli 7.1, w których elektrony 3p zostały uwzględnione jako elektrony walencyjne wykonał także obliczenia, w których elektrony 3p zostały uwzględnione jako elektrony rdzenia. Niestety, oba obliczenia pokazują, że energia wewnętrzna jest monotoniczną funkcją stałych sieciowych.

Obliczenia metodą PAIM dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 pokazują, że położenie gęstości stanów pochodzących od elektronów d cynku wynosi ~ -6.4 eV (patrz rysunek 8.10). Z danych doświadczalnych wiadomo jest, że elektrony 3d leżą o ~ 9.8 eV [107] poniżej wierzchołka pasma walencyjnego. Mimo, że przy konstrukcji pseudopoten-

cjału cynku elektrony $3p$ zostały uwzględnione jako elektrony rdzenia otrzymano bardzo dobrą zgodność gęstości stanów pomiędzy wynikami teoretycznymi a danymi eksperymentalnymi (patrz rysunek 8.11). Ta bardzo dobra zgodność nie jest przypadkowa. Potwierdzają ją wyniki obliczenia energii wewnętrznej metodą PAIM zamieszczone w tabeli 9.2. Wydaje się, że posługując się tą metodą możliwe będzie wyznaczenie modułów ściśliwości liniowej dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 , których nie można wyznaczyć za pomocą metody FLAPW.

Rozdział 10.

Podsumowanie

W niniejszej rozprawie autor w sposób systematyczny i gruntowny przeanalizował strukturę złożonych związków półprzewodnikowych typu Zn_3P_2 . Związki te krystalizują w sieci tetragonalnej prostej. Komórka elementarna o symetrii grupy przestrzennej D_{4h}^{15} zawiera osiem cząsteczek związku — 16 anionów oraz 24 kationy.

Głównym celem rozprawy było zaproponowanie nowych przybliżeń struktury krystalograficznej związków półprzewodnikowych typu Zn_3P_2 . W rozdziale 5 przeprowadzono analizę struktury krystalograficznej tych związków oraz przedstawiono możliwe uproszczenia, dużej i posiadającej stosunkowo niską symetrię, komórki elementarnej. Przedstawiono opis pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 o symetrii grupy przestrzennej D_{4h}^{15} . W kolejnych paragrafach rozdziału 5 podano następujące przybliżenia:

- Przybliżenie położeń idealnych.
- Przybliżenie D_{4h}^{17} .
- Przybliżenie O_h^9 .
- Przybliżenie bixbytu (przybliżenie T_h^7).
- Przybliżenie anty- Ag_2O_3 (przybliżenie O_h^4).
- Przybliżenie antyfluorytu (przybliżenie O_h^5).
- Przybliżenie blendy cynkowej (przybliżenie T_d^2).

Następnym celem rozprawy było przeanalizowanie struktury pasmowej zarówno dla rzeczywistej komórki elementarnej Zn_3P_2 jak i dla zaproponowanych przybliżeń Zn_3P_2 . Wyniki przedstawiono w rozdziałach 6 i 7. W pierwszym z tych rozdziałów zaprezentowano rezultaty obliczeń wykonane metodą NEPM dla pełnej struktury krystalograficznej oraz dla wszystkich sformułowanych przybliżeń Zn_3P_2 . W drugim z tych rozdziałów przedstawiono wyniki obliczeń pełnopotencjałową metodą linearyzowanych fal płaskich dla pełnej struktury krystalograficznej, przybliżenia bixbytu i przybliżenia anty- Ag_2O_3 dla Zn_3P_2 i Cd_3P_2 .

Ostatnim celem rozprawy było przeanalizowanie uproszczeń struktury krystalograficznej pod kątem zgodności otrzymanych wyników obliczeń z danymi eksperymentalnymi. Rezultaty obliczeń zaprezentowane w rozdziale 6 pokazują jednoznacznie, że tylko symetria D_{4h}^{15} fosforku cynku umożliwia otrzymanie wyników zgodnych z danymi eksperymentalnymi. Niestety panuje pewna dwoistość jeśli weźmie się pod uwagę pełną strukturę krystalograficzną oraz przybliżenie położen idealnych. W pierwszym przypadku z danymi eksperymentalnymi lepiej zgadza się gęstość stanów (patrz rysunek 6.3), w drugim przypadku współczynnik odbicia (patrz rysunek 6.5). Wyznaczona w paragrafie 6.8 metodą NEPM dla fosforku cynku symetria pasm w punkcie Γ dla pełnej struktury krystalograficznej oraz przybliżenia położen idealnych różni się nieznacznie. Duże różnice występują natomiast dla tych modeli jeśli chodzi o podstawowy rodzaj przerwy energetycznej. Wyniki obliczeń wykonanych przy pomocy metod funkcjonału gęstości (rozdziały 7 oraz 8) potwierdzają także fakt, że tylko pełna struktura krystalograficzna pozwala otrzymać rezultaty najbardziej zbliżone do eksperymentalnej gęstości stanów walencyjnych. Wydaje się, że najlepszym uproszczeniem rzeczywistej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 jest przybliżenie anty- Ag_2O_3 . Przybliżenie to jako jedno z najbardziej upraszczających rzeczywistą komórkę elementarną Zn_3P_2 zachowuje stechiometrię związku. Pozwala na znaczące uproszczenie obliczeń teoretycznych umożliwiające otrzymanie zbliżonych do danych eksperymentalnych wartości przerw energetycznych oraz współczynnika odbicia. Jednak przybliżenie anty- Ag_2O_3 nie jest pozbawione wad, ponieważ nie umożliwia poprawnego obliczenia gęstości elektronowej stanów walencyjnych.

W pracy tej autor używał trzech różnych programów. Do obliczeń metodą NEPM został opracowany przez autora program *Spaghetti*. Umożliwia on, poza obliczeniem war-

tości przerw energetycznych, obliczenie gęstości stanów elektronowych oraz współczynnika odbicia. Istota metody NEPM sprowadza się do niewielkiej zmiany czynników atomowych pseudopotencjału w taki sposób by obliczone wielkości fizyczne jak najlepiej zgadzały się z danymi eksperymentalnymi. W wyniku przeprowadzonych symulacji komputerowych autor wybrał do zmiany czynników atomowych pseudopotencjału losowy algorytm optymalizacji zwany adaptacyjnym algorytmem symulowanego wyżarzania (ASA) (patrz dodatek C). W celu skrócenia czasu oczekiwania na wynik końcowy, autor rozprawy opracował program równoległy. Poprawność napisanego programu *Spaghetti* została sprawdzona na przykładzie *GaP* (patrz dodatek B).

Do obliczeń metodami FLAPW i PAIM w rozprawie użyto odpowiednio pakietu programów *WIEN95* [70] i programu *fhi96md* [89]. Program *fhi96md* został przez autora uzupełniony o moduł pozwalający na obliczanie gęstości stanów elektronowych.

Program *Spaghetti* poza wyżej wymienionymi możliwościami, pozwala ponadto określić symetrię pasm elektronowych. Wyznaczona przez autora symetria pasm Zn_3P_2 dla pełnej struktury krystalograficznej i dla przybliżeń położenia idealnych (patrz paragraf 6.8) oraz znajomość reguł wyboru dla prostych przejść optycznych posłużyły do przedstawienia odpowiednio na rysunkach 6.20c oraz 6.20a możliwego układu pasm w punkcie Γ . Symetria pasm walencyjnych przedstawiona na tych rysunkach zgodna jest z modelem Bodnara [112], w którym rozszczepienie spowodowane polem tetragonalnym δ jest dodatnie. Zgodnie z tym modelem pasmo walencyjne o symetrii orbitala p rozszczepia się na dwukrotnie zdegenerowane pasmo o symetrii Γ_5^- oraz niżej leżące pasmo o symetrii Γ_2^- . Niestety nie zgadza się symetria najniższego pasma przewodnictwa, które według modelu Bodnara powinno posiadać symetrię Γ_1^+ zarówno dla pełnej struktury krystalograficznej jak i dla przybliżeń położenia idealnych. W pracy [113] zaprezentowano obliczenia które potwierdzają układ pasm walencyjnych przedstawionych w niniejszej rozprawie.

Wyjaśnienie danych eksperymentalnych w oparciu o model pasm dla punktu Γ pełnej struktury krystalograficznej jest nieco trudniejsze niż dla przybliżeń położenia idealnych. Brak skośnego przejścia o energii niższej od energii prostego przejścia w punkcie Γ dla pełnej struktury krystalograficznej (patrz rysunek 6.20) utrudnia interpretację eksperymentalną zależności niskoenergetycznej części krawędzi absorpcji Zn_3P_2 od ciśnienia hydrostatycznego [33].

Stosując metody funkcjonału gęstości autor rozprawy chciał między innymi wyznaczyć typ przerwy energetycznej w Zn_3P_2 . Okazało się to niemożliwe z dwóch powodów: (1) dużej roli elektronów d cynku (patrz paragraf 7.6) oraz (2) właściwości metody DFT polegającej na systematycznym zaniżaniu wartości przerwy energetycznej [66]. Jednym ze sposobów poprawy tej sytuacji jest dodanie poprawki samooddziaływającej SIC [109]. Poprawka ta jako że oddziałuje tylko na poziomy obsadzone przez elektrony wpływa tylko na położenie pasm walencyjnych, nie wpływa z definicji na położenie pasm przewodnictwa. Aby policzyć położenie poziomów walencyjnych i przewodnictwa z większą dokładnością w metodach DFT należy uwzględnić również poprawkę GW [110].

Najbardziej złożone obliczenia numeryczne zostały wykonane w Poznańskim Centrum Superkomputerowo-Sieciowym. Obliczenia metodami NEPM oraz FLAPW dla przybliżenia anty- Ag_2O_3 zostały przeprowadzone we Wrocławskim Centrum Sieciowo-Superkomputerowym.

Dodatek A.

Niektóre odpowiedniki terminologii angielskiej

W dodatku tym zebrano powszechnie pojawiające się terminy w literaturze anglojęzycznej. Część terminów według wiedzy autora nie posiada jeszcze polskich odpowiedników.

Ab-initio — z pierwszych zasad.

Adaptive sampling search methods — metody poszukiwania poprzez adaptacyjne próbkowanie.

All electron method — metoda uwzględniająca wszystkie elektrony.

All electron atom — prawdziwy atom.

All electron wave function — prawdziwa funkcja falowa.

Augmented Plane-Wave method (APW) — metoda uzupełnionych fal płaskich.

Blind random search methods — metody poszukiwania losowego na ślepo.

Bulk modulus — objętościowy moduł sprężystości.

Cancellation theorem — twierdzenie o kompensacji.

Core radius — promień rdzenia.

Density Functional Theory (DFT) — teoria funkcjonału gęstości.

Exchange-correlation energy — energia korelacyjno-wymienna.

Full-potential LAPW (FLAPW) — pełnopotencjałowa metoda LAPW.

Generalized gradient approximation (GGA) — uogólnione pseudopotencjały, pseudopotencjały gradientowe.

Genetic Algorithms (GA) — algorytmy genetyczne.

"Hard" pseudopotential — „twardy” pseudopotencjał.

Linear Augumeted Plane-Wave mathod (LAPW) — metoda linearyzowanych fal płaskich.

Local Density Aproximation (LDA) — przybliżenie lokalnej gęstości.

Nonlocal Empirical Pseudopotential Method (NEPM) — metoda nielokalnego pseudopotencjału empirycznego.

Norm conservation — zasada zachowania normy (ładunku).

Muffin-tin potential — potencjał miseczkowy.

Muffin-tin spheres — miseczki o kształcie sferycznym.

"ortogonality hole" problem — problem „dizury ortogonalizacyjnej”.

Objective function — funkcja celu, funkcja kryterialna.

Pressure derivative — współczynnik ciśnieniowy objętościowego modułu sprężystości.

Pseudopotential ab-initio Method (PAIM) — metoda pseudopotencjału *ab-initio*.

Scalar relativistic aproximation — skalarne przybliżenie relatywistyczne.

Self-interaction correction (SIC) — poprawka samooddziaływająca.

Semiempirical-tight-binding method (SETB) — empiryczna metoda ciasnego wiązania.

Semi-local pseudopotential — półlokalny pseudopotencjał.

Simulated Annealing (SA) — symulowane wyżarzania.

Transferability — uniwersalność.

Unscreening — odekranowanie, pozbawienie ekranowania.

Dodatek B.

Wyniki testowe dla GaP

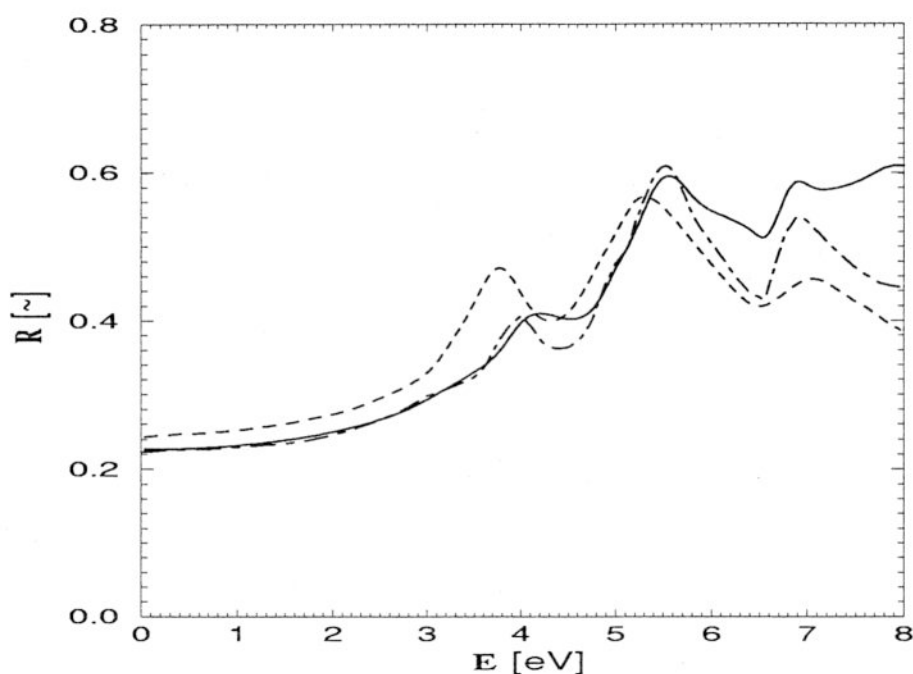
Fosforek galu krystalizuje w strukturze blendy cynkowej przedstawionej na rysunku 5.15. Tą strukturę można również traktować jako powierzchniowo centrowaną sieć regularną z dwupunktową bazą: 0 oraz $\frac{1}{4}a(1; 1; 1)$. Jeżeli początek układu współrzędnych przesuniemy wzdłuż głównej przekątnej komórki sześcienniej o jedną ósmą długości tej przekątnej czyli o wektor $\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{8}a(1; 1; 1)$ wówczas położenia atomów w nowej przesuniętej komórce będą miały położenia $\boldsymbol{\tau}$ (np. dla kationu) oraz $-\boldsymbol{\tau}$ (np. dla anionu). Dlatego też, dla materiałów krystalizujących w strukturze blendy cynkowej wygodnie jest wyrażenie na element macierzowy (równanie 4.18) dla pseudopotencjału lokalnego przedstawić w postaci

$$V_{LOC}^{PS}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}', E_{\mathbf{k}}) = V_{LOC}^S(G) \cos(\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}) + iV_{LOC}^A(G) \sin(\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}) , \quad (\text{B.1})$$

gdzie i to jednostka urojona a $V_{LOC}^S(G)$ i $V_{LOC}^A(G)$ to odpowiednio symetryczne i antysymetryczne lokalne formfaktory dane zależnościami:

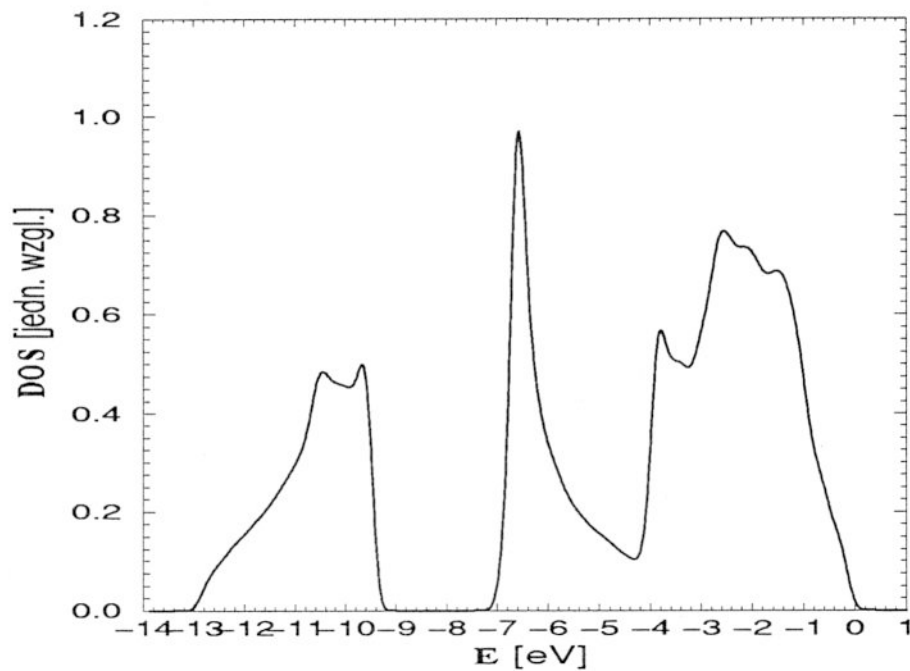
$$\begin{aligned} V_{LOC}^S(G) &= \frac{1}{2} \left(V_{LOC}^{kat}(G) + V_{LOC}^{ani}(G) \right) , \\ V_{LOC}^A(G) &= \frac{1}{2} \left(V_{LOC}^{kat}(G) - V_{LOC}^{ani}(G) \right) . \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

$V_{LOC}^{kat}(\mathbf{G})$ i $V_{LOC}^{ani}(\mathbf{G})$ są to odpowiednio formfaktory lokalne dla kationu i anionu. Niech symbol $V(h; k; l)$ oznacza formfaktor $V(G)$ dla wektora $\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a}(h; k; l)$. Wówczas dla powierzchniowo centrowanej sieci regularnej oraz z własności funkcji $\sin$ oraz $\cos$ wynika że tylko następujące formfaktory: $V^S(1; 1; 1)$, $V^S(2; 2; 0)$, $V^S(3; 1; 1)$, $V^A(1; 1; 1)$, $V^A(2; 0; 0)$ oraz $V^A(3; 1; 1)$ dają wkład do elementu macierzowego lokalnego pseudopotencjału przy czym został zaniedbany wkład pseudopotencjału dla wektorów $\mathbf{G}$ spełniających warunek: $G^2 > 11 \left(\frac{2\pi}{a} \right)^2$.



Rysunek B.1. Eksperymentalna (linia przerywana) i obliczona (linia ciągła) metodą empirycznego pseudopotencjału widma współczynnika odbicia dla GaP. Linia kropkowo-przerywaną zaznaczono wyniki obliczeń zaczerpnięte z pracy [60].

W dodatku tym autor rozprawy w ramach testu przeprowadził obliczenia opracowanego przez siebie programu do obliczeń metodą NEPM dla GaP. Wyniki te są powtórzeniem wyników przedstawionych w pracy [60]. W tabelach B.1 oraz B.2 zebrano parametry zaczerpnięte z pracy [60] i użyte przez autora rozprawy. Stała sieci fosforku galu wynosi $a = 5.45\text{\AA}$. W tabeli B.3 zebrano dla porównania wyniki teoretyczne z danymi doświadczalnymi. Na rysunkach B.1 oraz B.2 przedstawiono odpowiednio współczynnik odbicia oraz gęstość stanów dla fosforku galu. W oryginalnej pracy Chelikowsky'ego oraz Cohena [60] był użyty schemat Löwdina w którym około 50 funkcji falowych było uwzględnione dokładnie oraz następne 50 funkcji w sposób przybliżony. Autor rozprawy użył w swoich obliczeniach użył 181 funkcji falowych, nie użył schematu Löwdina oraz do obliczeń całek w strefie Brillouina użył metody tetraedrów [41]. Przedstawione w tym dodatku wyniki wskazują na to że program wolny jest od błędów merytorycznych.



Rysunek B.2. Obliczona metodą empirycznego pseudopotencjału gęstość stanów pasma walencyjnego GaP.

Formfaktor	Wartość [Ry]	Formfaktor	Wartość [Ry]
$V^S(1; 1; 1)$	-0.230	$V^A(1; 1; 1)$	0.100
$V^S(2; 2; 0)$	0.020	$V^A(2; 0; 0)$	0.070
$V^S(3; 1; 1)$	0.057	$V^A(3; 1; 1)$	0.025

Tabela B.1. Parametry określające lokalną część pseudopotencjału [60].

Symbol parametru	Kation	Anion
α	0.0 [Ry]	0.32 [Ry]
β	0.30 [°]	0.05 [°]
A_2^{NL}	0.40 [Ry]	0.45 [Ry]
R_0	1.27 [Å]	1.058 [Å]

Tabela B.2. Parametry określające nielokalną część pseudopotencjału [60].

Symbol pasma	Autor	Teoria [60]	Eksperyment ^a	Eksperyment ^b
$E(\Gamma_{1V})$	-12.992	-12.99	-12.3	-13.2
$E(\Gamma_{15V})$	0.000	0.00		
$E(\Gamma_{1C})$	2.906	2.88	2.895 ^c	2.866 ^d
$E(\Gamma_{15C})$	5.230	5.24		
$E(X_{1V})$	-9.463	-9.46		-9.6
$E(X_{3V})$	-7.057	-7.07	-6.8	
$E(X_{5V})$	-2.719	-2.73	-3.0	-2.7
$E(X_{1C})$	2.157	2.16		
$E(L_{1V})$	-10.599	-10.60	-10.8	-10.6
$E(L_{2V})$	-6.835	-6.84	-6.8	-6.9
$E(L_{3V})$	-1.094	-1.10	-0.9	-1.2
$E(L_{1C})$	2.804	2.79		
$E(L_{3C})$	5.723	5.74		

^aSolal F., Jezequel G., Houzay F., Barski A., Pinchaux R., *Solid State Commun.*, **52** 37 (1984)

^bLey L., Pollak R.A., McFeely R.R., Kowalczyk S.P., *Phys. Rev.*, **B9** 600 (1974)

^cNelson D.F., Johnson L.F., Gershenson M., *Phys. Rev.*, **135**, A1399 (1964)

^dTakizawa T., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **52**, 1057 (1983)

Tabela B.3. Wartości własne dla GaP w punktach Γ , X oraz L . Wszystkie wartości podano w elektronowoltach.

Dodatek C.

Algorytmy optymalizacyjne

W tej części uzupełnienia opiszę algorytmy metod numerycznych użyte do obliczeń nie-lokalną empiryczną metodą pseudopotencjału. Algorytmy optymalizacyjne umożliwiają zautomatyzowanie procesu obliczeniowego. Zostały one opisane tutaj gdyż odbiegają one od tematu niniejszej rozprawy i są jedynie narzędziem. Uzupełnienie to tylko zapoznaje z podstawowymi pojęciami oraz podaje podstawowe własności zastosowanych algorytmów.

Co to jest optymalizacja ? Na to pytanie można odpowiedzieć w ten sposób: celem optymalizacji jest znalezienie takiej kombinacji parametrów (niezależnych parametrów) które dają optymalną wartość danej wielkości, przy czym możliwe jest także uwzględnienie pewnych ograniczeń na parametry. Algorytmy optymalizacyjne są to metody pozwalające na znalezienie owych parametrów. Wielkość którą optymalizujemy (minimalizujemy lub maksymalizujemy) zwykło się nazywać funkcją celu lub funkcją kryterialną. Poszukiwane parametry które mogą być zmieniane w czasie optymalizacji nazywają się też zmiennymi decyzyjnymi lub kontrolującymi. Uwzględnienie ograniczeń na obszar zmienności parametrów odbywa się poprzez warunki ograniczające: równowartościowe lub nierównowartościowe. Oczywiście jest, że szukanie minimum funkcji celu $f(x)$ jest równoważne szukanie maximum funkcji celu postaci $-f(x)$. Matematycznie problem optymalizacji może być sformułowany następująco:

$$\text{Minimalizuj } f(x), \quad x = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$$

z warunkami:

$$\begin{aligned}c_i(x) &= 0, & i &= 1, 2, \dots, m', \\c_j(x) &> 0, & j &= m' + 1, m' + 2, \dots, m,\end{aligned}$$

gdzie:

$f(x)$ — funkcja celu,

x — wektor kolumnowy n -niezależnych zmiennych,

$c_i(x)$ — warunek ograniczający równowartościowy,

$c_j(x)$ — warunek ograniczający nierównowartościowy.

Metody optymalizacji można klasyfikować na różne sposoby [114]. Jedną z klasyfikacji może być:

- rodzaj funkcji celu (metody liniowe, kwadratowe),
- rodzaj parametrów (ciągłe, dyskretne (całkowitoliczbowe) i mieszane),
- rodzaj metody poszukiwania (analityczne, enumeratywne (przeglądowe) oraz losowe).

Wydaje mi się, że najlepszą klasyfikacją jest klasyfikacja oparta na metodzie wyszukiwania.

Metody analityczne. Metody te dzielą się zasadniczo na dwie klasy: metody pośrednie i metody bezpośrednie. W metodach pośrednich poszukujemy lokalnych ekstremów rozwiązując układ równań (zazwyczaj nieliniowych) otrzymanych przez przyrównanie gradientu funkcji celu do zera. Metody bezpośrednie polegają na „skakaniu” po wartościach funkcji w kierunku wyznaczonym przez lokalny gradient. Metody te mają kilka wad. Po pierwsze, obie metody (pośrednia i bezpośrednia) mają zakres lokalny, szukamy bowiem optymalnego rozwiązania w sąsiedztwie danego punktu. W związku z tym są one bardzo wrażliwe na wybór punktu startowego (początkowego). Po drugie, zastosowanie metod analitycznych jest uzależnione od istnienia pochodnych (tj. dobrze określonych kątów nachylenia). Nawet jeśli dopuścimy numeryczną aproksymację pochodnych, jest to wciąż poważne ograniczenie. Rzeczywisty świat optymalizacji pełen jest nieciągłości i przepastnych przestrzeni o skomplikowanej topologii — z tego względu metody analityczne mają

dość ograniczony obszar stosowalności i praktycznie poza obszarem zastosowań przewidzianym dla siebie spisują się kiepsko.

Metody enumeracyjne. Idea tej metody jest całkiem oczywista: mając skończoną przestrzeń poszukiwań (lub dyskretny odpowiednik przestrzeni nieskończonej — ciągłej), algorytm oblicza wartość funkcji celu, przeglądając po kolei wszystkie punkty przestrzeni. Chociaż ten rodzaj algorytmu jest atrakcyjny ze względu na prostotę, jednak ostatecznie musi zostać zdyskwalifikowany z jednego prostego powodu — nieefektywności. W wielu spotykanych w praktyce przypadkach mamy do czynienia z przestrzeniami, które są zbyt wielkie na to, by sprawdzanie wszystkich ich elementów po kolei mogło zakończyć się znalezieniem użytecznej odpowiedzi.

Metody losowe (stochastyczne). Metody te można podzielić na dwie klasy:

- metody poszukiwania losowego na ślepo,
- metody poszukiwania poprzez adaptacyjne próbkowanie.

Metody poszukiwania losowego na ślepo są najprostszą klasą metod stochastycznych. Przykładem może być tutaj metoda MONTE CARLO — generuje ona losowe próbki zgodne z założonym rozkładem prawdopodobieństwa — następnie wybierana jest najlepsza próbka. Metody wyszukiwania poprzez adaptacyjne próbkowanie — polegają generalnie rzecz biorąc na gromadzeniu oraz wyciąganiu informacji na podstawie przebadanych próbek a następnie poklasyfikowaniu z uwagi na wartość funkcji celu i zadecydowaniu który region przestrzeni parametrów będziemy analizować dalej. Do tej klasy metod należą algorytmy genetyczne oraz algorytm symulowanego wyżarzania.

C.1. Algorytmy genetyczne

Algorytmy genetyczne (GA) — są próbą symulacji zjawiska naturalnej ewolucji pierwszy raz zaobserwowanej przez Darwina [97]. Próby zastosowania idei teorii ewolucji Darwina w metodach obliczeniowych datuje się od wczesnych lat 60-tych. Teoretyczne podstawy GA zostały przedstawione przez Hollanda [98] w roku 1975. W tym samym roku de Jong [99] w swojej pracy doktorskiej przeanalizował schematy zaproponowane przez Hollanda dając podwaliny pod współczesną teorię algorytmów genetycznych. Podstawowe schematy GA oraz obszerny opis ich właściwości można znaleźć w pracach [96, 100]

Różnice między GA a tradycyjnymi algorytmami opartymi na metodzie analitycznej można streścić w kilku punktach:

1. GA nie przetwarzają bezpośrednio parametrów zadania, lecz ich zakodowaną postać.
2. GA prowadzą poszukiwania, wychodząc nie z pojedynczego punktu, lecz z pewnej ich populacji.
3. GA korzystają tylko z funkcji celu, nie zaś jej pochodnych lub innych pomocniczych informacji.
4. GA stosują probabilistyczne, a nie deterministyczne reguły wyboru.

Algorytmy genetyczne wymagają zakodowania zbioru parametrów zadania optymalizacji w postaci skończonego ciągu znaków z pewnego skończonego alfabetu. Okazuje się, że algorytmy genetyczne potrafią wyzyskać podobieństwo ciągów kodowych — niezależnie od metody kodowania — jeśli tylko ze schematów cegiełek (tj. wąskich schematów o wysokim przystosowaniu) można budować niemal optymalne rozwiązania. W literaturze [100] proponuje się kierować dwiema podstawowymi zasadami których powinno się przestrzegać podczas kodowania:

1. Zasada znaczących cegiełek:

Kod należy dobierać w taki sposób, żeby schematy niskiego rzędu i o małej rozpiętości wyrażały własności zadania oraz pozostawały względnie niezależne od schematów o innych ustalonych pozycjach.

2. Zasada minimalnego alfabetu:

Należy wybrać najmniejszy alfabet w którym dane zadanie wyraża się w sposób naturalny.

W wielu metodach optymalizacji nasze działania polegają na uważnym przemieszaniu się z punktu do w pewnej przestrzeni decyzyjnej, zgodnie z regułą wyboru określającą natępny punkt. Nie jest to jednak sposób bezpieczny, gdyż stanowi on dobrą receptę na zlokalizowanie fałszywych (tj. nieglobalnych) maksimów w wielomodalnych (zawierających wiele ekstremów) przestrzeniach poszukiwań. Algorytmy genetyczne pracują na bogatej „bazie” punktów (populacji ciągów kodowych), wspinając się równocześnie na

wiele maksimów. Praca na populacji uniezależnia *GA* od wyboru punktu startowego co dodatkowo zwiększa szansę znalezienia globalnego minimum.

Wiele technik poszukiwania ekstremum podczas procesu optymalizacji korzysta ze znacznej ilości informacji pomocniczych np: pochodne. *GA* wcale tych dodatkowych informacji nie potrzebuje — są one bowiem ślepe. Aby prowadzić efektywne poszukiwanie coraz to lepszych rozwiązań muszą one znać wyłącznie wartość funkcji celu związanych z poszczególnymi ciągami kodowymi. Ta właściwość czyni z algorytmu genetycznego metodę bardziej kanoniczną niż wiele innych metod poszukiwania. Każde zadanie poszukiwania optimum ma swoją wewnętrzną metrykę, istotną dla procesu optymalizacji. Jednak informacje pomocnicze dla różnych zadań mogą przyjmować bardzo odmienne postacie. Rezygnacja z tych dodatkowych informacji ma dwie konsekwencje: pierwsza — pozwala nam mieć nadzieję że taka metoda będzie ogólna; druga — może się to odbić na efektywności algorytmu.

Jak już było powiedziane *GA* operują na całej populacji oraz wykorzystują wyłącznie wartości funkcji celu. Posługując się wyborem losowym (którego rozkład prawdopodobieństwa wyboru jest skorelowany z rozkładem statystycznym wartości funkcji celu w populacji) jako przyborem wskazującym kierunek dalszych poszukiwań — *GA* porusza się ku obszarom, w których można spodziewać się znacznej poprawy wyników.

C.1.1. Prosty algorytm genetyczny

Prosty algorytm genetyczny *sGA* [98, 99, 100] — operuje na określonej populacji próbek używając pewnej reprezentacji oraz prowadzi optymalizację używając trzech prostych operacji: selekcji, krzyżowania oraz mutacji. Poniżej został zamieszczony pseudokod prostego algorytmu genetycznego.

```
/* Initialization */
t=0;
Initialize (Pop(t));    // Set generation number to zero
                        // Initialize the population at random
Evaluate (Pop(t));     // Evaluate the fitness values
Repeat
{
```

```

    Selection (Pop(t)); // Select better strings
    Crossover (Pop(t)); // Cross better string to produce offstrings
    Mutation (Pop(t)); // Mutate strings
    Evaluate (Pop(t)); // Evaluate fitness
    t=t+1; // Increment generation counter
}
Until ( (termination Criteria TRUE) );

```

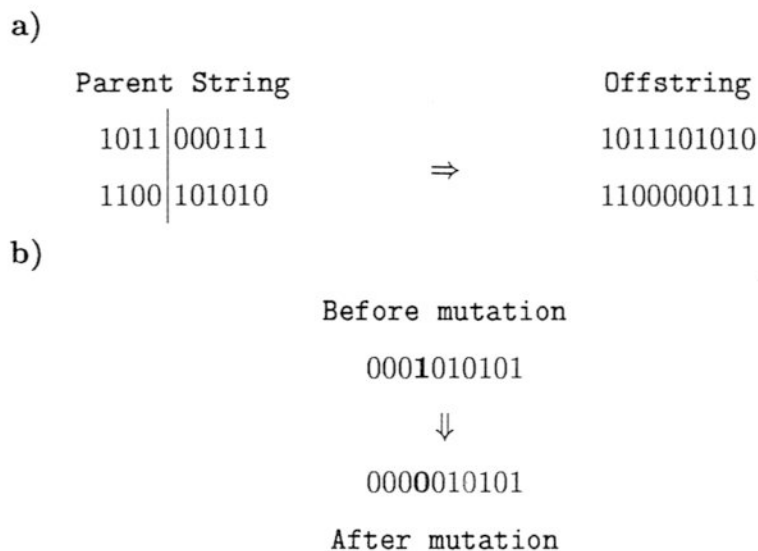
Reprezentacja. Najczęściej używanym sposobem kodowania parametrów w algorytmach genetycznych jest kodowanie parametrów do postaci binarnego łańcucha (tzn. łańcucha złożonego tylko z dwu cyfr 0 i 1). W przypadku doczynienia z jednym parametrem powszechnie stosowanym sposobem jest liniowe odwzorowanie przedziału $[0; 2^l - 1]$ w zadany przedział zmienności parametru $[U_{min}; U_{max}]$, gdzie l — długość łańcucha. Dokładność tak skonstruowanego odwzorowania jest równa

$$\pi = \frac{U_{max} - U_{min}}{2^l - 1}. \quad (C.1)$$

Aby skonstruować kod w przypadku wieloparametrycznym wystarczy po prostu skonkatenować (połączyć) bloki kodowe reprezentujące poszczególne parametry. Każdy blok może mieć, oczywiście, inną długość i reprezentować inny przedział $[U_{min}; U_{max}]$.

Nasz termin binarny łańcuch lub bardziej ogólnie ciąg kodowy odpowiada mniej więcej pojęciu *chromosomu* w naukach biologicznych. W terminologii biologicznej chromosom składa się z *genów*, które mogą występować w penej liczbie odmian zwanych *allelami*. W genetyce wyodrębnia się umiejscowienie genu (*locus*) oraz jego funkcje. W świecieżywionym materiał genetyczny określający budowę i funkcjonowanie organizmu składa się zazwyczaj z jednego lub więcej chromosomów. Zespół taki zwany jest *genotypem*. Jego algorytmiczny odpowiednik nazywamy strukturą. Organizmy żywe ukształtowane w wyniku interakcji pełnego zespołu genetycznego ze środowiskiem określane są jako *fenotypy*. Jego algorytmicznym odpowiednikiem jest zbiór parametrów, punkty. Najbardziej przystosowany osobnik posiada fenotyp który jest poszukiwanym rozwiązaniem naszego zadania.

Selekcja. Operator wyboru (selekcji) jest odpowiedzialny za znalezienie lepszych regionów w przestrzeni poszukiwań. Operacja selekcji polega na porządkowaniu (sortowaniu)



Rysunek C.1. Podstawowe operacje w sGA. a) operacja krzyżowania;
b) operacja mutacji.

członków populacji ze względu na wartość funkcji celu (fitness) oraz na dawaniu większej ilości kopii lepszych łańcuchów (bardziej przystosowanych osobników) kosztem gorszych osobników. Istnieje wiele różnych operatorów selekcji [115, 116]. Najczęściej używanymi są:

- roulette wheel selection [98]
- tournament selection [117, 118]
- stochastic remainder selection [117, 119]

Choć wszystkie te operacje różnią się w szczegółach posiadają jednak jedną wspólną cechę: dają więcej kopii lepszych łańcuchów (chromosomów).

Krzyżowanie. Operacja krzyżowania polega na wymianie kawałka lub kawałków ciągu kodowego (chromosomu) między dwoma łańcuchami (chromosomami). Najczęściej używanym rodzajem krzyżowania jest tzw. krzyżowanie proste (*single point crossover*) [98]. Operacja ta jest przedstawiona na rysunku C.1a. Wiele różnych operacji krzyżowania było zaproponowanych w literaturze [100]. Operacja ta jest zwykle stosowana z dużym prawdopodobieństwem.

Mutacja. Operacja mutacji polega na losowej zmianie genów w chromosomie czyli w języku naszego algorytmu polega na zamianie cyfr z łańcucha binarnego. Operację mutacji przedstawiono na rysunku C.1b, zwykle stosuje się ją z niskim prawdopodobieństwem.

C.2. Symulowane wyżarzanie

Algorytmy symulowanego wyżarzania (SA) — są analogią do tego w jaki sposób metal ochładza się i krzepnie osiągając minimum energii w postaci polikryształu. Algorytm oparty jest na idei Metropolisia [101], który zaproponował metodę znajdowania stanu równowagi zbioru atomów w danej temperaturze. Pincus [102] zauważył związek między tym algorytmem a minimalizacją funkcji, ale dopiero Kirkpatrick [103] zaproponował postać algorytmu służącą jako metodę optymalizacji. Podsumowując — idea symulowanego wyżarzania polega na losowym poszukiwaniu minimum wykorzystując w tym celu znajomość tylko funkcji celu (nie wykorzystuje się pochodnych w procesie obliczeń), przy czym algorytm posiada wbudowany mechanizm który po znalezieniu minimum lokalnego pozwala na wydostanie się z tego minimum i znalezienia minimum globalnego tzw. mechanizm depułpkowania.

W SA używa się pojęcia *stanu* — jest to po prostu punkt w przestrzeni poszukiwań (zbiór parametrów) lub też w węższym sensie — punkt w przestrzeni poszukiwań który został uznany jao ostatnio znalezione minimum funkcji. Algorytm SA składa się z trzech wzajemnie oddziałujących kroków:

1. Sposób w jaki odbywa się generacja kolejnych stanów dla danej temperatury T .
2. Sposób w jaki akceptowana jest wartość funkcji celu jako nowo znalezione minimum.
3. Sposób w jaki określana jest zmiana temperatury podczas kolejnych generacji stanów.

Generacja stanów dla danej temperatury powinna mieć rozkład gęstości prawdopodobieństwa którego pik ma kształt gaussowski, natomiast ogon gęstości ma kształt lorentzowski. Taki rozkład prawdopodobieństwa pozwala na okazjonalne „długie skoki” podczas gdy badanie jest „lokalne otoczenie” wokół obecnie znalezionej minimum. Drugi krok decyduje

o tym, czy właśnie wygenerowany stan można uznać za tymczasowe minimum. Jeśli nowo wygenerowany stan ma wartość funkcji celu (w żargonie SA zwaną energią) mniejszą od dotychczasowo wygenerowanej, to punkt ten jest nowym tymczasowym minimum. Jeśli natomiast nowo wygenerowany stan ma energię wyższą to będzie on nowym tymczasowym stanem z prawdopodobieństwem określonym przez funkcję akceptacji. Trzeci krok mówi nam jak zmieniać pewien parametr zwany temperaturą w czasie obliczeń. Temperatura — jest tutaj sztucznym parametrem wprowadzonym do algorytmu który nie ma nic wspólnego z termodynamicznym pojęciem temperatury używanym w fizyce (tak samo jak powyżej zdefiniowana energia — wartość funkcji celu). Parametr ten określa nam kształt rozkładu gęstości prawdopodobieństwa wyboru następnego stanu oraz kształt funkcji akceptacji. Zmiana temperatury zależy od parametru wyżarzania (*annealing-time step*) który gra rolę czasu w tym algorytmie.

C.2.1. Schemat algorytmu

Poniżej przedstawiony jest schemat symulowanego wyżarzania:

```
/* Initialization */
T=High_temperature;           // Initialize the temperature to
                               // high value
Initialize(x);                 // Randomly initialize the state
Evaluate(x);                   // Evaluate the objective function
                               // value
x_global=x;                    // Set current global minimum
{
  Repeat
  {
    Generate(x');              // Generate new state
    Evaluate(x');              // Evaluate the objective function
                               // value
    If (Metropolis_criterion(x,x') TRUE)
      x=x'                     // Change state to x'
  }
}
```

```

Until (Equilibrium is reached)
  x_global=x;           // Update the state
  k=k+1;                // Increase the annealing-time step
  Decrease(T);          // Decrease the temperature
}

Until (T<T_min Or (termination criterion TRUE))

```

Inicjalizacja. Na początku symulowanego wyżarzania musimy ustalić temperaturę początkową T_0 , przy czym powinna być ona „dostatecznie wysoka”. W praktyce oznacza to, że T_0 albo ustala się arbitralnie (jest rzędu $10^4 \div 10^5$) albo na przykład w sposób zaproponowany w pracy [120] jako

$$T_0 = \frac{\delta^- f^-}{\ln(\chi_0)}, \quad (\text{C.2})$$

gdzie $\delta^- f^-$ — wartość średnia przyrostu funkcji celu obliczona dla kilku losowo wygenerowanych stanów a $\chi_0 = 0.8$ — arbitralna wartość zaproponowana w [120] — jest ona miarą prawdopodobieństwa akceptacji nowego stanu. Mając daną temperaturę T_0 generujemy nowy stan, obliczamy wartość funkcji celu dla tego stanu i przyjmujemy że jest to nasz stan początkowy.

Generacja nowego stanu. W zależności od tego jaką postać ma rozkład prawdopodobieństwo wyboru następnego stanu $g(\Delta x)$ możemy symulowane wyżarzanie podzielić na klasy:

1. Boltzmanowski

$$g(\Delta x) = (2\pi T)^{-D/2} \exp\left(\frac{-\Delta x^2}{2T}\right), \quad (\text{C.3})$$

gdzie $\Delta x = x - x_0$ (zwykle za x_0 bierze się poprzednio zaakceptowany stan) a D określa nam ilość parametrów. Dla takiego rozkładu udowodniono [121], że temperatura powinna zmieniać się w sposób

$$T = \frac{T_0}{\ln k}, \quad (\text{C.4})$$

k — index wyżarzania, aby algorytm symulowanego wyżarzania osiągnął globalne minimum.

2. Cauchy’ego

$$g(\Delta x) = \frac{T}{(\Delta x^2 + T^2)^{(D+1)/2}}, \quad (\text{C.5})$$

gdzie $\Delta x = x - x_0$ (zwykle za x_0 bierze się poprzednio zaakceptowany stan) a D określa nam ilość parametrów. Dla takiego rozkładu temperatura powinna się zmieniać w sposób:

$$T = \frac{T_0}{k}, \quad (\text{C.6})$$

k — index wyżarzania, aby algorytm symulowanego wyżarzania mógł osiągnąć globalne minimum [122].

W zależności od tego jaki wybrano rozkład prawdopodobieństwa $g(\Delta x)$ SA bywa nazywany:

- dla rozkładu Boltzmanowskiego — Boltzmanowskie wyżarzanie (BA).
- dla rozkładu Cauchy'ego — szybkie wyżarzanie (FA).

Kryterium Metropolisa. Kryterium to mówi nam o prawdopodobieństwie akceptacji nowego stanu jako aktualnego minimum i wyraża ono sznse otrzymania nowego stanu E_{l+1} w stosunku do poprzedniego E_l

$$h(x) = \frac{\exp(-E_{l+1}/T)}{\exp(-E_{l+1}/T) + \exp(-E_l/T)} = \frac{1}{1 + \exp(\Delta E/T)} \approx \exp(-\Delta E/T), \quad (\text{C.7})$$

gdzie $h(x)$ — funkcja akceptacji, E_l oraz E_{l+1} wartości funkcji celu (energii) odpowiednio dla stanu zaakceptowanego oraz dla nowego stanu x .

Stan równowagi. Stan równowagi osiągnięty jest wtedy gdy energia dla aktualnego stanu x jest mniejsza od energii dla stanu x_{global} .

Jak już było wspomniane sposób w jaki zmienia się temperatura zależy od rodzaju rozkładu prawdopodobieństwa $g(\Delta x)$. Czasami aby przyspieszyć obliczenia stosuje się empiryczne metody zmniejszania temperatury jak np:

- exponential cooling scheme [123]

$$T_{k+1} = \alpha \cdot T_k, \quad \alpha = 0.95. \quad (\text{C.8})$$

- linear cooling scheme [124]

$$T_{k+1} = T_k - \Delta T. \quad (\text{C.9})$$

Warunek zakończenia poszukiwania minimum. Warunek ten może być określony na kilka różnych sposobów. W gruncie rzeczy zależy on od naszych preferencji oraz od tego z jak trudnym problemem optymalizacyjnym mamy doczynienia. Oto kilka możliwych sposobów zakończenia programu:

- Iloraz ilości zaakceptowanych stanów do wszystkich wygenerowanych stanów jest mniejszy od pewnej wartości.
- Ilość zaakceptowanych stanów została osiągnięta.
- Dla danej temperatury T po wygenerowaniu N stanów nie znaleziono „lepszego” stanu.

Dodatek D.

Wektory własne w punkcie Γ dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2

W dodatku tym zamieszczono tabelę D.2 w której podano część rzeczywistą wektorów własnych otrzymanych w wyniku diagonalizacji równania sekularnego. Jak było już wspomniane, dla pełnej struktury krystalograficznej równanie sekularne jest macierzą zespoloną. Tabela D.2 została wyliczona przy użyciu wszystkich 2773 funkcji falowych tzn. nie wykorzystano tutaj metody Löwdina. W tabeli D.1 pokazany jest wpływ zastosowania metody Löwdina na wartości przerw energetycznych. Wszystkie wartości przerw energetycznych podano w elektronowoltach.

Przerwa energetyczna	Wszystkie funkcje	Metoda Löwdina	Przerwa energetyczna	Wszystkie funkcje	Metoda Löwdina
E_Γ	1.5788	1.5836	E_X	2.5806	2.5858
E_{Γ_2}	1.7193	1.7236	$E_{\Gamma-X}$	2.3912	2.3957
E_M	3.0317	3.0335	E_Z	2.3517	2.3566
$E_{\Gamma-M}$	2.2029	2.2063	$E_{\Gamma-Z}$	1.8872	1.8924
E_R	2.6461	2.6488	E_A	3.8430	3.8452
$E_{\Gamma-R}$	2.2411	2.2443	$E_{\Gamma-A}$	2.9929	2.9958

Tabela D.1. Wpływ użycia metody Löwdina na wartości przerw energetycznych.

W tabeli D.2 symbolem hkl oznaczono falę płaską o wektorze falowym $\mathbf{G}$ wynoszącym $h\mathbf{k}_x + k\mathbf{k}_y + l\mathbf{k}_z$. Ponadto tabela ta zawiera energię pasm podaną w elektronowoltach.

hkl	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
000	0.9296	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
001	0.0000	-.6393	0.6344	0.0000	0.0483	0.0000	0.0000	0.0987	0.0000	0.0000
00 $\bar{1}$	0.0000	-.6393	-.6344	0.0000	-.0483	0.0000	0.0000	-.0987	0.0000	0.0000
010	0.0000	0.0000	0.0695	-.4230	-.3753	-.5995	0.0049	-.1894	-.0122	0.0000
0 $\bar{1}$ 0	0.0000	0.0000	-.0695	0.4230	0.3753	-.5995	0.0049	0.1894	0.0122	0.0000
100	0.0000	0.0000	-.0695	-.4230	0.3753	0.0049	0.5995	0.1894	-.0122	0.0000
$\bar{1}$ 00	0.0000	0.0000	0.0695	0.4230	-.3753	0.0049	0.5995	-.1894	0.0122	0.0000
011	-.0130	0.0126	0.0382	0.0162	0.1591	-.0132	0.0001	-.2861	-.3301	0.0040
0 $\bar{1}$ 1	0.0130	-.0126	-.0382	-.0162	-.1591	-.0132	0.0001	0.2861	0.3301	0.0040
01 $\bar{1}$	0.0130	-.0126	0.0382	0.0162	0.1591	-.0132	0.0001	-.2861	-.3301	-.0040
0 $\bar{1}$ $\bar{1}$	-.0130	0.0126	-.0382	-.0162	-.1591	-.0132	0.0001	0.2861	0.3301	-.0040
101	0.0130	0.0126	0.0382	-.0162	0.1591	-.0001	-.0132	-.2861	0.3301	-.4674
$\bar{1}$ 01	-.0130	-.0126	-.0382	0.0162	-.1591	-.0001	-.0132	0.2861	-.3301	-.4674
10 $\bar{1}$	-.0130	-.0126	0.0382	-.0162	0.1591	-.0001	-.0132	-.2861	0.3301	0.4674
$\bar{1}$ 0 $\bar{1}$	0.0130	0.0126	-.0382	0.0162	-.1591	-.0001	-.0132	0.2861	-.3301	0.4674
E	-3.382	-2.346	-2.338	-1.671	-1.568	-1.538	-1.538	-1.496	-1.417	-1.401
hkl	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
011	-.4674	0.0057	-.0038	-.0227	0.0000	0.0000	0.3232	-.3233	-.4462	0.0004
0 $\bar{1}$ 1	-.4674	-.0057	0.0038	0.0227	0.0000	0.0000	-.3232	0.3233	-.4462	0.0004
01 $\bar{1}$	0.4674	-.0057	0.0038	0.0227	0.0000	0.0000	-.3232	0.3233	-.4462	0.0004
0 $\bar{1}$ $\bar{1}$	0.4674	0.0057	-.0038	-.0227	0.0000	0.0000	0.3232	-.3233	-.4462	0.0004
101	-.0040	-.0057	-.0038	0.0227	0.0000	0.0000	0.3232	0.3234	-.0004	-.4462
$\bar{1}$ 01	-.0040	0.0057	0.0038	-.0227	0.0000	0.0000	-.3232	-.3234	-.0004	-.4462
10 $\bar{1}$	0.0040	0.0057	0.0038	-.0227	0.0000	0.0000	-.3232	-.3234	-.0004	-.4462
$\bar{1}$ 0 $\bar{1}$	0.0040	-.0057	-.0038	0.0227	0.0000	0.0000	0.3232	0.3234	-.0004	-.4462
002	0.0000	-.2919	0.0000	-.5163	0.0000	0.0000	0.0000	0.0413	0.0000	0.0000
00 $\bar{2}$	0.0000	-.2919	0.0000	-.5163	0.0000	0.0000	0.0000	0.0413	0.0000	0.0000
110	0.0398	0.3658	0.0000	-.2061	-.4188	0.0000	0.0000	0.0070	0.0000	0.0000
$\bar{1}$ 10	-.0404	-.3658	0.0000	0.2061	-.4188	0.0000	0.0000	-.0070	0.0000	0.0000
1 $\bar{1}$ 0	0.0404	-.3658	0.0000	0.2061	-.4188	0.0000	0.0000	-.0070	0.0000	0.0000
$\bar{1}$ $\bar{1}$ 0	-.0398	0.3658	0.0000	-.2061	-.4188	0.0000	0.0000	0.0070	0.0000	0.0000
111	-.0118	0.0000	0.3423	0.0000	0.0000	-.1058	0.0037	0.0000	0.0765	0.0763
$\bar{1}$ 11	0.0116	0.0000	-.3423	0.0000	0.0000	-.1058	-.0037	0.0000	-.0763	0.0765
1 $\bar{1}$ 1	-.0116	0.0000	-.3423	0.0000	0.0000	-.1058	-.0037	0.0000	0.0763	-.0765
11 $\bar{1}$	-.0118	0.0000	0.3423	0.0000	0.0000	0.1058	0.0037	0.0000	-.0765	-.0763
$\bar{1}$ 1 $\bar{1}$	0.0118	0.0000	0.3423	0.0000	0.0000	-.1058	0.0037	0.0000	-.0765	-.0763
1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	0.0116	0.0000	-.3423	0.0000	0.0000	0.1058	-.0037	0.0000	0.0763	-.0765
$\bar{1}$ 11	-.0116	0.0000	-.3423	0.0000	0.0000	0.1058	-.0037	0.0000	-.0763	0.0765
11 $\bar{1}$	0.0118	0.0000	0.3423	0.0000	0.0000	0.1058	0.0037	0.0000	0.0765	0.0763
E	-1.401	-0.713	-0.622	-0.613	-0.538	-0.479	2.1708	2.1728	2.2869	2.2869

hkl	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
002	0.0000	0.0000	-0.6623	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0114	0.0000
00 $\bar{2}$	0.0000	0.0000	0.6623	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0114	0.0000
110	0.5139	-0.4102	0.0000	0.0059	-0.0061	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$\bar{1}\bar{1}0$	-0.4102	-0.5139	0.0000	-0.0061	-0.0059	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1 $\bar{1}0$	0.4102	0.5139	0.0000	0.0061	0.0059	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$\bar{1}\bar{1}0$	-0.5139	0.4102	0.0000	-0.0059	0.0061	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
111	0.0192	0.0241	0.0000	0.3111	0.3012	-0.3779	-0.2228	-0.0572	0.0000	0.0586
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	-0.0241	0.0192	0.0000	-0.3012	0.3111	-0.2228	0.3779	0.0572	0.0000	-0.0579
1 $\bar{1}\bar{1}$	0.0241	-0.0192	0.0000	0.3012	-0.3111	0.2228	-0.3779	0.0572	0.0000	0.0579
11 $\bar{1}$	0.0192	0.0241	0.0000	0.3111	0.3012	0.3779	0.2228	0.0572	0.0000	-0.0586
$\bar{1}\bar{1}1$	-0.0192	-0.0241	0.0000	-0.3111	-0.3012	0.3779	0.2228	-0.0572	0.0000	-0.0586
1 $\bar{1}1$	-0.0241	0.0192	0.0000	-0.3012	0.3111	0.2228	-0.3779	-0.0572	0.0000	0.0579
11 $\bar{1}$	0.0241	-0.0192	0.0000	0.3012	-0.3111	-0.2228	0.3779	-0.0572	0.0000	-0.0579
$\bar{1}\bar{1}1$	-0.0192	-0.0241	0.0000	-0.3111	-0.3012	-0.3779	-0.2228	0.0572	0.0000	0.0586
012	0.0744	0.0083	0.0090	-0.1502	0.0024	-0.0184	-0.0711	-0.2668	-0.2653	-0.3658
0 $\bar{1}\bar{2}$	0.0744	0.0083	-0.0090	-0.1502	0.0024	-0.0184	-0.0711	0.2668	0.2653	-0.3658
01 $\bar{2}$	-0.0744	-0.0083	0.0090	0.1502	-0.0024	-0.0184	-0.0711	-0.2668	-0.2653	-0.3658
0 $\bar{1}2$	-0.0744	-0.0083	-0.0090	0.1502	-0.0024	-0.0184	-0.0711	0.2668	0.2653	-0.3658
102	0.0083	-0.0744	0.0090	0.0024	0.1502	0.0711	-0.0184	0.2668	-0.2653	0.0021
$\bar{1}0\bar{2}$	0.0083	-0.0744	-0.0090	0.0024	0.1502	0.0711	-0.0184	-0.2668	0.2653	0.0021
10 $\bar{2}$	-0.0083	0.0744	0.0090	-0.0024	-0.1502	0.0711	-0.0184	0.2668	-0.2653	0.0021
$\bar{1}02$	-0.0083	0.0744	-0.0090	-0.0024	-0.1502	0.0711	-0.0184	-0.2668	0.2653	0.0021
E	2.4646	2.4646	2.4940	3.2877	3.2877	3.3784	3.3784	3.6531	3.6850	3.8294
hkl	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
111	0.0579	0.0000	-0.0062	0.2820	0.1009	0.0877	-0.2903	0.0000	0.0265	0.0225
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	0.0586	0.0000	0.0062	-0.2820	-0.0877	0.1009	-0.2903	0.0000	-0.0225	0.0265
1 $\bar{1}\bar{1}$	-0.0586	0.0000	0.0062	-0.2820	0.0877	-0.1009	-0.2903	0.0000	0.0225	-0.0265
11 $\bar{1}$	-0.0579	0.0000	-0.0062	-0.2820	0.1009	0.0877	-0.2903	0.0000	0.0265	0.0225
$\bar{1}\bar{1}1$	-0.0579	0.0000	-0.0062	0.2820	-0.1009	-0.0877	-0.2903	0.0000	-0.0265	-0.0225
1 $\bar{1}1$	-0.0586	0.0000	0.0062	0.2820	-0.0877	0.1009	-0.2903	0.0000	-0.0225	0.0265
11 $\bar{1}$	0.0586	0.0000	0.0062	0.2820	0.0877	-0.1009	-0.2903	0.0000	0.0225	-0.0265
$\bar{1}\bar{1}1$	0.0579	0.0000	-0.0062	-0.2820	-0.1009	-0.0877	-0.2903	0.0000	-0.0265	-0.0225
012	0.0021	0.3126	0.3131	-0.0420	0.4202	-0.0294	0.0000	-0.0163	0.0086	-0.0007
0 $\bar{1}\bar{2}$	0.0021	-0.3126	-0.3131	0.0420	0.4202	-0.0294	0.0000	0.0163	0.0086	-0.0007
01 $\bar{2}$	0.0021	-0.3126	-0.3131	-0.0420	-0.4202	0.0294	0.0000	-0.0163	-0.0086	0.0007
0 $\bar{1}2$	0.0021	0.3126	0.3131	0.0420	-0.4202	0.0294	0.0000	0.0163	-0.0086	0.0007
102	0.3658	0.3126	-0.3131	0.0420	-0.0294	-0.4202	0.0000	-0.0163	-0.0007	-0.0086
$\bar{1}0\bar{2}$	0.3658	-0.3126	0.3131	-0.0420	-0.0294	-0.4202	0.0000	0.0163	-0.0007	-0.0086
10 $\bar{2}$	0.3658	-0.3126	0.3131	0.0420	0.0294	0.4202	0.0000	-0.0163	0.0007	0.0086
$\bar{1}02$	0.3658	0.3126	-0.3131	-0.0420	0.0294	0.4202	0.0000	0.0163	0.0007	0.0086
020	0.0000	-0.0292	0.0642	0.0000	-0.0215	0.0015	0.0000	0.0000	0.6070	-0.0491
0 $\bar{2}0$	0.0000	-0.0292	0.0642	0.0000	0.0215	-0.0015	0.0000	0.0000	-0.6070	0.0491
200	0.0000	-0.0292	-0.0642	0.0000	0.0015	0.0215	0.0000	0.0000	-0.0491	-0.6070
$\bar{2}00$	0.0000	-0.0292	-0.0642	0.0000	-0.0015	-0.0215	0.0000	0.0000	0.0491	0.6070
112	-0.0419	0.0036	0.0000	0.0000	0.0076	-0.0087	0.0000	-0.3270	0.0702	-0.0825
$\bar{1}\bar{1}2$	-0.0415	-0.0036	0.0000	0.0000	-0.0087	-0.0076	0.0000	0.3270	-0.0825	-0.0702
1 $\bar{1}2$	0.0415	-0.0036	0.0000	0.0000	0.0087	0.0076	0.0000	0.3270	0.0825	0.0702
11 $\bar{2}$	0.0419	0.0036	0.0000	0.0000	0.0076	-0.0087	0.0000	0.3270	0.0702	-0.0825
$\bar{1}\bar{1}2$	0.0419	0.0036	0.0000	0.0000	-0.0076	0.0087	0.0000	-0.3270	-0.0702	0.0825
1 $\bar{1}2$	0.0415	-0.0036	0.0000	0.0000	-0.0087	-0.0076	0.0000	-0.3270	-0.0825	-0.0702
11 $\bar{2}$	-0.0415	-0.0036	0.0000	0.0000	0.0087	0.0076	0.0000	-0.3270	0.0825	0.0702
$\bar{1}\bar{1}2$	-0.0419	0.0036	0.0000	0.0000	-0.0076	0.0087	0.0000	0.3270	-0.0702	0.0825
E	3.8294	4.1955	4.2357	4.5877	4.6548	4.6548	4.8581	5.0447	5.0830	5.0830

hkl	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
112	0.0000	0.4425	-0.0348	0.1629	0.0000	0.0058	0.0063	-0.0044	-0.0049	-0.0065
$\bar{1}12$	0.0000	0.0348	0.4425	0.1629	0.0000	-0.0063	0.0058	0.0049	-0.0044	0.0065
1 $\bar{1}2$	0.0000	-0.0348	-0.4425	0.1629	0.0000	0.0063	-0.0058	-0.0049	0.0044	-0.0065
11 $\bar{2}$	0.0000	0.4425	-0.0348	-0.1629	0.0000	-0.0058	-0.0063	-0.0044	-0.0049	0.0065
$\bar{1}\bar{1}2$	0.0000	-0.4425	0.0348	0.1629	0.0000	-0.0058	-0.0063	0.0044	0.0049	0.0065
11 $\bar{2}$	0.0000	0.0348	0.4425	-0.1629	0.0000	0.0063	-0.0058	0.0049	-0.0044	-0.0065
1 $\bar{1}\bar{2}$	0.0000	-0.0348	-0.4425	-0.1629	0.0000	-0.0063	0.0058	-0.0049	0.0044	0.0065
$\bar{1}\bar{1}\bar{2}$	0.0000	-0.4425	0.0348	-0.1629	0.0000	0.0058	0.0063	0.0044	0.0049	-0.0065
003	0.4893	0.0000	0.0000	0.0000	-0.4960	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
00 $\bar{3}$	-0.4893	0.0000	0.0000	0.0000	-0.4960	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
021	-0.1882	0.0258	-0.0302	0.0000	0.1780	-0.3861	-0.0155	0.4241	0.0199	-0.2330
0 $\bar{2}1$	-0.1882	-0.0258	0.0302	0.0000	0.1780	0.3861	0.0155	-0.4241	-0.0199	0.2330
02 $\bar{1}$	0.1882	0.0258	-0.0302	0.0000	0.1780	0.3861	0.0155	0.4241	0.0199	0.2330
0 $\bar{2}\bar{1}$	0.1882	-0.0258	0.0302	0.0000	0.1780	-0.3861	-0.0155	-0.4241	-0.0199	-0.2330
201	-0.1882	-0.0302	-0.0258	0.0000	0.1780	-0.0155	0.3861	0.0199	-0.4241	-0.0005
20 $\bar{1}$	-0.1882	0.0302	0.0258	0.0000	0.1780	0.0155	-0.3861	-0.0199	0.4241	0.0005
20 $\bar{1}$	0.1882	-0.0302	-0.0258	0.0000	0.1780	0.0155	-0.3861	0.0199	-0.4241	0.0005
20 $\bar{1}$	0.1882	0.0302	0.0258	0.0000	0.1780	-0.0155	0.3861	-0.0199	0.4241	-0.0005
120	-0.0446	0.0000	0.0000	0.0110	0.0000	0.1490	0.0228	0.0000	0.0000	-0.2605
$\bar{1}20$	0.0446	0.0000	0.0000	0.0110	0.0000	-0.1504	0.0108	0.0000	0.0000	0.2604
1 $\bar{2}0$	-0.0446	0.0000	0.0000	-0.0110	0.0000	-0.1504	0.0108	0.0000	0.0000	0.2604
$\bar{1}\bar{2}0$	0.0446	0.0000	0.0000	-0.0110	0.0000	0.1490	0.0228	0.0000	0.0000	-0.2605
210	0.0446	0.0000	0.0000	0.0110	0.0000	0.0108	0.1504	0.0000	0.0000	0.0175
2 $\bar{1}0$	0.0446	0.0000	0.0000	-0.0110	0.0000	0.0228	-0.1490	0.0000	0.0000	0.0163
2 $\bar{1}0$	-0.0446	0.0000	0.0000	0.0110	0.0000	0.0228	-0.1490	0.0000	0.0000	0.0163
2 $\bar{1}0$	-0.0446	0.0000	0.0000	-0.0110	0.0000	0.0108	0.1504	0.0000	0.0000	0.0175
E	5.1090	5.2401	5.2401	5.3384	5.3446	5.8498	5.8498	6.0860	6.0860	6.2929
hkl	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
120	-0.0163	0.0000	-0.1303	0.0000	-0.2298	0.0000	0.0000	0.0869	-0.0273	0.2705
$\bar{1}20$	-0.0175	0.0000	-0.1303	0.0000	-0.2298	0.0000	0.0000	-0.0864	-0.0288	-0.2705
1 $\bar{2}0$	-0.0175	0.0000	0.1303	0.0000	0.2298	0.0000	0.0000	-0.0864	-0.0288	-0.2705
$\bar{1}\bar{2}0$	-0.0163	0.0000	0.1303	0.0000	0.2298	0.0000	0.0000	0.0869	-0.0273	0.2705
210	0.2604	0.0000	0.1303	0.0000	-0.2298	0.0000	0.0000	-0.0288	0.0864	-0.0011
2 $\bar{1}0$	-0.2605	0.0000	-0.1303	0.0000	0.2298	0.0000	0.0000	-0.0273	-0.0869	0.0012
2 $\bar{1}0$	-0.2605	0.0000	0.1303	0.0000	-0.2298	0.0000	0.0000	-0.0273	-0.0869	0.0012
2 $\bar{1}0$	0.2604	0.0000	-0.1303	0.0000	0.2298	0.0000	0.0000	-0.0288	0.0864	-0.0011
013	0.0001	0.2675	0.0000	0.2689	0.0000	0.0000	0.0000	-0.3743	-0.0033	0.0863
0 $\bar{1}3$	0.0001	-0.2675	0.0000	-0.2689	0.0000	0.0000	0.0000	-0.3743	-0.0033	0.0863
01 $\bar{3}$	0.0001	-0.2675	0.0000	-0.2689	0.0000	0.0000	0.0000	-0.3743	-0.0033	0.0863
0 $\bar{1}\bar{3}$	0.0001	0.2675	0.0000	0.2689	0.0000	0.0000	0.0000	-0.3743	-0.0033	0.0863
103	-0.0236	0.2675	0.0000	-0.2689	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0033	0.3743	0.0004
$\bar{1}03$	-0.0236	-0.2675	0.0000	0.2689	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0033	0.3743	0.0004
10 $\bar{3}$	-0.0236	-0.2675	0.0000	0.2689	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0033	0.3743	0.0004
$\bar{1}0\bar{3}$	-0.0236	0.2675	0.0000	-0.2689	0.0000	0.0000	0.0000	-0.0033	0.3743	0.0004
121	0.0167	-0.1361	0.0120	0.1344	0.0215	-0.2364	-0.2363	0.0435	-0.1836	0.2474
$\bar{1}21$	0.0175	0.1361	0.0120	-0.1344	0.0215	-0.2364	-0.2363	-0.0402	-0.1843	-0.2478
1 $\bar{2}1$	0.0175	-0.1361	-0.0120	0.1344	-0.0215	0.2364	0.2363	-0.0402	-0.1843	-0.2478
12 $\bar{1}$	0.0167	0.1361	0.0120	-0.1344	0.0215	0.2364	0.2363	0.0435	-0.1836	0.2474
$\bar{1}2\bar{1}$	0.0167	0.1361	-0.0120	-0.1344	-0.0215	0.2364	0.2363	0.0435	-0.1836	0.2474
1 $\bar{2}\bar{1}$	0.0175	-0.1361	0.0120	0.1344	0.0215	0.2364	0.2363	-0.0402	-0.1843	-0.2478
12 $\bar{1}$	0.0175	0.1361	-0.0120	-0.1344	-0.0215	-0.2364	-0.2363	-0.0402	-0.1843	-0.2478
$\bar{1}2\bar{1}$	0.0167	-0.1361	-0.0120	0.1344	-0.0215	-0.2364	-0.2363	0.0435	-0.1836	0.2474
211	0.1770	-0.1361	0.0120	-0.1344	-0.0215	0.2364	-0.2363	0.1844	-0.0402	-0.0412
2 $\bar{1}1$	-0.1770	-0.1361	-0.0120	-0.1344	0.0215	-0.2364	0.2363	0.1836	0.0435	-0.0432
2 $\bar{1}1$	-0.1770	0.1361	0.0120	0.1344	-0.0215	0.2364	-0.2363	0.1836	0.0435	-0.0432
21 $\bar{1}$	0.1770	0.1361	0.0120	0.1344	-0.0216	-0.2364	0.2363	0.1843	-0.0402	-0.0412
2 $\bar{1}\bar{1}$	0.1770	0.1361	-0.0120	0.1344	0.0215	-0.2364	0.2363	0.1843	-0.0402	-0.0412
2 $\bar{1}\bar{1}$	-0.1770	0.1361	-0.0120	0.1344	0.0216	0.2364	-0.2363	0.1836	0.0435	-0.0432
2 $\bar{1}\bar{1}$	-0.1770	-0.1361	0.0120	-0.1344	-0.0216	-0.2364	0.2363	0.1836	0.0435	-0.0432
2 $\bar{1}\bar{1}$	0.1770	-0.1361	-0.0120	-0.1344	0.0216	0.2364	-0.2363	0.1844	-0.0402	-0.0412
E	6.2929	6.3443	6.3944	6.4174	6.4661	6.4837	6.5608	6.6840	6.6840	6.8405

hkl	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
020	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-.4486	0.0000	-.0299	0.2749
0 $\bar{2}$ 0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	-.4486	0.0000	-.0299	0.2749
200	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4486	0.0000	-.0299	0.2749
2 $\bar{0}$ 0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4486	0.0000	-.0299	0.2749
112	-.0457	0.0000	0.0000	0.0000	0.3407	-.2895	0.0000	0.0000	-.2817	-.0203
1 $\bar{1}$ 2	-.0453	0.0000	0.0000	0.0000	0.2895	0.3407	0.0000	0.0000	0.2817	0.0203
1 $\bar{1}$ $\bar{2}$	0.0453	0.0000	0.0000	0.0000	-.2895	-.3407	0.0000	0.0000	0.2817	0.0203
11 $\bar{2}$	0.0457	0.0000	0.0000	0.0000	-.3407	0.2895	0.0000	0.0000	-.2817	-.0203
1 $\bar{1}$ 2	0.0457	0.0000	0.0000	0.0000	-.3407	0.2895	0.0000	0.0000	-.2817	-.0203
1 $\bar{1}$ $\bar{2}$	0.0453	0.0000	0.0000	0.0000	-.2895	-.3407	0.0000	0.0000	0.2817	0.0203
11 $\bar{2}$	-.0453	0.0000	0.0000	0.0000	0.2895	0.3407	0.0000	0.0000	0.2817	0.0203
1 $\bar{1}$ $\bar{2}$	-.0457	0.0000	0.0000	0.0000	0.3407	-.2895	0.0000	0.0000	-.2817	-.0203
021	0.0000	0.0646	0.0740	-.0091	0.0007	-.0088	0.0529	-.2932	-.0106	0.2292
0 $\bar{2}$ 1	0.0000	0.0646	-.0740	0.0091	-.0007	0.0088	0.0529	-.2932	-.0106	0.2292
02 $\bar{1}$	0.0000	-.0646	0.0740	-.0091	-.0007	0.0088	0.0529	0.2932	-.0106	0.2292
0 $\bar{2}$ $\bar{1}$	0.0000	-.0646	-.0740	0.0091	0.0007	-.0088	0.0529	0.2932	-.0106	0.2292
201	0.0119	-.0646	0.0091	0.0740	-.0088	-.0007	0.0529	0.2932	0.0106	-.2292
2 $\bar{0}$ 1	-.0119	-.0646	-.0091	-.0740	0.0088	0.0007	0.0529	0.2932	0.0106	-.2292
20 $\bar{1}$	-.0119	0.0646	0.0091	0.0740	0.0088	0.0007	0.0529	-.2932	0.0106	-.2292
2 $\bar{0}$ $\bar{1}$	0.0119	0.0646	-.0091	-.0740	-.0088	-.0007	0.0529	-.2932	0.0106	-.2292
120	0.0012	-.0379	0.0000	0.0000	0.0689	-.0338	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1 $\bar{2}$ 0	-.0011	0.0379	0.0000	0.0000	0.0625	0.0444	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1 $\bar{2}$ 0	-.0011	-.0379	0.0000	0.0000	0.0625	0.0444	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1 $\bar{2}$ 0	0.0012	0.0379	0.0000	0.0000	0.0689	-.0338	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
210	0.2705	-.0379	0.0000	0.0000	0.0444	-.0625	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2 $\bar{1}$ 0	-.2705	-.0379	0.0000	0.0000	-.0338	-.0689	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2 $\bar{1}$ 0	-.2705	0.0379	0.0000	0.0000	-.0338	-.0689	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2 $\bar{1}$ 0	0.2705	0.0379	0.0000	0.0000	0.0444	-.0625	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
022	0.0000	0.2834	0.4099	-.0501	-.0007	0.0089	0.0144	0.0000	0.0016	-.0013
0 $\bar{2}$ 2	0.0000	0.2834	-.4099	0.0501	0.0007	-.0089	0.0144	0.0000	0.0016	-.0013
02 $\bar{2}$	0.0000	-.2834	0.4099	-.0501	0.0007	-.0089	0.0144	0.0000	0.0016	-.0013
0 $\bar{2}$ $\bar{2}$	0.0000	-.2834	-.4099	0.0501	-.0007	0.0089	0.0144	0.0000	0.0016	-.0013
202	0.0103	0.2834	-.0501	-.4099	-.0089	-.0007	-.0144	0.0000	0.0016	-.0013
2 $\bar{0}$ 2	-.0103	0.2834	0.0501	0.4099	0.0089	0.0007	-.0144	0.0000	0.0016	-.0013
20 $\bar{2}$	-.0103	-.2834	-.0501	-.4099	0.0089	0.0007	-.0144	0.0000	0.0016	-.0013
2 $\bar{0}$ $\bar{2}$	0.0103	-.2834	0.0501	0.4099	-.0089	-.0007	-.0144	0.0000	0.0016	-.0013
E	6.8405	7.3978	7.4763	7.4763	9.0551	9.0551	9.1956	9.6368	9.6911	9.8649

Tabela D.2. Wektory własne dla pełnej struktury krystalograficznej Zn_3P_2 w punkcie Γ .

Pogrubionym tekstem zaznaczono symetryzowane współczynniki fal płaskich o odpowiednich hkl . Numery wektorów własnych napisane italią oznaczają część urojoną wektorów, pozostałe są częścią rzeczywistą wektorów własnych.

Spis literatury

- [1] Suda T., *Current Topics in Crystal Growth Research*, (Research Trends, Trivandrum, India) Vol 2, 73–100 (1995).
- [2] Arushanov E.K., *Prog. Crystal growth and Charact.*, **25**, 131 (1992).
- [3] Bhushan J., *J. Appl. Phys.*, **53**, 514 (1982).
- [4] Catalano A., Bhushan J., *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 567 (1980).
- [5] Saha D. P., Basak P. S., Singh R. P., *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **32**, 171 (1994).
- [6] Haacke G., Castellion G. A., *J. Appl. Phys.*, **35**, 2484 (1964).
- [7] Pawlikowski J.M., *Rev. Solid State Sci.*, **2**, 581 (1988).
- [8] Misiewicz J., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2**, 2053 (1990).
- [9] Misiewicz J., Bryja L., Jezierski K., Szatkowski J., Mirowska N., Gumienny Z., Płaczek–Popko E., *Microelectronics Journal*, **25**, XXIII (1994).
- [10] Nayak A., Rao D. R., *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 592 (1993).
- [11] Pawlikowski J.M., *J. Appl. Phys.*, **53**, 3639 (1982).
- [12] Pawlikowski J.M., *J.Phys. C:Solid State Phys.*, **18**, 5605 (1985).
- [13] Cisowski J. *phys. stat. sol. (b)*, **200**, 311 (1997).
- [14] Stackelberg M., Paulus R., *Z. Physical. Chem. Abt. B.*, **28**, 427 (1935).
- [15] Pistorius C. W. F. T., Clark J. B., Coetzer J., Kruger G. J., Kunze O. A., *High Temp — High Press.*, **9**, 471 (1977).

- [16] Lin-Chung P. J., *phys. stat. sol. (b)*, **47**, 33 (1971).
- [17] Schilfgaarde van M., Harrison W.A., *Phys. Rev.*, **B33**, 2653 (1986).
- [18] Sierański K., Szatkowski J., *phys. stat. sol. (b)*, **173**, K25 (1992). *Solid State Commun.*, **88**, 663 (1993).
- [19] Sierański K., Szatkowski J., Misiewicz J., *Phys. Rev.*, **B50**, 7331 (1994).
- [20] Misiewicz J., Andrzejewski J., *phys. stat. sol. (b)*, **184**, K7 (1994).
- [21] Dowgiałło-Plenkiewicz B., Plenkiewicz P., *phys. stat. sol. (b)*, **87**, 309 (1978).
- [22] Plenkiewicz P., Dowgiałło-Plenkiewicz B., *phys. stat. sol. (b)*, **92**, 379 (1979).
- [23] Praca zbiorowa pod redakcją Ehrenreich H., Seitz F., Turnbull D., *Solid State Physics*, tom **24**, Academic Press, New York and London 1970.
- [24] Harrison W.A., *Electronic structure and the properties of solids*, Dover Publications, Inc., New York 1989.
- [25] Gelten M.J., Es vas C.M., Blom F.A.P., Jongeneelen J.W.F., *Solid State Commun.*, **33**, 833 (1980).
- [26] Arushanov E.K., Lashkul A.V., Mashovets D.V., Nateprov A.N., Radautsan S.I., Sologub V.V., *phys. stat. sol. (b)*, **102**, K121 (1980).
- [27] Fagen E.A., *J. Appl. Phys.*, **50**, 6505 (1979).
- [28] Nayak A., Rao D.R., Banerjee H.D., *Solid State Commun.*, **78**, 149 (1991).
- [29] Pawlikowski J.M., *Phys. Rev.*, **B26**, 4711 (1982).
- [30] Sundstrom B.O., *Phys. Scr.*, **24**, 444 (1981).
- [31] Pawlikowski J.M., Misiewicz J., Mirowska N., *J. Phys. Chem. Solids*, **40**, 1027 (1979).
- [32] Munoz V., Decroix D., Chevy A., Besson J.M., *J. Appl. Phys.*, **60**, 3282 (1986).

- [33] Misiewicz J., Dunstan D.J., Sly J., Andrzejewski J., Sierański K., Szatkowski J., *Hydrostatic pressure shift of Zn_3P_2 absorption edge*, XXIII Międzynarodowa Konferencja Fizyki Związków Półprzewodnikowych JASZOWIEC'94.
- [34] Nye J.F., *Własności fizyczne kryształów w ujęciu tensorowym i macierzowym*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1962.
- [35] International Tables for Crystallography, *Volume A: SPACE-GROUP SYMETRY*, D. Reidel Publishing Company, 1983.
- [36] Altmann S.L., *Reprezentacje indukowane w kryształach i molekułach*, Stowarzyszenie Symetria i Własności Strukturalne, Poznań 1994.
- [37] Bir G.L., Pikus G.E., *Symetria i odkształcenia w półprzewodnikach*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1977.
- [38] Braddley C.J., Cracknell A.P., *The mathematical theory of symmetry in solids. Representation theory for point groups and space groups*, Clarendon Press, Oxford 1972.
- [39] Ashcroft N.W., Mermin N.D., *Fizyka ciała stałego*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1986.
- [40] Jepsen O., Andersen O.K., *Solid State Commun.*, **9**, 1763 (1971).
- [41] Lehmann G., Taut M., *phys. stat. sol. (b)*, **54**, 469 (1972).
- [42] Baldereschi A., *Phys. Rev.*, **B7**, 5212 (1973).
- [43] Chadi D.J., Cohen M.L., *Phys. Rev.*, **B8**, 5747 (1973).
- [44] Monkhorst H.J., Pack J.D., *Phys. Rev.*, **B13**, 5188 (1976).
- [45] Blöchl P.E., Jepsen O., Andersen O.K., *Phys. Rev.*, **B49**, 16223 (1994).
- [46] Jansen H.J.F., Freeman A.J., *Phys. Rev.*, **B35**, 8207 (1987).
- [47] Murnaghan F.D., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **30**, 244 (1944).

- [48] Vinet P., Rose J.H., Ferrante J., Smith J.R., *J. Phys. Condens. Matter*, **1**, 1941 (1989).
- [49] Phillips J.C., Kleinman L., *Phys. Rev.*, **116**, 287 (1959); *Phys. Rev.*, **116**, 800 (1959).
- [50] Cohen M.H., Heine V., *Phys. Rev.*, **122**, 1821 (1961).
- [51] Harrison W.A., *Pseudopotentials in the theory of metals*, W.A. Benjamin Inc., New York 1966.
- [52] Slater J.C., *Phys. Rev.*, **51**, 846 (1937); *Phys. Rev.*, **92**, 603 (1953).
- [53] Andersen O.K., *Phys. Rev.*, **B12**, 3060 (1975).
- [54] Antoncik E., *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 314 (1959).
- [55] Herring C., *Phys. Rev.*, **57**, 1169 (1940).
- [56] Austin B.J., Heine V., Sham L.J., *Phys. Rev.*, **127**, 276 (1962).
- [57] Cohen M.H., Heine V., *Phys. Rev.*, **122**, 1821 (1961).
- [58] Löwdin P., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1396 (1951).
- [59] Brust D., *Phys. Rev.*, **A1337**, (1964).
- [60] Chelikowsky J.R., Cohen M.L., *Phys. Rev.*, **B14**, 556 (1974).
- [61] Abarenkov I.V., Heine V., *Philos. Mag.*, **12**, 529 (1965).
- [62] Falicov L.M., Lin P.J., *Phys. Rev.*, **141**, 562 (1966).
- [63] Hohenberg H., Kohn W., *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [64] Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H., Jackson K.A., Pederson M.R., Singh D.J., Fiolhais C., *Phys. Rev.*, **B46**, 6671 (1992).
- [65] Kohn W., Sham L.J., *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [66] Dreizler R.M., Provincia J., *Density functional methods in Physics*, Plenum, New York 1985.

- [67] Singh D.J., *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academic Publisgers, 1994.
- [68] Andersen O.K., *Solid State Commun.*, **13**, 133 (1973).
- [69] Koelling D.D., Arbmán G.O., *J. Phys.*, **F5**, 2041 (1975).
- [70] Blaha P., Schwarz K., Dufek P., Augustyn R., *WIEN95, Technical University of Vienna 1995. (Improved and updated Unix version of the original copy-righted WIEN-code, which was published by Blaha P., Schwarz K., Sorantin P., Trickey S.B. Comput. Phys. Commun.*, **59**, 399 (1990).
- [71] Hamann D.R., Schlüter M., Chiang C., *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1494 (1979).
- [72] Callaway J., *Energy band theory.*, Academic Press 1964.
- [73] Kerker G.P., *J. Phys.*, **C13**, L189 (1980).
- [74] Troullier N., Martins J.L., *Phys. Rev.*, **B43**, 1993 (1991).
- [75] Louie S.G., Froyen S., Cohen M.L., *Phys. Rev.*, **B26**, 1738 (1982).
- [76] Hamann D.R., *Phys. Rev.*, **B40**, 2980 (1989).
- [77] Anderson E., Bai Z., Bischof C., Demmel J., Dongarra J., Du Croz J., Greenbaum A., Hammarling S., McKenney A., Ostrouchov S., Sorensen D., *LAPACK Users' Guide — Release 2.0*, SIAM Philadelphia 1994.
- [78] Ceperley D.M., *Phys. Rev.*, **B18**, 3126 (1978).
- [79] Ceperley D.M., Alder B.J., *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 566 (1980).
- [80] Perdew J.P., Wang Y., *Phys. Rev.*, **B45**, 13244 (1992).
- [81] Descalux J.P., *Comp. Phys. Commun.*, **1**, 216 (1969); *Comp. Phys. Commun.*, **9**, 31 (1975).
- [82] Koelling D.D., Harmon B.N., *J. Phys.*, **C10**, 3107 (1977).
- [83] Fuchs M., Scheffler M., *Comput. Phys. Commun.*, to be published.

- [84] Kleinman L., Bylander D.M., *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 1425 (1982).
- [85] Bylander D.M., Kleinman L., *Phys. Rev.*, **B41**, 907 (1990).
- [86] Hebenstreit J., Heinemann M., Scheffler M., *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1031 (1991).
- [87] Gonze X., *Phys. Rev.*, **B44**, 8503 (1991).
- [88] Gonze X., Käckell P., Scheffler M., *Phys. Rev.*, **B41**, 12264 (1990).
- [89] Bockstedte M., Kley A., Scheffler M., *Comp. Phys. Commun.*, **107**, 187 (1997). Preprint tego artykułu dostępny jest w sieci Internet pod adresem <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/9705256>.
- [90] Payne M.C., Teter M.P., Allan D.C., Arias T.A., Joannopoulos J.D., *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045 (1992).
- [91] Williams A., Soler J., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **32**, 562 (1987).
- [92] Payne M.C., Joannopoulos J.D., Allan D.C., Teter M.P., Vanderbilt D.H. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2656 (1986).
- [93] Neugebauer J., Van de Walle C.G., *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.*, **408**, XX (1995).
- [94] Martins J.L., Trouller N., Wei S.-H., *Phys. Rev.*, **B43**, 2213 (1991).
- [95] Andrzejewski J., Misiewicz J., *Analysis of Zn_3P_2 crystal structure and its simplifications.*, Instytut Fizyki, Raport PRE 81/95, Wrocław 1995.
- [96] Andrzejewski J., *Algorytmy optymalizacyjne obliczeń struktury energetycznej złożonych związków półprzewodnikowych.*, Instytut Fizyki, Raport SPR 302/96, Wrocław 1996.
- [97] Darwin C., *On the Origin on Species*, Harvard University Press, Cambridge MA 1859 (reprint 1964).
- [98] Holland J.H., *Adaptation in Natural and Artificial Systems*, University of Michigan Press, Ann Arbor 1975.

- [99] De Jong K.A., *An Analysis of the Behavior of class of Genetic Adaptive Systems*, Ph.D. Thesis, Univeristy of Michigan 1975.
- [100] Goldberg D.E., *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning* Addison Wesley, Reading MA 1989 (*Algorytmy genetyczne i ich zastosowania*, WNT Warszawa 1995).
- [101] Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.M., Teller A.H., Teller E., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087 (1958).
- [102] Pincus M., *Oper. Res.*, **18**, 1225 (1970).
- [103] Kirkpatrick S., Gelatt C.D., Vecchi M.P., *Science*, **220**, 671 (1983).
- [104] Ingber L., *J. Mathl. Comput. Modelling*, **12**, 967 (1989).
- [105] Geist A., Beguelin A., Dongarra J., Jiang W., Manchek R., Sunderam V., *PVM:Parallel Virtual Machine. A Users' Guide and Tutorial for Networked Parallel Computing*, MIT Press, Cambridge 1994 (książka dostępna jest pod adresem <ftp://netlib2.cs.utk.edu/pvm3/book/pvm-book.ps>).
- [106] Misiewicz J., Jezierski K., *Solid State Commun.*, **70**, 465 (1989).
- [107] Hupfer A., Hirsch D., Schulze S., *phys. stat. sol. (b)*, **152**, 505 (1989).
- [108] Pleniewicz P., *Struktura energetyczna Cd_3P_2 z uwzględnieniem rzeczywistej symetrii D_{4h}^{15}* , Instytut Fizyki, Raport PRE 1/79, WROCŁAW 1979.
- [109] Perdew J.P., Zunger A., *Phys. Rev.*, **B23**, 5048 (1981).
- [110] Aryasetiawan F., Gunnarsson O., *Do opublikowania*. Preprint tego artykułu dostępny jest w sieci Internet pod adresem <http://xxx.lanl.gov/abs/cond-mat/9712013>.
- [111] Wei S.-H., Zunger A., *Phys. Rev.*, **B37**, 8958 (1988).
- [112] Bodnar J., *Proc. III Internat. Conf. Phys. Narrow-Gap Semicond.*, Warsaw 1977, Polish Scientific Publ., Warsaw 1978.
- [113] Cisowski J., *phys. stat. sol. (b)*, **111**, 289 (1982).

- [114] Törn A., Zilnaskas A., *Global optimization*, Springer-Verlag, Berlin 1989.
- [115] Goldberg D.E., Deb K., *Foundations of Genetic Algorithms*, **1**, 69 (1991).
- [116] Blickle L., Thiele L., *A comparison of selection schemes used in genetic algorithms*
TIK-Report, Nr 11 December 1995 Version 2.
- [117] Booker L.B., *Disertation abstracts International*, **43(2)**, 469B (1982).
- [118] Goldberg D.E., Deb K., Korb B., *An investigation of messy genetic algorithms*,
TCGA Report No. 90005.
- [119] Brindle A., *Genetic algorithms for function optimization*, Unpublished doctoral dissertation, University of Alberta, Efmonton Canada.
- [120] Kirkpatrick S., *J. Stat. Phys.*, **34**, 975986 (1984).
- [121] Geman S., Geman D., *IEEE Trans. Patt. Anal. Mac. Int. PAMI-6*, **6**, 721 (1984).
- [122] Szu H., Hartley R., *Phys. Lett.*, **A122**, 157 (1987).
- [123] Kirkpatrick S., Gerlatt C.D Jr., Vecchi M.P., *Optimization by Simulated Annealing*,
IBM research Report RC 9355 (1982).
- [124] Randelman R.E., Grest G.S., *J. Stat. Phys.*, **45**, 885 (1986).

