

國立交通大學

電子物理研究所

碩士論文

利用有限差分法計算自組式量子點電子結構



Three dimensional finite difference simulation for the
electronic structures of self-assembled quantum dots

研究生：徐燁

指導教授：鄭舜仁 教授

中華民國九十九年七月

利用有限差分法計算自組式量子點電子結構

Three dimensional finite difference simulation for the
electronic structures of self-assembled quantum dots

研 究 生：徐燁

Student：Yeh Hsu

指導教授：鄭舜仁 教授

Advisor：Prof. Shun-Jen Cheng

國立交通大學



Submitted to Department of Electrophysics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in

Electrophysics

July 2010

HsinChu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十九年七月

利用有限差分法計算自組式量子點電子結構

學生：徐燁

指導教授：鄭舜仁 博士

國立交通大學電子物理研究所碩士班

摘要

本論文主要是探討(InGaAs/GaAs)自組式量子點中載子的電子結構。文章中利用單能帶有效質量理論以及三維非均勻格點有限差分法計算自組式量子點中載子的電子結構。

我們利用自行發展的數值程式探討截角金字塔量子點中擴散、應變等效應對量子點的有效能隙、能階量化、波函數分布範圍的影響。

當量子點受到量子點中擴散和應變效應影響時束縛位能會減弱，特別在量子點很小時，我們模擬結果顯示隨著量子點變小，電子態的束縛越來越弱，當量子點底部長度小於12奈米時，電子波函數分布範圍的趨勢出現明顯的反轉與實驗相符合[1]

Three dimensional finite difference simulation for the electronic structures of self-assembled quantum dots

Student : Yeh Hsu

Advisor : Prof. Shun-Jen Cheng

**Department of Electrophysics
National Chiao Tung University**

ABSTRACT

This thesis presents a theoretical study of electronic structures of InGaAs/GaAs self-assembled quantum dots by using finite difference method in the single-band effective mass approximation. Throughout this work, truncated-pyramid shaped quantum dots subject to strain and Ga-diffusion are considered in the simulation.

For the study, we develop a 3D non-uniform grid finite difference simulator to calculate the effective energy gap, the level energy quantizations and wave functions of single electron and hole confined in 3D-confining quantum dots. We show that the confining potential of quantum dot for electron is substantially softened by strain and Ga-interdiffusion, especially pronounced in small quantum dots. Our simulated results reveal the formation of weakly bound electron states in the small dots with the base length shorter than 12nm and the resulting significant extent of electron wave has been recently confirmed experimentally[1].

致謝

首先感謝鄭舜仁老師兩年來的細心指導，使我對固態物理及其理論計算上有更深一層的了解，讓我得以窺見在追求真實的物理世界中做研究的態度。感謝口試委員陳老師、張老師、林老師在口試時提出的寶貴意見。

感謝我的爸媽與哥哥、依蘋、欣玫，因為有他們的支持陪伴我才能無後顧之憂的完成我的學業。在交大兩年的生活裡，感謝盧書楷學長平常對我的照顧與指導，使我不僅在課業上，也在生活上得到幫助。感謝陳彥廷、黃上瑜與尤文廷學長在研究上的帶領使我獲益良多，感謝趙虔震學長教導我如何撰寫論文，感謝陳勇達學長在電腦方面的幫助，感謝 Hanz 總是在我有問題時耐心指導。謝謝同屆的許克銘、曾宏鈞、廖禹淮同學等在課業上的討論；也要感謝學弟妹廖建智、張語宸、林以理、鄭丞偉、張書瑜、古智豪、陳力瑋等，謝謝你們的陪伴。也很感謝聿民、哲男、毅帆、寶節、毓謙、彥廷、宣德、宜倫、佳翰、國榮、玉珊、偉杰以及教會的朋友們，有你們的陪伴使我的碩士生活過的很開心。最後謝謝所有曾經幫助過我的人。

目錄：

中文摘要.....	ii
英文摘要.....	iii
致謝.....	iv
目錄.....	v
表目錄.....	vii
圖目錄.....	viii
第一章、導論.....	01
1.1 量子點簡介.....	01
1.2 理論文獻.....	01
1.3 研究動機.....	02
1.4 章節概要.....	02
第二章、K·P 法與量子點等效位能.....	04
2.1 K·P 法.....	05
2.2 量子點等效位能.....	08
第三章、有限差分法.....	14
3.1 均勻網格有限差分法.....	14
3.2 一維非均勻網格有限差分法.....	19
3.3 三維非均勻網格有限差分法.....	25

第四章、量子點電子結構.....	28
4.1 金字塔形狀量子點驗證.....	28
4.2 均勻與非均勻網格收斂性比較.....	29
第五章、結果與討論.....	32
5.1 截角金字塔形狀量子點.....	32
第六章、結論.....	41
參考文獻.....	43
附錄 A、材料參數.....	44
附錄 B、擴散現象.....	46
附錄 C、非均勻網格三點差分通式推導.....	48
附錄 D、均勻網格多點差分效益比較.....	55



表目錄：

表 A.1、參考文獻[21]的材料參數·····	44
表 C.1、非均勻網格系統三點差分近似 Taylor 級數表·····	50
表 D.1、均勻網格系統三點差分近似 Taylor 級數表·····	55
表 D.2、均勻網格系統五點差分近似 Taylor 級數表·····	58



圖目錄：

圖 2.1、理論流程圖.....	04
圖 2.2.1、量子點形狀(a)[1 $\bar{1}0$]方向 (b) [110]方向，摘自參考文獻 [18].....	08
圖 2.2.2、量子點形狀示意圖 (a)截角金字塔 (b)金字塔.....	09
圖 2.2.3、截角金字塔特徵函數示意圖.....	10
圖 2.2.4、電子位能圖.....	10
圖 2.2.5、電洞位能圖.....	11
圖 2.2.6、截角金字塔形狀量子點，考慮應變後，與位置相關的 Band offset	12
圖 2.2.7、截角金字塔形狀量子點，組成為 $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}/\text{GaAs}$ ，應變對束縛位能的影響圖.....	13
圖 3.1.1、一維均勻網格系統網格大小及網格座標示意圖.....	15
圖 3.1.2、二維均勻網格系統網格大小及網格座標示意圖.....	16
圖 3.1.3、矩陣 $H_{(i,j,k)(i',j',k')}$ (3.1.11) 式中非零項的示意圖.....	19
圖 3.2.1、一維非均勻網格系統網格大小及網格座標示意圖.....	20
圖 3.2.2、均勻與非均勻網格系統考慮一維簡諧振子位能能階收 斂圖(a)基態 (c)第一激發態與誤差百分比收斂圖(b)基 態(d)第一激發態.....	24

圖 3.3.1、二維非均勻網格系統網格大小及網格座標示意圖.....	25
圖 4.1.1、金字塔型量子點考慮不同底部大小的基態電子能階， 圖中包含參考文獻[20][2][3]的結果.....	28
圖 4.2.1、簡諧振子($V = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$)能階示意圖.....	29
圖 4.2.2、均勻與非均勻網格系統考慮三維簡諧振子位能能階收 斂圖(a)基態 (c)第一激發態與誤差百分比收斂圖 (b)基 態(d)第一激發態.....	30
圖 4.2.3、截角金字塔量子點基態能量的收斂情形.....	31
圖 5.1.1、截角金字塔量子點等效位能流程圖.....	33
圖 5.1.2、截角金字塔量子點 z 方向考慮擴散前後特徵函數變化 圖.....	35
圖 5.1.3、截角金字塔量子點 z 方向考慮擴散前後等效位能變化 圖.....	36
圖 5.1.4、定義截角金字塔結果中波函數分布及不對稱性符號示 意圖.....	36
圖 5.1.5、量子點尺寸效應、不對稱性與擴散長度對波函數分布 的影響圖.....	38
圖 5.1.6、量子點尺寸效應、不對稱性與擴散長度對電子能階的 影響圖.....	39

圖 5.1.7、量子點尺寸效應、不對稱性與擴散長度對電洞能階的影響圖.....	39
圖 5.1.8、量子點尺寸效應、不對稱性與擴散長度 l_D 對躍遷能量的影響圖.....	40
圖 A.1、考慮量子點內部 InAs 摻雜 Ga 對 Conduction/Valence band offset 的影響圖.....	44
圖 B.1、擴散效應對量子點內部不同位置的 InAs 所佔的百分比影響圖.....	46
圖 C.1、一維非均勻網格系統網格大小及網格座標示意圖.....	48
圖 D.1、均勻網格三點與五點差分效益比較圖.....	59



第一章 導論

1.1 量子點簡介

當物體的大小與其組成物質的物質波波長相當時，量子效應變成決定材料物、化、光、電等各種特性的關鍵性因素。以IV及III-V族半導體為例，其物質波波長約為20 ~ 40奈米(nano-meter)，在三度空間各方向大小均在此尺度的半導體物體因此稱之為半導體量子點，這些奈米尺度的量子點其特性與的巨觀塊材(bulk)截然不同，具有許多傳統材料所沒有獨特而優越的性質，例如其電子態密度(electronic density of states)分佈不似塊材形成能帶，而是與單一原子較為接近由狹窄的不連續能階組成，故又稱為人造原子[4] [5]。而量子限域效應(quantum confinement effect)，當量子點的尺寸變小其能階間距則變大，提供了一個經由控制其大小而調變其能階的有效機制，表現在光學特性上，量子點就是一個頻寬狹窄而頻率可控制的理想光源。而其關鍵成份-量子點的結構如形狀、原子排列及成份分佈至今仍不甚清楚，這些正是決定其光電特性的關鍵因素。具體量子點的應用[6] [7] [8]有量子點雷射、單電子電晶體、單光子產生器、生物螢光檢測、多體物理理論的驗證和紅外光偵測器…等。

1.2 理論文獻

對於電子與電洞的電子結構部份，我們採用 $k \cdot p$ 理論中單能帶有

效質量模型，更精確的理論有考慮輕電洞與重電洞能態的四能帶 [9,10]，六能帶[9]、八能帶[11]甚至更多能帶 $k \cdot p$ 理論，但是也需要更多的計算時間和記憶體空間。

在計算電子和電洞的電子結構中，我們使用有限差分法來求解。有限差分法是解一個稀疏矩陣的問題，所需要的資源較少，並且我們使用非均勻網格[12]做為有限差分法的計算空間。同時我們也考慮了擴散效應[13]和應變效應[14]。

1.3 研究動機

很多量子點系統的物理量如精細結構分裂(Fine-structure splitting)、庫倫作用力、螢光強度等，在計算上都需要用到載子的能量和波函數，如果我們可以提供穩定、可靠、快速、正確的方式來計算得到這些資訊，對於了解量子點系統的物理會有很大的幫助，本篇論文嘗試著做這樣的事情。

1.4 章節概要

第一章，我們主要是對於量子點和計算方法做一個簡單的介紹。第二章，介紹單電子、單能帶等效質量薛丁格方程式與量子點等效位能。第三章，主要是描述如何用有限差分法在均勻網格與非均勻網格空間中解薛丁格方本徵方程式。

第四章，主要是描述我們利用單能帶模型(one-band model)模擬金字塔形狀量子點與文獻比較的結果，並且探討均勻網格空間與非均勻網格空間收斂性的差異。

第五章，首先介紹應變效應對量子點侷限位能的影響，接著用截角金字塔模型模擬真實量子點，探討不同大小、摻雜的量子點對載子束縛態、波函數及發光強度的影響。

第六章，是本篇論文的結論和進而討論未來可以延續性的工作。



第二章 $k \cdot p$ 法和量子點

首先介紹基本的理論架構如下圖 2.1。一開始先決定量子點形狀大小和材料，考慮量子點形狀、擴散、應變後的完整 Hamiltonian，最後得到能階和波函數，下面會分別對流程圖項目做介紹，先從 $k \cdot p$ 法、波包近似法(Envelope Function Approximation)然後是特徵函數。第二節說明我們如何決定量子點等效位能。

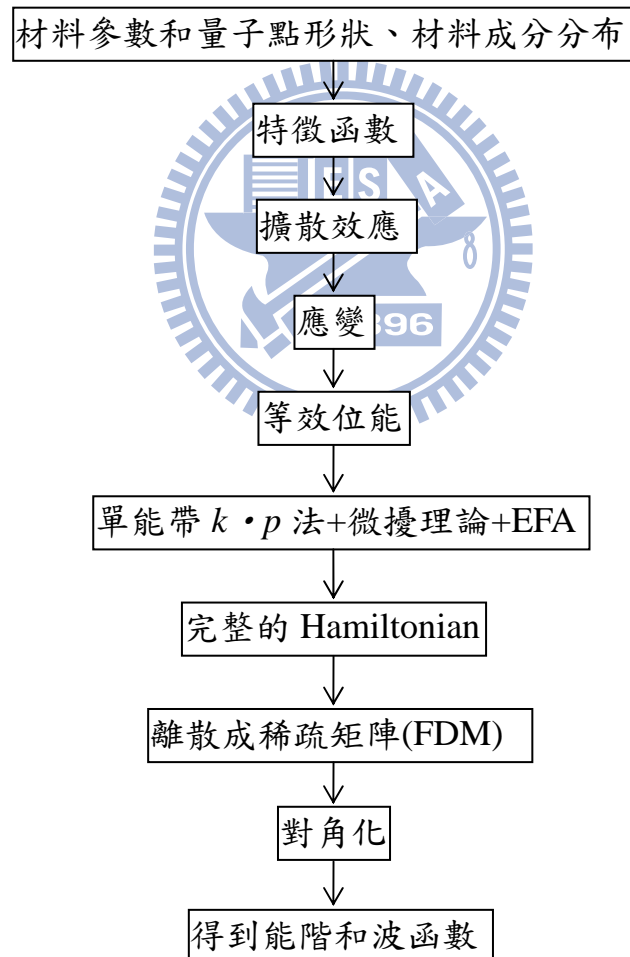


圖 2.1、理論流程圖

2.1 $k \cdot p$ 法

在固態的系統中，原子是週期性排列的。換句話說，電子或其他帶電荷的粒子在固態的系統中受到的位能也是成週期性的排列如公式(2.1.1)式

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{T}) \quad (2.1.1)$$

$$\vec{T} = n_1 \hat{a}_1 + n_2 \hat{a}_2 + n_3 \hat{a}_3$$

在這裡 $V(\vec{r})$ 是來自原子的位能，而不是外加位能。 \vec{T} 是一個平移向量， n_1, n_2, n_3 是整數，而 $\hat{a}_1, \hat{a}_2, \hat{a}_3$ 是晶格向量。根據 Bloch's theorem 當電子在週期性位能中，波函數可以表示成 Bloch's function 的形式，如(2.1.2)式


$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.1.2)$$

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T})$$

其中 $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ 表示電子在晶體中具有平面波的特性，而 $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ 表示電子

局部的波函數，是一個週期為 \vec{T} 的函數。現在我們考慮 Schrödinger equation，如(2.1.3)式

$$H_0 \psi_n(\vec{r}) = E_n \psi_n(\vec{r}) \quad (2.1.3)$$

$$H_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r})$$

$$\hat{p} = -i\hbar\nabla$$

H_0 是哈密頓量(Hamiltonian)，將(2.1.2)式代入(2.1.3)式，可得

$$H_0\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.1.4)$$

(2.1.4)式可改寫成(2.1.5)式

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \right] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.1.5)$$

然後將(2.1.5)式展開成(2.1.6)式

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left[\frac{\hat{p}^2 + 2\hbar\vec{k}\cdot\hat{p} + \hbar^2k^2}{2m_0} \right] \cdot u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + V(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.1.6)$$

$$= E_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

可以將(2.1.6)式整理成(2.1.7)式

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{\hbar^2k^2}{2m_0} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{\hat{p}^2}{2m_0} u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \frac{\hbar}{m_0} \vec{k}\cdot\hat{p} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} V(\vec{r}) u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.1.7)$$

$$= e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} E_n u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$$

我們把(2.1.7)式兩邊同時消去 $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ 可得(2.1.8)式

$$\left[\frac{\hbar^2k^2}{2m_0} + \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + \frac{\hbar}{m_0} \vec{k}\cdot\hat{p} + V(\vec{r}) \right] u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = E_n u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.1.8)$$

方程式中出現了 $\frac{\hbar}{m_0} \vec{k}\cdot\hat{p}$ 項，所以才稱之 $\vec{k}\cdot\hat{p}$ 法。

接下來我們考慮將(2.1.4)式利用 Löwdin 的微擾理論[15]來求得

$\vec{k}\cdot\hat{p}$ 等效的哈密頓量[16]，結果如(2.1.9)式

$$E_c(\vec{k}) = E_c(\vec{k}=0) + \frac{\hbar^2}{2m_0 m^*} \vec{k}^2 \quad (2.1.9)$$

$$m^* \equiv \frac{1}{\left(1 + \frac{2}{m_0} \frac{(p_{cv})^2}{E_c - E_v}\right)} \quad (2.1.10)$$

其中 m^* 稱為等效質量，對於不同的材料中會有不同的等效質量，

(2.1.9)式很清楚的表示當 \vec{k} 很接近零時，電子在塊材的行為表現跟在真空中行的為表現很像，差異是有效質量不同。在真空中 $m^*=1$ 而在許多半導體塊材中 m^* 會小於 1，也就是說電子在塊材中的行為相當於質量變小了。在(2.1.10)式中 $p_{cv} = \langle c | \hat{p} | v \rangle$ 指的是導帶和價帶之間動量矩陣元素，而 $E_g = E_c - E_v$ 是導帶和價帶的能量差。

最後我們考慮波包近似法，當我們系統位能在空間中是緩慢變化時，我們的 Hamiltonian 可以改寫成 (2.1.11) 式

$$H = H_{bulk} + V_{QD}(\vec{r}) \quad (2.1.11)$$

其中 $V_{QD}(\vec{r})$ 為緩慢變化的外加位能，如此我們可以用 envelope

function $g(\vec{r})$ 取代 Bloch function 中的 $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ 得到式(2.1.12)

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N g_n(\vec{r}) u_{n,\vec{k}=0}(\vec{r}) \quad (2.1.12)$$

其中 N 指考慮 N 個 band，下標 n 表示第 n 個 band 的 envelope function，

$u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ 是 Bloch function 的週期性部分。考慮 (2.1.11)式與(2.1.12)式

後經過計算最後可得到單能帶等效質量 Schrödinger equation

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m_0m^*} \nabla^2 + V_{\text{QD}}(\vec{r}) \right) g(\vec{r}) = Eg(\vec{r}) \quad (2.1.13)$$

2.2 量子點等效位能

這篇論文中很重要的一部分就是我們如何決定自組式量子點內載子所感受到的位能，或者我們稱之為等效位能。等效位能本身是複雜多變的，包含材料組成、應變效應、壓電效應、庫倫作用力等，我們忽略庫倫作用力的影響，這是由於量子點相對於塊材(bulk)的侷限能很強[17]，尺寸效應(size effect)影響載子能量主要部份。

材料組成可分成兩個部份來討論：量子點形狀、材料擴散(附錄 B)。量子點真實的形狀至今仍無定論，這裡我們以常用的模型做代表，包括截角金字塔形狀量子點以及金字塔形狀量子點。

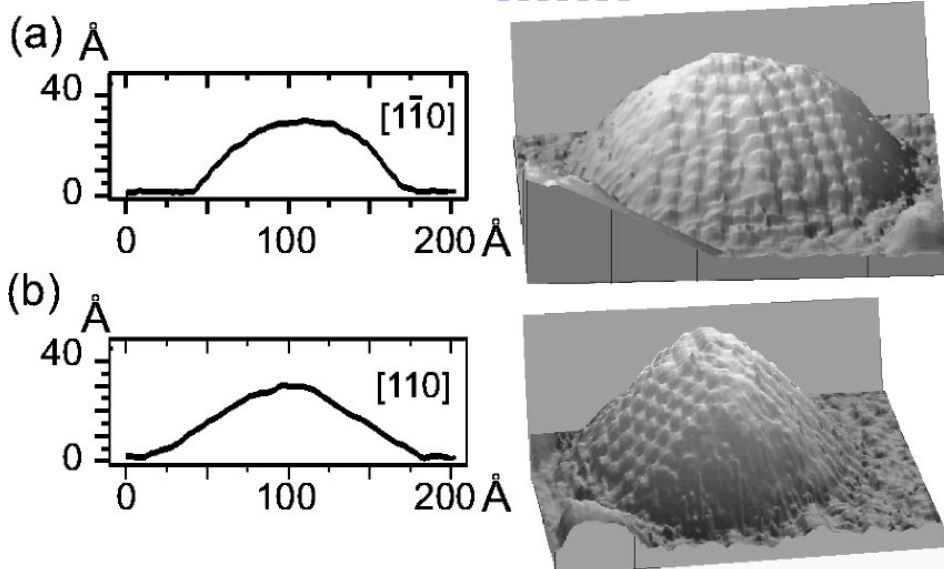
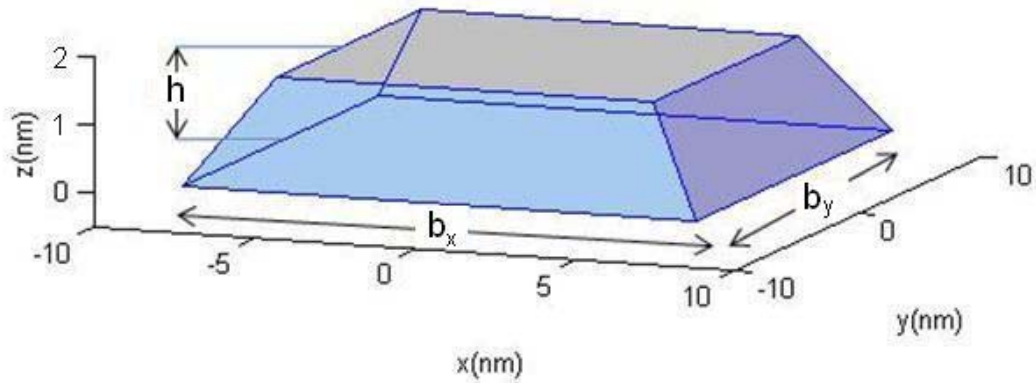


圖 2.2.1、量子點形狀(a) $[1\bar{1}0]$ 方向 (b) $[110]$ 方向
資料來源：J. Marquez, et al, Appl. Phys. Lett. **78**, 2309 (2001).[18]

(a)



(b)

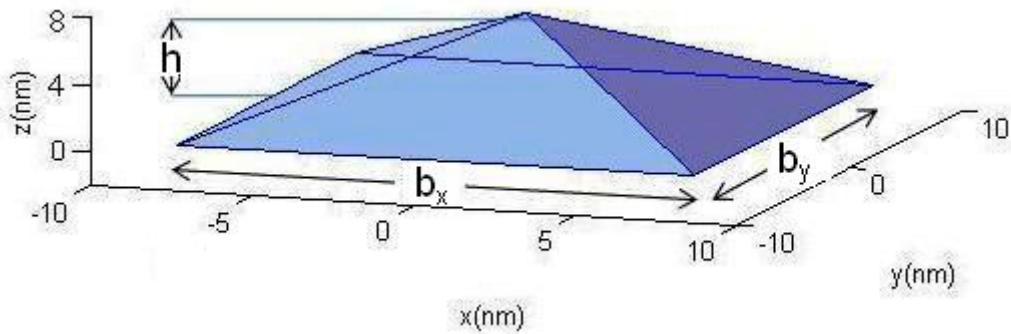


圖 2.2.2、量子點形狀模型(a)截角金字塔(b)金字塔

為了描述圖 2.2.2 的量子點形狀我們定義一個函數 $X_{QD}(\vec{r})$ 叫特徵函數，特徵函數值當 \vec{r} 在量子點內部為 1，外部為 0

$$X_{QD}(\vec{r}) = \begin{cases} 1, & \vec{r} \text{ in dot} \\ 0, & \vec{r} \text{ out of dot} \end{cases} \quad (2.2.1)$$

其中截角金字塔的特徵函數如式(2.2.2)

$$X_{QD}(x, y, z) = \begin{cases} 1, & 0 \leq z \leq h \wedge \\ & \frac{b_x}{2c}z - \frac{b_x}{2} \leq x \leq -\frac{b_x}{2c}z + \frac{b_x}{2} \wedge \\ & \frac{b_y}{2c}z - \frac{b_y}{2} \leq y \leq -\frac{b_y}{2c}z + \frac{b_y}{2} \\ 0, & \text{others} \end{cases} \quad (2.2.2)$$

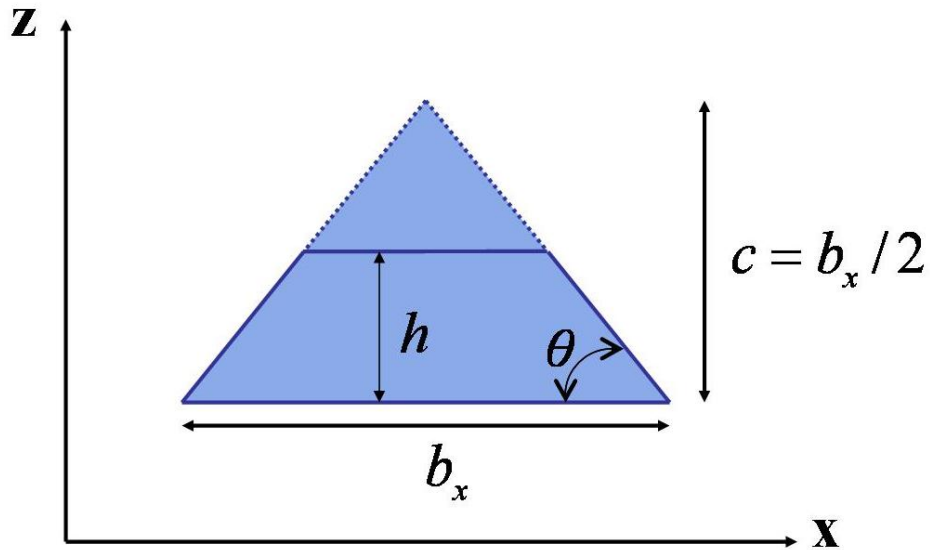


圖 2.2.3、截角金字塔特徵函數示意圖，虛線表示截角部分

b_x 、 b_y 、 h 分別對應圖 2.2.2 量子點的長寬高， c 指的是當截角金字塔型量子點的頂端還沒截去時，一個完整金字塔的高，與文獻比較的模式為 $\theta = 45^\circ$ ， $c = \frac{b_x}{2}$ 。

接著我們用簡單的示意圖描述載子在量子點中的位能：

在電子部份：

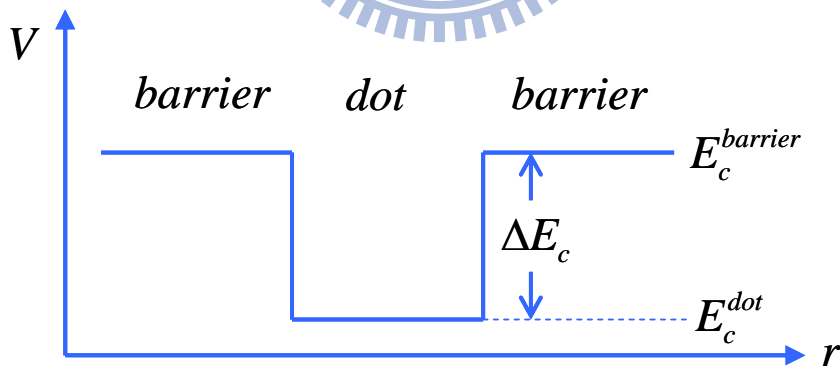


圖 2.2.4、電子位能圖

由圖 2.2.4 我們可以用特徵函數(2.2.1)式來表示電子的位能函數如

(2.2.3)式，其中 $\Delta E_c = E_c^{barrier} - E_c^{dot}$ 。

$$V_c(x, y, z) = E_c^{barrier} - \Delta E_c \times X_{QD}(x, y, z) \quad (2.2.3)$$

在電洞部份：

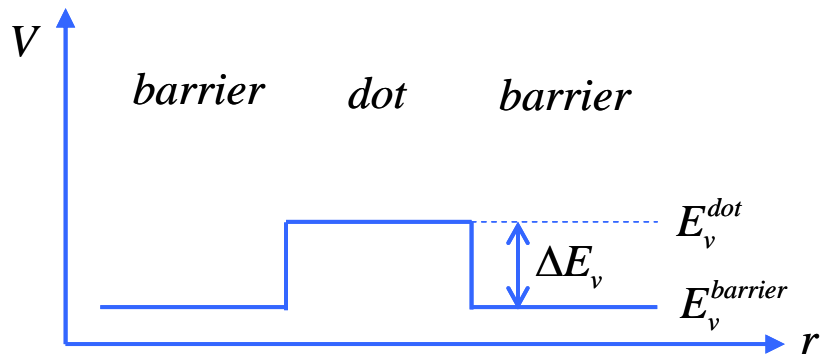


圖 2.2.5、電洞位能圖

同樣地，藉由圖 2.2.5 我們可以用特徵函數(2.2.1)式來表示電洞的位能函數如(2.2.4)式，其中 $\Delta E_v = E_v^{barrier} - E_v^{dot}$ 。

$$V_v(x, y, z) = E_v^{barrier} - \Delta E_v \times X_{QD}(x, y, z) \quad (2.2.4)$$

在實際計算上，我們需要定一個參考點來表示位能函數，考慮電子時我們取 E_c^{dot} 當作零位面；考慮電洞時我們取 E_v^{dot} 當作零位面，Barrier 的材料為 GaAs，dot 的材料為 $In_c Ga_{1-c}As$ ， $1-c$ 表示量子點內部 Ga 摻雜的百分比，詳細的材料參數值列在附錄 A。

應變效應：

異質結構在材料晶格不匹配時，會產生應變，晶格常數小的材料晶格常數會被拉大，而晶格常數大的材料晶格常數會被縮小，這些現象在界面上最為顯著，最後會達到一個平衡的狀態。當我們的量子點系統是 InAs/GaAs 時，InAs 的晶格常數比 GaAs 的晶格常數來的大，晶格不匹配度大約 7%，所以在此量子點系統中 InAs 會被壓縮，當

我們定義真空階能量為零時，應變會造成量子點的導電帶

(Conduction band edge)變小、價電帶(Valence band edge)變大。計算

等效位能 $V_{c,v}^{strain}(\epsilon_{ij})$ 使用的公式[9]。

電子為：

$$V_c^{strain}(\vec{r}) = a_c(\epsilon_{xx}(\vec{r}) + \epsilon_{yy}(\vec{r}) + \epsilon_{zz}(\vec{r})) \quad (2.2.5)$$

$$\Delta E'_c(\vec{r}) = \Delta E_c + V_c^{strain}(\vec{r})$$

重電洞為：

$$V_v^{strain}(\vec{r}) = a_v(\epsilon_{xx}(\vec{r}) + \epsilon_{yy}(\vec{r}) + \epsilon_{zz}(\vec{r})) + \frac{b}{2}(\epsilon_{xx}(\vec{r}) + \epsilon_{yy}(\vec{r}) - 2\epsilon_{zz}(\vec{r})) \quad (2.2.6)$$

$$\Delta E'_v(\vec{r}) = \Delta E_v + V_v^{strain}(\vec{r})$$

ϵ_{ij} 為應變量， i 為形變方向， j 為參考軸方向，使用有限元素法計算應

變[19]，得到與位置相關的 $\Delta E'_c(\vec{r})$

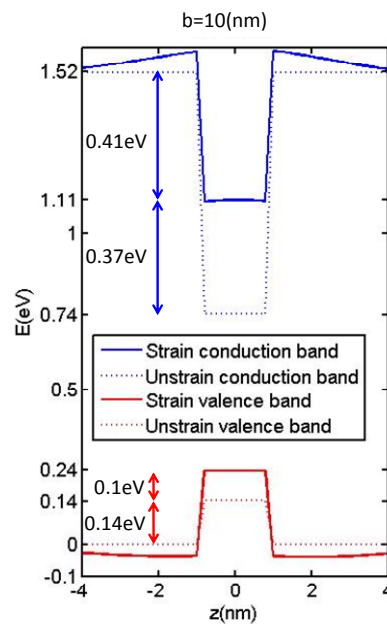


圖 2.2.6、截角金字塔形狀量子點，考慮應變後與位置相關的 Band offset

這裡我們取無窮遠處與量子點中心的能量差作為等效的 $\Delta E'_c$ ，以 $b=10\text{nm}$ 的量子點來說 $\Delta E'_c = 0.41\text{eV}$ ， $\Delta E'_v = 0.24\text{eV}$ ，考慮不同大小的量子點得到圖 2.2.7

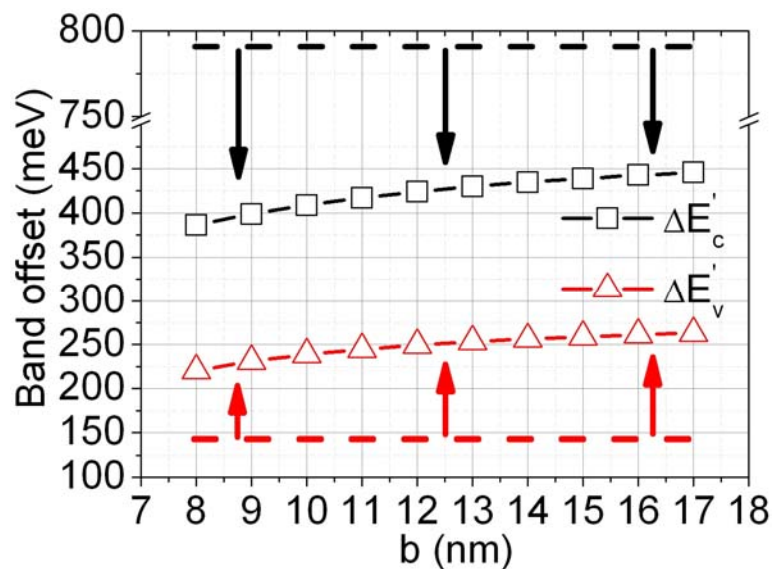


圖 2.2.7、截角金字塔形狀量子點，組成為 $\text{In}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}/\text{GaAs}$ ，應變對 Conduction/Valence band offset 的影響。b 是截角金字塔底的大小，虛線為考慮應變前的 Band offset

圖 2.2.7 是高 1.8(nm) 的截角金字塔形狀量子點考慮應變後的侷限位能變化圖，虛線部分為初始的 ΔE_c 與 ΔE_v ， $\Delta E_c = 775.5(\text{meV})$ 、 $\Delta E_v = 142.3(\text{meV})$ ，參數細節參考附錄 A。

第三章 有限差分法

有限差分法是一種離散方法，離散(Discretization)過程本身是用一個插值多項式(Interpolating Polynomial)及其微分來代替偏微分方程的解。首先要把所給方程的求解區域用網格劃分，然後對方程式中的導數(Derivative)進行近似，得到關於網格點上未知函數的線性代數方程組。

3.1 均勻網格有限差分法

下面我們以 Taylor 級數展開為基礎，說明空間導數的近似方法，並給出近似導數精確到任意階精確度的一般方法。

這裡我們先推導一維的結果，三維的結果可以容易從一維的式子推廣得到。首先從一維、單電子等效質量薛丁格方程式(3.1.1)出發

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (3.1.1)$$

假設系統的邊界條件為 $\psi(0) = 0$ ， $\psi(L_x) = 0$ ，這裡我們只考慮 $0 \sim L_x$

這個範圍，我們將系統切成 $N_x + 1$ 個格點，每一個格點的間距為

$\Delta x = L_x / N_x$ ，我們定義 $\psi_0 = \psi(0)$ 、 $\psi_1 = \psi(\Delta x)$ 、 \dots 、 $\psi_i = \psi(i \cdot \Delta x)$

、 \dots 、 $\psi_{N_x} = \psi(N_x \cdot \Delta x) = \psi(L_x)$

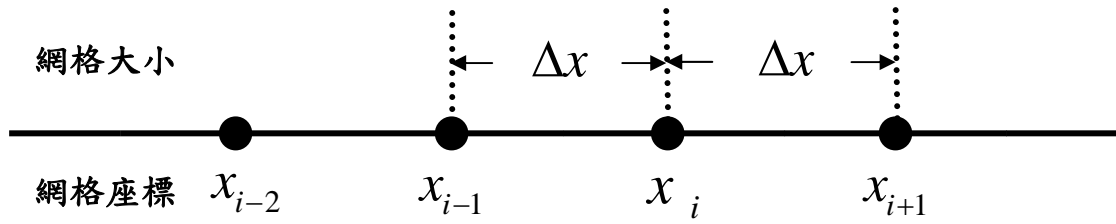


圖 3.1.1、一維均勻網格系統示意圖

我們用 ψ_i ($i=0, \dots, N_x$) 表示 ψ 在點 $x_i = i \times \Delta x$ 的近似值，接著對

ψ_{i-1} 、 ψ_{i+1} 做 Taylor 級數展開得到下列式子(3.1.2)、(3.1.3)

(註:若無特殊說明， Δx^2 表示 $(\Delta x)^2$)

$$\psi_{i-1} = \psi_i - \frac{\Delta x}{1!} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i + \frac{\Delta x^2}{2!} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i + \dots \quad (3.1.2)$$

$$\psi_{i+1} = \psi_i + \frac{\Delta x}{1!} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i + \frac{\Delta x^2}{2!} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i + \dots \quad (3.1.3)$$

則 ψ 對 x 的二階導數可由(3.1.2)加上(3.1.3)，消去一階導數項，得

(3.1.4)式

$$\frac{\psi_{i+1} - 2\psi_i + \psi_{i-1}}{\Delta x^2} = \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i + \frac{1}{12} \Delta x^2 \left(\frac{d^4\psi}{dx^4} \right)_i + \dots \quad (3.1.4)$$

於是得到 ψ 對 x 二階導數的二階近似(3.1.5)

$$\left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i = \frac{\psi_{i+1} - 2\psi_i + \psi_{i-1}}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2) \quad (3.1.5)$$

其中 $O(\Delta x^2)$ 是我們忽略的二階誤差，將(3.1.5)式代入(3.1.1)式後得一

矩陣 $\sum_{i'=1}^{N_x} H_{i'i} \psi_{i'} = E \psi_i$ ，其中 H 為

$$H_{ii'} = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta x^2} & \text{if } i' = i-1 \\ \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta x^2} + V_i & \text{if } i' = i \\ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta x^2} & \text{if } i' = i+1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.1.6)$$

最後對角化 H 可得到能量 E 和波函數 ψ 。

接著我們延伸到三維均勻網格三點差分，與一維均勻網格相同，

圖(3.1.2)定義了三維均勻網格系統中的網格大小與網格座標

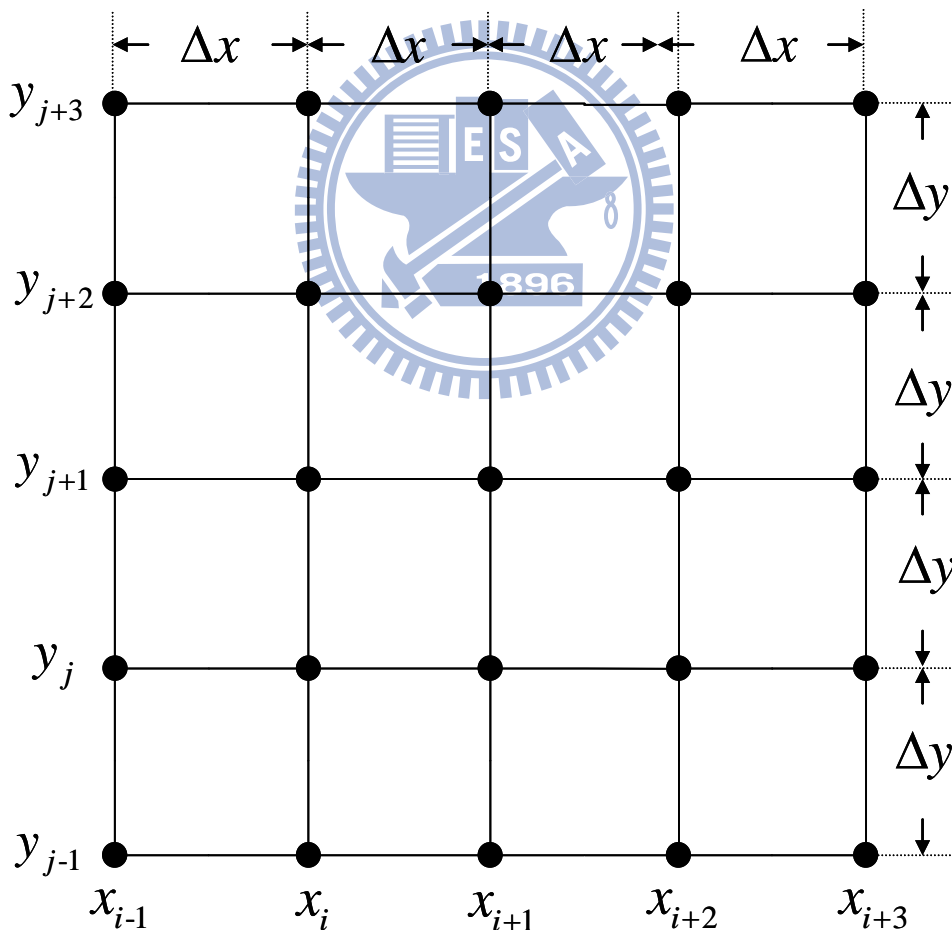


圖 3.1.2、二維均勻網格系統示意圖

其中 x_i 、 y_j 、 z_k 表示在軸上第幾個位置， Δx 、 Δy 、 Δz 表示格點

之間的距離。計算範圍 x 方向從 $0 \sim L_x$ 、 y 方向從 $0 \sim L_y$ 、 z 方向從 $0 \sim L_z$ ，我們將系統切成 $(N_x + 1) \times (N_y + 1) \times (N_z + 1)$ 個格點，格點間距為 $\Delta x = L_x / N_x$ 、 $\Delta y = L_y / N_y$ 、 $\Delta z = L_z / N_z$ ，假設系統邊界如下：

$$\psi(x, y, z) = 0, \quad \text{if } x = 0 \text{ or } L_x \text{ or } y = 0 \text{ or } L_y \text{ or } z = 0 \text{ or } L_z \quad (3.1.7)$$

(3.1.7)式表示我們的計算範圍是一個長方形的盒子，在六個面上 ψ 都假設為 0。我們定義 $\psi_{0,0,0} = \psi(0, 0, 0)$ 、 $\psi_{0,0,1} = \psi(0, 0, \Delta z)$ 、

$$\psi_{1,1,1} = \psi(\Delta x, \Delta y, \Delta z) \text{、} \dots \text{、} \psi_{i,j,k} = \psi(i \cdot \Delta x, j \cdot \Delta y, k \cdot \Delta z) \text{、} \dots \text{、}$$

$$\psi_{N_x, N_y, N_z} = \psi(N_x \cdot \Delta x, N_y \cdot \Delta y, N_z \cdot \Delta z) = \psi(L_x, L_y, L_z) \text{。}$$

定義完網格系統後，我們從三維、單電子等效質量薛丁格方程式出發如 3.1.8 式

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla \cdot (\nabla \psi(x, y, z)) + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (3.1.8)$$

仿照一維均勻網格的方式，我們可以得到三個方向個別的三點有限差分法二階導數近似

分法二階導數近似

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} \right)_{i,j,k} &= \frac{\psi_{i-1,j,k} - 2\psi_{i,j,k} + \psi_{i+1,j,k}}{\Delta x^2} \\ \left(\frac{d^2 \psi}{dy^2} \right)_{i,j,k} &= \frac{\psi_{i,j-1,k} - 2\psi_{i,j,k} + \psi_{i,j+1,k}}{\Delta y^2} \\ \left(\frac{d^2 \psi}{dz^2} \right)_{i,j,k} &= \frac{\psi_{i,j,k-1} - 2\psi_{i,j,k} + \psi_{i,j,k+1}}{\Delta z^2} \end{aligned} \quad (3.1.9)$$

將結果代回(3.1.8)式後得到三維、單電子等效質量薛丁格方程式用均勻網格有限差分法離散後的結果

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\psi_{i-1,j,k} + \psi_{i+1,j,k}}{\Delta x^2} + \frac{\psi_{i,j-1,k} + \psi_{i,j+1,k}}{\Delta y^2} + \frac{\psi_{i,j,k-1} + \psi_{i,j,k+1}}{\Delta z^2} \right) + \left[\frac{-\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{-2}{\Delta x^2} + \frac{-2}{\Delta y^2} + \frac{-2}{\Delta z^2} \right) + V_{i,j,k} \right] \psi_{i,j,k} = E\psi_{i,j,k} \quad (3.1.10)$$

改寫成矩陣形式 $\sum_{i',j',k'=1}^{N_x+1,N_y+1,N_z+1} H_{(i,j,k)(i',j',k')} \psi_{i',j',k'} = E\psi_{i,j,k}$ ，其中 H 為

$$H_{(i,j,k)(i',j',k')} = \begin{cases} \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta x^2} & \text{if } i' = i-1, j' = j, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta x^2} & \text{if } i' = i+1, j' = j, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta y^2} & \text{if } j' = j-1, i' = i, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta y^2} & \text{if } j' = j+1, i' = i, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta z^2} & \text{if } k' = k-1, i' = i, j' = j \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta z^2} & \text{if } k' = k+1, i' = i, j' = j \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{-2}{\Delta x^2} + \frac{-2}{\Delta y^2} + \frac{-2}{\Delta z^2} \right) + V_{i,j,k} & \text{if } i' = i, j' = j, k' = k \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.1.11)$$

最後對角化 H 得到能量 E 與波函數 ψ 。

下面圖示舉 $N_x = N_y = N_z = 2$ 為例，標記出矩陣中有值的位置對應的座標

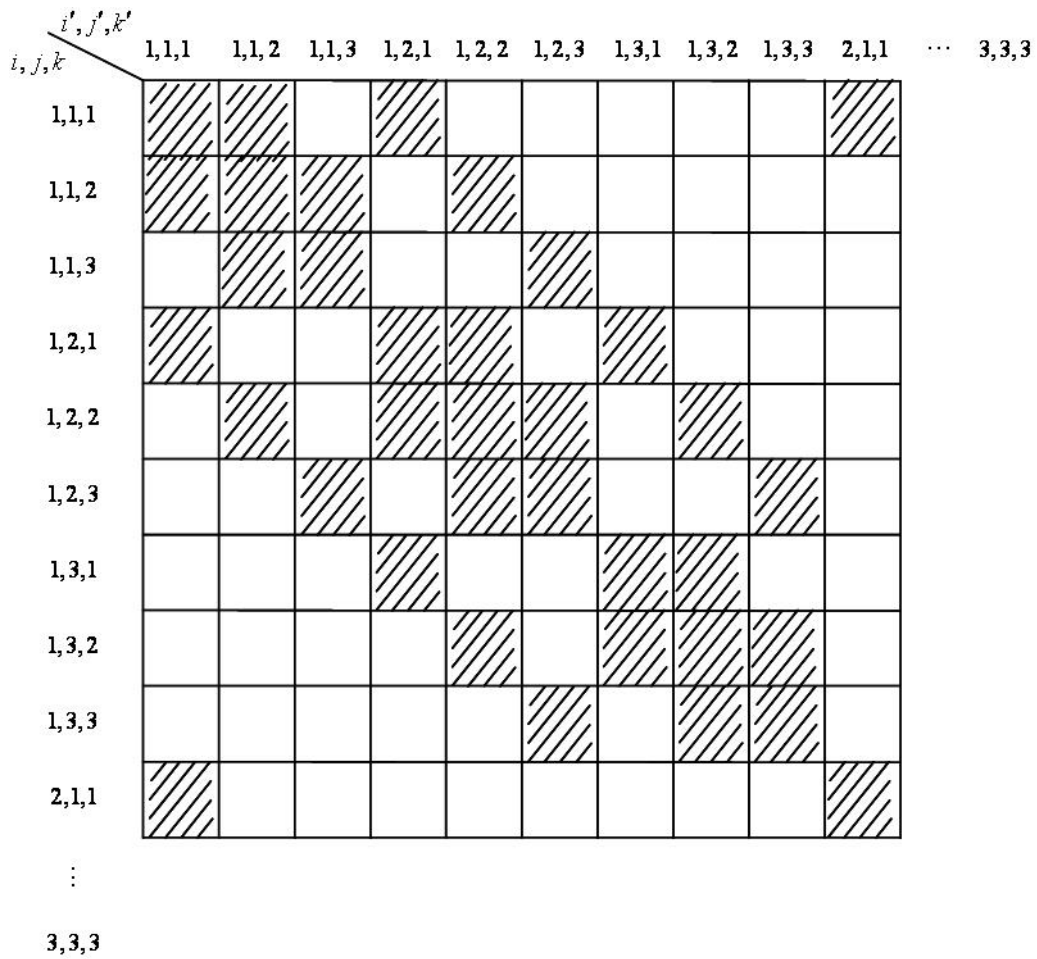


圖 3.1.3、矩陣 $H_{(i,j,k)(i',j',k')}$ (3.1.11) 式中非零項的示意圖

3.2 一維非均勻網格有限差分法

由於電腦計算有費時及記憶體限制等問題，相對能取的網格點數就有所限制，有鑑於此，我們希望能控制網格點的位置以減少計算上不必要的浪費，非均勻網格系統可以幫助我們達到這個目的。首先介紹一維非均勻網格有限差分法。

與 3.1 小節介紹的一維均勻網格相同，圖(3.2.1)定義了一維不均勻網格系統中的網格大小 $\{\Delta x_i\}$ 與網格座標 $\{x_i\}$ ，其中 $\Delta x_i = x_{i+1} - x_i$ 不再是定值。

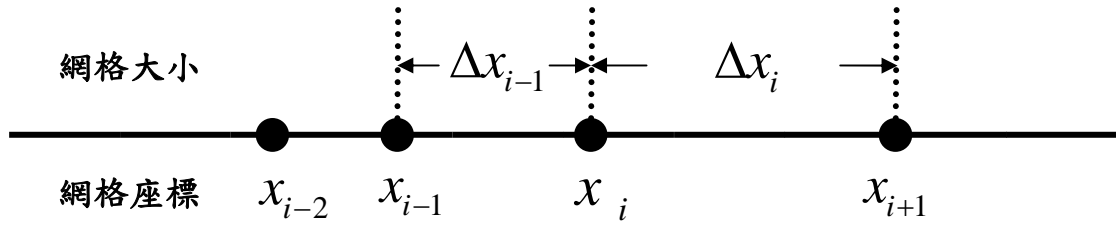


圖 3.2.1、一維非均勻網格系統示意圖

一樣地我們從(3.1.1)式出發，用 ψ_i ($i=0, \dots, N_x$) 表示 $\psi(x_i)$ 的近似值，接著我們對 ψ_{i-1} 、 ψ_{i+1} 做 Taylor 級數展開得到下列式子(3.2.1)、

(3.2.2)

$$\psi_{i-1} = \psi(x_i - \Delta x_{i-1}) = \psi_i + \frac{(-\Delta x_{i-1})}{1!} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i + \frac{(-\Delta x_{i-1})^2}{2!} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i + \dots \quad (3.2.1)$$

$$\psi_{i+1} = \psi(x_i + \Delta x_i) = \psi_i + \frac{\Delta x_i}{1!} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i + \frac{(\Delta x_i)^2}{2!} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i + \dots \quad (3.2.2)$$

詳細計算參考附錄 C，我們得到不均勻系統的二階導數三點差分近似

(3.2.3)式

$$\left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i = \frac{2}{\Delta x_{i-1}(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} \psi_{i-1} - \frac{2}{\Delta x_i \Delta x_{i-1}} \psi_i + \frac{2}{\Delta x_i(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} \psi_{i+1} \quad (3.2.3)$$

若將 $\Delta x_i = \Delta x_{i-1} = \Delta x_{i+1} = \Delta x = \text{定值}$ 代入(3.2.3)式，則可以重新得到

3.1.5 式。

當 Δx 不再為定值時，(3.2.3)式寫成矩陣後會發現矩陣不對稱，也就是說這個矩陣不 Hermitian，或我們可以說矩陣不共軛對稱。矩陣不 Hermitian 在表達物理上是有問題的，包含特徵值非實數、特徵向量彼此間不正交歸一。

雖然矩陣不共軛對稱，但是仍可求得結果，為了維持矩陣對稱性

我們參考文獻[12]的理論作下面的轉換。首先將(3.2.3)式代入(3.1.1)

式寫成矩陣方程式

$$\sum_{i'=1}^{N_x} H_{ii'} \psi_{i'} = E \psi_i \quad (3.2.4)$$

其中 H 為

$$H_{ii'} = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta x_{i-1}(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} & \text{if } i' = i-1 \\ \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta x_i \Delta x_{i-1}} + V_i & \text{if } i' = i \\ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta x_i(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} & \text{if } i' = i+1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.2.5)$$

接著我們定義兩個矩陣稱之為 L 與 B ： L 滿足 $L_{ii'} = l_i \delta_{ii'}$ ，其中

$l_i = \sqrt{(\Delta x_i + \Delta x_{i+1})/2}$ ，即

$$L_{ii'} = \begin{cases} \sqrt{(\Delta x_i + \Delta x_{i+1})/2} & \text{if } i' = i \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.2.6)$$

而 B 則定義為 $B = L^2 H$ ，即

$$B_{ii'} = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{\Delta x_{i-1}} & \text{if } i' = i-1 \\ \left(\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{2}{\Delta x_i \Delta x_{i-1}} + V_i \right) \frac{(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})}{2} & \text{if } i' = i \\ -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{1}{\Delta x_i} & \text{if } i' = i+1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.2.7)$$

從(3.2.7)式我們不難發現 B 為對稱矩陣， L 為對角線矩陣，然後我們

從(3.2.4)式出發寫下(3.2.8)

$$H\psi = E\psi \Rightarrow LLH\psi = LLE\psi \Rightarrow B\psi = LLE\psi \quad (3.2.8)$$

$$\Rightarrow L^{-1}BL^{-1}(L\psi) = E(L\psi)$$

(3.2.8)可寫成



$$H'\Phi = E\Phi \quad (3.2.9)$$

其中非對稱矩陣 H 與對稱矩陣 H' 的關係為

$$H' = LHL^{-1} \quad (3.2.10)$$

轉換之後 H' 的矩陣元素如下

$$H_{ii'} = \begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta x_{i-1}} \sqrt{\frac{\Delta x_i + \Delta x_{i-1}}{2}} \sqrt{\frac{\Delta x_{i-1} + \Delta x_{i-2}}{2}} & \text{if } i' = i-1 \\ \frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta x_i \Delta x_{i-1}} + V_i & \text{if } i' = i \\ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta x_i} \sqrt{\frac{\Delta x_{i+1} + \Delta x_i}{2}} \sqrt{\frac{\Delta x_i + \Delta x_{i-1}}{2}} & \text{if } i' = i+1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.2.11)$$

轉換前與轉換後的波函數關係為

$$\psi = L^{-1}\Phi \quad (3.2.12)$$

由於 B 為對稱矩陣且 L 為對角線矩陣，我們可以很簡單的證明 H' 為一對稱矩陣即 $H' = H'^T$ ，現在我們可以對角化 H' 得到特徵值 E 與特徵函數 Φ ，再透過 $\psi = L^{-1}\Phi$ 得到波函數 ψ ，於是我們得到(3.1.1)式在一維非均勻網格中完整的解。

為了驗證這個推導的正確性，我們作下面的計算。首先我們使用

一維簡諧振子模型 $V = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$ 當作我們的位能，並令 $\hbar\omega = 1eV$ ，如

此我們可以簡單算出從基態開始的能量依序為 0.5、1.5、2.5...個電子伏特，在所有輸入參數都相同的情況下我們得到圖(3.2.2)



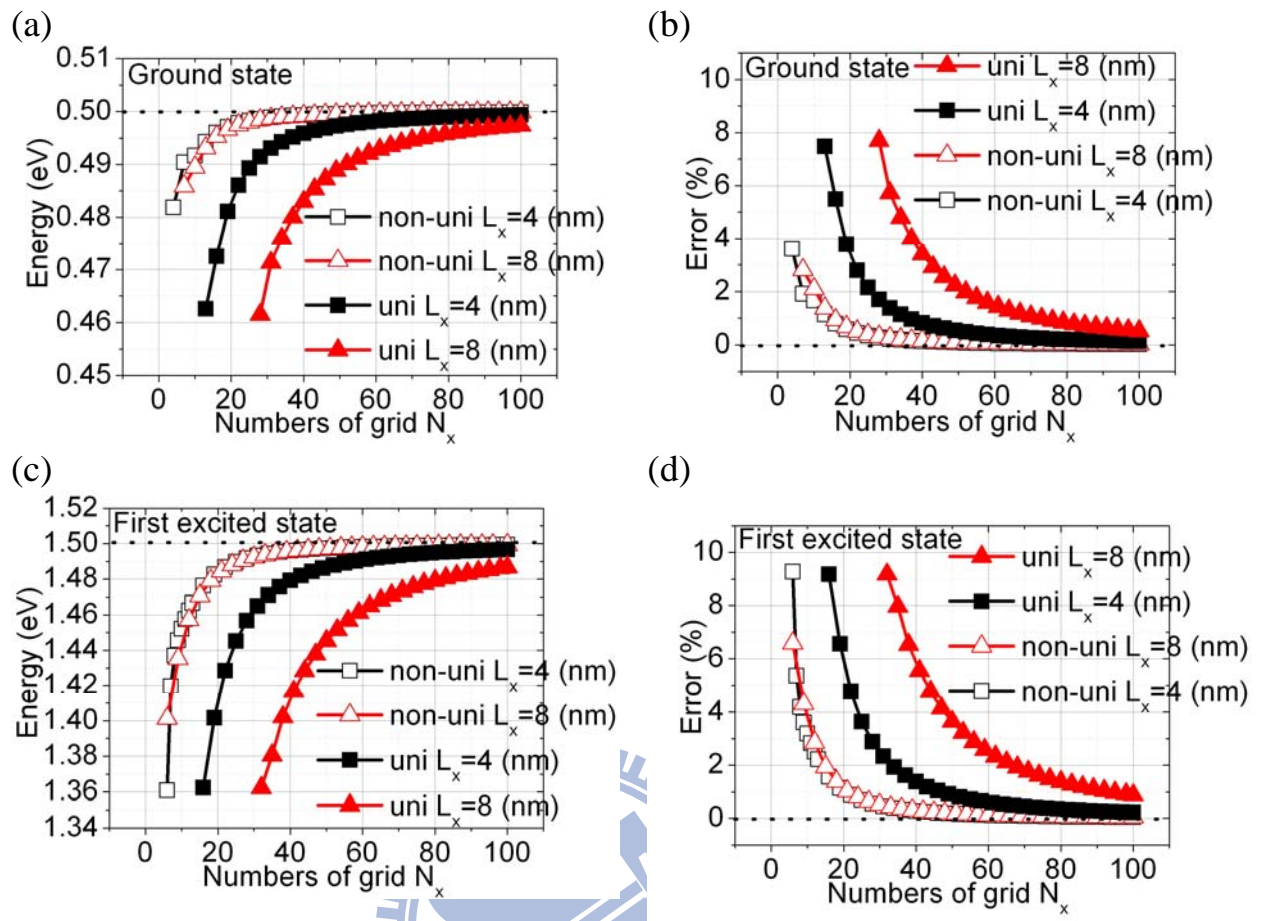


圖 3.2.2、(a)、(c)模擬簡諧振子($V = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$)的能階，(b)、(d)誤差百分比

實心：考慮均勻網格三點差分近似 方形：計算範圍 $L_x=4$ (nm)
 空心：考慮非均勻網格三點差分近似 三角形：計算範圍 $L_x=8$ (nm)

這裡誤差百分比的算法以基態來講是 $\left| \frac{E_{n=1} = 0.5\text{eV} - \text{計算值}}{E_{n=1} = 0.5\text{eV}} \right| \times 100\%$ ，從圖

3.2.2 我們很容易看出在取相同網格點時非均勻網格差分是比較快收斂的，這裡我們都是使用三點差分近似作二階導數展開，所以取相同網格點時需要的記憶體是一樣的。同時從圖 3.2.2 我們也可以看出當計算範圍取大時均勻網格相對不均勻網格收斂性下降的快很多，這是因為非均勻網格只是把最外面的點往外移，但是均勻網格卻要多花很多網格點在不必要的空間裡。這裡我們模擬的是一維簡諧振子的模

型，非均勻網格系統與矩陣對稱的數學轉換也可以用相同的方式推廣到三維空間。

3.3 三維非均勻網格有限差分法

與三維均勻網格相同，(3.3.1)定義了三維不均勻網格系統中的網格大小 $\{\Delta x_i \times \Delta y_j \times \Delta z_k\}$ 與網格座標 $\{(x_i, y_j, z_k)\}$ ，其中 $\Delta x_i = x_{i+1} - x_i$ 、 $\Delta y_j = y_{j+1} - y_j$ 、 $\Delta z_k = z_{k+1} - z_k$ 不再是定值。

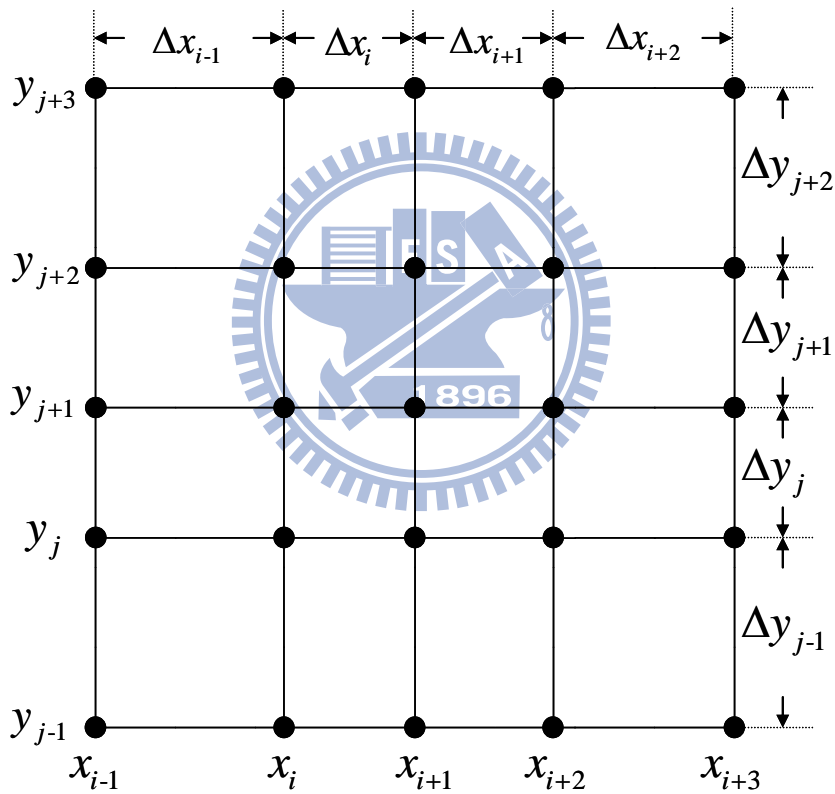


圖 3.3.1、二維非均勻網格系統示意圖

其中 x_i 、 y_j 、 z_k 表示在軸上第幾個位置。我們從三維、單電子等效質量薛丁格方程式出發如 3.3.1 式

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla \cdot (\nabla \psi(x, y, z)) + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (3.3.1)$$

詳細計算參考附錄 C，仿照三維均勻網格的方式，將 3.3.1 式寫成矩

$$\begin{aligned}
 \text{陣形式} \quad & \sum_{i',j',k'=1}^{N_x+1,N_y+1,N_z+1} H_{(i,j,k),(i',j',k')} \psi_{i',j',k'} = E \psi_{i,j,k}, \text{ 其中 } H \text{ 為} \\
 H_{(i,j,k),(i',j',k')} = & \begin{cases} \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta x_{i-1}(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} & \text{if } i' = i-1, j' = j, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta x_i(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} & \text{if } i' = i+1, j' = j, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta y_{j-1}(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})} & \text{if } j' = j-1, i' = i, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta y_j(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})} & \text{if } j' = j+1, i' = i, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta z_{k-1}(\Delta z_k + \Delta z_{k-1})} & \text{if } k' = k-1, j' = j, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta z_k(\Delta z_k + \Delta z_{k-1})} & \text{if } k' = k+1, j' = j, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{-2}{\Delta x_i \Delta x_{i-1}} + \frac{-2}{\Delta y_j \Delta y_{j-1}} + \frac{-2}{\Delta z_k \Delta z_{k-1}} \right) + V_{i,j,k} & \text{if } i' = i, j' = j, k' = k \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.3.2)
 \end{aligned}$$

H 為非對稱矩陣。為了解決對稱性的問題我們定義矩陣 L ，其中 L 為

$$L_{(i,j,k),(i',j',k')} = \begin{cases} \sqrt{\frac{\Delta x_i + \Delta x_{i-1}}{2}} \sqrt{\frac{\Delta y_j + \Delta y_{j-1}}{2}} \sqrt{\frac{\Delta z_k + \Delta z_{k-1}}{2}} & \text{if } i' = i, j' = j, k' = k \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.3.3)$$

經過計算後得到一個與矩陣 H 具有相同特徵值 E 但是矩陣元素對稱

的矩陣 H' 和其特徵函數為 Φ ，

$$H'\Phi = E\Phi \quad (3.3.4)$$

其中 H' 與 H 轉換如下

$$H' = LHL^{-1} \quad (3.3.5)$$

轉換之後 H' 的矩陣元素如下

$$H'_{(i,j,k),(i',j',k')} = \begin{cases} \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta x_{i-1}} \sqrt{\frac{(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})}{2}} \sqrt{\frac{(\Delta x_{i-1} + \Delta x_{i-2})}{2}} & \text{if } i' = i-1, j' = j, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta x_i} \sqrt{\frac{(\Delta x_{i+1} + \Delta x_i)}{2}} \sqrt{\frac{(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})}{2}} & \text{if } i' = i+1, j' = j, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta y_{j-1}} \sqrt{\frac{(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})}{2}} \sqrt{\frac{(\Delta y_{j-1} + \Delta y_{j-2})}{2}} & \text{if } j' = j-1, i' = i, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta y_j} \sqrt{\frac{(\Delta y_{j+1} + \Delta y_j)}{2}} \sqrt{\frac{(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})}{2}} & \text{if } j' = j+1, i' = i, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta z_{k-1}} \sqrt{\frac{(\Delta z_k + \Delta z_{k-1})}{2}} \sqrt{\frac{(\Delta z_{k-1} + \Delta z_{k-2})}{2}} & \text{if } k' = k-1, i' = i, j' = j \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta z_k} \sqrt{\frac{(\Delta z_{k+1} + \Delta z_k)}{2}} \sqrt{\frac{(\Delta z_k + \Delta z_{k-1})}{2}} & \text{if } k' = k+1, i' = i, j' = j \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{-2}{\Delta x_i \Delta x_{i-1}} + \frac{-2}{\Delta y_j \Delta y_{j-1}} + \frac{-2}{\Delta z_k \Delta z_{k-1}} \right) + V_{i,j,k} & \text{if } i' = i, j' = j, k' = k \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.3.6)$$

對應之特徵函數 ψ 與 Φ 也透過 L 轉換

$$\psi = L^{-1}\Phi \quad (3.3.7)$$

於是我們可以透過(3.3.4)~(3.3.7)式解出非均勻網格系統下對應的能量與波函數。

第四章 量子點電子結構

本章主要驗證我們用單能帶有效質量理論，在非均勻網格空間中利用三點有限差分法模擬金字塔形狀量子點，與文獻[2,3,20]比較的結果。之後在相同情況下探討均勻網格與非均勻網格系統收斂性、計算時間、所需記憶體等的差異。

4.1 金字塔量子點

這一小節我們討論金字塔形狀、材料為 InAs/GaAs 的量子點，用文獻[2]的參數作計算，對電子而言我們有束縛位能 $\Delta E_c = 450\text{meV}$ ，InAs 的等效質量 $m_e^* = 0.04m_e$ ，GaAs 的等效質量 $m_e^* = 0.066m_e$ 。並且在計算中我們忽略潤濕層(wetting layer)的部份。得到圖 3.2.1 的結果

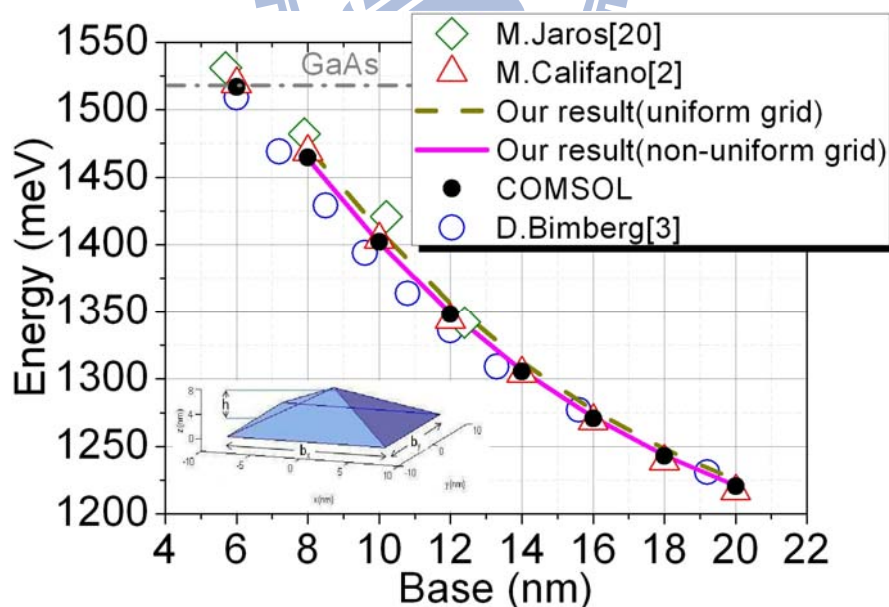


圖 4.1.1、金字塔型量子點電子能階

圖中我們比較了三篇文獻的結果，大致上得到一樣的結果，以 M.Califano[2]的結果為例，我們的結果與 M.Califano 的平均差距大約 3.9 個 meV，換算成平均誤差大約 0.3%，所以可以知道我們的非均勻網格程式結果是可信的。

4.2 均勻網格與非均勻網格差異

以三維簡諧振子模型 $V = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$ 為例，

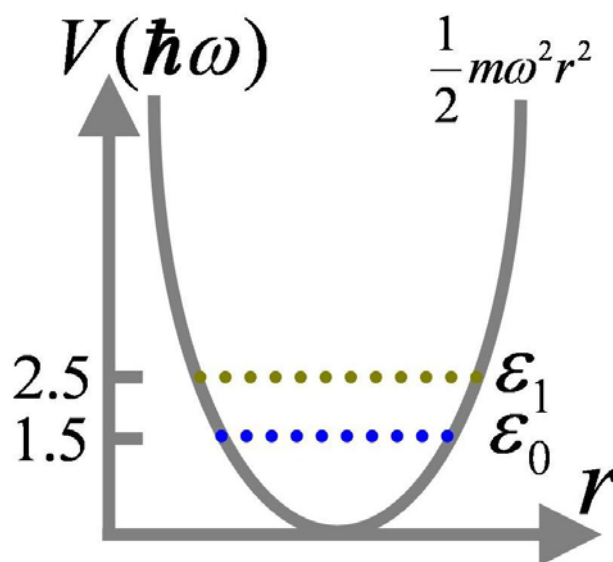


圖 4.2.1、簡諧振子($V = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$)能階示意圖

令 $\hbar\omega = 1\text{eV}$ ，如此我們可以簡單算出從基態開始的能量依序為 1.5、2.5...個電子伏特。這裡我們三個方向的格點數與計算範圍都取相同，在均勻與非均勻的所有輸入參數都相同的情況下我們得到圖 (4.2.1)

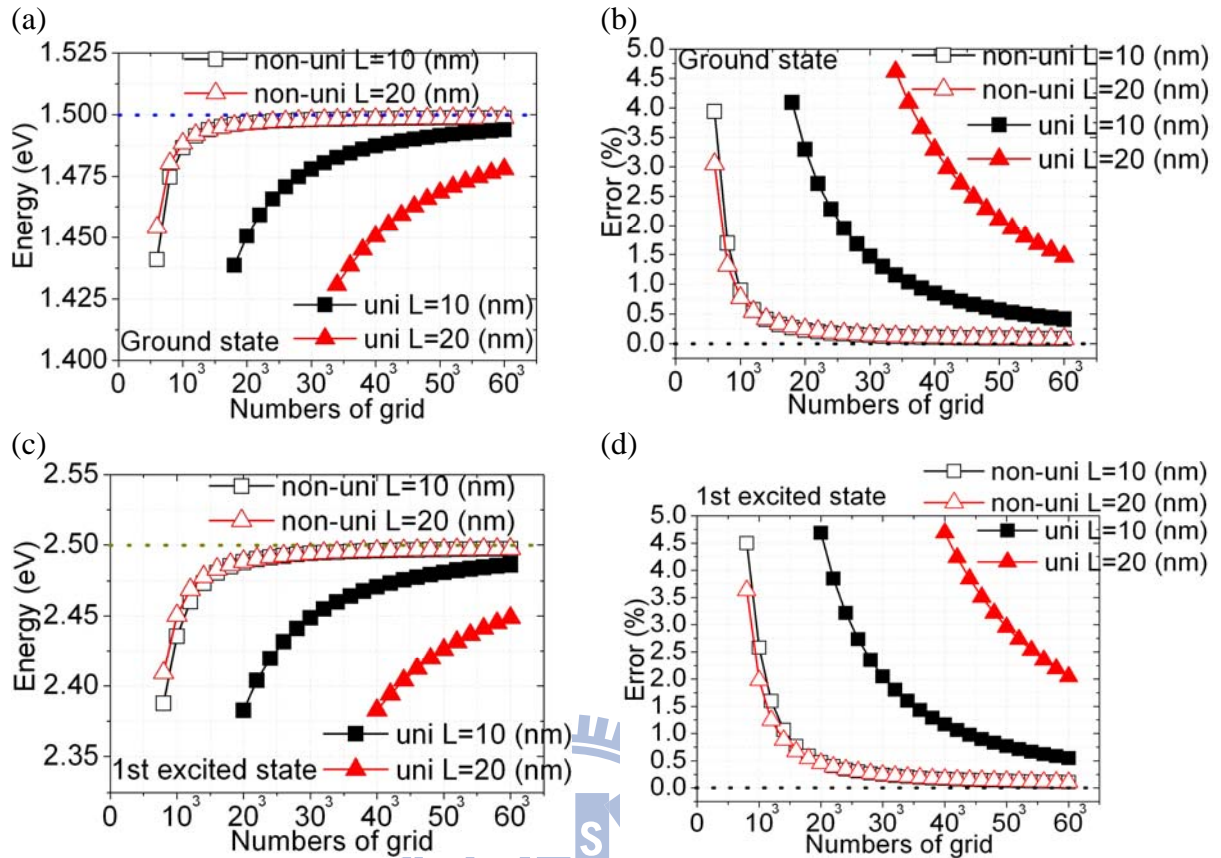


圖 4.2.2、(a)、(c) 模擬簡諧振子 ($V = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2$) 的能階，(b)、(d) 誤差百分比

實心：考慮均勻網格三點差分近似 方形：計算範圍 $L=10$ (nm)
 空心：考慮非均勻網格三點差分近似 三角形：計算範圍 $L=20$ (nm)

這裡誤差百分比以基態來講是 $\left| \frac{E_{n=1} = 1.5\text{eV} - \text{計算值}}{E_{n=1} = 1.5\text{eV}} \right| \times 100\%$ ，從圖 4.2.1

我們很容易看出在取相同網格點時非均勻網格差分是比較快收斂的，這裡我們都是使用三點差分近似作二階導數展開，所以取相同網格點時需要的記憶體是一樣的。同時從圖 4.2.1 我們也可以看出當計算範圍取大時均勻網格相對不均勻網格收斂性下降的快很多，這是因為非均勻網格只是把最外面的點往外移，但是均勻網格卻要多花很多網格點在不必要的空間裡。這裡我們模擬的是三維簡諧振子的模型，下面我們模擬真實量子點來了解是否非均勻格點也有同樣的高效率。

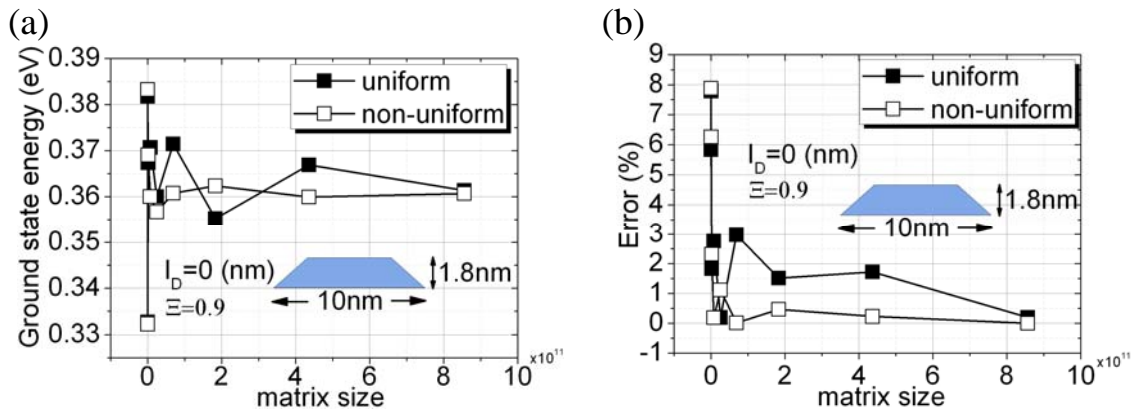


圖 4.2.3、截角金字塔量子點基態能量的收斂情形

(a) 能量隨矩陣變大的收斂情形，其中均勻與非均勻均收斂到 0.36eV

(b) 誤差百分比

模型說明可以參考 2.2 小節與第五章結果與討論。這裡的誤差百分比

以基態來講是 $\left| \frac{E_{n=1} = 0.36\text{eV} - \text{計算值}}{E_{n=1} = 0.36\text{eV}} \right| \times 100\%$ ，0.36eV 是矩陣收斂值。

以底部長度為 10nm 的情況可知使用非均勻格點計算量子點大約比均勻格點在硬體上效率高三到五倍左右，不同尺寸的量子點只會有微小的差異，所以大致上非均勻格點的效率在真實量子點的情況也是遠高於均勻格點。

第五章 結果與討論

我們假設真實量子點形狀近似於截角金字塔形狀，參考文獻[21]的參數(附錄 A)，本章先交代如何得到量子點等效位能，接著是計算的結果與討論。我們考慮擴散、應變、量子點尺寸等效應後得到量子點等效位能，將量子點等效位能代入單能帶等效質量 Schrödinger equation(2.1.13)式後得到能階、波函數分布期望值，於是我們得到量子點尺寸效應、應變效應、材料擴散效應(附錄 B)等對能階、波函數分布期望值的影響。

5.1 截角金字塔形狀量子點

我們固定截角金字塔高 h 為 1.8nm ，以 $b=10\text{nm}$ 的量子點為例，考慮的材料為 $\text{In}_c\text{Ga}_{1-c}\text{As}/\text{GaAs}$ ，摻雜 Ga 為 25%(即 $c=0.75$)。等效質量方面 $m_{HH}^* = 0.5m_e$ ， $m_e^* = 0.04m_e$ (*dot*) 和 $m_e^* = 0.066m_e$ (*barrier*)。圖 5.1.1 為我們考慮量子點等效位能的流程圖

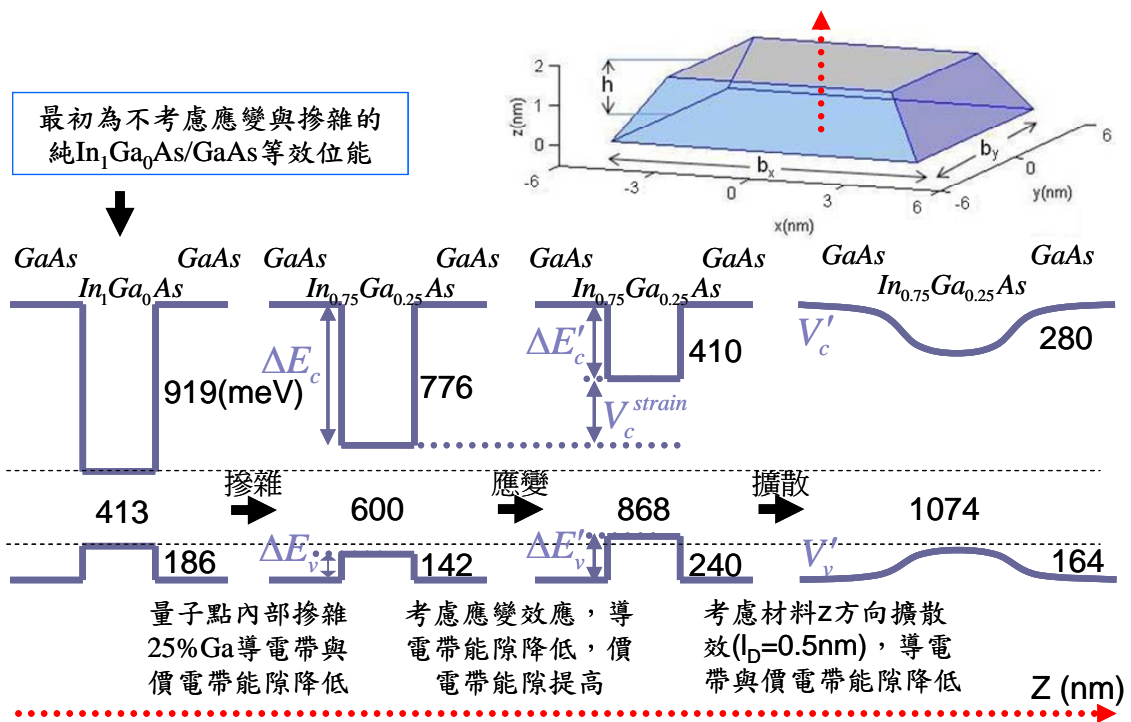


圖 5.1.1、截角金字塔量子點等效位能流程圖

下面我們將個別說明每一個過程。

摻雜使載子位能變小，這是由於自組式量子點是藉由不同材料間能隙的差異來侷限載子，當材料的異質性降低時，自然地侷限能力就下降了，摻雜的影響視為初始參數(附錄 A)。

應變會造成量子點的導電帶(Conduction band edge)變小、價電帶(Valence band edge)變大。計算應變效應 $V_{c,v}^{strain}(\vec{r})$ 及改變後的等效位能使用的公式[9]。

電子為：

$$V_c^{strain}(\vec{r}) = a_c(\varepsilon_{xx}(\vec{r}) + \varepsilon_{yy}(\vec{r}) + \varepsilon_{zz}(\vec{r})) \quad (5.1.1)$$

$$\Delta E'_c(\vec{r}) = \Delta E_c + V_c^{strain}(\vec{r})$$

電洞為：

$$V_v^{strain}(\vec{r}) = a_v(\varepsilon_{xx}(\vec{r}) + \varepsilon_{yy}(\vec{r}) + \varepsilon_{zz}(\vec{r})) + \frac{b}{2}(\varepsilon_{xx}(\vec{r}) + \varepsilon_{yy}(\vec{r}) - 2\varepsilon_{zz}(\vec{r})) \quad (5.1.2)$$

$$\Delta E'_v(\vec{r}) = \Delta E_v + V_v^{strain}(\vec{r})$$

$a_c = -5813meV$ ， $a_v = 805meV$ ， $b_v = -1806meV$ (附錄 A)， ε_{ij} 為應變量，

i 為形變方向， j 為參考軸方向。

擴散效應為當半導體材料為異質結構時在材料相異的介面上會有材料互相摻雜的情形，使材料在介面上形成連續性分布，形成所謂的材料擴散現象。擴散現象使得因為異質結構產生的位障在介面處形成連續性的分布，由於量子點的厚度相對底部而言非常薄，越薄擴散效應越顯著，所以我們只考慮 z 方向的擴散。我們藉由熱擴散現象來模擬異質結構的擴散，令 l_D 為 z 方向擴散長度，則 $l_D = \sqrt{Dt}$ ， t 是擴散時間，我們得到 z 方向的擴散函數

$$C_z(z) = \frac{1}{2} \left[erf\left(\frac{h/2-z}{2l_D}\right) + erf\left(\frac{h/2+z}{2l_D}\right) \right] \quad (5.1.3)$$

其中 h 是截角金字塔量子點的高，而 erf 是 *error function*。則截角金字塔沒有考慮 z 方向擴散的特徵函數(2.2.2)式可以改寫成有考慮 z 方向擴散的特徵函數(5.1.4)式

$$X'_{QD}(x, y, z) = C_x(x) \cdot C_y(y) \cdot C_z(z) \quad (5.1.4)$$

$C_x(x)$ 與 $C_y(y)$ 分別為 x 與 y 方向的擴散函數(附錄 B)，這裡我們令 x

與 y 方向的擴散長度非常小(即不考慮 x 與 y 方向的擴散)。

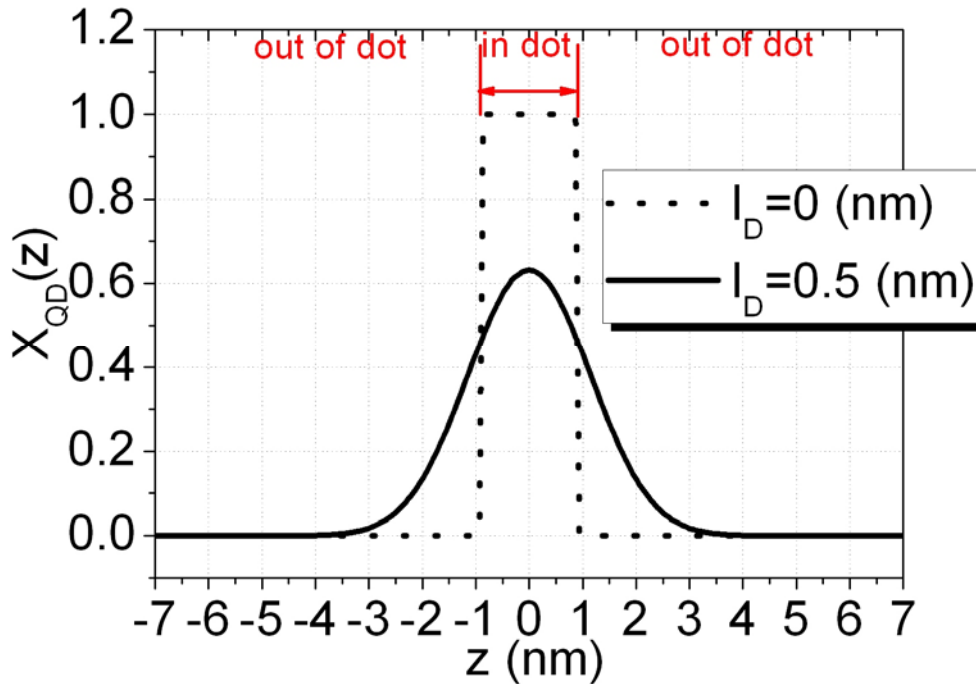


圖 5.1.2、截角金字塔量子點 z 方向考慮擴散前後特徵函數變化圖

用特徵函數來表示電子與電洞的位能函數(2.2.3)與(2.2.4)式則改寫成

$$V'_c(x, y, z) = E_c^{barrier} - \Delta E'_c \times X'_{QD}(x, y, z) \quad (5.1.5)$$

$$V'_v(x, y, z) = E_v^{barrier} - \Delta E'_v \times X'_{QD}(x, y, z)$$

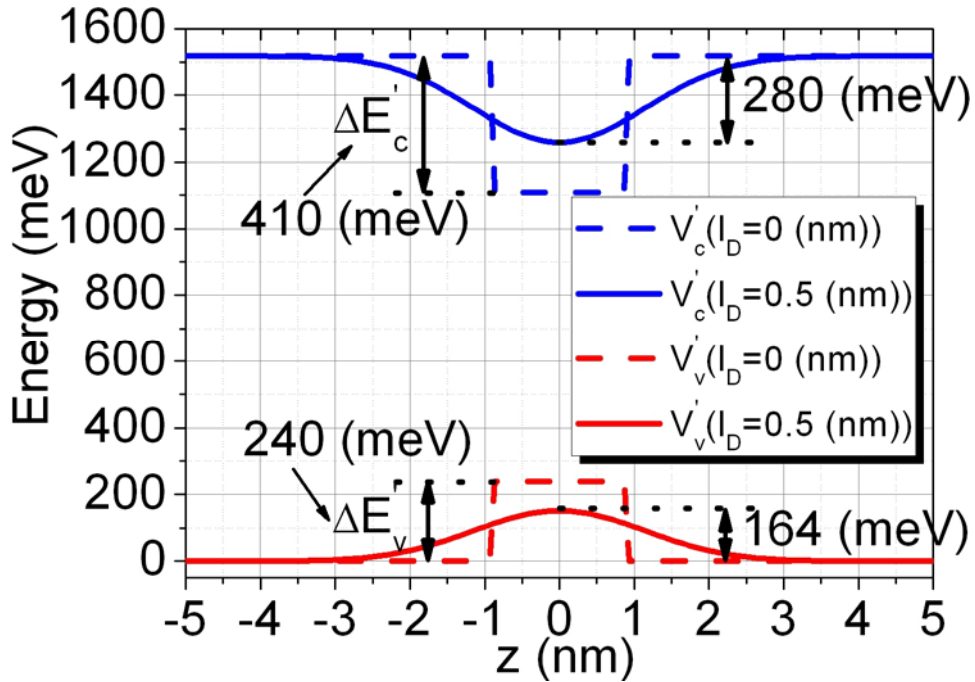


圖 5.1.3、截角金字塔量子點 z 方向考慮擴散前後等效位能變化圖

於是我們得到考慮應變與擴散效應的等效位能。

接下來我們設定一些有意義的符號如圖 5.1.4 方便我們接下來的

討論

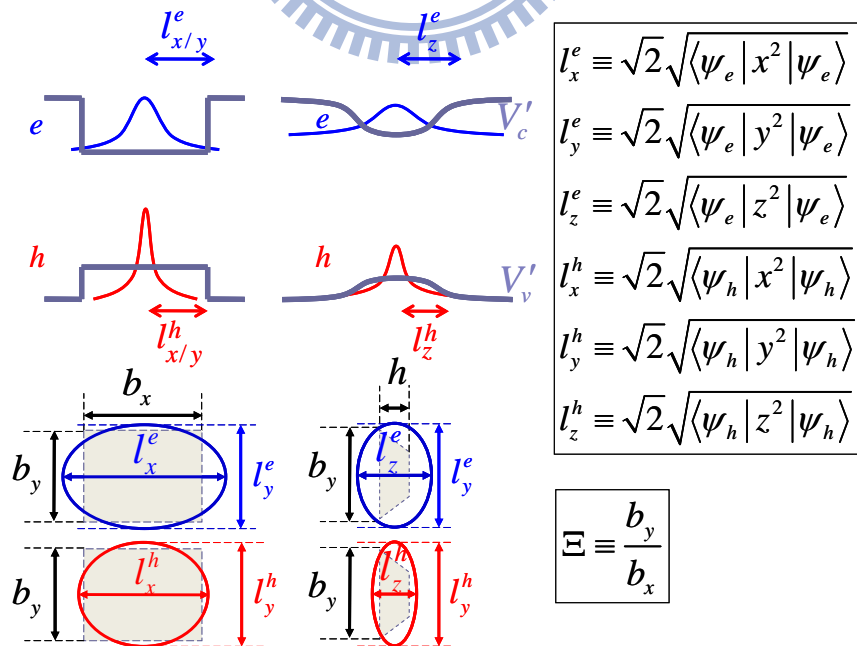


圖 5.1.4、截角金字塔量子點符號示意圖

圖 5.1.5 內的符號意義可以參考示意圖 5.1.4。一般我們認為當量子點

縮小時，由於侷限電子的邊界變小，波函數的分布範圍會相對變小，但是因為量子點縮小時電子能量會越靠近連續態，電子受到侷限位能的影響會越微弱，使得電子穿出量子點的機率大增，於是我們看到一個現象：當量子點小到一定程度時 y 方向波函數分布範圍不降反升。從圖 5.1.5 可以發現這個現象，其中反轉點受到材料擴散的影響略有不同，大約在底部長度 10 到 11 奈米之間，參考圖 5.1.6 可以猜測波函數分布反轉現象可能發生在量子點大小限縮電子只剩下基態是束縛態的情況。由於本篇分析中截角金字塔固定高度為 1.8nm，從圖 5.1.5 來看 z 方向的電子分布穿出量子點十分多，這是由於 z 方向厚度太薄幾乎無法侷限電子的關係，猜測如果增加 z 方向的厚度應該可以看到一樣的反轉現象。在電洞方面，波函數分布在 y 方向隨著長度減少而減少，在 z 方向大致不變。

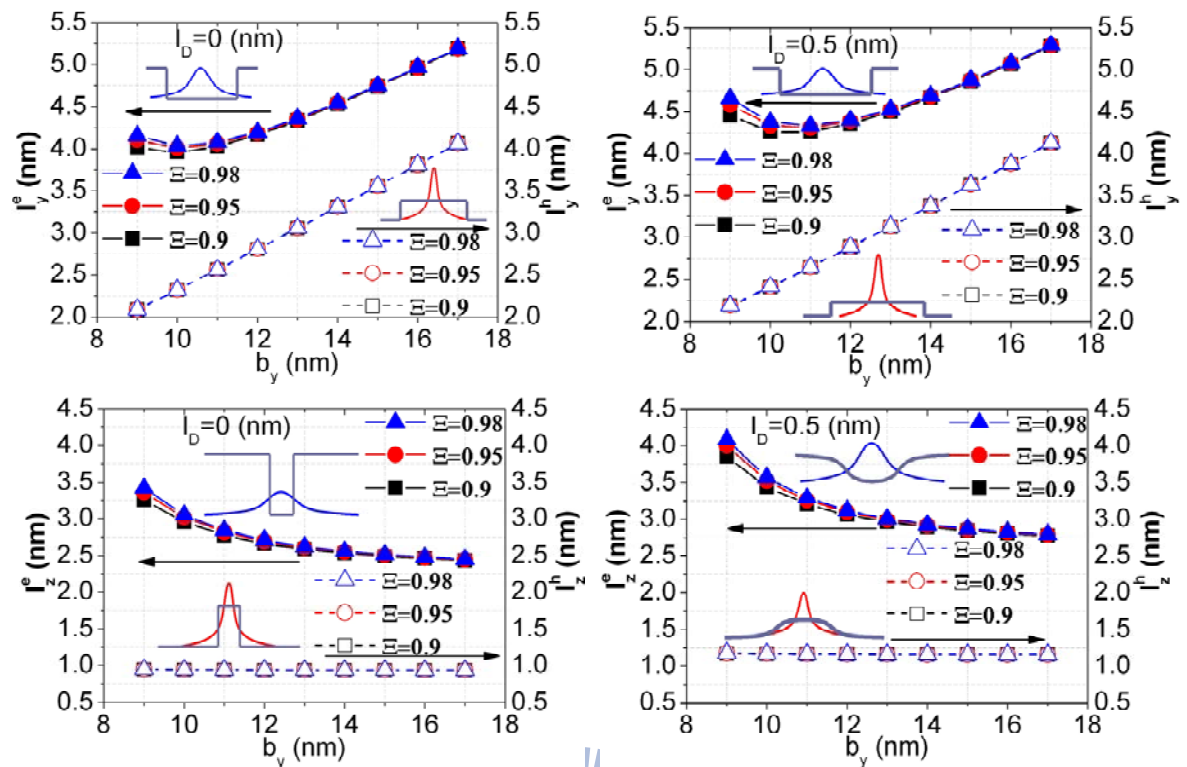


圖 5.1.5、量子點尺寸效應、不對稱性與擴散長度對波函數分布的影響

實心：電子 三角形： $\Xi=0.98$

空心：電洞 圓形： $\Xi=0.95$

方形： $\Xi=0.9$

圖 5.1.6 與圖 5.1.7 分別描述電子與電洞的能階，兩者的行為大致相

同，能階受到量子點尺寸效應與材料擴散的影響，量子點尺寸越小侷

限能越小，材料擴散長度越長，不同材料間的混合程度越大，藉由異

質結構產生的侷限能就越小。侷限能越小載子能量就越高。這些現象

都可以很清楚的在下面兩張圖中看到。

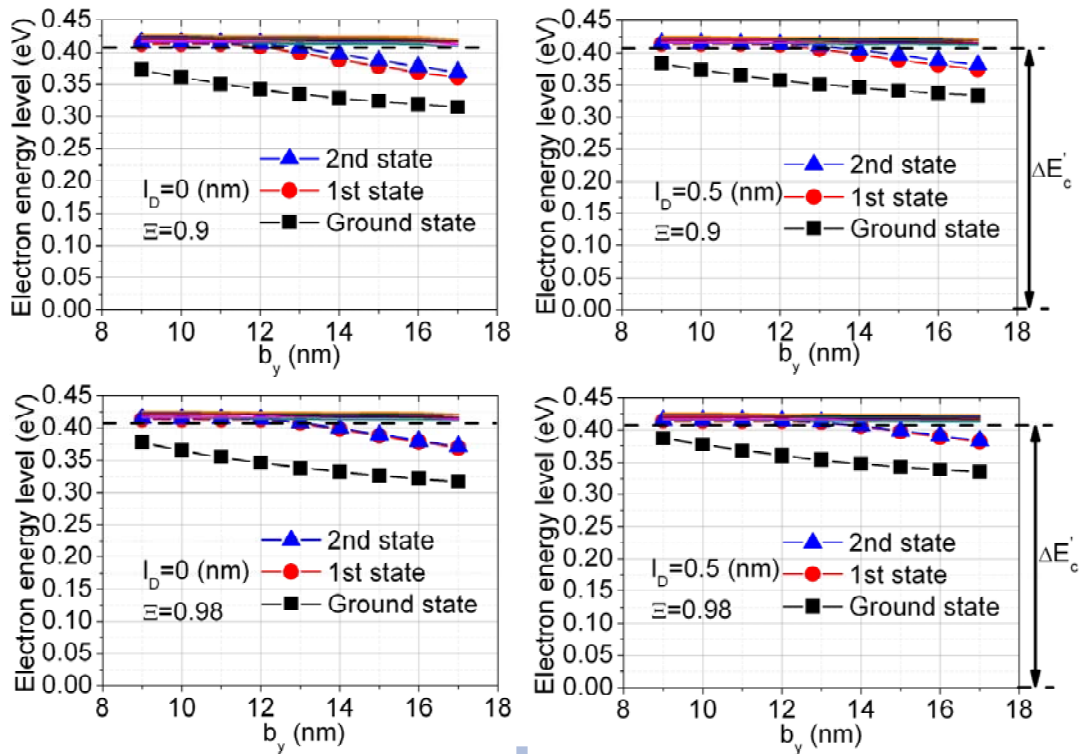


圖 5.1.6、量子點尺寸效應、不對稱性與擴散長度對電子能階的影響

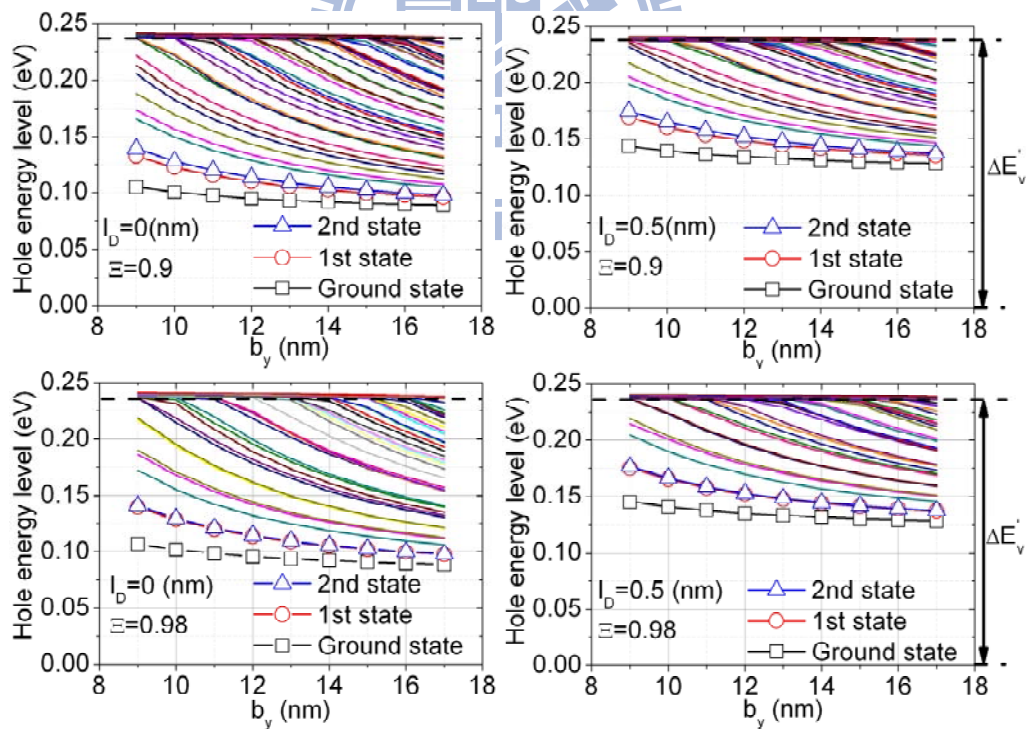


圖 5.1.7、量子點尺寸效應、不對稱性與擴散長度對電洞能階的影響

圖 5.1.8 顯示當量子點越小時躍遷能量越大，這是由於隨著量子點變小時，電子與電洞感受到的侷限能都會變小，但是等效質量的不同造成兩種載子對侷限能變小的反應出現差異。這裡我們電洞的等效質量大約是電子的 10 倍左右，從圖 5.1.6 可以發現當量子點很小時電子幾乎只剩下基態存在，但是電洞由於等效質量較重的關係，即使量子點很小時仍存在很多能態如圖 5.1.7，這也就是為什麼當量子點尺寸變小時躍遷能量會提高的原因。而擴散長度 l_D 越大表示異質材料彼此間混合的程度越大，如此一來藉由異質材料所產生的侷限位能會相對越小，侷限能小相對地載子能量就會比較大，躍遷能量等於電子能量加電洞能量加能隙就會大。至於量子點底部的不對稱性影響較小，似乎與尺寸效應的影響方式相同。

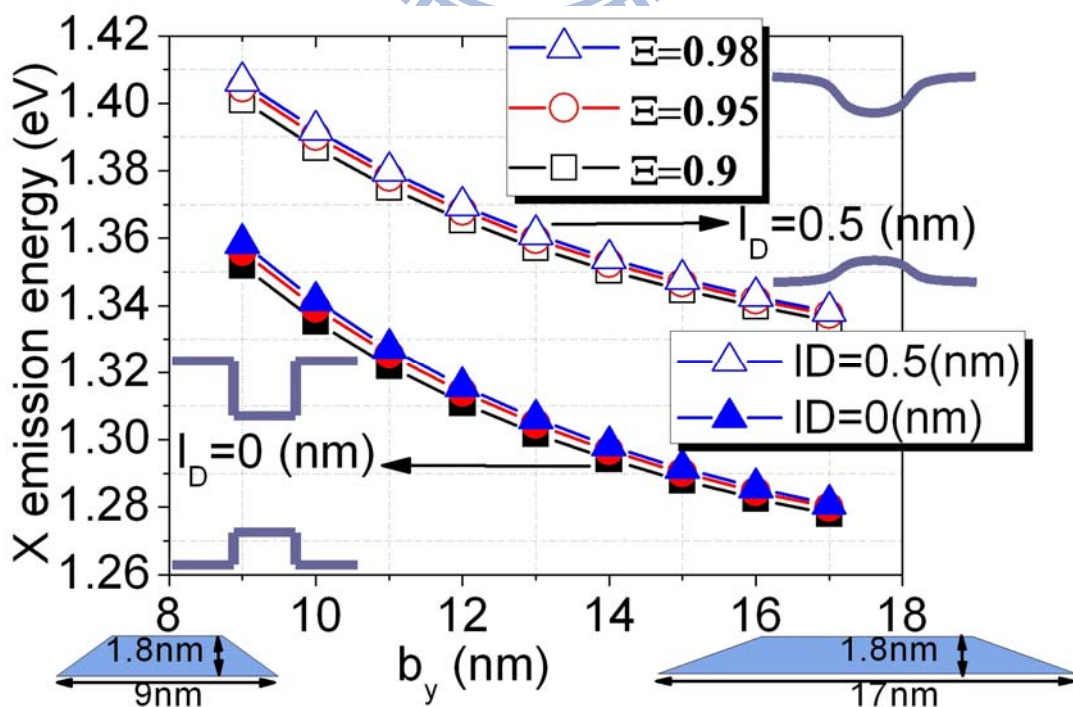


圖 5.1.8、量子點尺寸效應、不對稱性與擴散長度 l_D 對躍遷能量的影響

第六章 結論

本論文是利用 $k \cdot p$ 理論中單能帶有效質量模型配合波包近似法來計算截角金字塔量子點系統，在數值計算上我們用 matlab 撰寫了三維有限差分法的程式，並且使用非均勻網格的技術來增加程式平均約 2~3 倍的效率，即收斂到相同結果時所需記憶體差別 2~3 倍，依量子點形狀的不同，變化越劇烈效率越高。電腦的設備是 2613GHz 的 CPU、16GB 的實體記憶體和 Linux 系統。

本篇論文主要是在討論截角金字塔量子點考慮尺寸、應變、擴散等效應時電子結構上的差異。在電子方面，應變及擴散效應會使束縛能量變小。電子能量隨著底部長度減少而增加，波函數分布隨著底部長度減少出現反轉現象，這是因為隨著量子點變小，電子的基態能量越來越接近束縛能量，電子穿透量子點束縛的情況顯著。在電洞方面應變效應會使束縛能量變大，擴散效應會使束縛能量變小。電洞能量隨著底部長度減少而增加，波函數分布範圍在 y 方向隨著長度減少而減少，在 z 方向大致不變。以及躍遷能量隨著量子點底部長度變小時會增大。

在這篇論文的工作中，我們用程式驗證了文獻[2,3,20]的分析，更進一步考慮量子點的形狀(任何量子點形狀，只要知道對應的特徵函數如式 2.2.2，都可以解出量子點電子結構)、量子點尺寸、應變、

擴散、不對稱性等效應。

本篇論文上有許多影響沒有考慮，例如壓電效應、電子和電洞之間的庫倫作用力、外加電場或磁場等。還有在本篇論文電洞是用單能帶理論，如果要更精確可以用四能帶理論或八能帶理論等來計算。



參考文獻

- [1]M.-F. Tsai, H. Lin, C.-H. Lin, S.-D. Lin, S.-Y. Wang, S.-J. Cheng, M.-C. Lee, W.-H. Chang, "Diamagnetic Response of Exciton Complexes in Semiconductor Quantum Dots", Phys. Rev. Lett. 101, 267402 (2008)
- [2]M. Califano and P. Harrison, Phys. Rev. B **61**, 10959 (2000).
- [3]M. Grundmann, O. Stier, and D. Bimberg, Phys. Rev. B **52**, 11969 (1995).
- [4]M. A. Kastner, Phys. Today **46**, 24 (1993).
- [5]S. Tarucha, D. G. Austing, and T. Honda, Phys. Rev. Lett. **77**, 3613 (1996).
- [6]Stanko Tomi, Phys. Rev. B **73**, 125348 (2006).
- [7]A. A. Ukhanov, A. Stintz, P. G. Eliseev, and K. J. Malloy, Appl. Phys. Lett. **84**, 1058 (2004).
- [8]Z. Yuan, B. E. Kardynal, R. M. Stevenson, A. J. Shields, C. J. Lobo, K. Cooper, N. S. Beattie, D. A. Ritchie, and M. Pepper, Science **295**, 102 (2002).
- [9]S. L. Chuang, *Physics of Optoelectronic Devices*, 2nd ed., Wiley, New York, (2009).
- [10]J. M. Luttinger and W. Kohn Phys. Rev. **97**, 869 - 883 (1955).
- [11]Craig Pryor Phys. Rev. B **57**, 7190 - 7195 (1998).
- [12]I.-H Tan, G.L. Snider, L.D. Chang, E.L. Hu, J. Appl. Phys. **68**, 4071 (1990).
- [13]A. D. Andreev, J. R. Downes, D. A. Faux, and E. P. O'Reilly, J. Appl. Phys. **86**, 297 (1999).
- [14]Michael C. Y. Chan, Charles Surya, and P. K. A. Wai, J. Appl. Phys. **90**, 197 (2001).
- [15]Löwdin P. O., J. Chem., Phys. **19** 1396-401.
- [16]吳建民, 「利用 $k \cdot p$ 法研究砷化銻/砷化鎵之奈米結構」, 台灣大學, 碩士論文, 民國九十五年七月.
- [17]A.I. Efros, A.L. Efros, Fiz. Tekh. Poluprovodn., **16**, 1209, (1981) [Sov. Phys. Semicond. **16**, 772 (1982)].
- [18]J. Marquez, et al, Appl. Phys. Lett. **78**, 2309 (2001).
- [19]Comsol Multiphysics Package.
- [20]M. A. Cusack, P. R. Briddon, M. Jaros, Phys. Rev. B **54**, R2300 - R2303 (1996).
- [21]A. Schliwa, M. Winkelkemper, D. Bimberg, Phys. Rev. B **76**, 205324 (2007).
- [22]J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Ed., Oxford University Press, London, (1975).

附錄 A、材料參數[21]

表 A.1 $In_cGa_{1-c}As/GaAs$ 材料參數

	Quantity	Unit	GaAs	InAs	Interpolation
CB edge	E_c	meV	-5289	-6207	$-5289-1380c+461c^2$
VB edge	E_v	meV	-6807	-6620	$-6807+200c-14c^2$
CB effective mass	m_e	m_0	0.067	0.022	$0.0667-0.0419c-0.00254c^2$
CB hydrostatic def. pot.	a_c	meV	-8013	-5080	$-8013+2933c$
VB hydrostatic def. pot.	a_v	meV	220	1000	$220+780c$
VB shear def. pot. [100]	b_v	meV	-1824	-1800	$-1824+24c$

這裡我們採用量子點內部 Ga 摻雜 25% (即 $c=0.75$)， $\Delta E_c = 775.5(meV)$ 與 $\Delta E_v = 142.3(meV)$ ，即圖 A.1 中 $c=0.75$ 對應的值。

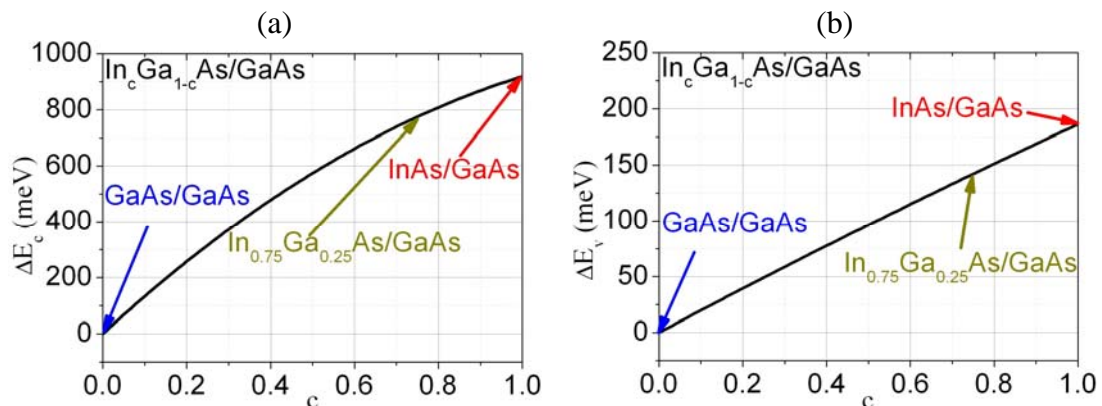


圖 A.1、(a)Ga 摻雜對 Conduction band offset 的影響

(b)Ga 摻雜對 Valence band offset 的影響

隨著 Ga 摻雜越多，載子位能變小，這是由於自組式量子點是藉由不

同材料間能隙的差異來侷限載子，當材料的異質性降低時，自然地侷限能力就下降了。



附錄 B、擴散現象[13,22]

當半導體材料為異質結構時在材料相異的介面上會有材料互相摻雜的情形，使材料在介面上形成連續性分布，形成所謂的材料擴散現象。擴散現象使得因為異質結構產生的位障在介面處形成連續性的分布，我們可以用熱擴散現象來模擬異質結構的擴散，而一般常見的熱擴散方程式為(B.1)式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(\nabla^2 C) \quad (\text{B.1})$$

D 是擴散常數。這裡我們只考慮一維的擴散，令 l_D 為 z 方向擴散長度，則 $l_D = \sqrt{Dt}$ ，t 是擴散時間，經過計算我們得到(B.1)式的解(B.2)式

$$C_z(z) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{a_z/2 - z}{2l_D} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{a_z/2 + z}{2l_D} \right) \right] \quad (\text{B.2})$$

a_z 是量子點 z 方向的範圍，而 *erf* 是 *error function*。

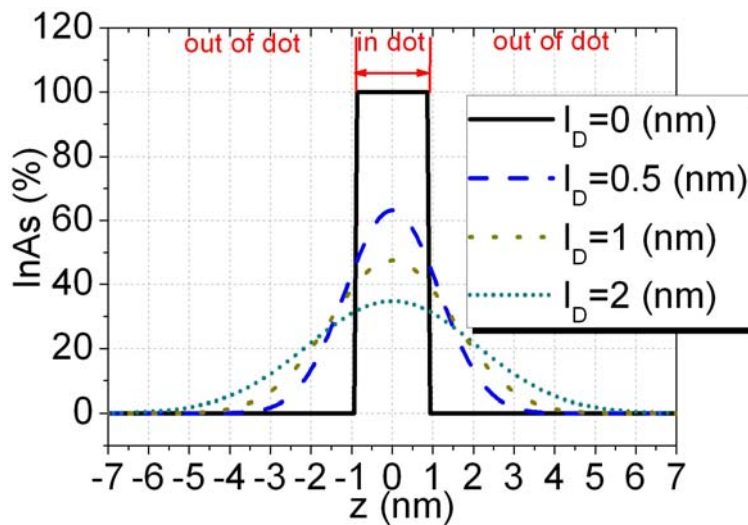


圖 B.1、擴散效應對量子點內 z 方向不同位置的 InAs 百分比將情況延伸到三維可以寫成

$$a_x(z) = \begin{cases} b_x - 2h & z \geq h \\ b_x - 2z & 0 < z < h \\ b_x & z \leq 0 \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

$$C_x(x) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{a_x/2 - x}{2l_D^x} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{a_x/2 + x}{2l_D^x} \right) \right]$$

$$a_y(z) = \begin{cases} b_y - 2h & z \geq h \\ b_y - 2z & 0 < z < h \\ b_y & z \leq 0 \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

$$C_y(y) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{a_y/2 - y}{2l_D^y} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{a_y/2 + y}{2l_D^y} \right) \right]$$

$$C_z(z) = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{a_z/2 - z}{2l_D^z} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{a_z/2 + z}{2l_D^z} \right) \right]$$

$$X'_{QD}(x, y, z) = C_x(x) \cdot C_y(y) \cdot C_z(z) \quad (\text{B.5})$$

$a_x(z)$ 與 $a_y(z)$ 分別為量子點 x 與 y 方向的範圍，這裡我們考慮三維

擴散的方式是三個一維擴散函數的相乘，如果要求更精確可以將問題

延伸到考慮三維擴散方程式。

附錄 C、非均勻網格三點差分通式推導

附錄 C 說明利用非均勻網格三點有限差分法解一維及三維薛丁格方程式，由 ψ_{i+1} ($i = \pm 1, \pm 2, \dots$) 的 Taylor 展開式再通過待定係數法得到，下面我們將介紹如何通過待定係數法求得任意階導數的差分近似。

一維非均勻網格有限差分：

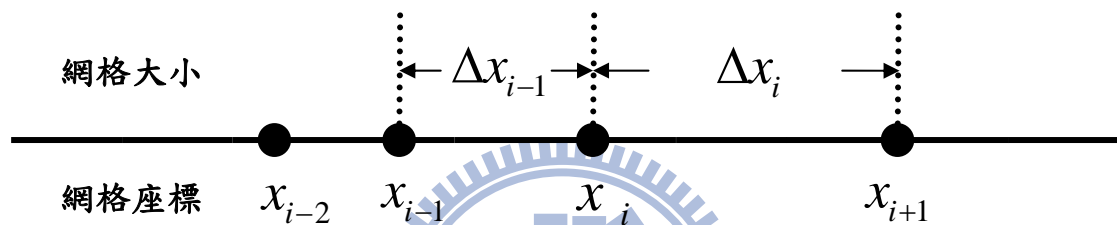


圖 C.1、一維非均勻網格系統示意圖

我們從(3.1.1)式出發，用 ψ_i ($i = 0, \dots, N_x$) 表示 $\psi(x_i)$ 的近似值，接

著我們對 ψ_{i-1} 、 ψ_i 、 ψ_{i+1} 做 Taylor 級數展開得到式(C.1)~(C.3)

$$\psi_{i-1} = \psi_i - \frac{\Delta x_{i-1}}{1!} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i + \frac{\Delta x_{i-1}^2}{2!} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i - \frac{\Delta x_{i-1}^3}{3!} \left(\frac{d^3\psi}{dx^3} \right)_i + \frac{\Delta x_{i-1}^4}{4!} \left(\frac{d^4\psi}{dx^4} \right)_i \dots \quad (\text{C.1})$$

$$\psi_i = \psi_i \quad (\text{C.2})$$

$$\psi_{i+1} = \psi_i + \frac{\Delta x_i}{1!} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i + \frac{\Delta x_i^2}{2!} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i + \frac{\Delta x_i^3}{3!} \left(\frac{d^3\psi}{dx^3} \right)_i + \frac{\Delta x_i^4}{4!} \left(\frac{d^4\psi}{dx^4} \right)_i \dots \quad (\text{C.3})$$

接著我們分別對(C.1)~(C.3)乘上待定係數 a 、 b 、 c ，得到式(C.4)~(C.6)

$$a\psi_{i-1} = a\psi_i - a \frac{\Delta x_{i-1}}{1!} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i + a \frac{\Delta x_{i-1}^2}{2!} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i - a \frac{\Delta x_{i-1}^3}{3!} \left(\frac{d^3\psi}{dx^3} \right)_i + a \frac{\Delta x_{i-1}^4}{4!} \left(\frac{d^4\psi}{dx^4} \right)_i \dots \quad (C.4)$$

$$b\psi_i = b\psi_i \quad (C.5)$$

$$c\psi_{i+1} = c\psi_i + c \frac{\Delta x_i}{1!} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i + c \frac{\Delta x_i^2}{2!} \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i + c \frac{\Delta x_i^3}{3!} \left(\frac{d^3\psi}{dx^3} \right)_i + c \frac{\Delta x_i^4}{4!} \left(\frac{d^4\psi}{dx^4} \right)_i \dots \quad (C.6)$$

等號兩邊相加可得一等式(C.7)

$$\begin{aligned} a\psi_{i-1} + b\psi_i + c\psi_{i+1} &= (a+b+c)\psi_i + (-a\Delta x_{i-1} + c\Delta x_i) \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i \quad (C.7) \\ &+ \left(a \frac{\Delta x_{i-1}^2}{2} + c \frac{\Delta x_i^2}{2} \right) \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i + \left(-a \frac{\Delta x_{i-1}^3}{6} + c \frac{\Delta x_i^3}{6} \right) \left(\frac{d^3\psi}{dx^3} \right)_i \\ &+ \left(a \frac{\Delta x_{i-1}^4}{24} + c \frac{\Delta x_i^4}{24} \right) \left(\frac{d^4\psi}{dx^4} \right)_i \end{aligned}$$

，取適當的 a 、 b 、 c 使得 ψ_i 與 $\left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i$ 的係數等於 0， $\left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i$ 的係數

等於 1，於是我們可得到下面三個式子

$$(a+b+c)\psi_i = 0 \quad (C.8)$$

$$(-a\Delta x_{i-1} + c\Delta x_i) \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i = 0 \quad (C.9)$$

$$\left(a \frac{\Delta x_{i-1}^2}{2} + c \frac{\Delta x_i^2}{2} \right) \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i = \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i \quad (C.10)$$

將上三式化簡成矩陣形式(C.11)以方便我們求得代定係數 a 、 b 、 c

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -\Delta x_{i-1} & 0 & \Delta x_i \\ \Delta x_{i-1}^2 & 0 & \Delta x_i^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{bmatrix} \quad (\text{C.11})$$

由(C.7)式解得 $a = \frac{2}{\Delta x_{i-1}(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})}$ 、 $b = \frac{-2}{\Delta x_i \Delta x_{i-1}}$ 、 $c = \frac{2}{\Delta x_i(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})}$ ，

將 a 、 b 、 c 代入 C.7 我們可以得到不均勻系統的二階導數三點差分

近似式(C.12)以及我們忽略的高階項誤差 R_i (C.13)

$$\left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} \right)_i = \frac{2}{\Delta x_{i-1}(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} \psi_{i-1} - \frac{2}{\Delta x_i \Delta x_{i-1}} \psi_i + \frac{2}{\Delta x_i(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} \psi_{i+1} \quad (\text{C.12})$$

$$R_i = \frac{1}{3}(\Delta x_i - \Delta x_{i-1}) \left(\frac{d^3 \psi}{dx^3} \right)_i + \frac{1}{12}(\Delta x_i^2 - \Delta x_i \Delta x_{i-1} + \Delta x_{i-1}^2) \left(\frac{d^4 \psi}{dx^4} \right)_i \quad (\text{C.13})$$

小技巧：

將(C.4)~(C.6)寫成 Taylor 級數表(C.1)可以簡化這個問題

表 C.1、非均勻網格系統三點差分近似 Taylor 級數表

求和項	ψ_i	$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i$	$\left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i$	$\left(\frac{d^3\psi}{dx^3} \right)_i$	$\left(\frac{d^4\psi}{dx^4} \right)_i$
$a\psi_{i-1}$	a	$a \frac{(-\Delta x_{i-1})^1}{1!}$	$a \frac{(-\Delta x_{i-1})^2}{2!}$	$a \frac{(-\Delta x_{i-1})^3}{3!}$	$a \frac{(-\Delta x_{i-1})^4}{4!}$
$b\psi_i$	b	0	0	0	0
$c\psi_{i+1}$	c	$c \frac{\Delta x_i^1}{1!}$	$c \frac{\Delta x_i^2}{2!}$	$c \frac{\Delta x_i^3}{3!}$	$c \frac{\Delta x_i^4}{4!}$

如此一來各階導數的係數就是該行相加，這個方法在計算更多點的差

分時很好用，也可以避免計算上的錯誤。

三維非均勻網格有限差分：

仿照一維非均勻網格的方式，我們從三維、單電子等效質量薛丁

格方程式出發如 C.14 式

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla \cdot (\nabla \psi(x, y, z)) + V(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z) \quad (\text{C.14})$$

我們可以得到三個方向個別的二點有限差分法二階導數近似 C.15 式

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} \right)_{i,j,k} &= \frac{2\psi_{i-1,j,k}}{\Delta x_{i-1}(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} - \frac{2\psi_{i,j,k}}{\Delta x_i \Delta x_{i-1}} + \frac{2\psi_{i+1,j,k}}{\Delta x_i(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} \\ \left(\frac{d^2 \psi}{dy^2} \right)_{i,j,k} &= \frac{2\psi_{i,j-1,k}}{\Delta y_{j-1}(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})} - \frac{2\psi_{i,j,k}}{\Delta y_j \Delta y_{j-1}} + \frac{2\psi_{i,j+1,k}}{\Delta y_j(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})} \\ \left(\frac{d^2 \psi}{dz^2} \right)_{i,j,k} &= \frac{2\psi_{i,j,k-1}}{\Delta z_{k-1}(\Delta z_k + \Delta z_{k-1})} - \frac{2\psi_{i,j,k}}{\Delta z_k \Delta z_{k-1}} + \frac{2\psi_{i,j,k+1}}{\Delta z_k(\Delta z_k + \Delta z_{k-1})} \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

將結果代回 C.14 式後得到三維、單電子薛丁格方程式用非均勻網格

有限差分法離散後的結果 C.16 式

$$\begin{aligned} \frac{-\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{2\psi_{i-1,j,k}}{\Delta x_{i-1}(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} + \frac{2\psi_{i+1,j,k}}{\Delta x_i(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} + \frac{2\psi_{i,j-1,k}}{\Delta x_{j-1}(\Delta x_j + \Delta x_{j-1})} \right. \\ \left. + \frac{2\psi_{i,j+1,k}}{\Delta y_j(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})} + \frac{2\psi_{i,j,k-1}}{\Delta y_{k-1}(\Delta y_k + \Delta y_{k-1})} + \frac{2\psi_{i,j,k+1}}{\Delta y_k(\Delta y_k + \Delta y_{k-1})} \right] \\ + \left[\frac{-\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{-2}{\Delta x_i \Delta x_{i-1}} + \frac{-2}{\Delta y_j \Delta y_{j-1}} + \frac{-2}{\Delta z_k \Delta z_{k-1}} \right) + V_{ijk} \right] \psi_{i,j,k} = E \psi_{i,j,k} \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

改寫成矩陣形(C.17)式

$$\sum_{i',j',k'=1}^{N_x+1,N_y+1,N_z+1} H_{(i,j,k)(i',j',k')} \psi_{i',j',k'} = E \psi_{i,j,k} \quad (\text{C.17})$$

$$H_{(i,j,k)(i',j',k')} = \begin{cases} \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta x_{i-1}(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} & \text{if } i' = i-1, j' = j, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta x_i(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})} & \text{if } i' = i+1, j' = j, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta y_{j-1}(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})} & \text{if } j' = j-1, i' = i, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta y_j(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})} & \text{if } j' = j+1, i' = i, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta z_{k-1}(\Delta z_k + \Delta z_{k-1})} & \text{if } k' = k-1, j' = j, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{2}{\Delta z_k(\Delta z_k + \Delta z_{k-1})} & \text{if } k' = k+1, j' = j, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{-2}{\Delta x_i \Delta x_{i-1}} + \frac{-2}{\Delta y_j \Delta y_{j-1}} + \frac{-2}{\Delta z_k \Delta z_{k-1}} \right) + V_{i,j,k} & \text{if } i' = i, j' = j, k' = k \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (\text{C.18})$$

矩陣 H 為非對稱矩陣，為了將矩陣 H 轉換成對稱矩陣我們定義矩陣

L 如(C.12)式

$$L_{(i,j,k)(i',j',k')} = \begin{cases} \sqrt{\frac{\Delta x_i + \Delta x_{i-1}}{2}} \sqrt{\frac{\Delta y_j + \Delta y_{j-1}}{2}} \sqrt{\frac{\Delta z_k + \Delta z_{k-1}}{2}} & \text{if } i' = i, j' = j, k' = k \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (\text{C.19})$$

我們令 $B = L^2 H$ ，可得到一個對稱矩陣(C.13)式

$$\begin{aligned}
B_{(i,j,k),(i',j',k')} = & \left\{ \begin{array}{ll}
\frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta x_{i-1}} \frac{(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})}{2} \frac{(\Delta z_k + \Delta z_{k-1})}{2} & \text{if } i' = i-1, j' = j, k' = k \\
\frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta x_i} \frac{(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})}{2} \frac{(\Delta z_k + \Delta z_{k-1})}{2} & \text{if } i' = i+1, j' = j, k' = k \\
\frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta y_{j-1}} \frac{(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})}{2} \frac{(\Delta z_k + \Delta z_{k-1})}{2} & \text{if } j' = j-1, i' = i, k' = k \\
\frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta y_j} \frac{(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})}{2} \frac{(\Delta z_k + \Delta z_{k-1})}{2} & \text{if } j' = j+1, i' = i, k' = k \\
\frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta z_{k-1}} \frac{(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})}{2} \frac{(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})}{2} & \text{if } k' = k-1, i' = i, j' = j \\
\frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta z_k} \frac{(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})}{2} \frac{(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})}{2} & \text{if } k' = k+1, i' = i, j' = j \\
\left[\frac{-\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{-2}{\Delta x_i \Delta x_{i-1}} + \frac{-2}{\Delta y_j \Delta y_{j-1}} + \frac{-2}{\Delta z_k \Delta z_{k-1}} \right) + V_{i,j,k} \right] & \text{if } i' = i, j' = j, k' = k \\
0 & \text{otherwise}
\end{array} \right. \quad (\text{C.20})
\end{aligned}$$

從(C.13)式我們不難發現 B 為對稱矩陣， L 為對角線矩陣，然後我

們從(C.10)式出發寫下(C.13)

$$H\psi = E\psi \Rightarrow LLH\psi = LLE\psi \Rightarrow B\psi = LLE\psi \quad (\text{C.21})$$

$$\Rightarrow L^{-1}BL^{-1}(L\psi) = E(L\psi)$$

或是(C.14)

$$H'\Phi = E\Phi \quad (\text{C.22})$$

其中 $H' = L^{-1}BL^{-1}$ (C.15) 式、 $\Phi = L\psi$ ，

$$H'_{(i,j,k),(i',j',k')} = \begin{cases} \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta x_{i-1}} \sqrt{\frac{(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})}{2}} \sqrt{\frac{(\Delta x_{i-1} + \Delta x_{i-2})}{2}} & \text{if } i' = i-1, j' = j, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta x_i} \sqrt{\frac{(\Delta x_{i+1} + \Delta x_i)}{2}} \sqrt{\frac{(\Delta x_i + \Delta x_{i-1})}{2}} & \text{if } i' = i+1, j' = j, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta y_{j-1}} \sqrt{\frac{(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})}{2}} \sqrt{\frac{(\Delta y_{j-1} + \Delta y_{j-2})}{2}} & \text{if } j' = j-1, i' = i, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta y_j} \sqrt{\frac{(\Delta y_{j+1} + \Delta y_j)}{2}} \sqrt{\frac{(\Delta y_j + \Delta y_{j-1})}{2}} & \text{if } j' = j+1, i' = i, k' = k \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta z_{k-1}} \sqrt{\frac{(\Delta z_k + \Delta z_{k-1})}{2}} \sqrt{\frac{(\Delta z_{k-1} + \Delta z_{k-2})}{2}} & \text{if } k' = k-1, i' = i, j' = j \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \frac{1}{\Delta z_k} \sqrt{\frac{(\Delta z_{k+1} + \Delta z_k)}{2}} \sqrt{\frac{(\Delta z_k + \Delta z_{k-1})}{2}} & \text{if } k' = k+1, i' = i, j' = j \\ \frac{-\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{-2}{\Delta x_i \Delta x_{i-1}} + \frac{-2}{\Delta y_j \Delta y_{j-1}} + \frac{-2}{\Delta z_k \Delta z_{k-1}} \right) + V_{i,j,k} & \text{if } i' = i, j' = j, k' = k \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (\text{C.23})$$

由於 B 為對稱矩陣且 L 為對角線矩陣，我們可以很簡單的證明

$H' = H'^T$ ，現在我們可以藉由解矩陣 H' 得到特徵值 E 與特徵函數 Φ ，

再透過 $\psi = L^{-1}\Phi$ 得到波函數 ψ ，於是我們得到(C.14)式在三維非均勻

網格中完整的解。

附錄 D、均勻網格多點差分效益比較

除了第二節使用的三點有限差分法之外，如要求得更高階精確度的差分計算，可由 ψ_{i+1} ($i = \pm 1, \pm 2, \dots$) 的 Taylor 展開式再通過待定係數法得到，下面我們將介紹如何通過待定係數法求得任意階導數的差分近似。

首先我們先重覆 2.2 小節計算的三點二階導數近似，這裡我們作一張 Taylor 級數表(D.1)來簡化這個問題

表 D.1、均勻網格系統三點差分近似 Taylor 級數表

求和項	ψ_i	$\Delta x \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i$	$\Delta x^2 \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i$	$\Delta x^3 \left(\frac{d^3\psi}{dx^3} \right)_i$	$\Delta x^4 \left(\frac{d^4\psi}{dx^4} \right)_i$
$a\psi_{i-1}$	a	$a \frac{(-1)^1}{1!}$	$a \frac{(-1)^2}{2!}$	$a \frac{(-1)^3}{3!}$	$a \frac{(-1)^4}{4!}$
$b\psi_i$	b	0	0	0	0
$c\psi_{i+1}$	c	$c \frac{1^1}{1!}$	$c \frac{1^2}{2!}$	$c \frac{1^3}{3!}$	$c \frac{1^4}{4!}$

表中的 a 、 b 、 c 為待定係數，通過取適當的 a 、 b 、 c 我們可以得到

式(D.1)

$$\left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i = \frac{a\psi_{i-1} + b\psi_i + c\psi_{i+1}}{\Delta x^2} \quad (\text{D.1})$$

並且表中每一列構成一個 Taylor 展開，例如最後一列對應於 $c\psi_{i+1}$ 的

泰勒展開式(D.2)

$$\begin{aligned}
c\psi_{i+1} = c\psi_i + c \frac{1^2}{1!} \Delta x \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i + c \frac{1^2}{2!} \Delta x^2 \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i \\
+ c \frac{1^3}{3!} \Delta x^3 \left(\frac{d^3\psi}{dx^3} \right)_i + c \frac{1^4}{4!} \Delta x^4 \left(\frac{d^4\psi}{dx^4} \right)_i + \dots
\end{aligned} \tag{D.2}$$

將表中每一行求和，取適當的 a 、 b 、 c 使得 ψ_i 與 $\Delta x \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i$ 的係數等

於 0， $\Delta x^2 \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i$ 的係數等於 1 我們可得到下面三個式子(D.3)、

(D.4)、(D.5)

$$(a+b+c)\psi_i = 0 \tag{D.3}$$

$$(-a+c)\Delta x \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i = 0 \tag{D.4}$$

$$\left(\frac{a}{2} + \frac{c}{2} \right) \Delta x^2 \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i = \Delta x^2 \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i \tag{D.5}$$

將上三式化簡成矩陣形式(D.6)以方便我們求得代定係數 a 、 b 、 c

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ -1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{bmatrix} \tag{D.6}$$

由(D.6)式解得 $a=1$ 、 $b=-2$ 、 $c=1$ ，並且求和不為 0 的行構成截斷

誤差。第一個不為 0 的求和的行，稱為截斷誤差首項，用 R_i 表示，在

表(D.1)中，首項在第五行出現，於是我們可以求得式(D.7)

$$R_i = \frac{1}{\Delta x^2} \left(\frac{a}{24} + \frac{c}{24} \right) \Delta x^4 \left(\frac{d^4 \psi}{dx^4} \right)_i = \frac{\Delta x^2}{12} \left(\frac{d^4 \psi}{dx^4} \right)_i \quad (\text{D.7})$$

因此我們得到熟悉的關於二階導數的三點差分近似式(D.8)

$$\left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} \right)_i = \frac{\psi_{i+1} - 2\psi_i + \psi_{i-1}}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2) \quad (\text{D.8})$$

與 (2.2.5)式相比可發現完全一致。同樣的方式我們也可以取適當的

a 、 b 、 c 使得 ψ_i 與 $\Delta x^2 \left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} \right)_i$ 的係數等於 0， $\Delta x \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i$ 的係數等於

1，來求得一階導數的三點差分近似。

為了比較更多點的差分近似對程式收斂是否有幫助，接著我們用

五點展開(D.9)式來求取 ψ_i 的二階導數五點差分近似

$$\left(\frac{d^2 \psi}{dx^2} \right)_i = \frac{a\psi_{i-2} + b\psi_{i-1} + c\psi_i + d\psi_{i+1} + e\psi_{i+2}}{\Delta x^2} \quad (\text{D.9})$$

作法同三點差分，表(D.2)為五點差分近似的 Taylor 級數表

表 D.2、均勻網格系統五點差分近似 Taylor 級數表

求和項	ψ_i	$\Delta x \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_i$	$\Delta x^2 \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i$	$\Delta x^3 \left(\frac{d^3\psi}{dx^3} \right)_i$	$\Delta x^4 \left(\frac{d^4\psi}{dx^4} \right)_i$	$\Delta x^5 \left(\frac{d^5\psi}{dx^5} \right)_i$
$a\psi_{i-2}$	a	$a \frac{(-2)^1}{1!}$	$a \frac{(-2)^2}{2!}$	$a \frac{(-2)^3}{3!}$	$a \frac{(-2)^4}{4!}$	$a \frac{(-2)^5}{5!}$
$b\psi_{i-1}$	b	$b \frac{(-1)^1}{1!}$	$b \frac{(-1)^2}{2!}$	$b \frac{(-1)^3}{3!}$	$b \frac{(-1)^4}{4!}$	$b \frac{(-1)^5}{5!}$
$c\psi_i$	c	0	0	0	0	0
$d\psi_{i+1}$	d	$d \frac{1^1}{1!}$	$d \frac{1^2}{2!}$	$d \frac{1^3}{3!}$	$d \frac{1^4}{4!}$	$d \frac{1^5}{5!}$
$e\psi_{i+2}$	a	$e \frac{2^1}{1!}$	$e \frac{2^2}{2!}$	$e \frac{2^3}{3!}$	$e \frac{2^4}{4!}$	$e \frac{2^5}{5!}$

同樣的我們令 $\Delta x^2 \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i$ 的係數等於 1 其他為 0 得到式(D.10)

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ -2 & -1 & 0 & 1 & 2 \\ 4 & 1 & 0 & 1 & 4 \\ -8 & -1 & 0 & 1 & 8 \\ 16 & 1 & 0 & 1 & 16 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \\ d \\ e \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{D.10})$$

解得 $a = \frac{-1}{12}$ 、 $b = \frac{4}{3}$ 、 $c = \frac{-5}{2}$ 、 $d = \frac{4}{3}$ 、 $e = \frac{-1}{12}$ ，忽略誤差(D.11)後我們得

到二階導數的五點差分近似(D.12)式

$$R_i = \frac{1}{\Delta x^2} (64a + b + d + 64e) \frac{1}{720} \Delta x^6 \left(\frac{d^6\psi}{dx^6} \right)_i = \frac{-1}{90} \Delta x^4 \left(\frac{d^6\psi}{dx^6} \right)_i \quad (\text{D.11})$$

$$\left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)_i = \frac{-\psi_{i-2} + 16\psi_{i-1} - 30\psi_i + 16\psi_{i+1} - \psi_{i+2}}{12\Delta x^2} \quad (\text{D.12})$$

比較(D.7)與(D.11)可知五點差分的誤差比較小，現在我們有興趣想知

道五點甚至更多點差分近似對程式收斂性的提升效益，所以我們實際使用五點差分近似解三維 Schrödinger equation 去了解這件事情。

我們使用三維簡諧振子模型 $V = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$ 當作我們的位能，並令

$\hbar\omega = 1\text{eV}$ ，如此我們可以簡單算出從基態開始包含簡併態的能量依序為 1.5、2.5、3.5...個電子伏特，在所有輸入參數都相同的情況下我們得到圖(D.1)

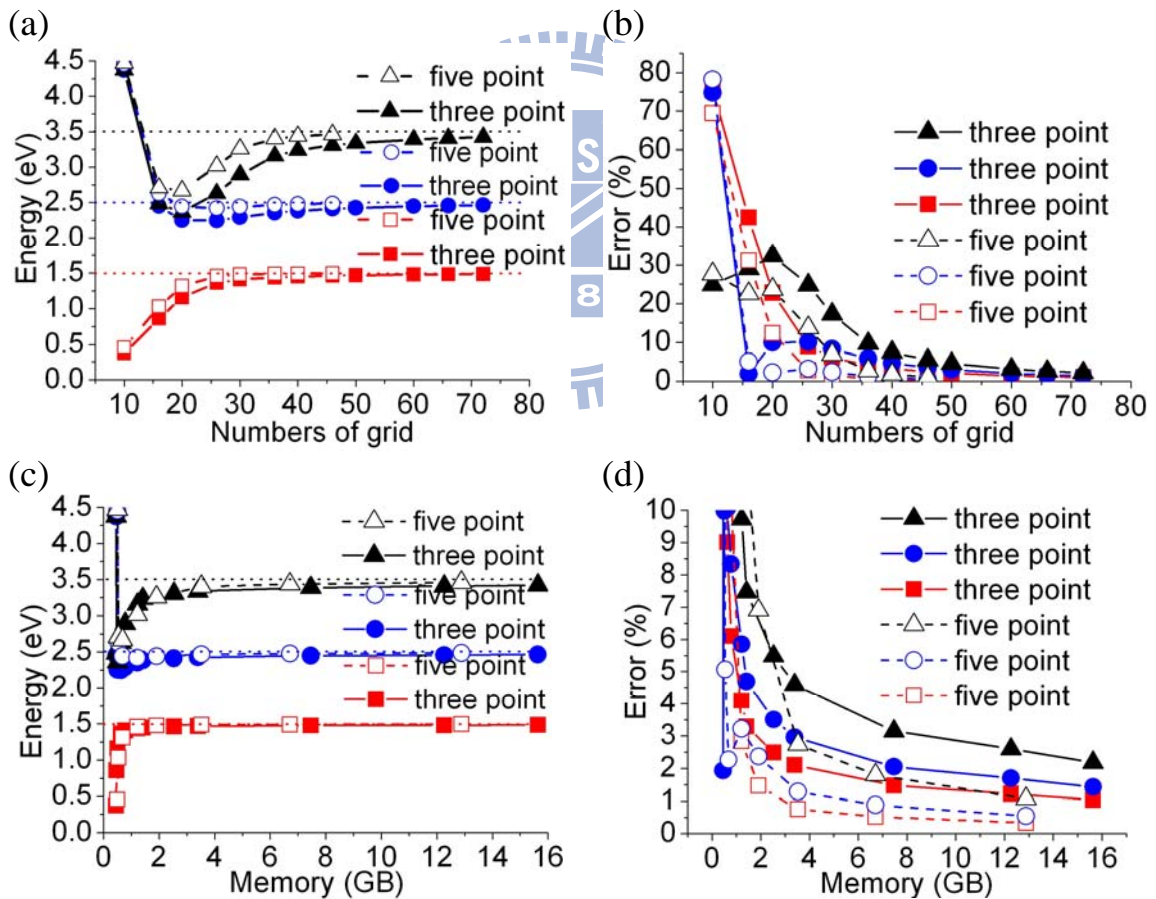


圖 D.1、(a)、(c)模擬簡諧振子($V = \frac{1}{2}m\omega^2 r^2$)的能階，(b)、(d)誤差百分比

虛線：前三個不同的能階漸近線	方形：基態
實心：考慮三點差分近似	圓形：三重簡併第一基發態
空心：考慮五點差分近似	三角形：六重簡併第二基發態

這裡誤差百分比的算法以基態來講是 $\left| \frac{E_{n=1} = 1.5\text{eV} - \text{計算值}}{E_{n=1} = 1.5\text{eV}} \right| \times 100\%$ ，從圖

D.1 (a)、(b)我們很容易看出在取相同網格點時五點差分是比較快收斂的，但是當我們使用五點差分時矩陣的非零項也同時變多了，所以取相同網格點時三點與五點差分所需要的記憶體是不一樣的，因此我們現在改對記憶體使用量作圖，從圖 D.1 (d)可以大概看出五點差分的誤差大約比三點差分小一個百分比左右，所以我們可以得到一個簡單的結論就是以簡諧振子的例子來說五點差分是收斂性稍微好的。

(註:這裡使用的程式語言為 matlab，電腦的設備是 2613GHz 的 CPU、16GB 的實體記憶體和 Linux 系統。)

