
Entwicklung eines Effective-Bond-Orbital-Modells für Halbleiter mit Wurtzit-Struktur

Studienarbeit

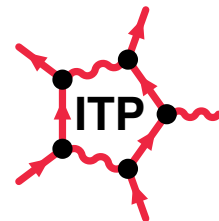
von

Stefan Barthel

Eingereicht am 5.9.2008

im

Fachbereich 01 der Universität Bremen



Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Grundüberlegungen	5
1.1 Kristalle mit einer Wurtzit-Struktur	5
1.1.1 Kristallstruktur	5
1.1.2 Reziprokes Gitter	7
1.1.3 Symmetriepunkte und erste Brillouin-Zone	8
1.1.4 Bloch-Theorem	9
2 Ansätze zur Berechnung elektronischer Eigenschaften von Festkör- pern	11
2.1 $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modelle	11
2.1.1 Luttinger-Kohn-Funktionen	11
2.1.2 $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Hamiltonmatrix	12
2.1.3 $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modell von Kane	13
2.2 Tight-Binding Modell	14
2.2.1 Tight-Binding-Näherung	14
2.2.2 Zwei-Zentren-Näherung	18
2.2.3 Spin-Bahn-Wechselwirkung	21
2.2.4 Kristallfeldaufspaltung	23
3 Entwicklung eines Effective-Bond-Orbital-Modells	25
3.1 Effective-Bond-Orbital-Modell	25
3.2 SNN-Tight-Binding Matrix des hexagonalen Bravais-Gitters . . .	26
3.3 Taylorentwicklung der Matrixelemente	30
3.4 Unitäre Transformation: Basiswechsel der $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Hamiltonmatrix . .	31
3.5 Vergleich der Hamilton-Matrizen: Bestimmung der Zwei-Zentren- Integrale	34
3.5.1 SNN-Tight-Binding-Matrix des hexagonalen Bravais-Gitters	34
3.5.2 NN-Tight-Binding-Matrix des hexagonalen Bravais-Gitters	37
4 Ergebnisse der Bandstrukturberechnungen	39
4.1 GaN im $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modell	39
4.2 GaN im 8-Band EBOM	42
4.2.1 Kopplung an nächste Nachbarn (NN)	42
4.2.2 Kopplung an übernächste Nachbarn (SNN)	43

4.2.3	Empirische Pseudopotential-Rechnung	44
4.3	InN im 8-Band EBOM	45
4.3.1	Kopplung an nächste Nachbarn (NN)	45
4.3.2	Kopplung an übernächste Nachbarn (SNN)	46
4.3.3	Empirische Pseudopotential-Rechnung	47
5	Anhang	49
5.1	Tight-Binding-Matrixelemente mit Drei-Zentren-Integralen	49
5.2	Tight-Binding-Parameter in Zwei-Zentren-Näherung	52
5.3	An empirische Größen angepasste Zwei-Zentren-Integrale	56
5.4	Materialparameter für GaN und InN	59
5.5	Eigenenergien von GaN	60
5.6	Eigenenergien von InN	60
6	Danksagung	61
	Abbildungsverzeichnis	63
	Tabellenverzeichnis	65
	Literaturverzeichnis	67

Einleitung

Das Leben in unserer heutigen Zeit ist ohne Halbleitertechnologien kaum vorstellbar. Computer, Mobiltelefone und andere Geräte, die auf solchen Technologien basieren, verändern die Art wie wir arbeiten, (global) kommunizieren und unsere Freizeit gestalten. Die Entwicklung des Transistors und integrierter Schaltkreise hat unser Leben einschneidend verändert. Die treibende Kraft hinter der Entwicklung, immer mehr Transistoren und Funktionen auf einem Chip zu integrieren, ist der ökonomische Vorteil.

Das Rennen um eine immer weitere Miniaturisierung der Halbleiterstrukturen hat dahin geführt, dass die Nanometer-Technologie den Ladungsträgereinschluss von ursprünglich drei Dimensionen auf weniger reduzieren konnte. Seitdem im Jahre 1972 erste niederdimensionale Strukturen von Esaki und Tsu in Form eines GaAs/GaAlAs-Übergitters realisiert wurden, werden heutzutage Quantenfilme (quantum wells), Quantendrähte (quantum wires) und Quantenpunkte (quantum dots) mit Hilfe ausgefeilter Methoden produziert. Das Anwendungsgebiet ist aufgrund einer Vielzahl von anpassbaren optischen und elektronischen Eigenschaften dieser Halbleiter-Heterostrukturen sehr vielfältig, seien es z.B. einfache Schaltelemente, Einzel-Photonen-Emitter oder Quantenpunktlaser.

In diesem Bereich starker Miniaturisierung sind dann quantenmechanische Beschreibungen der Physik von größter Bedeutung, da z.B. in der Analogie zu künstlichen Atomen, wie Quantenpunkte auch genannt werden, die Elektronen quantisierte Energie Niveaus einnehmen. Speziell Halbleiter Quantenpunkte können durch moderne Epitaxie-Methoden wie etwa Molekular-Strahl-Epitaxie (MBE) oder mittels metallorganischer Gasphasen-Epitaxie (MOVPE) hergestellt werden. Diese Techniken erlauben atomare Präzision in Bezug auf die Formation der Kristall-Ebenen. Realisiert werden Quantenpunkte durch Aufwachsen eines Materials mit unterschiedlicher Gitterkonstante auf ein Substrat. Bei einer kritischen Dicke entstehen dann dreidimensionale Inseln auf dem dünnen zweidimensionalen Layer. Der Begriff Stranski-Krastanow-Wachstum ist hierfür geläufig. Für viele Anwendungen werden diese Strukturen dann noch mit dem Substrat Material überwachsen. Als Ergebnis liegen dann Quantenpunktstrukturen im Bereich mehrerer Nanometer vor.

Die theoretische Beschreibung von solchen Nanostrukturen oder auch von Volumenmaterialien erfolgt dabei unter Verwendung verschiedener Modelle, dabei geht das Spektrum von ab-initio-Methoden bis hin zu (semi-)empirischen Ansätzen. Häufig eingesetzte empirische Modelle sind das Pseudo-Potential-Modell, $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modelle, Tight-Binding-Modelle und Bond-Orbital Modelle. Speziell das Ef-

fective-Bond-Orbital-Modell (EBOM) bietet Vorzüge im Hinblick auf die Beschreibung niederdimensionaler Strukturen. Obwohl alle diese Modelle für die Modellierung von Volumenmaterial-Bandstrukturen erdacht worden sind, können diese auch heutzutage erfolgreich zur Berechnung der elektronischen Eigenschaften von niederdimensionalen Strukturen eingesetzt werden. Der erforderliche Grad an mikroskopischer Genauigkeit ist dabei jeweils von der benötigten Anwendung abhängig und ist mit einem unterschiedlich hohen analytischen und numerischen Aufwand verknüpft. Man denke zum Beispiel an reine Kontinuumsmodelle, wie etwa den $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Formalismus, oder an semi-empirische Modelle mit mikroskopischer Modellierung, wie die Tight-Binding-Modelle. Das Pseudopotential-Modell versucht sogar, die atomaren Potentiale im relevanten Bereich effektiv zu modellieren.

In z.B. [Mourad, 2007] wurden solche niederdimensionalen Strukturen für kubische Systeme, also Halbleiter in Zinkblende-Struktur, im empirischen Tight-Binding-Modell und im Effective-Bond-Orbital-Modell behandelt. Dagegen findet sich in [Schulz, 2007] eine Arbeit mit dem empirischen Tight-Binding-Formalismus für CdSe Quantenpunkte in Zinkblende-Struktur und für InN/GaN Quantenpunkte in der Wurtzit-Struktur, wobei in letzterer Disseration lediglich eine Umrechnung der Matrixelemente aus der Zinkblende- in die Wurtzit-Struktur erfolgte. Aus beiden Arbeiten geht hervor, dass die empirischen Tight-Binding-Ansätze sehr speicherlastig sind, da die atomare Basis berücksichtigt wird. An dieser Stelle eröffnet sich die Möglichkeit, mit dem Effective-Bond-Orbital-Modell zu arbeiten. Dieses Modell bietet aufgrund der Vernachlässigung der atomaren Basis die Möglichkeit mit dem reinen Bravais-Gitter zu rechnen. Somit kann für die Modellierung von Nanostrukturen mit dem Effective-Bond-Orbital-Modell erheblich Rechenzeit und Speicher gespart werden.

Die bisherigen Arbeiten aus [Chang, 1988] und [Loehr, 1994] zur Berechnung elektronischer Eigenschaften von Festkörpern mit Effective-Bond-Orbital-Modellen beschränken sich aber leider auf Zinkblende-Strukturen. Für Kristalle in Wurtzit-Struktur ist bisher mit [Chen, 2004] die einzige Arbeit erschienen, welche auch nur im Zentrum der ersten Brillouin-Zone gute Ergebnisse liefert, da sie Nächste-Nachbar-Kopplungen verwendet. Effektiv existiert also kein wirklich zufriedenstellendes Effective-Bond-Orbital-Modell für die Wurtzit-Struktur, welches für niederdimensionale Strukturen Anwendung finden könnte. Im Verlaufe der Arbeit wird daher aus dieser Motivation heraus ein komplettes Effective-Bond-Orbital-Modell für die Wurtzit-Struktur von Grund auf neu entwickelt und eine Verbesserung von [Chen, 2004] aufgezeigt.

Im ersten Kapitel werden einige relevante Grundüberlegungen für Kristalle in einer Wurtzit-Struktur präsentiert, um dann im zweiten Kapitel die etablierten Ansätze zur Berechnung elektronischer Eigenschaften von Festkörpern zu erläutern. Die Entwicklung des Effective-Bond-Orbital-Modells unter Berücksichtigung von relativistischer Spin-Bahn-Wechselwirkung und Kristallfelddaufspaltung für Halbleiter mit einer Wurtzit-Struktur erfolgt dann explizit im dritten Kapitel.

Dazu wird jeweils separat für Nächste-Nachbar-Kopplung und für Übernächste-Nachbar-Kopplung ein Modell aufgestellt. Weiterhin werden aus der Literatur bekannte Näherungen, wie etwa die Zwei-Zentren-Integral Näherung von [Slater u. Koster, 1954] aufgegriffen und speziell für die Wurtzit-Struktur erweitert. Die Ergebnisse in Form von Bandstrukturberechnungen für GaN und InN werden letztendlich im vierten Kapitel präsentiert, aus denen schließlich auch hervorgeht, dass das entwickelte Effective-Bond-Orbital-Modell zur Modellierung von Halbleiter-Nanostrukturen verwendet werden kann.

Bremen, den 4.9.2008
Stefan Barthel

1 Grundüberlegungen

1.1 Kristalle mit einer Wurtzit-Struktur

1.1.1 Kristallstruktur

Die konventionelle hexagonale Einheitszelle der Wurtzit-Struktur ist in Abb.(1.1) mit den Achsen \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 gezeigt.

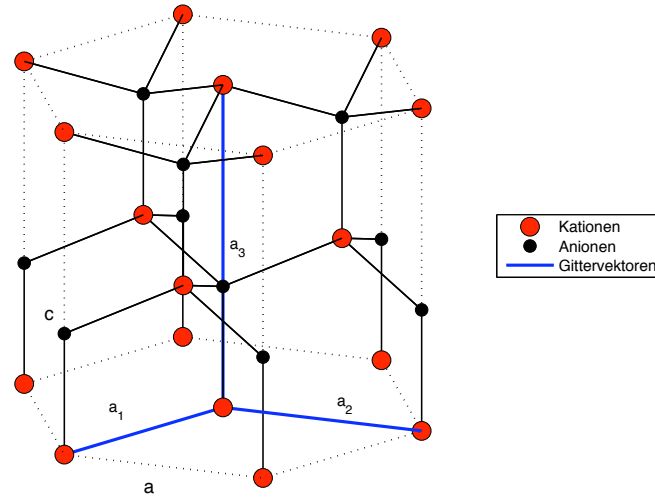


Abbildung 1.1: Konventionelle hexagonale Einheitszelle der Wurtzit-Struktur

Für die Längen gilt: $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \neq |\vec{a}_3|$. Die Winkel genügen dabei folgenden Relationen: $\angle(\vec{a}_1, \vec{a}_2) = 120^\circ$, $\angle(\vec{a}_2, \vec{a}_3) = \angle(\vec{a}_3, \vec{a}_1) = 90^\circ$. Die nicht-primitiven Gittervektoren sind in diesem Fall gegeben durch

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{-a}{2}, 0 \right), \vec{a}_2 = (0, a, 0), \vec{a}_3 = (0, 0, c), \quad (1.1)$$

wobei a die Gitterkonstante der Kanten des Hexagons in der Ebene und c die Gitterkonstante in z -Richtung ist. Für das ideale Verhältnis von c/a wird in [Kittel, 2006] ein Wert von $\sqrt{8/3} \approx 1.633$ angegeben.

In der Einheitszelle der Wurtzit-Struktur befinden sich 4 Atome, je 2 Kationen und Anionen. Deren Basisvektoren lauten in der oben angegebenen Basis $B = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$:

$$\vec{R}_1 = (0, 0, 0), \vec{R}_2 = \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right), \vec{R}_3 = \left(0, 0, \frac{3}{8}\right), \vec{R}_4 = \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{7}{8}\right). \quad (1.2)$$

Die Kationen befinden sich bei \vec{R}_1 und \vec{R}_2 , die Anionen dagegen bei \vec{R}_3 und \vec{R}_4 . Weiterhin ist jedes Kation tetraedrisch von 4 Anionen umgeben und umgekehrt. Die Wurtzit-Struktur kann also auf zwei unterschiedliche Arten konstruiert werden:

- durch ein hexagonales Bravais-Gitter mit vieratomiger Basis
- durch eine *hexagonal close-packed* (hcp)-Struktur mit zweiatomiger Basis, welche aus zwei hexagonalen Bravais-Gittern besteht, die um $\vec{t} = \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}\right)$ mit Basis $B = (\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ zueinander verschoben sind

In Abb.(1.2) ist zum Vergleich die konventionelle Einheitszelle des hexagonalen Bravais-Gitters gezeigt.

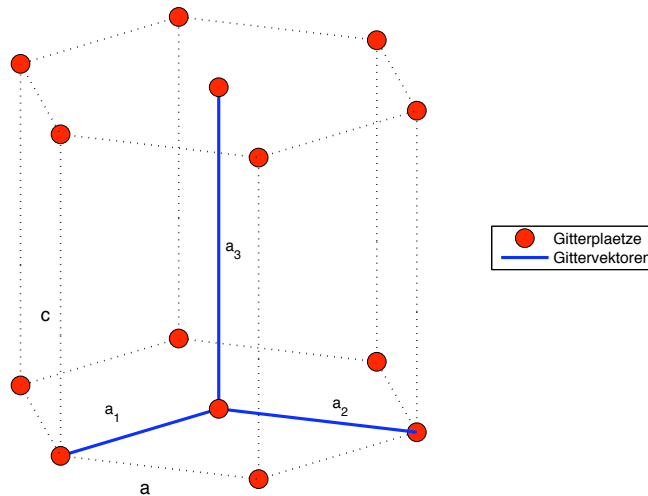


Abbildung 1.2: Konventionelle Einheitszelle des hexagonalen Bravais-Gitters.

1.1.2 Reziprokes Gitter

Durch folgende Zuordnungsvorschrift,

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{V_{pEZ}}(\vec{a}_j \times \vec{a}_k), \quad i, j, k \text{ zyklisch} \quad (1.3)$$

mit dem Volumen der primitiven Einheitszelle als Normierung,

$$V_{pEZ} = |\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)|,$$

können den Einheitsvektoren \vec{a}_i des realen (oder direkten) Gitters neue orthogonale Einheitsvektoren \vec{b}_i zugeordnet werden, die folgende Orthogonalitätsrelation erfüllen

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

und das sogenannte reziproke Gitter aufspannen. Alle Punkte des reziproken Gitters sind dann durch die Menge der Vektoren

$$\vec{G} = k_1\vec{b}_1 + k_2\vec{b}_2 + k_3\vec{b}_3, \quad k_i \in \mathbb{N}.$$

gegeben. Das Skalarprodukt eines beliebigen Gittervektors \vec{R}_n mit einem ebenfalls beliebigen reziproken Gittervektor \vec{G} ist folglich immer ein ganzzahliges Vielfaches von 2π :

$$\vec{R}_n \cdot \vec{G} = 2\pi \sum_{i=1}^3 n_i k_i \quad n_i, k_i \in \mathbb{N}$$

Somit sind auch alle Vektoren \vec{G} , die mit allen Gittervektoren \vec{R} nach Bildung des Skalarproduktes ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ergeben, reziproke Gittervektoren. Im Falle der Wurtzit-Struktur ergeben sich die \vec{b}_i nach Gl.(1.3) zu:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}, 0, 0 \right), \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}, 0 \right), \vec{b}_3 = \left(0, 0, \frac{2\pi}{c} \right). \quad (1.4)$$

Der durch die \vec{b}_i aufgespannte Vektorraum (reziproker Raum oder k-Raum) ist folglich der Raum der Wellenvektoren oder auch der Fourier-Raum der Gitterpunkte und der bevorzugte Vektorraum in der Kristallstrukturanalyse, da beispielsweise das Beugungsbild eines Kristalls eine Abbildung des reziproken Kristallgitters ist. Weiterhin finden der reziproke Raum und insbesondere die Brillouin-Zonen, welche im nächsten Abschnitt betrachtet werden sollen, bei der Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern Anwendung.

1.1.3 Symmetriepunkte und erste Brillouin-Zone

Die erste Brillouin-Zone ist die Wigner-Seitz-Zelle (oder auch primitive Einheitszelle) des reziproken Gitters, d.h. das kleinstmögliche Volumen im reziproken Raum, welches durch wiederholtes Anwenden aller möglichen Symmetrioperationen (des zugehörigen Bravais-Gitters) den gesamten Raum ausfüllt, ganz analog zur Definition der primitiven Einheitszelle im Realraum.

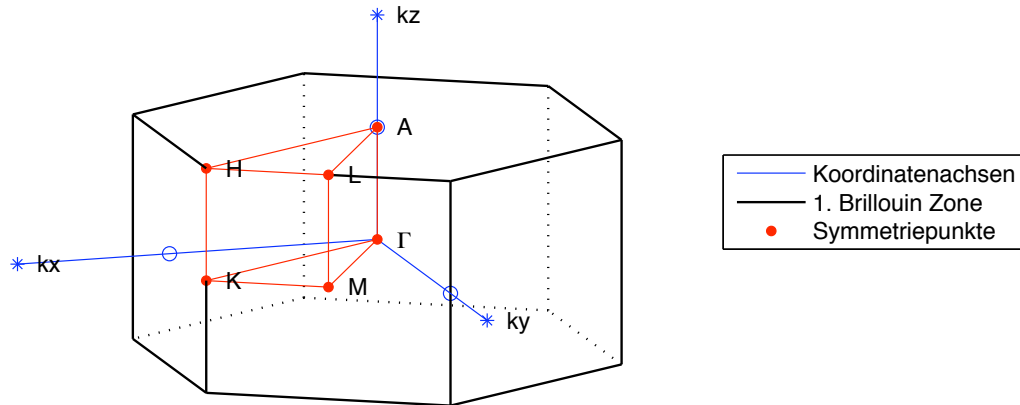


Abbildung 1.3: Erste Brillouin-Zone der Wurtzit-Struktur

In Abb.(1.3) ist die erste Brillouin-Zone der Wurtzit-Struktur dargestellt, die ebenfalls die hexagonale Symmetrie des zugehörigen Bravais-Gitters aufweist. Zusätzlich sind spezielle Punkte hoher Symmetrie im k -Raum eingezeichnet, welche später bei der Berechnung von Bandstrukturen relevant werden. Daher findet sich in Tab.(1.1) sowohl eine kurze Auflistung ihrer Koordinaten im reziproken Raum, als auch in Entwicklungskoeffizienten nach reziproken Gittervektoren:

Symmetriepunkt	k_x	k_y	k_z	\vec{b}_1	\vec{b}_2	\vec{b}_3
Γ	0	0	0	0	0	0
K	$2\pi/\sqrt{3}a$	$2\pi/3a$	0	1/3	1/3	0
H	$2\pi/\sqrt{3}a$	$2\pi/3a$	π/c	1/3	1/3	1/2
M	$\pi/\sqrt{3}a$	π/a	0	0	1/2	0
L	$\pi/\sqrt{3}a$	π/a	π/c	0	1/2	1/2
A	0	0	π/c	0	0	1/2

Tabelle 1.1: Koordinaten von Punkten hoher Symmetrie in der ersten Brillouin-Zone der Wurtzit-Struktur

Die hier noch selbst berechneten Angaben stimmen mit denen aus [Birman, 1959] genau überein und mit [Kobayashi u. a., 1983] ebenfalls, dort liegen allerdings die L - und M -Punkte auf einer anderen Seitenfläche der hexagonalen Brillouin-Zone.

1.1.4 Bloch-Theorem

Betrachtet man ein einzelnes Elektron im periodischen Potential [Czychołł, 2007], sind die Eigenfunktionen $\psi_n(\vec{r})$ der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung zu bestimmen:

$$\hat{H}\psi_n(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi_n(\vec{r}) = \epsilon_n \psi_n(\vec{r}) \quad (1.5)$$

Das Potential $V(\vec{r})$ ist dabei translationsinvariant bezüglich der Gittervektoren \vec{R} :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (1.6)$$

Die die Translationen erzeugenden Operatoren $\hat{T}_{\vec{R}}$ sind für beliebige Funktionen $f(\vec{r})$ durch

$$\hat{T}_{\vec{R}}f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \quad (1.7)$$

definiert und vertauschen folglich mit dem Hamiltonoperator \hat{H} :

$$[\hat{T}_{\vec{R}}, \hat{H}] = 0. \quad (1.8)$$

Die Eigenwerte $c(\vec{R})$ von $\hat{T}_{\vec{R}}$ zu den gemeinsamen Eigenfunktionen $\psi_n(\vec{r})$ sind gegeben durch:

$$c(\vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad (1.9)$$

Folglich erfüllen die Eigenfunktionen des gitterperiodischen Hamiltonoperators die Relation:

$$\psi_n(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\vec{R}}\psi_n(\vec{r}) \quad (1.10)$$

Die Eigenfunktionen können sich also von Einheitszelle zu Einheitszelle durch einen Phasenfaktor unterscheiden, so dass diese nicht unbedingt gitterperiodisch sind, wobei die Elektronendichte $|\psi_n(\vec{r})|^2$ wiederum gitterperiodisch wird. Weiterhin werden periodische Randbedingungen vorausgesetzt, damit die Endlichkeit des Systems berücksichtigt werden kann und die volle Translationsinvarianz erhalten bleibt. Dadurch werden die \vec{k} -Werte, welche auf die erste Brillouinzone beschränkt werden können, diskret.

Nun kann zu einer gemeinsamen Eigenfunktion von Hamilton- und Translationsoperator mit Eigenwert $e^{i\vec{k}\vec{R}}$ eine Funktion

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{r}}\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.11)$$

definiert werden, die dann ebenso gitterperiodisch ist. Somit lassen sich die normierten Eigenfunktionen eines Einteilchen-Hamiltonoperators mit gitterperiodischen Potential darstellen als, wobei V das Kristallvolumen bezeichnet:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\vec{r}}u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | n\vec{k} \rangle \quad (1.12)$$

Die gitterperiodischen Faktoren $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ werden Bloch-Faktoren genannt und die Gl.(1.12) das Bloch-Theorem.

Letztendlich sind die Eigenfunktionen eines gitterperiodischen Hamiltonoperators für ein einzelnes Teilchen gegeben durch eine einhüllende ebene Welle, die durch den gitterperiodischen Bloch-Faktor moduliert wird. Somit können über den gesamten Kristall ausgedehnte Eigenzustände auf die erste Brillouin-Zone zurückgeführt werden.

2 Ansätze zur Berechnung elektronischer Eigenschaften von Festkörpern

In diesem Kapitel sollen die für diese Arbeit benutzten Ansätze zur Berechnung der elektronischen Eigenschaften von Festkörpern vorgestellt werden. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Tight-Binding-Formalismus, weil dieser Ansatz direkt in das Effective-Bond-Orbital-Modell eingeht. Somit fällt die Darstellung des $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Formalismus eher knapp aus, da nur eine $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Hamiltonmatrix für einen Vergleich zu einer Tight-Binding-Hamiltonmatrix im Hinblick auf die Entwicklung des Effective-Bond-Orbital-Modells benötigt wird.

2.1 $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modelle

$\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modelle liefern zumindest in einem kleinen Bereich der Brillouin-Zone befriedigende Ergebnisse für elektronische Eigenschaften von Festkörpern. Allerdings können komplizierte physikalische Phänomene wie etwa Verspannungen, Band-Mixing und Störstellen damit simuliert werden, obwohl es sich um nicht-mikroskopische Kontinuumsmodelle handelt. Aufgrund seiner Einfachheit ist dieses Modell sehr verbreitet.

2.1.1 Luttinger-Kohn-Funktionen

Wird der Wellenvektor \vec{k} aus den Bloch-Faktoren $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ durch eine Konstante \vec{k}_0 ersetzt, nennt man die modifizierten Bloch-Funktionen von Gl.(1.12)

$$\psi_{n(\vec{k}-\vec{k}_0)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{n\vec{k}_0}(\vec{r}) = e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0)\vec{r}} \langle \vec{r} | n\vec{k}_0 \rangle = \langle \vec{r} | n\vec{k}\vec{k}_0 \rangle \quad (2.1)$$

nach [Enderlein u. Horing, 1997] Luttinger-Kohn-Funktionen. Diese sind dann keine Eigenfunktionen von \hat{H} mehr, bilden aber eine komplette orthonormierte Basis des Hilbertraumes.

Die Luttinger-Kohn-Funktionen sind durch die Bloch-Faktoren an einem speziellen Punkt \vec{k}_0 bestimmt, im Gegensatz zu den Bloch-Funktionen, die die Kenntnis aller Bloch-Faktoren für alle \vec{k} voraussetzen.

Das $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modell nutzt diese Eigenschaft aus und drückt die Schrödinger-Gleichung für ein Elektron durch einen kompletten orthonormalen Satz der Luttinger-Kohn-Funktionen aus. Die resultierenden Matrixelemente sind dann bezüglich der Bloch-Faktoren für einen kritischen Punkt \vec{k}_0 gegeben. Allerdings sind die Bloch-Faktoren i. A. ebensowenig bekannt wie die Matrixelemente selbst, so dass diese als empirische Parameter aufzufassen sind.

Ist dies der Fall, erlaubt das $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modell, die Eigenwerte und -funktionen für die komplette erste Brillouin-Zone aus den Bloch-Matrixelementen für einen Punkt \vec{k}_0 zu extrapolieren. Dazu wird meist der Γ -Punkt gewählt.

Um obiges zu verwirklichen, drückt man nun die Bloch-Funktionen als Linearkombination der Luttinger-Kohn-Funktionen aus, wobei wieder die Dirac-Notation verwendet werden soll:

$$|n\vec{k}\rangle = \sum_{n'} |n'\vec{k}\vec{k}_0\rangle \langle n'\vec{k}\vec{k}_0|n\vec{k}\rangle, \quad (2.2)$$

Die Schrödinger-Gleichung aus Gl.(1.5) lautet mit dieser Ersetzung und Multiplikation von links mit $\langle n'\vec{k}\vec{k}_0|$ dann:

$$\sum_m \langle n'\vec{k}\vec{k}_0|\hat{H}|m\vec{k}\vec{k}_0\rangle \langle m\vec{k}\vec{k}_0|n\vec{k}\rangle = E_n(\vec{k}) \langle n'\vec{k}\vec{k}_0|n\vec{k}\rangle \quad (2.3)$$

Dies ist nach [Enderlein u. Horing, 1997] die sogenannte Luttinger-Kohn-Darstellung.

2.1.2 $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Hamiltonmatrix

Die Matrixelemente $\langle n'\vec{k}\vec{k}_0|\hat{H}|m\vec{k}\vec{k}_0\rangle$ zwischen den Luttinger-Kohn-Funktionen können nach [Enderlein u. Horing, 1997] auf Matrixelemente $\langle n'\vec{k}_0|\hat{p}|m\vec{k}_0\rangle$ des Impulsoperators \hat{p} zwischen Bloch-Funktionen zurückgeführt werden:

$$\langle n'\vec{k}\vec{k}_0|\hat{H}|m\vec{k}\vec{k}_0\rangle = \tilde{E}_{n'}(\vec{k})\delta_{n'm} + \frac{\hbar}{m_0}(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \langle n'\vec{k}_0|\hat{p}|m\vec{k}_0\rangle \quad (2.4)$$

Die Ersetzung $\tilde{E}_{n'}(\vec{k})$ steht dabei für:

$$\tilde{E}_{n'}(\vec{k}) = E_{n'}(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_0}(\vec{k} - \vec{k}_0)^2 \quad (2.5)$$

Die Matrix aus Gl.(2.4) kann mit der Definition

$$\hat{H}_{k,p}(\vec{k}) = \hat{H}_0(\vec{k}) + \frac{\hbar}{m_0}(\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \hat{p}, \quad (2.6)$$

wobei zu beachten ist, dass

$$\langle n'\vec{k}_0|\hat{H}_0(\vec{k})|m\vec{k}_0\rangle = \tilde{E}_{n'}(\vec{k})\delta_{n'm}, \quad (2.7)$$

gilt, umgeschrieben werden zu:

$$\langle n' \vec{k} \vec{k}_0 | \hat{H} | m \vec{k} \vec{k}_0 \rangle = \langle n' \vec{k}_0 | \hat{H}_{k \cdot p} | m \vec{k}_0 \rangle. \quad (2.8)$$

Dies bedeutet, dass die Hamiltonmatrix \underline{H} in der \vec{k} -abhängigen Luttinger-Kohn-Basis $|n' \vec{k} \vec{k}_0\rangle$ einer Matrix eines \vec{k} -abhängigen Hamiltonoperators $\hat{H}_{k \cdot p}$ in der \vec{k} -unabhängigen Bloch-Basis $|n' \vec{k}_0\rangle$ für $\vec{k} = \vec{k}_0$ gleicht.

Letztendlich lautet die Schrödinger-Gleichung mit diesem neuen Hamiltonoperator:

$$\sum_m \langle n' \vec{k}_0 | \hat{H}_{k \cdot p} | m \vec{k}_0 \rangle \langle m \vec{k} \vec{k}_0 | n \vec{k} \rangle = E_n(\vec{k}) \langle n' \vec{k} \vec{k}_0 | n \vec{k} \rangle \quad (2.9)$$

Für $\vec{k} = \vec{k}_0$ wird die Matrix diagonal, weil die Bloch-Funktionen Eigenfunktionen von $\hat{H}_{k \cdot p}(\vec{k}_0) = \underline{H}_0$ sind. Für $\vec{k} \neq \vec{k}_0$ bekommt die Matrix aufgrund des Terms

$$\frac{\hbar}{m_0} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \hat{\vec{p}}$$

Nicht-Diagonal-Elemente. Der Term ist dabei als Kopplung zwischen verschiedenen Bändern zu interpretieren, so dass nach [Enderlein u. Horing, 1997] auch der Terminus $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Wechselwirkung geläufig ist.

In der Praxis wird die Umgebung des kritischen Punktes, bei dem die $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Wechselwirkung gegen Null strebt, in Störungsrechnung behandelt oder die Matrix aus Gl.(2.9) in einer endlichen Anzahl von Eigenzuständen diagonalisiert. Auf die störungstheoretische Behandlung wird hier nicht näher eingegangen.

2.1.3 $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modell von Kane

Diagonalisiert man Gl.(2.9) am Γ -Punkt in einer endlichen Basis aus $(|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle)$ -artigen Orbitalen, so handelt es sich um das $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modell von Kane. Die Wahl der Basis lässt sich damit begründen, dass sich am Γ -Punkt die Leitungsbandzustände s-artig und die Valenzbandzustände p-artig transformieren. Weiterhin beschränkt man sich auf maximal quadratische Terme in \vec{k} und benutzt für die Matrixelemente Vereinfachungen, die aus Symmetriebetrachtungen herrühren, siehe hierzu z.B. [Y.Yu u. Cardona, 2001]. Weiterhin werden die in den Matrixelementen auftretenden empirischen Parameter *Kane-Parameter* genannt und sind mit experimentell messbaren Größen verknüpft.

2.2 Tight-Binding Modell

Das Tight-Binding Modell liefert eine mikroskopische Beschreibung der elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers. Es basiert auf der Annahme, dass die Elektronen in einem Festkörper stark an ihre zugehörigen Atome gebunden sind.

Dieser Ansatz einer starken Bindung ist das Gegenteil zum Modell freier Elektronen, bei dem die elektronischen Wellenfunktionen als ebene Wellen angesetzt werden, da unter der Annahme eines schwachen Störpotentials, die Wechselwirkung zwischen den Leitungsbandelektronen und den Atomkernen so gering ist, dass die Bewegung der Elektronen als frei zu erachten ist.

2.2.1 Tight-Binding-Näherung

Ausgehend von isolierten Atomen im Tight-Binding Modell, sind die Eigenfunktionen als lokalisierte Orbitale unterschiedlicher Atome anzusetzen. Auf diese Weise wird für die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften automatisch die mikroskopische Struktur des zu Grunde liegenden Festkörpers berücksichtigt. Ebenso liegt eine einfache physikalische Interpretation für die Tight-Binding-Matrixelemente vor: Sie repräsentieren die Übergangswahrscheinlichkeitsamplitude des Elektrons zu benachbarten Gitterplätzen.

Nach der Darstellung von [Schulz, 2007] sind die lokalisierten Basiszustände $|\vec{R}, \alpha, \nu, \sigma\rangle$ nach Einheitszelle \vec{R} (bzw. Gitterpunkt), Art des zugehörigen Atoms α , Orbitaltyp ν und Spin σ zu unterscheiden. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass

- eine geringe Anzahl von Basiszuständen pro Einheitszelle ausreicht, um die elektronische Bandstruktur zu beschreiben
- und der Überlapp der stark lokalisierten atomaren Orbitale rapide mit der Entfernung abfällt.

Weiterhin sind für die Beschreibung der höchsten Valenz- und niedrigsten Leitungsbänder die äußersten atomaren Orbitale anzusetzen, da die inneren Elektronen das elektrische Feld aller anderen Atome nur schwach spüren bzw. abgeschirmt werden.

Ausgangspunkt ist die Schrödinger Gleichung für ein isoliertes Atom am Ort \vec{R}_n mit elektronischen Wellenfunktionen:

$$\hat{H}^{Atom}|\vec{R}_n, \alpha, \nu, \sigma\rangle = E_{\alpha, \nu}^{Atom}|\vec{R}_n, \alpha, \nu, \sigma\rangle \quad (2.10)$$

Der Hamiltonoperator ist gegeben durch:

$$\hat{H}^{Atom} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V^0(\vec{R}_n, \alpha) \quad (2.11)$$

Dabei handelt es sich bei $V^0(\vec{R}_n, \alpha)$ um das atomare Potential am Ort \vec{R}_n . Aufgrund aller anderen Atome im Kristallverbund werden die Wellenfunktionen modifiziert. Der daraus resultierende Einteilchen-Hamiltonoperator des periodischen Systems lautet dann:

$$\hat{H}^{TB} = \hat{H}^{Atom} + \sum_{\substack{l \neq n \\ \alpha'}} V^0(\vec{R}_l, \alpha') \quad (2.12)$$

Beim zweiten Term handelt es sich um das von allen anderen im Gitter befindlichen Ionen generierte Potential. Somit liegt dann für das gesamte Problem

$$\hat{H}^{TB}|\vec{k}\rangle = E(\vec{k})|\vec{k}\rangle \quad (2.13)$$

vor, wobei \vec{k} der Wellenvektor ist. Als elektronische Wellenfunktionen zur Lösung der Gl.(2.13) wird als Näherung eine Linearkombination von Atomorbitalen verwendet (LCAO). Diese müssen aufgrund der Translationsinvarianz des Kristalls durch Bloch-Funktionen, sogenannte Bloch-Summen, ausgedrückt werden:

$$|\vec{k}\rangle = \sqrt{\frac{V_0}{V}} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \sum_{\alpha, \nu, \sigma} u_{\alpha, \nu, \sigma}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{\Delta}_\alpha} |\vec{R}_n, \alpha, \nu, \sigma\rangle, \quad \vec{k} \in 1.\text{BZ}. \quad (2.14)$$

Die Position jedes Atoms in der Einheitszelle \vec{R}_n ist durch $\vec{\Delta}_\alpha$ gegeben und V_0 bezeichnet das Volumen der Einheitszelle, sowie V das Volumen des kompletten Systems. α ist der Typ von Atom, ν steht für das Orbital und σ für den zugehörigen Spin. Die erste Summation bildet die Bloch-Bedingung, die zweite Summation die Linearkombination der Atomorbitale mit den Koeffizienten $u_{\alpha, \nu, \sigma}(\vec{k})$. In Ortsdarstellung erhalten wir mit $\phi_{\alpha, \nu, \sigma}(\vec{r} - \vec{R}_n)$ als Atomorbital:

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) &= \sum_{\alpha, \nu, \sigma} u_{\alpha, \nu, \sigma}(\vec{k}) \cdot \langle \vec{r} | \vec{k}, \alpha, \nu, \sigma \rangle \\ &= \sum_{\alpha, \nu, \sigma} u_{\alpha, \nu, \sigma}(\vec{k}) \cdot \psi_{\alpha, \nu, \sigma, \vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \sum_{\alpha, \nu, \sigma} u_{\alpha, \nu, \sigma}(\vec{k}) \cdot \sqrt{\frac{V_0}{V}} e^{i\vec{k}\vec{\Delta}_\alpha} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \langle \vec{r} | \vec{R}_n, \alpha, \nu, \sigma \rangle \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$= \sum_{\alpha, \nu, \sigma} u_{\alpha, \nu, \sigma}(\vec{k}) \cdot \sqrt{\frac{V_0}{V}} e^{i\vec{k}\vec{\Delta}_\alpha} \sum_n e^{i\vec{k}\vec{R}_n} \phi_{\alpha, \nu, \sigma}(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (2.16)$$

Unter Verwendung der Wellenfunktion $|\vec{k}\rangle$ für die Schrödinger Gleichung Gl.(2.13) und Multiplikation mit $\langle \vec{k}, \alpha', \nu', \sigma' |$, erhält man folgende Matrixgleichung:

$$\sum_{\alpha, \nu, \sigma} H_{\alpha', \nu', \sigma'; \alpha, \nu, \sigma}^{TB}(\vec{k}) u_{\alpha, \nu, \sigma}(\vec{k}) = E(\vec{k}) \sum_{\alpha, \nu, \sigma} S_{\alpha', \nu', \sigma'; \alpha, \nu, \sigma} u_{\alpha, \nu, \sigma}(\vec{k}) \quad (2.17)$$

Es liegt also ein Eigenwertproblem für die Matrix $\underline{H}^{TB}(\vec{k})$ für jedes \vec{k} vor, wobei an die Stelle der Einheitsmatrix bei einem gewöhnlichen Eigenwertproblem die Matrix \underline{S} tritt. $E(\vec{k})$ ist der zum Eigenvektor $\vec{u}(\vec{k})$ zugehörige Eigenwert. Explizit lauten die Tight-Binding-Matrixelemente:

$$H_{\alpha',\nu',\sigma';\alpha,\nu,\sigma}^{TB}(\vec{k}) = \frac{V_0}{V} \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n + \vec{\Delta}_\alpha - \vec{R}_m - \vec{\Delta}_\alpha)} \langle \vec{R}_m, \alpha', \nu', \sigma' | \hat{H}^{TB} | \vec{R}_n, \alpha, \nu, \sigma \rangle \quad (2.18)$$

Für die Überlapp-Matrixelemente ergeben sich:

$$S_{\alpha',\nu',\sigma';\alpha,\nu,\sigma}(\vec{k}) = \frac{V_0}{V} \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n + \vec{\Delta}_\alpha - \vec{R}_m - \vec{\Delta}_\alpha)} \langle \vec{R}_m, \alpha', \nu', \sigma' | \vec{R}_n, \alpha, \nu, \sigma \rangle \quad (2.19)$$

An sich sollte der Überlapp zwischen elektronischen Wellenfunktionen, die mehr als zwei Atome voneinander entfernt sind, klein sein. Weiterhin sind die Basisorbitale zu verschiedenen Gitterplätzen im Allgemeinen nicht orthogonal zueinander und daher auch die Bloch-Summen nicht.

Mit einer sogenannten Löwdin-Transformation lässt sich aber der Übergang zu einer orthogonalen Basis bewerkstelligen. Die resultierenden Löwdin-Orbitale sind ebenso lokalisiert und erhalten die ursprüngliche Symmetrie des Orbitals, aus dem sie hervorgingen. Lediglich die Matrix \underline{S} muss in der originalen Basis positiv-definit ($S_{\alpha',\nu',\sigma';\alpha,\nu,\sigma} > 0$) sein, um eine Transformation durchführen zu können. Details hierzu sind aus [Löwdin, 1950] zu entnehmen.

Im Folgenden wird also eine orthogonale Basis vorausgesetzt, so dass die Überlapp-Matrixelemente sich zu

$$S_{\alpha',\nu',\sigma';\alpha,\nu,\sigma} = \delta_{\vec{R}_m, \vec{R}_n} \delta_{\alpha',\alpha} \delta_{\nu',\nu} \delta_{\sigma',\sigma} \quad (2.20)$$

ergeben und die Schrödinger Gleichung folgende Form erhält:

$$\sum_{\alpha,\nu,\sigma} H_{\alpha',\nu',\sigma';\alpha,\nu,\sigma}^{TB}(\vec{k}) u_{\alpha,\nu,\sigma}(\vec{k}) = E(\vec{k}) u_{\alpha,\nu,\sigma}(\vec{k}) \quad (2.21)$$

Unter der vereinfachenden Annahme eines Atoms pro Einheitszelle und ohne Berücksichtigung des Spins, können die Indizes α und σ weggelassen werden. Dann lauten die Tight-Binding-Matrixelemente:

$$\langle \vec{k}, \nu' | \hat{H}^{TB} | \vec{k}, \nu \rangle = \frac{V_0}{V} \sum_{n,m} e^{i\vec{k}(\vec{R}_n - \vec{R}_m)} \langle \vec{R}_m, \nu' | \hat{H}^{TB} | \vec{R}_n, \nu \rangle \quad (2.22)$$

Wird jetzt noch $\vec{R}_m = 0$ gewählt und über alle seine Nachbarn $\vec{R}_i = \vec{R}_n - \vec{R}_m$ summiert, erhalten wir aufgrund des zusätzlichen Faktors $\frac{V}{V_0} = N$:

$$\langle \vec{k}, \nu' | \hat{H}^{TB} | \vec{k}, \nu \rangle = \sum_{\vec{R}_i} e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \langle 0, \nu' | \hat{H}^{TB} | \vec{R}_i, \nu \rangle \quad (2.23)$$

Dabei bestimmen die Symmetrieeigenschaften des Kristalls zusammen mit den Symmetrien der Basiszustände, welche Matrixelemente verschwinden oder gleich sind. Für die Tight-Binding-Parameter können folgende Abkürzungen verwendet werden:

$$\langle 0, \nu' | \hat{H}^{TB} | \vec{R}_i, \nu \rangle = E_{\nu', \nu}(\vec{R}_i) \quad (2.24)$$

Die sogenannten *on-site*-Elemente zwischen identischen Atomen auf demselben Gitterplatz $E_{\nu, \nu}(0)$ repräsentieren die orbitalen Energien, die aufgrund der anderen Atome im Kristallverbund renormiert und verschoben werden. Die Nicht-diagonal-Elemente beschreiben dagegen die Kopplung zwischen unterschiedlichen Orbitalen an unterschiedlichen Gitterplätzen und werden *hopping*-Elemente genannt, da sie die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons für die Bewegung von einem zum anderen Atom darstellen.

Es existieren nun zwei mögliche Ansätze zur Berechnung der TB-Matrix:

- Bei Kenntnis des atomaren Potentials V^0 und der atomaren Orbitale können die TB- und Überlapp-Matrixelemente explizit berechnet werden.
- Die Matrixelemente werden als Parameter aufgefasst, was zum sogenannten empirischen Tight-Binding-Modell führt. Die Parameter werden dabei an charakteristische Eigenschaften der Volumenmaterial-Bandstruktur angepasst.

2.2.2 Zwei-Zentren-Näherung

Die im Tight-Binding-Formalismus auftretenden Drei-Zentren-Integrale

$$\langle 0, \nu' | \hat{H}^{TB} | \vec{R}_i, \nu \rangle \quad (2.25)$$

mit den Hamiltonoperator

$$\hat{H}^{TB} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + V^0(\vec{R}_i) + \sum_{l \neq i} V^0(\vec{R}_l) = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + \underbrace{V^0(\vec{R}_i) + V^0(0)}_{\text{Zwei-Zentren-Anteil}} + \underbrace{\sum_{l \neq i \neq 0} V(\vec{R}_l)}_{\text{Drei-Zentren-Anteil}}$$

können nach [Slater u. Koster, 1954] in der sogenannten Zwei-Zentren-Näherung vernachlässigt werden, da sie einen wesentlich kleineren Beitrag liefern als die Zwei-Zentren-Integrale. Es ist deshalb die Rede von Drei-Zentren-Integralen, da das Orbital $\langle 0, \nu' |$ am Ort $\vec{R} = 0$ lokalisiert ist, dagegen das Orbital $|\vec{R}_i, \nu\rangle$ am Ort $\vec{R}_i \neq 0$ und in der Summe über die Potentiale aller anderen im Gitter befindlichen Ionen die Orte $\vec{R}_l \neq \vec{R}_i$ auftreten, d.h. im Skalarprodukt liefern immer drei verschiedene Orte einen Beitrag.

Daher wird in der Zwei-Zentren-Näherung nur das Potential an den Orten der zwei Atome berücksichtigt, an denen auch die Orbitale lokalisiert sind. Somit ist das effektive Potential axialsymmetrisch zur Verbindungslinie \vec{R}_i der zwei Atome. Die sich so ergebenden Integrale sind dann vom Typ her vergleichbar mit solchen, die in einem zweiatomigen Molekül auftreten sollten.

Der Vektor \vec{R}_i zwischen zwei Atomen kann somit als Verbindungslinie eines zweiatomigen Moleküls aufgefasst werden, so dass jede der nach Löwdin orthogonalisierten Orbitale φ_ν als eine Summe von Funktionen mit Bezug zu dieser Drehachse ausgedrückt werden kann. Beispielsweise kann im Falle von sp -Bindungen bzw. $|\nu\rangle = (|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle)$ auf diese Art eine Funktion φ_ν , die die Symmetrie eines atomaren p -Orbitals besitzt, als eine Linearkombination aus Funktionen von $|p_\sigma\rangle$ und $|p_{\pi_\pm}\rangle$ angesetzt werden, wobei sich σ und π auf die Drehimpulskomponenten m bezüglich der Drehachse beziehen.

In Gl.(2.25) ergibt sich also nur ein nichtverschwindender Beitrag, wenn φ_ν und $\varphi_{\nu'}$ jeweils beide eine der σ , π_+ oder π_- Komponenten besitzen. Dabei sollte nicht vergessen werden, dass die φ_ν keine atomaren Orbitale sind, aber dennoch die Symmetrieeigenschaften des Kristalls widerspiegeln, genau wie die atomaren Orbitale ϕ_ν .

In einem kartesischen Koordinatensystem, in dem die beteiligten p -Orbitale parallel und senkrecht zum Verbindungsvektor R_i stehen, gilt beispielsweise:

$$|p_a\rangle = a_{\parallel}|p_\sigma\rangle + a_{\perp}|p_\pi\rangle \quad (2.26)$$

Weiter seien nun die atomaren Orbitale ($|p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle$) entlang kartesischer Achsen orientiert, was wiederum dazu führt, dass sich die Koeffizienten a_{\parallel} und a_{\perp} durch richtungskosinus-artige Terme ausdrücken lassen. Mit (l, m, n) als Anteil des Richtungskosinus des Verbindungsvektors R_i zwischen beiden beteiligten Atomen, gelten folgende Zerlegungen in Zwei-Zentren-Integrale $V_{nn'}$ der Tight-Binding-Parameter:

$$\begin{aligned}
 \langle s, 0 | \hat{H}^{TB} | s, \vec{R}_i \rangle &= V_{ss}^{\sigma} \\
 \langle s, 0 | \hat{H}^{TB} | p_x, \vec{R}_i \rangle &= l \cdot V_{sp}^{\sigma} \\
 \langle p_x, 0 | \hat{H}^{TB} | p_x, \vec{R}_i \rangle &= l^2 \cdot V_{pp}^{\sigma} + (1 - l^2) \cdot V_{pp}^{\pi} \\
 \langle p_x, 0 | \hat{H}^{TB} | p_y, \vec{R}_i \rangle &= lm \cdot (V_{pp}^{\sigma} - V_{pp}^{\pi}) \\
 \langle p_x, 0 | \hat{H}^{TB} | p_z, \vec{R}_i \rangle &= ln \cdot (V_{pp}^{\sigma} - V_{pp}^{\pi}) \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

Die komplette Tabelle ist [Slater u. Koster, 1954] zu entnehmen, allerdings sind alle anderen Zerlegungen für diese Arbeit irrelevant oder ergeben sich aus den oben angegebenen durch Vertauschung oder Umbenennung der Indizes.

Die Integrale $V_{nn'}$ sind natürlich alle abhängig vom Abstand zwischen den Atomen, so dass für nächste Nachbarn andere Integrale vorliegen als für übernächste Nachbarn. Daher ist eine Indizierung nach Abstand $|R_i|$ unerlässlich. Speziell für die Wurtzit-Struktur wird eine korrekte Indizierung komplizierter, da in z -Richtung eine andere Gitterkonstante als in der x - y -Ebene vorliegt, was dazu führt, dass die $\langle p_{\alpha}, 0 | \hat{H}^{TB} | p_{\beta}, \vec{R}_i \rangle$ nicht mehr dieselbe Hopping-Wahrscheinlichkeit für \vec{R}_i parallel zur z -Ebene oder \vec{R}_i in der x - y -Ebene liefern. Ebenso ergeben sich andere Wahrscheinlichkeiten für $\alpha = z$ und/oder $\beta = z$, da man zusätzlich zwischen den beteiligten Orbitalen differenzieren muss. Zu unterscheiden sind daher die $V_{nn'}$ explizit durch:

- Art der beteiligten Orbitale $\forall \vec{R}_i$:

$$\begin{aligned}
 \langle p_x, 0 | \hat{H}^{TB} | p_x, \vec{R}_i \rangle &\neq \langle p_z, 0 | \hat{H}^{TB} | p_z, \vec{R}_i \rangle \\
 \langle p_x, 0 | \hat{H}^{TB} | p_y, \vec{R}_i \rangle &\neq \langle p_x, 0 | \hat{H}^{TB} | p_z, \vec{R}_i \rangle \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{2.28}$$

- Abstand $|R_i|$:

$$\begin{aligned}
 \langle p_x, 0 | \hat{H}^{TB} | p_x, (020) \rangle &\neq \langle p_x, 0 | \hat{H}^{TB} | p_x, (002) \rangle \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

Diese zusätzliche Unterscheidung nach Art der Orbitale tritt nur bei nicht kubischer Symmetrie auf, d.h. sobald im System mehr als eine Gitterkonstante vorliegt.

Als Beispiel sollen nun die Tight-Binding-Matrixelemente für $\vec{R} = (\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2}, c)$ eines Übernächsten-Nachbar-Atoms des hexagonalen Bravais-Gitters in einer Notation gezeigt werden, die über jene aus [Slater u. Koster, 1954] hinausgeht:

$$\begin{aligned}
 \langle s, 0 | \hat{H}^{TB} | s, \vec{R} \rangle &= V_{ss}^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \\
 \langle s, 0 | \hat{H}^{TB} | p_x, \vec{R} \rangle &= \frac{\sqrt{3}a}{2\sqrt{a^2 + c^2}} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \\
 \langle s, 0 | \hat{H}^{TB} | p_y, \vec{R} \rangle &= \frac{a}{2\sqrt{a^2 + c^2}} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \\
 \langle s, 0 | \hat{H}^{TB} | p_z, \vec{R} \rangle &= \frac{c}{\sqrt{a^2 + c^2}} \cdot V_{sp}(c)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \\
 \langle p_x, 0 | \hat{H}^{TB} | p_x, \vec{R} \rangle &= \frac{3a^2 \cdot V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) + (a^2 + 4c^2) \cdot V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2})}{4(a^2 + c^2)} \\
 \langle p_y, 0 | \hat{H}^{TB} | p_y, \vec{R} \rangle &= \frac{a^2 \cdot V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) + (3a^2 + 4c^2) \cdot V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2})}{4(a^2 + c^2)} \\
 \langle p_z, 0 | \hat{H}^{TB} | p_z, \vec{R} \rangle &= \frac{c^2 \cdot V_{pp}(cc)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) + a^2 \cdot V_{pp}(cc)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2})}{a^2 + c^2} \\
 \langle p_x, 0 | \hat{H}^{TB} | p_y, \vec{R} \rangle &= \frac{\sqrt{3}a^2 \cdot (V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) - V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}))}{4(a^2 + c^2)} \\
 \langle p_x, 0 | \hat{H}^{TB} | p_z, \vec{R} \rangle &= \frac{\sqrt{3}ac \cdot (V_{pp}(ac)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) - V_{pp}(ac)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}))}{2(a^2 + c^2)} \\
 \langle p_y, 0 | \hat{H}^{TB} | p_z, \vec{R} \rangle &= \frac{ac \cdot (V_{pp}(ac)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) - V_{pp}(ac)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}))}{2(a^2 + c^2)} \quad (2.30)
 \end{aligned}$$

Diese modifizierte Notation ist deswegen verschieden, weil für jene in [Slater u. Koster, 1954] nur ein Index i , wie z.B. in V_{ppi}^σ , zur Unterscheidung der Zwei-Zentren-Integrale nach Abstand gebraucht wird, was an der kubischen Symmetrie liegt. Für die Wurtzit-Struktur reicht diese Notation nicht aus, da die Slater-Koster-Notation die z -Achse gegenüber der x - und y -Achse nicht auszeichnet. Die in dieser Arbeit verwendete Notation lautet daher:

$$V_{\nu\nu'}(\mu\mu')^{(\sigma/\pi)}(|R_i|) \quad (2.31)$$

ν bzw. ν' bezeichnen den Orbitaltyp (s - oder p -artig), μ bzw. μ' beziehen sich auf die Gitterkonstante der Achse, an welcher der jeweilige Orbitaltyp orientiert ist und $|R_i|$ ist der Abstand zwischen den koppelnden Atomen. Für s -artige Orbitale wird der Index μ bzw. μ' fallengelassen, da diese radialsymmetrisch sind.

Es ist ersichtlich, dass die Berechnung der Zwei-Zentren-Näherung für nicht kubische Systeme viel Fleiß erfordert, daher wurde ein Maple-Skript programmiert, welche die für diese Arbeit benötigte komplette Zwei-Zentren-Näherung mit obiger Notation für beliebige Sätze von Gittervektoren R_i berechnet. Ebenfalls sind die kompletten Tight-Binding-Parameter in Zwei-Zentren-Näherung im Anhang aufgelistet. Es ergeben sich letztendlich 35 freie Parameter.

2.2.3 Spin-Bahn-Wechselwirkung

Die herkömmliche Tight-Binding Näherung enthält noch keine Spin-Bahn-WW d.h. die Basisfunktionen ($|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle$) sind noch Spin-entartet. Im Folgenden soll die Spin-Bahn-Wechselwirkung als Kopplung zwischen p -Orbitalen am selben Atom bzw. Gitterplatz berücksichtigt werden, da der Zustand $|s\rangle$ im Gegensatz zu $|p\rangle$ mit $l = 1$ zu $l = 0$ gehört und folglich nicht aufspaltet. Zur Erinnerung: Der mögliche Gesamtdrehimpuls j eines Elektrons ist auf $j = [l + s, l + s - 1, l + s - 2, \dots, |l - s|]$ beschränkt und nimmt $2(l + s) + 1$ Werte an. Dabei ist hier $l = [0, 1]$ die Bahndrehimpulsquantenzahl und $s = \frac{1}{2}$ die Spinquantenzahl. In dieser Arbeit wird die Methode nach [Chadi, 1977] verwendet, d.h. zur Tight-Binding-Matrix $\underline{\underline{H}}^{TB}$ wird die Hamiltonmatrix der Spin-Bahn-Wechselwirkung $\underline{\underline{H}}^{SO}$ addiert:

$$\underline{\underline{H}}^{SO} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda \\ 0 & i\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i\lambda \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\lambda & i\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\lambda & 0 & 0 & i\lambda & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i\lambda & 0 & -i\lambda & 0 & 0 \\ 0 & \lambda & i\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

Zu dieser Darstellung gelangt man nach [Schulz, 2007] durch Betrachtung der Wirkung des atomaren Spin-Bahn-Operators [Schwabl, 2005], dessen Herleitung an dieser Stelle nicht gezeigt werden soll, auf die sp^3 -Basis:

$$\hat{H}_{so}^{Atom} = \frac{1}{2m^2c^2r} \frac{1}{r} \frac{\partial V_{Atom}}{\partial r} \hat{L} \hat{s} \quad (2.33)$$

Explizit erfolgt die Bestimmung der Matrixelemente $\langle p_i \sigma' | \hat{H}_{so} | p_j \sigma \rangle$ einerseits über die Wirkung der Spin-Operatoren \hat{s}_x , \hat{s}_y und \hat{s}_z auf die Spin-Zustände $|\uparrow\rangle$ und $|\downarrow\rangle$:

$$\begin{aligned} \hat{s}_x |\uparrow\rangle &= \frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle & \hat{s}_x |\downarrow\rangle &= \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle \\ \hat{s}_y |\uparrow\rangle &= i \frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle & \hat{s}_y |\downarrow\rangle &= -i \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle \\ \hat{s}_z |\uparrow\rangle &= \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle & \hat{s}_z |\downarrow\rangle &= -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle \end{aligned} \quad (2.34)$$

Andererseits verwendet man die Wirkung des Drehimpulsoperators \hat{L} auf die Zustände $|p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle$ in Standard-Notation aus Kugelflächenfunktionen $|l, m\rangle$:

$$\begin{aligned} |p_x\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1, -1\rangle - |1, 1\rangle) \\ |p_y\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} (|1, 1\rangle + |1, -1\rangle) \\ |p_z\rangle &= |1, 0\rangle \\ \hat{L}_x &= \frac{1}{2} (\hat{L}_+ + \hat{L}_-) & \hat{L}_z |l, m\rangle &= \hbar m |l, m\rangle \\ \hat{L}_y &= -\frac{i}{2} (\hat{L}_+ - \hat{L}_-) & \hat{L}_\pm |l, m\rangle &= \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \hbar |l, m \pm 1\rangle \end{aligned} \quad (2.35)$$

Im Folgenden wird exemplarisch die Berechnung von $\langle p_z \downarrow | \hat{H}_{so} | p_x \uparrow \rangle$ dargestellt:

$$\begin{aligned} \langle p_z \downarrow | \hat{H}_{so} | p_x \uparrow \rangle &= \langle p_z \downarrow | C \hat{L}_x \hat{s}_x | p_x \uparrow \rangle + \langle p_z \downarrow | C \hat{L}_y \hat{s}_y | p_x \uparrow \rangle + \langle p_z \downarrow | C \hat{L}_z \hat{s}_z | p_x \uparrow \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2} \langle p_z | C \hat{L}_x | p_x \rangle + i \frac{\hbar}{2} \langle p_z | C \hat{L}_y | p_x \rangle \\ &= \frac{\hbar}{4} \langle 1, 0 | C (\hat{L}_+ + \hat{L}_-)^\dagger | p_x \rangle + \frac{\hbar}{4} \langle 1, 0 | C (\hat{L}_+ - \hat{L}_-)^\dagger | p_x \rangle \\ &= \underbrace{\frac{\hbar^2}{2i} \langle p_y | C | p_x \rangle}_{=0} + \frac{\hbar^2}{2} \langle p_x | C | p_x \rangle \end{aligned} \quad (2.36)$$

Hierbei ist die Variable C nach Gl.(2.33) durch folgende Relation gegeben:

$$C = \frac{1}{2m^2 c^2 r} \frac{1}{r} \frac{\partial V_{Atom}}{\partial r} \quad (2.37)$$

Auf ähnliche Weise können alle anderen Matrixelemente berechnet werden, und es stellt sich heraus, dass sich durch einen einzigen Term ausdrücken lassen:

$$\langle p_x | \frac{1}{2m^2 c^2 r} \frac{1}{r} \frac{\partial V_{Atom}}{\partial r} | p_x \rangle = \lambda \quad (2.38)$$

Nichtverschwindende Beiträge liegen dann für folgende und deren adjungierte Terme vor:

$$\begin{aligned} \langle p_x \pm | H^{SO} | p_z \mp \rangle &= \pm \lambda \\ \langle p_x \pm | H^{SO} | p_y \pm \rangle &= \mp i \lambda \\ \langle p_y \pm | H^{SO} | p_z \mp \rangle &= -i \lambda \end{aligned} \quad (2.39)$$

Der Parameter λ wird dabei so gewählt, dass die zuvor entarteten Zustände zu $J = \frac{3}{2}$ und $J = \frac{1}{2}$ genau um Δ_{so} , die Aufspaltung am Γ -Punkt, auseinanderliegen, so dass erstere um $\frac{1}{3}\Delta_{so}$ angehoben und letztere, die sogenannten Split-Off-Zustände, um $\frac{2}{3}\Delta_{so}$ abgesenkt werden. Somit ist λ gegeben durch:

$$\lambda = \frac{\Delta_{so}}{3}. \quad (2.40)$$

Abschließend muss nur noch die Hamiltonmatrix der Spin-Bahn-WW zur Tight-Binding-Matrix des Volumenmaterials, die im Spin blockdiagonal ist bzw. in der Basis $(|s\uparrow\rangle, |p_x\uparrow\rangle, |p_y\uparrow\rangle, |p_z\uparrow\rangle, |s\downarrow\rangle, |p_x\downarrow\rangle, |p_y\downarrow\rangle, |p_z\downarrow\rangle)$ aufzustellen ist, addiert werden:

$$\underline{\underline{H}}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}^{TB}(\vec{k}) & 0 \\ 0 & \underline{\underline{H}}^{TB}(\vec{k}) \end{pmatrix} + \underline{\underline{H}}^{SO} \quad (2.41)$$

2.2.4 Kristallfeldaufspaltung

Ein weiterer Effekt, der die Eigenenergien verändert, ist die sogenannte Kristallfeldaufspaltung. Nach [Kittel, 2006] spüren die Elektronen der äußersten Schale das stark inhomogene elektrische Feld, das von den Nachbarionen ausgeht. Dieses inhomogene elektrische Feld wird kristallelektrisches Feld oder kurz Kristallfeld genannt. Dabei führt die Wechselwirkung der Ionen mit dem Kristallfeld zu zwei Effekten:

- Die Kopplung zwischen Drehimpulsvektor \vec{L} und Spin \vec{S} wird weitgehend aufgehoben, so dass eine Charakterisierung der Zustände nach Gesamtdrehimpuls J nicht mehr möglich ist.
- Die $2l+1$ Unterniveaus zu einem gegebenen l , die im freien Ion entartet sind, können durch das Kristallfeld aufgespalten werden: Befindet sich z.B. nach [Kittel, 2006] ein Atom mit Bahndrehimpuls $l = 1$ in einem einachsigen Kristallfeld zweier positiver Ionen auf der z -Achse, dann sind die $2l + 1$ Unterniveaus des freien Atoms entartet. Im Kristall jedoch hat das Atom eine geringere Energie, wenn die Elektronenwolke den positiven Ionen nahe ist oder wenn sie sich zwischen beiden befindet. Die zugehörigen Zustände werden als p_x -, p_y - und p_z -Orbitale bezeichnet. Liegt wie im Beispiel hier ein axialsymmetrisches Feld vor, sind die p_x - und p_y -Orbitale entartet und liegen energetisch höher. Das p_z -Orbital hingegen liegt energetisch tiefer. Wenn nun kein axialsymmetrisches Feld vorliegt, besitzen alle drei Zustände unterschiedliche Energie.

Bei Wurtzit-Strukturen ist, wie bereits erläutert, jedes Kation tetraedrisch von 4 Anionen umgeben, und aufgrund der Anisotropie zwischen a und c -Achse werden die Entartungen der Valenzbandzustände durch die zusätzliche Kristallfeldaufspaltung Δ_{cr} aufgehoben. Der Grund für die Entstehung des Kristallfeldes ist wiederum nach [Harris, 2000] die Abweichung vom idealen $\frac{c}{a}$ -Verhältnis in der Einheitszelle der Wurtzit-Struktur. Aufgrund des teilweise ionischen Charakters der GaN Bindung und des Fehlens von Inversionssymmetrie, ergibt sich ein Netto-Dipolmoment über die Zelle, was wiederum zu einem internen Kristallfeld und Polarisationsladungen führt.

Nach [Kobayashi u. a., 1983] ist diese Aufspaltung für Wurtzit-Halbleiter jedoch gering und separiert das p_z -Orbital von den p_x - und p_y -Orbitalen.

In dieser Arbeit soll der Effekt ebenfalls berücksichtigt werden und geht als Parameter Δ_{cr} ein, der als Matrix $\underline{\underline{H}}^{CR}$ zur Tight-Binding-Matrix $\underline{\underline{H}}^{TB}$ addiert wird:

$$\underline{\underline{H}}^{CF} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_{cf} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta_{cf} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

Die Kristallfeldaufspaltung wird also diagonal zu den Eigenenergien der Zustände $|p_x\rangle$ und $|p_y\rangle$ addiert und hebt diese um Δ_{cr} an, so dass $\underline{\underline{H}}^{CR}$ blockdiagonal zur Tight-Binding-Matrix mit Spin-Bahn-WW hinzuzufügen ist:

$$\underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}^{TB} & 0 \\ 0 & \underline{\underline{H}}^{TB} \end{pmatrix} + \underline{\underline{H}}^{SO} + \begin{pmatrix} \underline{\underline{H}}^{CR} & 0 \\ 0 & \underline{\underline{H}}^{CR} \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

3 Entwicklung eines Effective-Bond-Orbital-Modells

3.1 Effective-Bond-Orbital-Modell

Ein erstes 8-Band-fcc-EBOM für Übergitter wurde in [Chang, 1988] präsentiert und eine verbesserte Version mit Kopplungen an übernächste Nachbarn in [Loehr, 1994] bzw. als Buch [Loehr, 1998]. Jedoch behandeln beide Arbeiten keine Wurtzit-Strukturen, sondern Halbleiter in Zinkblende-Struktur.

Lediglich in [Chen, 2004] wurde ein 8-Band-Bond-Orbital-Modell für Wurtzit-Halbleiter mit Kopplung an nächste Nachbarn vorgestellt, welches sich allerdings, nach Überprüfung als fehlerhaft parametrisiert herausstellte.

Das Effective-Bond-Orbital-Modell kann als Hybridmodell zwischen $\vec{k}\cdot\vec{p}$ - und Tight-Binding-Modellen angesehen werden, da es die Vorteile beider Methoden kombiniert und die Tight-Binding-Parameter auf aus der $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Theorie bekannte Größen zurückführt. $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Ansätze ermöglichen lediglich die Beschreibung einiger Bänder um das Zentrum der Brillouin-Zone, in dem Sinne, dass die Bandlücken und die Dispersionen zweiter Ordnung korrekt sind. Empirical-Tight-Binding-Ansätze sind von der Berechnung her aufwändiger, können aber nach Belieben an verschiedene Punkte der ersten Brillouin-Zone angepasst werden.

Die Grundidee des EBOM ist dabei unter anderem die Verwendung einer minimalen Anzahl von bindenden Orbitalen zur möglichst genauen Beschreibung der Bandstruktur. Ein bindendes Orbital ist dabei definiert als eine geeignete Linearkombination von atomaren Orbitalen in einer Einheitszelle, welche die beste Beschreibung der Valenzband-Zustände um das Zentrum der Brillouin-Zone liefert. Andererseits wird im EBOM nur die Gitterstruktur berücksichtigt und die atomare Basis vernachlässigt, so dass die effektiven Orbitale an den Gitterplätzen \vec{R} lokalisiert sind.

In der vorliegenden Arbeit soll nun eine eigene EBOM-Parametrisierung für Halbleiter in Wurtzit-Struktur in verschiedenen Detailstufen entwickelt werden.

3.2 SNN-Tight-Binding Matrix des hexagonalen Bravais-Gitters

Ausgehend von der schon vertrauten Form der Tight-Binding-Matrix

$$\langle \vec{k}, \nu' | \hat{H}^{TB} | \vec{k}, \nu \rangle = \sum_{\vec{R}_i} e^{i\vec{k}\vec{R}_i} \langle 0, \nu' | \hat{H}^{TB} | \vec{R}_i, \nu \rangle \quad (3.1)$$

werden nun deren Matrixelemente in einer sp^3 -Bond-Orbital-Basis $|\nu\rangle = (|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle)$ aus einem s -artigen und drei p -artigen Atomorbitalen, die bereits nach Löwdin orthogonalisiert sein sollen, für das zu Grunde liegende hexagonale Bravais-Gitter berechnet, da generell im EBOM die atomare Basis vernachlässigt wird.

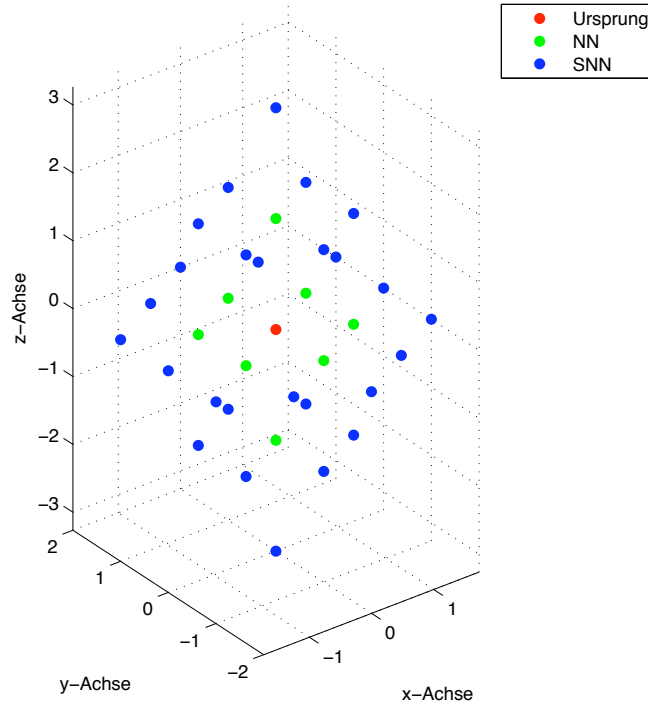


Abbildung 3.1: Berücksichtigte Kopplungsrichtungen

Damit das zu entwickelnde 4-Band-Modell (bzw. 8-Band-Modell mit Spin-Bahn-Wechselwirkung) realistische Bandbreiten in der kompletten ersten Brillouin-Zone bzw. in deren irreduzibler Darstellung liefert, ist die Berücksichtigung einer Kopplung an nächste und übernächste Nachbarn unerlässlich. Daher werden alle 8 nächsten Nachbarn (nearest neighbours) und alle 26 übernächsten Nachbarn (second nearest neighbours) mit einbezogen. Deren Ortsvektoren \vec{R}_i sind in Abb.(3.1) visualisiert und in Tab.(3.1) sowie Tab.(3.2) explizit aufgelistet.

3.2 SNN-Tight-Binding Matrix des hexagonalen Bravais-Gitters

	\vec{R}_{01}	\vec{R}_{02}	\vec{R}_{03}	\vec{R}_{04}	\vec{R}_{05}	\vec{R}_{06}	\vec{R}_{07}	\vec{R}_{08}
x	$\sqrt{3}a/2$	$-\sqrt{3}a/2$	$\sqrt{3}a/2$	$-\sqrt{3}a/2$	0	0	0	0
y	$-a/2$	$a/2$	$a/2$	$-a/2$	a	$-a$	c	$-c$
z	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle 3.1: Koordinaten der 8 nächsten Nachbarn (NN)

	\vec{R}_{09}	\vec{R}_{10}	\vec{R}_{11}	\vec{R}_{12}	\vec{R}_{13}	\vec{R}_{14}	\vec{R}_{15}
x	$\sqrt{3}a/2$	$-\sqrt{3}a/2$	$\sqrt{3}a/2$	$-\sqrt{3}a/2$	$\sqrt{3}a/2$	$-\sqrt{3}a/2$	$\sqrt{3}a/2$
y	$-a/2$	$a/2$	$-a/2$	$a/2$	$a/2$	$-a/2$	$a/2$
z	c	c	$-c$	$-c$	c	c	$-c$
	\vec{R}_{16}	\vec{R}_{17}	\vec{R}_{18}	\vec{R}_{19}	\vec{R}_{20}	\vec{R}_{21}	\vec{R}_{22}
x	$-\sqrt{3}a/2$	0	0	0	0	0	0
y	$-a/2$	a	$-a$	a	$-a$	0	0
z	$-c$	c	c	$-c$	$-c$	$2c$	$-2c$
	\vec{R}_{23}	\vec{R}_{24}	\vec{R}_{25}	\vec{R}_{26}	\vec{R}_{27}	\vec{R}_{28}	\vec{R}_{29}
x	$\sqrt{3}a$	$-\sqrt{3}a$	$\sqrt{3}a$	$\sqrt{3}a$	$-\sqrt{3}a$	$-\sqrt{3}a$	$\sqrt{3}a/2$
y	0	0	a	$-a$	a	$-a$	$3a/2$
z	0	0	0	0	0	0	0
	\vec{R}_{30}	\vec{R}_{31}	\vec{R}_{32}	\vec{R}_{33}	\vec{R}_{34}		
x	$-\sqrt{3}a/2$	$\sqrt{3}a/2$	$-\sqrt{3}a/2$	0	0		
y	$3a/2$	$-3a/2$	$-3a/2$	$2a$	$-2a$		
z	0	0	0	0	0		

Tabelle 3.2: Koordinaten der 26 übernächsten Nachbarn (SNN)

Damit die Rechnungen übersichtlich bleiben, werden für die Koordinaten die Abkürzungen

$$\xi := \frac{k_x a}{2}, \quad \eta := \frac{k_y a}{2}, \quad \rho := \frac{k_z c}{2} \quad (3.2)$$

und für die Tight-Binding Matrixelemente

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}s | \hat{H}^{TB} | \vec{k}s \rangle &=: (s, s) \\ \langle \vec{k}s | \hat{H}^{TB} | \vec{k}p_x \rangle &=: (s, p_x) \\ &\vdots \end{aligned} \quad (3.3)$$

sowie für die Tight-Binding Parameter

$$\begin{aligned}
 \langle s, 0 | \hat{H}^{TB} | s, \vec{R}_i \rangle &=: E_{ss}(\sqrt{3}\bar{1}0) \quad \text{falls} \quad \vec{R}_i = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1, 0) \\
 \langle s, 0 | \hat{H}^{TB} | s, \vec{R}_i \rangle &=: E_{ss}(020) \quad \text{falls} \quad \vec{R}_i = \frac{a}{2}(0, 2, 0) \\
 \langle s, 0 | \hat{H}^{TB} | s, \vec{R}_i \rangle &=: E_{ss}(00\bar{2}) \quad \text{falls} \quad \vec{R}_i = \frac{c}{2}(0, 0, -2) \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

verwendet, analog zur Notation aus [Mourad, 2007].

Um Rechenfehler generell zu vermeiden, wird Gl.(3.1) mit Maple berechnet. Das entsprechende Skript in Maple ist in der Lage, beliebige Tight-Binding Matrixelemente mit Drei-Zentren-Integralen aufzustellen. D.h., alle Bravais-Gitter sind theoretisch berechenbar, da nur der Satz an Ortsvektoren \vec{R} für die Koppelungsrichtungen übergeben werden muss.

Weiterhin werden allgemeine Symmetrien ausgenutzt, von denen hier die drei Grundtypen auszugsweise aufgelistet sind, um die Anzahl der Tight-Binding-Parameter verringern zu können bzw. sin- und cos-artige Dispersionsterme anstelle von Exponentialfunktionen zu erhalten:

$$\begin{aligned}
 E_{ss}(\sqrt{3}10) &= E_{ss}(\sqrt{3}\bar{1}0) = E_{ss}(\overline{\sqrt{3}}10) = E_{ss}(\overline{\sqrt{3}}\bar{1}0) \\
 &\vdots \\
 E_{sx}(\sqrt{3}10) &= E_{sx}(\sqrt{3}\bar{1}0) = -E_{sx}(\overline{\sqrt{3}}10) = -E_{sx}(\overline{\sqrt{3}}\bar{1}0) \\
 &\vdots \\
 E_{xy}(\sqrt{3}10) &= -E_{xy}(\sqrt{3}\bar{1}0) = -E_{xy}(\overline{\sqrt{3}}10) = E_{xy}(\overline{\sqrt{3}}\bar{1}0) \\
 &\vdots
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Die einzige Einschränkung ist zur Zeit die Tatsache, dass die Gruppen von Ortsvektoren, die aus Symmetriegründen zueinander gehören, einzeln gerechnet werden müssen, d.h. die korrekte Indizierung der Tight-Binding-Parameter ist nicht implementiert. Im Anhang sind die auf diese Weise berechneten Tight-Binding-Matrixelemente mit Drei-Zentren-Integralen aufgelistet. An dieser Stelle wird nur exemplarisch das Matrixelement (s, y) gezeigt:

$$\begin{aligned}
 (s, y) &= E_{sy}(\sqrt{3}10) \cdot 4i \sin(\eta) \cos(\xi\sqrt{3}) \\
 &+ E_{sy}(020) \cdot 2i \sin(2\eta) \\
 &+ E_{sy}(\sqrt{3}12) \cdot 8i \cos(\xi\sqrt{3}) \sin(\eta) \cos(2\rho) \\
 &+ E_{sy}(022) \cdot 4i \sin(2\eta) \cos(2\rho) \\
 &+ E_{sy}(2 \cdot \sqrt{3}20) \cdot 4i \sin(2\eta) \cos(2\sqrt{3}\xi) \\
 &+ E_{sy}(\sqrt{3}30) \cdot 4i \cos(\sqrt{3}\xi) \sin(3\eta) \\
 &+ E_{sy}(040) \cdot 2i \sin(4\eta)
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Dennoch ist die Anzahl der Tight-Binding-Parameter mit 67 Elementen immer noch viel zu groß, um später alle durch experimentell zugängliche Größen (effektive Valenz- und Leitungsbandmassen, Energien, etc.) auszudrücken. Daher wird die schon diskutierte Zwei-Zentren-Integral-Näherung aus [Slater u. Koster, 1954] verwendet, um eine akzeptable Anzahl von freien Parametern zu erhalten. Die Anzahl der effektiven Parameter reduziert sich, da die neu auftretenden Zwei-Zentren-Integrale mehrfach mit unterschiedlichen Vorfaktoren in verschiedenen Tight-Binding-Matrixelementen auftreten.

Zu diesem Zweck wurde die komplette Zwei-Zentren-Integral-Näherung in die Routine zur Aufstellung der Tight-Binding-Matrix integriert. Das zugehörige Skript aus Maple kann somit die gewünschten Tight-Binding-Matrixelemente in Zwei-Zentren-Integral-Näherung für beliebige Bravais-Gitter aufstellen. Hier gibt es keine Einschränkung bei der Berechnung, d.h. es können sowohl komplette Matrixelemente als auch Gruppen von Ortsvektoren einzeln gerechnet werden, wobei letztere Methode aus Gründen der Übersichtlichkeit zu empfehlen ist.

Die komplette Tight-Binding-Matrix in Zwei-Zentren-Integral-Näherung soll hier nicht gezeigt werden, da die Terme sehr unübersichtlich sind. Stattdessen wird an dieser Stelle exemplarisch das Matrixelement (s, y) dargestellt:

$$\begin{aligned}
 (s, y) = & \frac{1}{2} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(a) \cdot 4i \sin(\eta) \cos(\xi\sqrt{3}) \\
 & + V_{sp}(a)^\sigma(a) \cdot 2i \sin(2\eta) \\
 & + V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot \frac{a}{2\sqrt{a^2 + c^2}} \cdot 8i \cos(\xi\sqrt{3}) \sin(\eta) \cos(2\rho) \\
 & + V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot \frac{a}{\sqrt{a^2 + c^2}} \cdot 4i \sin(2\eta) \cos(2\rho) \\
 & + \frac{1}{2} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(2a) \cdot 4i \sin(2\eta) \cos(2\sqrt{3}\xi) \\
 & + \frac{3}{2} \cdot V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{3}a) \cdot 4i \cos(\sqrt{3}\xi) \sin(3\eta) \\
 & + V_{sp}(a)^\sigma(2a) \cdot 2i \sin(4\eta)
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

3.3 Taylorentwicklung der Matrixelemente

Um die freien Parameter in der Tight-Binding-Matrix in Form von Zwei-Zentren-Integralen auf aus der $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Theorie bekannte Größen (effektive Leitungs- und Valenzbandmassen, Kane-Parameter, Luttinger-Kohn ähnliche Parameter) zurückzuführen, muss diese Matrix in eine Form gebracht werden, die formal mit einer $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Hamiltonmatrix identisch ist, so dass ein Vergleich zwischen beiden Matrizen möglichst viele Bestimmungsgleichungen liefert.

Zu diesem Zweck wird die Tight-Binding-Matrix (der Übersichtlichkeit halber mit Drei-Zentren-Integralen) in eine Taylor-Reihe bis zur 2.Ordnung um $\vec{k} = 0$ entwickelt. Dann sind beide Matrizen formal komplett identisch, so dass die Matrixelemente paarweise verglichen werden kann.

Die Taylorreihe $T(\vec{x})$ in mehreren Veränderlichen einer Funktion $f(\vec{x})$ um den Entwicklungspunkt \vec{a} mit Differentialoperator D^α ist bekannterweise gegeben durch:

$$T(\vec{x}) = \sum_{|\alpha| \geq 0} \frac{D^\alpha f(\vec{a})}{\alpha!} (\vec{x} - \vec{a})^\alpha. \quad (3.8)$$

Im Falle der Tight-Binding-Matrixelemente aus Gl.(3.1) verwenden wir die Taylorreihe für jene die Dispersion erzeugende komplexe Exponentialfunktion, was auf folgende Gleichung führt:

$$\langle \nu' | H^{TB} | \nu \rangle = \sum_{\vec{R}_i} \sum_{\alpha} \frac{(i\vec{k}\vec{R}_i)^\alpha}{\alpha!} \langle 0, \nu' | H^{TB} | \vec{R}_i, \nu \rangle. \quad (3.9)$$

Ob zuerst die Taylorreihe gebildet und darauffolgend über alle Nachbarn \vec{R}_i summiert wird oder mit umgekehrter Reihenfolge, wie es ein Skript aus Maple für diese Arbeit erledigt, ist prinzipiell egal, da der Differentialoperator D^α zu den linearen Operatoren gehört. Als Beispiel soll an dieser Stelle nur das Matrixelement (s, s) aufgeführt werden, und auf die komplette Darstellung aller Matrixelemente wird ebenso verzichtet, da die Rechnung trivial ist:

$$\begin{aligned} (s, s) = & E_{ss}(000) + 4E_{ss}(\sqrt{3}10) + 2E_{ss}(040) + 2E_{ss}(004) \\ & + 2E_{ss}(020) + 4E_{ss}(2 \cdot \sqrt{3}20) + 2E_{ss}(2 \cdot \sqrt{3}00) + 2E_{ss}(002) \\ & + 4E_{ss}(\sqrt{3}30) + 4E_{ss}(022) + 8E_{ss}(\sqrt{3}12) \\ & + \left(-4E_{ss}(\sqrt{3}12)c^2 - 2E_{ss}(022)c^2 - 4E_{ss}(004)c^2 - E_{ss}(002)c^2 \right) \cdot kz^2 \\ & + \left(-E_{ss}(020)a^2 - E_{ss}(\sqrt{3}12)a^2 - 2E_{ss}(022)a^2 - \frac{1}{2}E_{ss}(\sqrt{3}10)a^2 \right. \\ & - 4E_{ss}(040)a^2 - \frac{9}{2}E_{ss}(\sqrt{3}30)a^2 - 2E_{ss}(2 \cdot \sqrt{3}20)a^2 \left. \right) \cdot ky^2 \\ & + \left(-\frac{3}{2}E_{ss}(\sqrt{3}10)a^2 - 3E_{ss}(\sqrt{3}12)a^2 - \frac{3}{2}E_{ss}(\sqrt{3}30)a^2 \right. \\ & - 6E_{ss}(2 \cdot \sqrt{3}20)a^2 - 3E_{ss}(2 \cdot \sqrt{3}00)a^2 \left. \right) \cdot kx^2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

3.4 Unitäre Transformation: Basiswechsel der $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonmatrix

Ein weiteres Problem für den korrekten Vergleich zwischen Taylor entwickelter Tight-Binding-Matrix und einer $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonmatrix stellt der verwendete Satz von Basisfunktionen dar. Damit ein Vergleich erfolgreich sein kann, müssen beide Basen identisch sein, auch in der Reihenfolge der Basisfunktionen. Dieser Abschnitt diskutiert daher den korrekten Basiswechsel der $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonmatrix.

Für den angestrebten Basiswechsel von $|lm\rangle = (|00\rangle, |11\rangle, |1-1\rangle, |10\rangle)$ nach $|sp^3\rangle = (|s\rangle, |p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle)$, d.h. aus der Basis der Kugelflächenfunktionen in die der Atom-Orbital-ähnlichen Funktionen, gelten nach [Meyberg u. Vachenauer, 2001] sowohl die Substitutionsformel

$$\underline{x}_{|lm\rangle} = \underline{T} \cdot \underline{x}_{sp^3} \quad (3.11)$$

als auch die Transformationsformel

$$\underline{x}_{sp^3} = \underline{T}^{-1} \cdot \underline{x}_{|lm\rangle}, \quad (3.12)$$

wobei \underline{x} die Eigenfunktionen in der jeweiligen indizierten Basis bezeichnet. Weiterhin ist \underline{T} explizit gegeben durch:

$$\underline{T} = t(\underline{x}_{sp^3}) = \begin{pmatrix} t(|s\rangle), t(|p_x\rangle), t(|p_y\rangle), t(|p_z\rangle) \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

In den Spalten von \underline{T} stehen also die Bilder der sp^3 -Basisvektoren, lediglich die lineare Transformation t muss bekannt sein. In Standard-Notation für s - und p -Zustände lautet t , wenn die obige Reihenfolge der Basis $|lm\rangle$ beibehalten wird:

$$t(|s\rangle) = (1, 0, 0, 0)^T \quad (3.14)$$

$$t(|x\rangle) = (0, -1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0)^T \quad (3.15)$$

$$t(|y\rangle) = (0, i/\sqrt{2}, i/\sqrt{2}, 0)^T \quad (3.16)$$

$$t(|z\rangle) = (0, 0, 0, 1)^T \quad (3.17)$$

Da eine unitäre Transformation, d.h. eine Transformation, die das Skalarprodukt invariant lässt und damit auch die Eigenwerte der Tight-Binding Matrix nicht verändert, durchgeführt werden soll, ist zu beachten, dass die Inverse von \underline{T} identisch zu ihrer Adjungierten ist:

$$\underline{T}^{-1} = \underline{T}^\dagger \quad (3.18)$$

Dies führt auf eine Änderung der Tight-Binding Matrix beim Basiswechsel. Ausgehend von der Eigenwertgleichung bezüglich der Kugelflächenfunktionen

$$\underline{H}_{|lm\rangle} \underline{x}_{|lm\rangle} = E \underline{x}_{|lm\rangle} \quad (3.19)$$

erhält man bezüglich der neuen Basis folgende Darstellung:

$$\left(\underline{\underline{H}}_{|lm\rangle} \underline{x}_{|lm\rangle} \right)_{sp^3} = \left(E \underline{x}_{|lm\rangle} \right)_{sp^3} \quad (3.20)$$

Mit Gl.(3.11) wird dies zu:

$$\left(\underline{\underline{H}}_{|lm\rangle} \underline{\underline{T}} \right)_{sp^3} \underline{x}_{sp^3} = \left(E \underline{\underline{T}} \right)_{sp^3} \underline{x}_{sp^3}. \quad (3.21)$$

Wird nun Gl.(3.12) angewendet ergibt sich:

$$\begin{aligned} \underbrace{\underline{\underline{T}}^{-1} \underline{\underline{H}}_{|lm\rangle} \underline{\underline{T}}}_{\underline{\underline{H}}_{sp^3}} \underline{x}_{sp^3} &= \underline{\underline{T}}^{-1} E \underline{\underline{T}} \underline{x}_{sp^3} \\ \underline{\underline{H}}_{sp^3} \underline{x}_{sp^3} &= E \underline{\underline{T}}^{-1} \underline{\underline{T}} \underline{x}_{sp^3} \\ &= E \underline{\underline{1}} \underline{x}_{sp^3}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Somit ist die Transformation der Tight-Binding-Matrix prinzipiell kein Problem mehr, sofern der Satz aus Basisfunktionen bekannt ist und damit auch die lineare Abbildung t .

In dieser Arbeit wird eine $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonmatrix mit hexagonaler Symmetrie im Kane-Modell aus [Suzuki u. Uenoyama, 1996] für den Matrizenvergleich verwendet. Es stellte sich heraus, dass der angegebene Satz von Basisfunktionen

$$B_{kp} = (|00\uparrow\rangle, |00\downarrow\rangle, -|11\uparrow\rangle, -|11\downarrow\rangle, |10\uparrow\rangle, |10\downarrow\rangle, |1-1\uparrow\rangle, |1-1\downarrow\rangle) \quad (3.23)$$

eine falsche Transformation des Spin-Bahn-Wechselwirkungsanteils \hat{H}^{SO} durchführt, da

$$\underline{\underline{T}}^{-1} \underline{\underline{H}}_{B_{kp}}^{SO} \underline{\underline{T}} = \underline{\underline{H}}_{sp^3}^{SO} \quad (3.24)$$

nicht gewährleistet ist. Dennoch kann ein geeigneter Satz gefunden werden, der Gl.(3.24) erfüllt und nur minimal von Gl.(3.23) abweicht:

$$\begin{aligned} \tilde{B}_{kp} &= (|00\uparrow\rangle, -|00\downarrow\rangle, -|11\uparrow\rangle, -|11\downarrow\rangle, \\ &\quad -|10\uparrow\rangle, |10\downarrow\rangle, |1-1\uparrow\rangle, |1-1\downarrow\rangle) \end{aligned} \quad (3.25)$$

Anzumerken sei, dass die Wahl der Basisfunktionen mehrdeutig ist, da speziell die Vorzeichen der Tight-Binding Dipolmatrixelemente in Gl.(3.27) aus dem nächsten Kapitel nicht festgelegt sind. Der Grund liegt darin, dass beim Vergleich der Taylor-entwickelten Tight-Binding Matrix mit der transformierten $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Matrix die kompletten Vorfaktoren vor k_x , k_y und k_z miteinander verglichen werden, so dass Vorzeichen irrelevant werden. Somit liegt zumindest für $t(|s, \uparrow\rangle)$ und $t(|s, \downarrow\rangle)$ Wahlfreiheit vor, wobei aber alle anderen Abbildungen t festgelegt sind.

Die unitäre Transformation selbst wurde wieder mit Maple durchgeführt, und an dieser Stelle soll nur die verwendete Transformationsmatrix $\underline{\underline{T}}$ gezeigt werden, die aufgrund der spin-verdoppelten Basis eine 8×8 -Matrix ist:

$$\underline{\underline{T}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

3.5 Vergleich der Hamilton-Matrizen: Bestimmung der Zwei-Zentren-Integrale

3.5.1 SNN-Tight-Binding-Matrix des hexagonalen Bravais-Gitters

In diesem Abschnitt folgt der mitunter aufwändigste Teil der Arbeit, die Bestimmung der Zwei-Zentren-Integrale. Es sollen dabei möglichst viele dieser freien Parameter an empirische Größen angepasst werden, was im Prinzip auf das Lösen eines sehr großen Gleichungssystems führt. Explizit wird an folgende Größen angepasst:

- Energien an Punkten hoher Symmetrie in der 1.BZ relativ zu Γ_6^v :
 - A-Punkt: $A_{1,3}^c$, $A_{5,6}^v$, $A_{1,3}^v$
 - L-Punkt: $L_{1,3}^c$, $L_{1,3}^v$, $L_{2,4}^v$, $L_{1,3'}^v$
 - M-Punkt: M_1^c , M_4^v , M_3^v , M_1^v
 - H-Punkt: H_3^c , H_3^v , $H_{3'}^v$

Die der irreduziblen Darstellung entsprechenden Bezeichnungen sind aus [Yeo u. a., 1998] entnommen.

- Bandlücke am Γ -Punkt: $E_g = \Gamma_1^c - \Gamma_6^v$, wobei $\Gamma_6^v = 0$ gewählt wird, d.h. alle Energien werden relativ zur Valenzbandoberkante gemessen.
- Kane-Parameter P_{\parallel} und P_{\perp} , die in Beziehung zu den Dipol-Matrixelementen nach [Suzuki u. Uenoyama, 1996] stehen:

$$\begin{aligned}
 P_{\parallel} &= \frac{\hbar}{m_0} \langle s | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} | p_z \rangle \\
 P_{\perp} &= \frac{\hbar}{m_0} \langle s | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} | p_x \rangle = \frac{\hbar}{m_0} \langle s | \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} | p_y \rangle = \dots \\
 P_{\parallel}^2 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{m_0}{m_e^{\parallel} - 1} \right) \frac{(E_g + \Delta_{cr} + \Delta_{so})E_g + \frac{2}{3}\Delta_{cr}\Delta_{so}}{E_g + \frac{2}{3}\Delta_{so}} + O(k) \\
 P_{\perp}^2 &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \left(\frac{m_0}{m_e^{\perp} - 1} \right) \frac{(E_g + \Delta_{cr} + \Delta_{so})E_g + \frac{2}{3}\Delta_{cr}\Delta_{so}}{E_g + \Delta_{cr} + \frac{2}{3}\Delta_{so} + \frac{\frac{1}{3}\Delta_{cr}\Delta_{so}}{E_g}} + O(k)
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

- effektive Leitungsbandelektronenmassen: m_e^{\parallel} , m_e^{\perp}
- Valenzbandparameter A_i mit $i = 1 \dots 7$ der Wurtzit-Struktur, die folgende Relationen nach [Suzuki u. Uenoyama, 1995] erfüllen und den Luttinger-

Parametern γ_i in der Zinkblende-Struktur entsprechen:

$$\begin{aligned}
 \frac{m_0}{m_{hh}^{\parallel}} &= -(A_1 + A_3) & \frac{m_0}{m_{hh}^{\perp}} &= -(A_2 + A_4 - A_5) \\
 \frac{m_0}{m_{lh}^{\parallel}} &= -(A_1 + A_3) & \frac{m_0}{m_{lh}^{\perp}} &= -(A_2 + A_4 + A_5) - 2 \frac{(A_7)^2}{|\Delta_{cr}|} \\
 \frac{m_0}{m_{ch}^{\parallel}} &= -A_1 & \frac{m_0}{m_{ch}^{\perp}} &= -A_2 + 2 \frac{(A_7)^2}{|\Delta_{cr}|}
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

Hierbei ist m_0 die Ruhemasse des Elektrons, und die Indizes hh , lh sowie ch stehen für effektive Schwerloch-, Leichtloch- und Kristallfeld-Split-Off-Massen. Dagegen bezeichnen \parallel die k_z - und \perp die k_x - bzw. k_y -Richtungen.

Für die Berechnung dient ein Skript aus Maple, welches die analytischen Eigenwerte der vollen Tight-Binding-Matrix mit SNN in Zwei-Zentren-Integralen berechnet (Drei-Zentren-Integrale sind ebenso möglich), da die Matrix nicht an allen Symmetriepunkten diagonal wird. Diese Eigenwerte liefern weitere Bestimmungsgleichungen speziell zur Anpassung an die Energien von Punkten hoher Symmetrie. Beispielsweise lauten die Eigenwerte am A -Punkt, an dem $A_{5,6}^v$ zweifach entartet ist:

$$\begin{aligned}
 A_{1,3}^c &= V_{ss}^{\sigma}(0) + 6V_{ss}^{\sigma}(a) - 2V_{ss}^{\sigma}(c) - 12V_{ss}^{\sigma}(\sqrt{a^2 + c^2}) \\
 &+ 2V_{ss}^{\sigma}(2c) + 6V_{ss}^{\sigma}(\sqrt{3}a) + 6V_{ss}^{\sigma}(2a) \\
 A_{5,6}^v &= \frac{1}{a^2 + c^2} \cdot \left(V_{pp}(aa)^{\pi}(0) \cdot a^2 + V_{pp}(aa)^{\pi}(0) \cdot c^2 + 3V_{pp}(aa)^{\sigma}(a) \cdot a^2 \right. \\
 &+ 3V_{pp}(aa)^{\sigma}(a) \cdot c^2 + 3V_{pp}(aa)^{\pi}(a) \cdot a^2 + 3V_{pp}(aa)^{\pi}(a) \cdot c^2 \\
 &- 2V_{pp}(aa)^{\pi}(c) \cdot a^2 - 2V_{pp}(aa)^{\pi}(c) \cdot c^2 - 6V_{pp}(aa)^{\sigma}(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot a^2 \\
 &- 6V_{pp}(aa)^{\pi}(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot a^2 - 12V_{pp}(aa)^{\pi}(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot c^2 + 2V_{pp}(aa)^{\pi}(2c) \cdot a^2 \\
 &+ 2V_{pp}(aa)^{\pi}(2c) \cdot c^2 + 3V_{pp}(aa)^{\sigma}(\sqrt{3}a) \cdot a^2 + 3V_{pp}(aa)^{\sigma}(\sqrt{3}a) \cdot c^2 \\
 &+ 3V_{pp}(aa)^{\sigma}(2a) \cdot a^2 + 3V_{pp}(aa)^{\sigma}(2a) \cdot c^2 + 3V_{pp}(aa)^{\pi}(2a) \cdot a^2 \\
 &+ 3V_{pp}(aa)^{\pi}(2a) \cdot c^2 + 3V_{pp}(aa)(\sqrt{3}a)^{\pi} \cdot a^2 + 3V_{pp}(aa)^{\pi}(\sqrt{3}a) \cdot c^2 \Big) \\
 A_{1,3}^v &= \frac{1}{a^2 + c^2} \cdot \left(V_{pp}(cc)^{\pi}(0) \cdot a^2 + V_{pp}(cc)^{\pi}(0) \cdot c^2 + 6V_{pp}(cc)^{\pi}(a) \cdot a^2 \right. \\
 &+ 6V_{pp}(cc)^{\pi}(a) \cdot c^2 - 2V_{pp}(cc)^{\sigma}(c) \cdot a^2 - 2V_{pp}(cc)^{\sigma}(c) \cdot c^2 \\
 &- 12V_{pp}(c, c)^{\sigma}(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot c^2 - 12V_{pp}(cc)^{\pi}(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot a^2 \\
 &+ 2V_{pp}(cc)^{\sigma}(2c) \cdot a^2 + 2V_{pp}(cc)^{\sigma}(2c) \cdot c^2 + 6V_{pp}(cc)^{\pi}(\sqrt{3}a) \cdot a^2 \\
 &+ 6V_{pp}(cc)^{\pi}(\sqrt{3}a) \cdot c^2 + 6V_{pp}(cc)^{\pi}(2a) \cdot a^2 + 6V_{pp}(cc)^{\pi}(2a) \cdot c^2 \Big)
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

Die restlichen Eigenwerte sind nicht gezeigt, da auch hier die Terme zu lang werden. Durch den direkten Vergleich der Taylor-entwickelten Tight-Binding-Matrixelemente mit der $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Matrix erhält man 18 Bestimmungsgleichungen. 20 weitere Gleichungen liefern die Anpassung an die Energien an Punkten hoher Symmetrie. Bei 35 freien Parametern in Form von Zwei-Zentren-Integralen sollte auf den ersten Blick das Gleichungssystem komplett gelöst werden können. Tatsächlich liegen effektiv nur 16 Bestimmungsgleichungen aus der Anpassung an die Energien vor, da weitere Entartungen deren Anzahl reduzieren. Weiterhin vermindert sich die Anzahl der Gleichungen um weitere vier beim Vergleich der Hamilton-Matrizen, da in Zwei-Zentren-Näherung einige Matrixelemente identisch werden und folglich keine zusätzliche Information mehr liefern. Somit können doch nur 27 Zwei-Zentren-Integrale über das Lösen des Gleichungssystems angepasst werden.

Das komplette Gleichungssystem lässt sich in mehrere voneinander unabhängige Blöcke separieren, so dass daraus fünf einzelne Gleichungssysteme mit je einer Gruppe von Matrixelementen resultieren:

- (s, s) : 7 Bestimmungsgleichungen für 7 Parameter
- $(s, x), (s, y), (s, z)$: 2 Bestimmungsgleichungen für 7 Parameter
- $(x, y), (y, y), (z, z)$: 10 Bestimmungsgleichungen für 11 Parameter
- $(x, z), (y, z)$: 1 Bestimmungsgleichung für 2 Parameter
- (z, z) : 7 Bestimmungsgleichungen für 8 Parameter

Folglich müssen einige Zwei-Zentren-Integrale zu Null gewählt werden, damit überhaupt eine Lösung existiert. Als Auswahlkriterium bieten sich Integrale mit erwartungsgemäß kleineren Beiträgen an, was speziell Integrale mit π -Bindungen und großen Abständen sind. Dennoch bedeutet dies nicht automatisch, dass dann eine Lösung gefunden werden kann.

Die Bearbeitung des Gleichungssystems erfolgte mit Maple. Als Ergebnis lauten beispielsweise die entsprechenden Zwei-Zentren-Integrale des (z, z) -Matrixelementes ausgedrückt durch empirische Größen:

$$\begin{aligned}
 V_{pp}(cc)^\pi(0) &= \frac{1}{72a^2c^2} \left(18c^2 M_3^v a^2 + 27c^2 \Gamma_6^v a^2 + 36A_1 a^2 + 2c^2 A_{1,3}^v a^2 \right. \\
 &\quad \left. + 16c^2 H_{3'}^v a^2 + 48A_2 c^2 + 9c^2 L_{1,3'}^v a^2 \right) \\
 V_{pp}(cc)^\pi(a) &= \frac{1}{432a^2} \left(-32H_{3'}^v a^2 + 48A_2 + 36\Gamma_6^v a^2 + 23A_{1,3}^v a^2 \right. \\
 &\quad \left. - 36M_3^v a^2 + 9L_{1,3'}^v a^2 \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V_{pp}(cc)^\sigma(c) &= \frac{1}{16} (\Gamma_6^v - A_{1,3}^v + 3M_3^v - 3L_{1,3'}^v) \\
V_{pp}(cc)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) &= \frac{1}{32c^2} \left(-A_{1,3}^v a^2 + \Gamma_6^v a^2 - A_{1,3}^v c^2 + \Gamma_6^v c^2 - M_3^v a^2 + L_{1,3'}^v a^2 \right. \\
&\quad \left. - M_3^v c^2 + L_{1,3'}^v c^2 \right) \\
V_{pp}(cc)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) &= 0 \\
V_{pp}(cc)^\pi(2a) &= -\frac{1}{432a^2} \left(16H_{3'}^v a^2 + 48A_2 + 9\Gamma_6^v a^2 + 2A_{1,3}^v a^2 - 9M_3^v a^2 \right. \\
&\quad \left. - 18L_{1,3'}^v a^2 \right) \\
V_{pp}(cc)^\pi(\sqrt{3}a) &= -\frac{1}{432a^2} \left(-9M_3^v a^2 + 9\Gamma_6^v a^2 - 4A_{1,3}^v a^2 - 32H_{3'}^v a^2 + 48A_2 \right. \\
&\quad \left. + 36L_{1,3'}^v a^2 \right) \\
V_{pp}(cc)^\sigma(2c) &= -\frac{1}{16c^2} (4A_1 - A_{1,3}^v c^2 + \Gamma_6^v c^2)
\end{aligned} \tag{3.30}$$

Damit wäre das Effective-Bond-Orbital-Modell mit SNN in Zwei-Zentren-Näherung vollständig. Alle anderen Zwei-Zentren-Integrale finden sich im Anhang wieder.

3.5.2 NN-Tight-Binding-Matrix des hexagonalen Bravais-Gitters

Für Nächste-Nachbar-Kopplung (NN) wurde eine analoge Vorgehensweise gewählt mit dem einzigen Unterschied, dass die \vec{R}_i für die Positionen der übernächsten Nachbarn nicht verwendet werden. Eine Anpassung an die Energien von Punkten hoher Symmetrie in der ersten Brillouin-Zone ist dann ebensowenig notwendig, weil der Vergleich der Tight-Binding-Matrix mit der $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Hamiltonmatrix bereits ausreichend viele Bestimmungsgleichungen liefert. Auf eine detailliertere Darstellung wird an dieser Stelle verzichtet, trotzdem sollen die Ergebnisse im nächsten Abschnitt auch präsentiert werden. Insbesondere im Hinblick auf große Nanostrukturen könnte die NN-Parametrisierung interessant werden, da sie dann erheblich weniger speicherintensiv ist.

4 Ergebnisse der Bandstrukturberechnungen

4.1 GaN im $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modell

In Abb.(4.1) ist die Bandstruktur von Wurtzit-GaN im $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modell nach [Suzuki u. Uenoyama, 1996] gezeigt, dessen Hamiltonmatrix zur Anpassung an das EBOM verwendet wurde. Der verwendete Parametersatz wurde aus [Chuang u. a., 1996] entnommen und ist im Anhang ebenfalls aufgelistet. Bereits beim ersten Blick wird deutlich, dass das $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modell nur im Zentrum der ersten Brillouin-Zone gute Ergebnisse liefert, da die Energien am Rand viel zu groß sind.

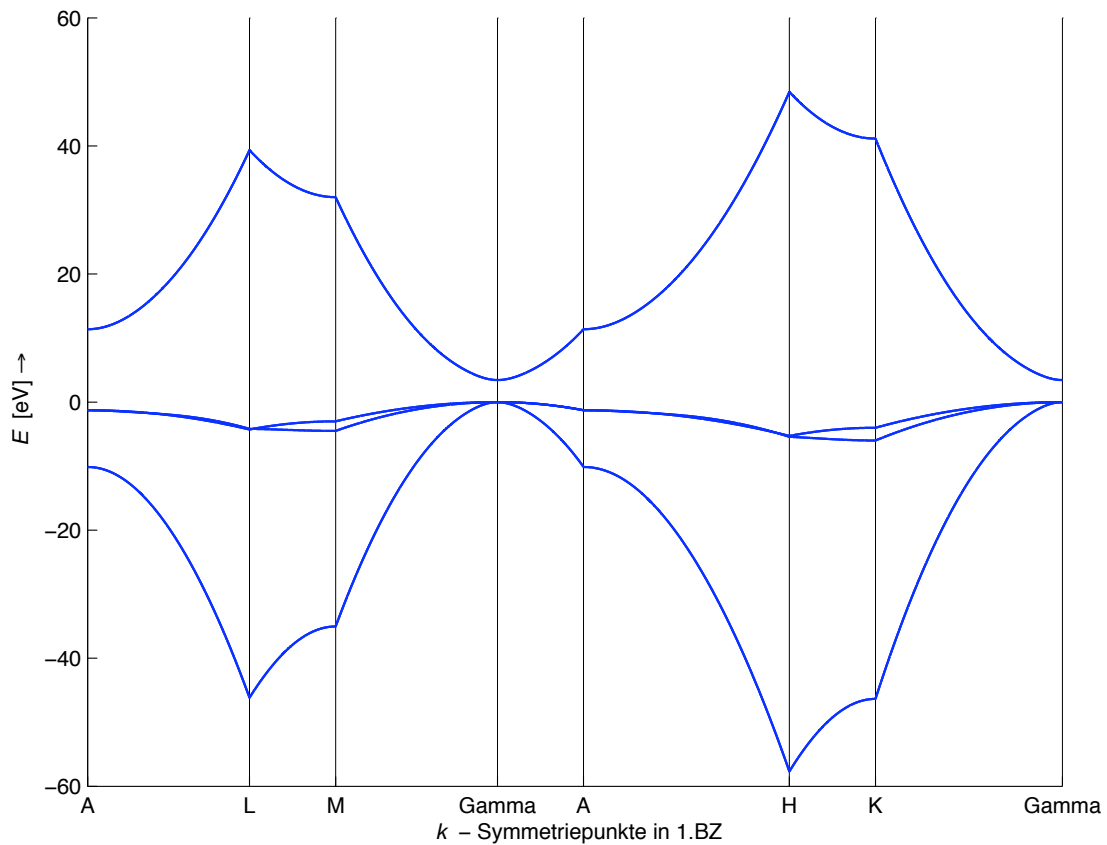


Abbildung 4.1: Bandstruktur von GaN im $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modell (hexagonale Symmetrie) mit $\Delta_{so} \neq 0$ und $\Delta_{cr} \neq 0$

In der unmittelbaren Umgebung des Γ -Punktes ergibt sich das in Abb.(4.2) gezeigte Verhalten.

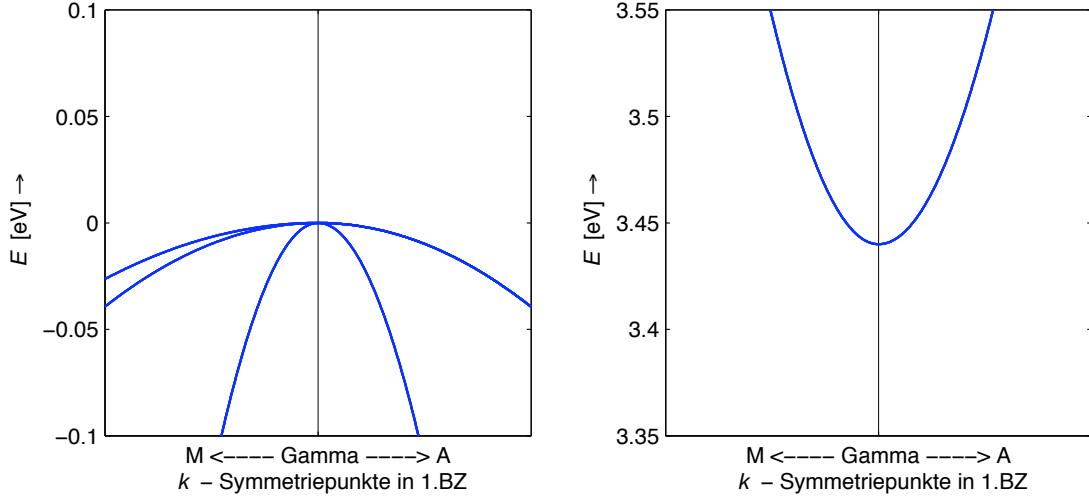


Abbildung 4.2: Umgebung des Γ -Punktes im $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell mit $\Delta_{so} = 0$ und $\Delta_{cr} = 0$

Weiterhin wird das Valenzbandminimum aufgrund des hexagonalen Kristallfeldes in einen zweifach (Γ_6^v) und einen einfach (Γ_1^v) entarteten Zustand aufgespalten, dies ist in Abb.(4.3) gezeigt.

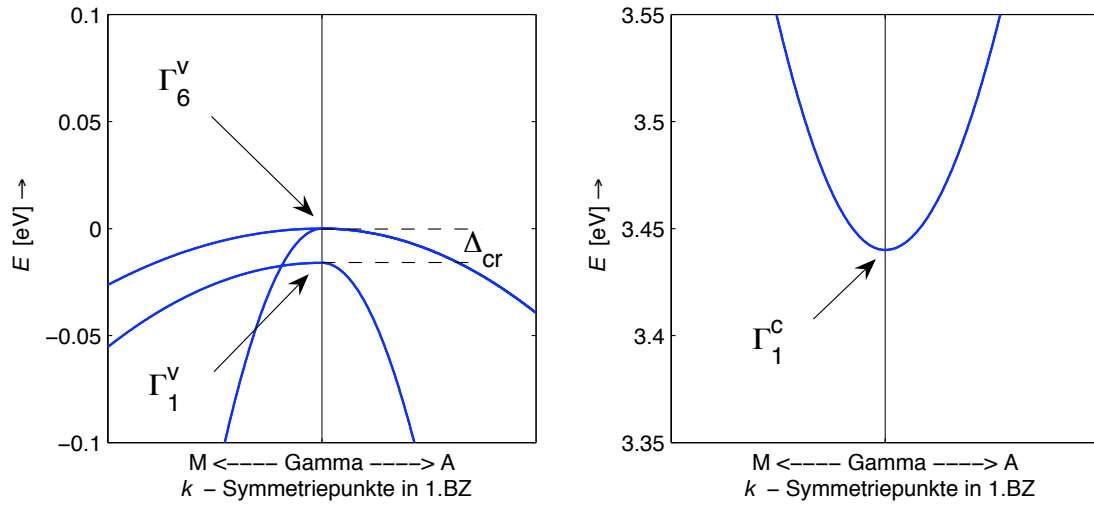


Abbildung 4.3: Umgebung des Γ -Punktes im $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modell mit $\Delta_{so} = 0$ und $\Delta_{cr} \neq 0$

Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung findet eine weitere Aufspaltung des Γ_6^v -Zustandes in die jeweils zweifach entarteten Zustände $\Gamma_9^{v(6)}$ & $\Gamma_7^{v(6)}$ statt, siehe Abb.(4.4). Dann besitzt der zweifach entartete Γ_1^v Zustand ebenfalls $\Gamma_7^{v(1)}$ -Symmetrie. Der Index in Klammern bezieht sich auf die irreduzible Darstellung ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung

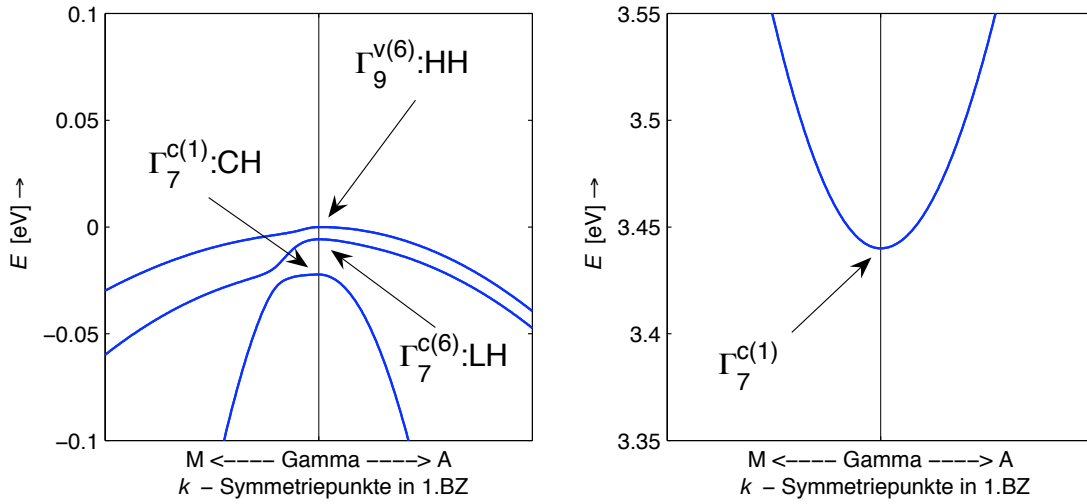


Abbildung 4.4: Umgebung des Γ -Punktes im $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modell mit $\Delta_{so} \neq 0$ und $\Delta_{cr} \neq 0$

Bei den oberen drei Valenz- bzw. Lochbändern sollen nach [Suzuki u. Uenoyama, 1996] die Bezeichnungen Schwerloch- (HH), Leichtloch- (LH) und Kristallfeld Split-Off-Band (CH) verwendet werden, obwohl die effektiven Massen zwischen der k_z -Richtung und der (k_x-k_y) -Ebene nicht isotrop sind. Die den Energien von Leitungsbandminimum und den Valenzbandmaxima zugehörigen Eigenfunktionen resultieren hauptsächlich aus $|s\rangle$ - und $|p\rangle$ -artigen Zuständen.

4.2 GaN im 8-Band EBOM

4.2.1 Kopplung an nächste Nachbarn (NN)

In Abb.(4.5) findet sich die berechnete Bandstruktur von GaN im entwickelten 8-Band EBOM mit Kopplung an nächste Nachbarn wieder. Der verwendete Parametersatz ist aus [Chuang u. a., 1996] entnommen.



Abbildung 4.5: Bandstruktur von GaN im 8-Band EBOM (hexagonales Gitter) mit NN

Es fällt auf, dass die Bandbreiten noch sehr groß sind, was die sinnvolle Verwendung dieses Modells auf die Umgebung des Γ -Punktes beschränkt.

Der Vorteil eines Tight-Binding Ansatzes (der im EBOM steckt), bei entsprechend guter Anpassung gültige Ergebnisse über die gesamte Brillouin-Zone zu produzieren, kommt hier aufgrund der zu geringen Anzahl an berücksichtigten Kopplungen noch nicht zur Geltung. Das Modell liefert lediglich exakt die Genauigkeit des $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Modells um den Γ -Punkt herum und ist im direkten Vergleich besser, da die Bänder am Rand der Brillouin-Zone kleinere Energien aufweisen.

4.2.2 Kopplung an übernächste Nachbarn (SNN)

In Abb.(4.6) ist dagegen die berechnete Bandstruktur von GaN im entwickelten 8-Band EBOM mit Kopplung an nächste und übernächste Nachbarn abgebildet. Der verwendete Parametersatz ist wieder aus [Chuang u. a., 1996] entnommen, lediglich die zusätzlich angepassten Energien stammen aus [Ioffe, 1974].

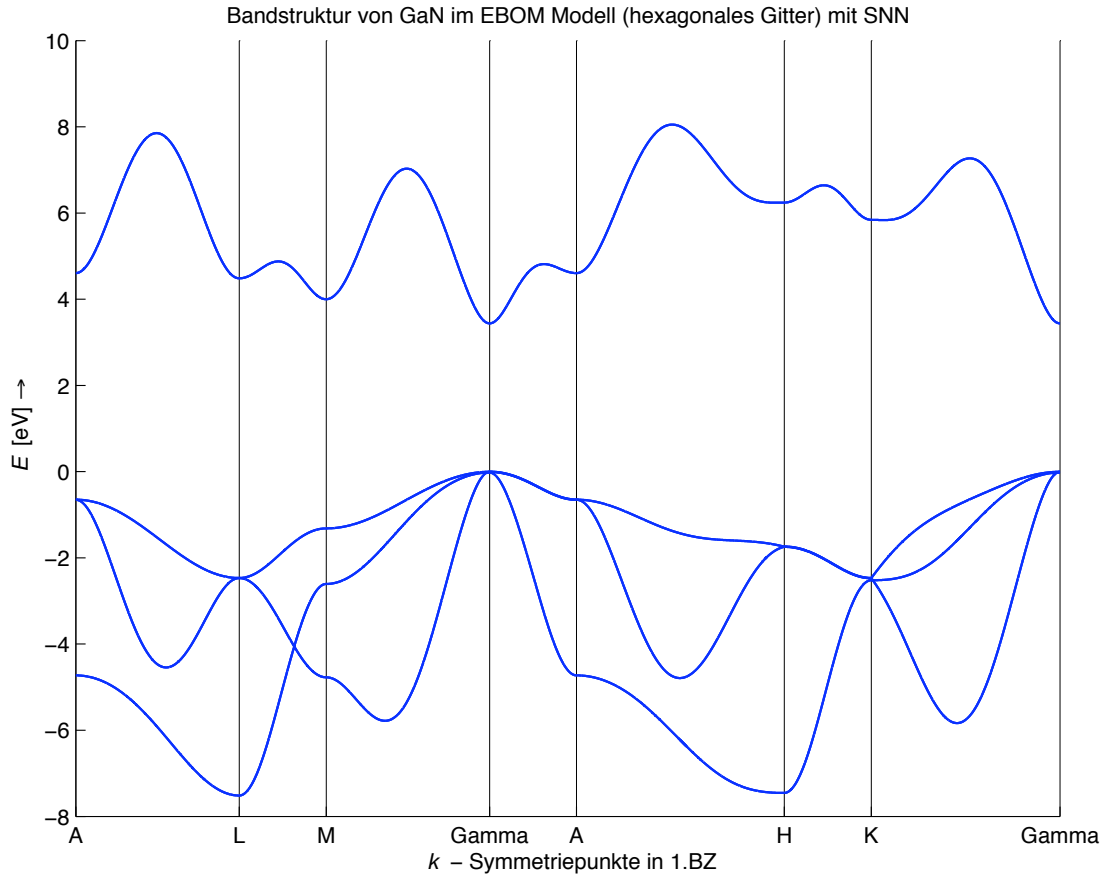
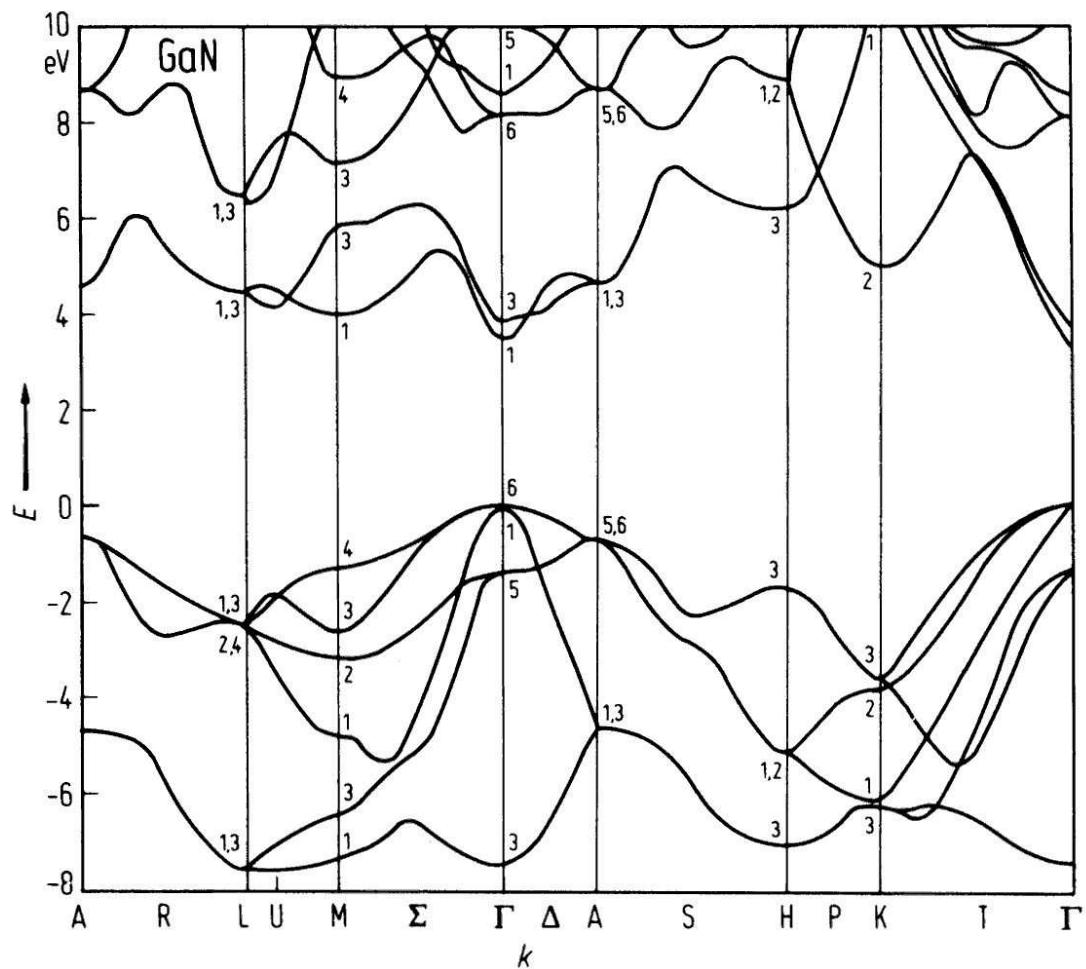


Abbildung 4.6: Bandstruktur von GaN im 8-Band EBOM (hexagonales Gitter) mit SNN

Das Ergebnis des 8-Band EBOM mit SNN und hexagonalem Bravais-Gitter ist überraschend gut vergleichbar mit Tight-Binding Ansätzen aus [Schulz, 2007], bei der die komplette vieratomige Basis der Wurtzit-Struktur berücksichtigt wurde, oder mit empirischen Pseudopotential-Rechnungen ohne Kristallfeldaufspaltung und Spin-Bahn-Wechselwirkung aus [Ioffe, 1974], an die hier angepasst wurde. Ebenso wird deutlich, dass die SNN-Kopplung notwendig ist, um zufriedenstellende Dispersionen am Rand der Brillouin-Zone zu erhalten. Die Energien $L_{1,3}^v$ und $L_{2,4}^v$ sind in dieser Rechnung entartet, können aber separat gewählt werden. Dazu bietet sich ein alternativer Parametersatz einer Pseudopotentialrechnung für GaN oder InN aus [Yeo u. a., 1998] an.



4.3 InN im 8-Band EBOM

4.3.1 Kopplung an nächste Nachbarn (NN)

In Abb.(4.8) findet sich die berechnete Bandstruktur von InN im entwickelten 8-Band EBOM mit Kopplung an nächste Nachbarn wieder. Der verwendete Parametersatz ist aus [Yeo u. a., 1998] entnommen.

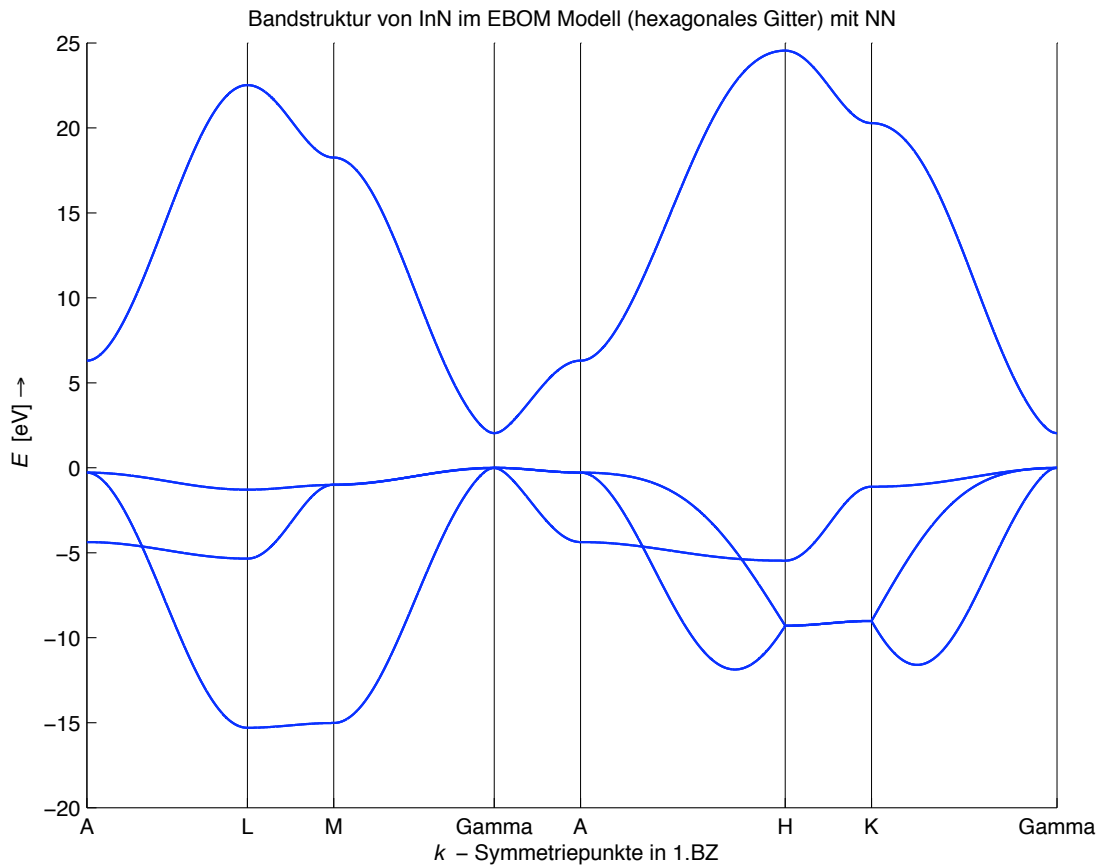


Abbildung 4.8: Bandstruktur von InN im 8-Band EBOM (hexagonales Gitter) mit NN

Auch für InN bleiben die gemachten Aussagen gültig, das NN-EBOM liefert eine vergleichbare Bandstruktur, die nur um das Zentrum der Brillouin-Zone aussagekräftige Ergebnisse bietet.

4.3.2 Kopplung an übernächste Nachbarn (SNN)

In Abb.(4.9) ist dagegen die berechnete Bandstruktur von InN im entwickelten 8-Band EBOM mit Kopplung an nächste und übernächste Nachbarn abgebildet. Der verwendete Parametersatz ist komplett (d.h. inklusive aller Energien) aus [Yeo u. a., 1998] entnommen.

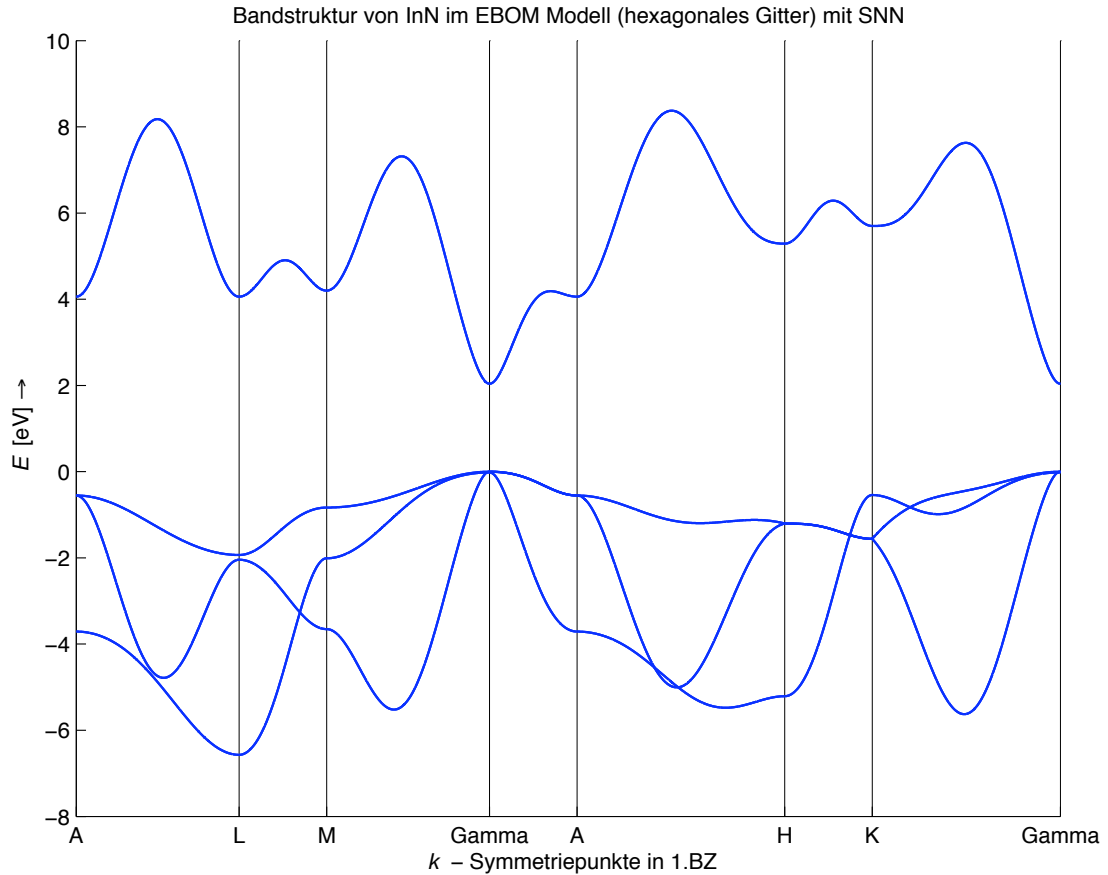


Abbildung 4.9: Bandstruktur von InN im 8-Band EBOM (hexagonales Gitter) mit SNN

Ebenso wie für GaN liefert das SNN-EBOM für InN gute Dispersionen über die gesamte erste Brillouin-Zone hinweg. Es fällt lediglich auf, dass sich zusätzlich zwei der Valenzbänder zwischen dem *A*- und *H*-Punkt und zwischen dem *A*- und *L*-Punkt fast kreuzen, was bei GaN nicht der Fall war. Dies mag am verwendeten Parametersatz liegen. Das oberste Valenzband am *K*-Punkt, an welchen nicht angepasst wurde, scheint ausserdem zu hoch zu liegen. Weiterhin ist keine der Energien am *L*-Punkt entartet wie bei GaN, was mit dem Parametersatz zu begründen ist.

Trotzdem sind die Ergebnisse des EBOM in der 8-Band Basis erstaunlich und beweisen, dass das entwickelte Effective-Bond-Orbital-Modell zur Modellierung von Nanostrukturen verwendet werden kann.

4.3.3 Empirische Pseudopotential-Rechnung

Zum Vergleich ist auch für InN in der Wurtzit-Struktur die Bandstruktur aus einer empirischen Pseudopotentialrechnung von [Ioffe, 1986] in Abb.(4.10) gezeigt.

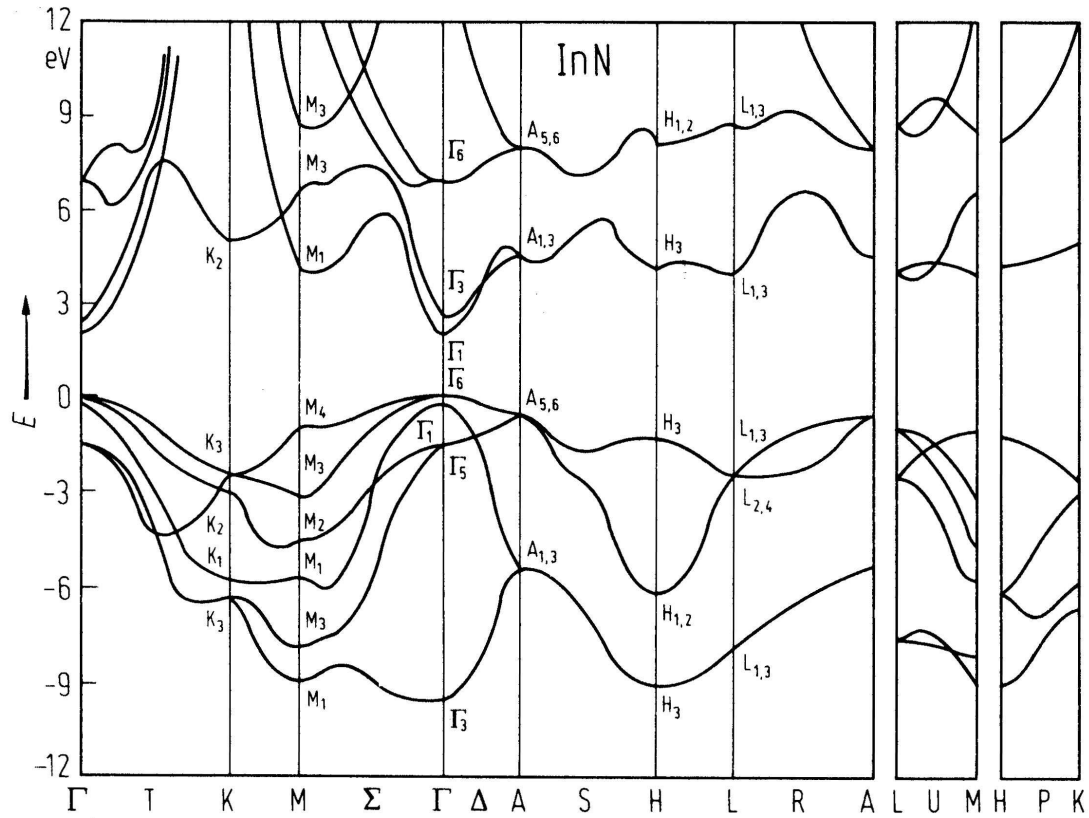


Abbildung 4.10: Bandstruktur von InN aus empirischer Pseudopotentialrechnung aus [Ioffe, 1986]

5 Anhang

5.1 Tight-Binding-Matrixelemente mit Drei-Zentren-Integralen für das hexagonale Bravais-Gitter

$$\begin{aligned}(s, s) = & E_{ss}(000) \\ & + E_{ss}(\sqrt{3}10) \cdot 4 \cos(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \\ & + E_{ss}(020) \cdot 2 \cos(2\eta) \\ & + E_{ss}(002) \cdot 2 \cos(2\rho) \\ & + E_{ss}(\sqrt{3}12) \cdot 8 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(\eta) \cos(2\rho) \\ & + E_{ss}(022) \cdot 4 \cos(2\eta) \cos(2\rho) \\ & + E_{ss}(004) \cdot 2 \cos(4\rho) \\ & + E_{ss}2 \cdot \sqrt{3}20 \cdot 2 \cos(2\sqrt{3}\xi) \\ & + E_{ss}2w320 \cdot 4 \cos(2\sqrt{3}\xi) \cos(2\eta) \\ & + E_{ss}w330 \cdot 4 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(3\eta) \\ & + E_{ss}(040) \cdot 2 \cos(4\eta)\end{aligned}\tag{5.1}$$

$$\begin{aligned}(s, x) = & E_{sx}(\sqrt{3}10) \cdot 4i \sin(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \\ & + E_{sx}(\sqrt{3}12) \cdot 8i \sin(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \cos(2\rho) \\ & + E_{sx}2 \cdot \sqrt{3}20 \cdot 2i \sin(2\sqrt{3}\xi) \\ & + E_{sx}2w320 \cdot 4i \sin(2\sqrt{3}\xi) \cos(2\eta) \\ & + E_{sx}w330 \cdot 4i \sin(\sqrt{3}\xi) \cos(3\eta)\end{aligned}\tag{5.2}$$

$$\begin{aligned}
(s, y) &= E_{sy}(\sqrt{3}10) \cdot 4i \sin(\eta) \cos(\xi\sqrt{3}) \\
&+ E_{sy}(020) \cdot 2i \sin(2\eta) \\
&+ E_{sy}(\sqrt{3}12) \cdot 8i \cos(\xi\sqrt{3}) \sin(\eta) \cos(2\rho) \\
&+ E_{sy}(022) \cdot (4i \sin(2\eta) \cos(2\rho)) \\
&+ E_{sy}2w320 \cdot 4i \sin(2\eta) \cos(2\sqrt{3}\xi) \\
&+ E_{sy}w330 \cdot 4i \cos(\sqrt{3}\xi) \sin(3\eta) \\
&+ E_{sy}(040) \cdot 2i \sin(4\eta)
\end{aligned} \tag{5.3}$$

$$\begin{aligned}
(s, z) &= E_{sz}(002) \cdot (2i \sin(2\rho)) \\
&+ E_{sz}(\sqrt{3}12) \cdot 8i \cos(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \sin(2\rho) \\
&+ E_{sz}(022) \cdot 4i \cos(2\eta) \sin(2\rho) \\
&+ E_{sz}(004) \cdot 2i \sin(4\rho)
\end{aligned} \tag{5.4}$$

$$\begin{aligned}
(x, x) &= E_{xx}(000) \\
&+ E_{xx}(\sqrt{3}10) \cdot 4 \cos(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \\
&+ E_{xx}(020) \cdot 2 \cos(2\eta) \\
&+ E_{xx}(002) \cdot 2 \cos(2\rho) \\
&+ E_{xx}(\sqrt{3}12) \cdot 8 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(\eta) \cos(2\rho) \\
&+ E_{xx}(022) \cdot 4 \cos(2\eta) \cos(2\rho) \\
&+ E_{xx}(004) \cdot 2 \cos(4\rho) \\
&+ E_{xx}2 \cdot \sqrt{3} 20 \cdot 2 \cos(2\sqrt{3}\xi) \\
&+ E_{xx}2w320 \cdot 4 \cos(2\sqrt{3}\xi) \cos(2\eta) \\
&+ E_{xx}w330 \cdot 4 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(3\eta) \\
&+ E_{xx}(040) \cdot 2 \cos(4\eta)
\end{aligned} \tag{5.5}$$

$$\begin{aligned}
(x, y) &= E_{xy}(\sqrt{3}10) \cdot 4 \sin(\xi\sqrt{3}) \sin(\eta) \\
&- E_{xy}(\sqrt{3}12) \cdot 8 \sin(\xi\sqrt{3}) \sin(\eta) \cos(2\rho) \\
&- E_{xy}2w320 \cdot 4 \sin(2\sqrt{3}\xi) \sin(2\eta) \\
&- E_{xy}w330 \cdot 4 \sin(\sqrt{3}\xi) \sin(3\eta)
\end{aligned} \tag{5.6}$$

$$(x, z) = E_{xz}(\sqrt{3}12) \cdot 8 \sin(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \sin(2\rho) \tag{5.7}$$

$$\begin{aligned}
(y, y) &= E_{yy}(000) \\
&+ E_{yy}(\sqrt{3}10) \cdot 4 \cos(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \\
&+ E_{yy}(020) \cdot 2 \cos(2\eta) \\
&+ E_{yy}(002) \cdot 2 \cos(2\rho) \\
&+ E_{yy}(\sqrt{3}12) \cdot 8 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(\eta) \cos(2\rho) \\
&+ E_{yy}(022) \cdot 4 \cos(2\eta) \cos(2\rho) \\
&+ E_{yy}(004) \cdot 2 \cos(4\rho) \\
&+ E_{yy}2 \cdot \sqrt{3}20 \cdot 2 \cos(2\sqrt{3}\xi) \\
&+ E_{yy}2w320 \cdot 4 \cos(2\sqrt{3}\xi) \cos(2\eta) \\
&+ E_{yy}w330 \cdot 4 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(3\eta) \\
&+ E_{yy}(040) \cdot 2 \cos(4\eta)
\end{aligned} \tag{5.8}$$

$$\begin{aligned}
(y, z) &= E_{yz}(\sqrt{3}12) \cdot 8 \cos(\xi\sqrt{3}) \sin(\eta) \sin(2\rho) \\
&- E_{yz}(022) \cdot 4 \sin(2\eta) \sin(2\rho)
\end{aligned} \tag{5.9}$$

$$\begin{aligned}
(z, z) &= E_{zz}(000) \\
&+ E_{zz}(\sqrt{3}10) \cdot 4 \cos(\xi\sqrt{3}) \cos(\eta) \\
&+ E_{zz}(020) \cdot 2 \cos(2\eta) \\
&+ E_{zz}(002) \cdot 2 \cos(2\rho) \\
&+ E_{zz}(\sqrt{3}12) \cdot 8 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(\eta) \cos(2\rho) \\
&+ E_{zz}(022) \cdot 4 \cos(2\eta) \cos(2\rho) \\
&+ E_{zz}(004) \cdot 2 \cos(4\rho) \\
&+ E_{zz}2 \cdot \sqrt{3}20 \cdot 2 \cos(2\sqrt{3}\xi) \\
&+ E_{zz}2w320 \cdot 4 \cos(2\sqrt{3}\xi) \cos(2\eta) \\
&+ E_{zz}w330 \cdot 4 \cos(\sqrt{3}\xi) \cos(3\eta) \\
&+ E_{zz}(040) \cdot 2 \cos(4\eta)
\end{aligned} \tag{5.10}$$

5.2 Tight-Binding-Parameter in Zwei-Zentren-Näherung

$$\begin{aligned}E_{ss}(000) &= V_{ss}^{\sigma}(0) \\E_{xx}(000) &= V_{pp}(aa)^{\pi}(0) \\E_{yy}(000) &= V_{pp}(aa)^{\pi}(0) \\E_{zz}(000) &= V_{pp}(cc)^{\pi}(0)\end{aligned}\tag{5.11}$$

$$\begin{aligned}E_{ss}(\sqrt{3}10) &= V_{ss}^{\sigma}(a) \\E_{sx}(\sqrt{3}10) &= \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot V_{sp}(a)^{\sigma}(a) \\E_{sy}(\sqrt{3}10) &= \frac{1}{2} \cdot V_{sp}(a)^{\sigma}(a) \\E_{xx}(\sqrt{3}10) &= \frac{3}{4} \cdot V_{pp}(aa)^{\sigma}(a) + \frac{1}{4} \cdot V_{pp}(aa)^{\pi}(a) \\E_{yy}(\sqrt{3}10) &= \frac{1}{4} \cdot V_{pp}(aa)^{\sigma}(a) + \frac{3}{4} \cdot V_{pp}(aa)^{\pi}(a) \\E_{zz}(\sqrt{3}10) &= V_{pp}(cc)^{\pi}(a) \\E_{xy}(\sqrt{3}10) &= \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot (V_{pp}(aa)^{\sigma}(a) - V_{pp}(aa)^{\pi}(a))\end{aligned}\tag{5.12}$$

$$\begin{aligned}E_{ss}(020) &= V_{ss}^{\sigma}(a) \\E_{sy}(020) &= V_{sp}(a)^{\sigma}(a) \\E_{xx}(020) &= V_{pp}(aa)^{\pi}(a) \\E_{yy}(020) &= V_{pp}(aa)^{\sigma}(a) \\E_{zz}(020) &= V_{pp}(cc)^{\pi}(a)\end{aligned}\tag{5.13}$$

$$\begin{aligned}E_{ss}(002) &= V_{ss}^{\sigma}(c) \\E_{sz}(002) &= V_{sp}(c)^{\sigma}(c) \\E_{xx}(002) &= V_{pp}(aa)^{\pi}(c) \\E_{yy}(002) &= V_{pp}(aa)^{\pi}(c) \\E_{zz}(002) &= V_{pp}(cc)^{\sigma}(c)\end{aligned}\tag{5.14}$$

$$\begin{aligned}
 E_{ss}(\sqrt{3}12) &= V_{ss}^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \\
 E_{sx}(\sqrt{3}12) &= V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot \frac{\sqrt{3}a}{2\sqrt{a^2 + c^2}} \\
 E_{sy}(\sqrt{3}12) &= V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot \frac{a}{\sqrt{a^2 + c^2}} \\
 E_{sz}(\sqrt{3}12) &= V_{sp}(c)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot \frac{c}{\sqrt{a^2 + c^2}} \\
 E_{xx}(\sqrt{3}12) &= \frac{1}{4(a^2 + c^2)} \cdot \left(3V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot a^2 \right. \\
 &\quad \left. + V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot a^2 + 4V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot c^2 \right) \\
 E_{yy}(\sqrt{3}12) &= \frac{1}{4(a^2 + c^2)} \cdot \left(V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot a^2 \right. \\
 &\quad \left. + 3V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot a^2 + 4V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot c^2 \right) \\
 E_{zz}(\sqrt{3}12) &= \frac{1}{a^2 + c^2} \cdot \left(V_{pp}(cc)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot c^2 + V_{pp}^\pi(cc)(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot a^2 \right) \\
 E_{xy}(\sqrt{3}12) &= \frac{\sqrt{3}a^2}{4(a^2 + c^2)} \cdot \left(V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) - V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \right) \\
 E_{xz}(\sqrt{3}12) &= \frac{\sqrt{3}ac}{2(a^2 + c^2)} \cdot \left(V_{pp}(ac)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) - V_{pp}(ac)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \right) \\
 E_{yz}(\sqrt{3}12) &= \frac{ac}{2(a^2 + c^2)} \cdot \left(V_{pp}(ac)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) - V_{pp}(ac)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \right)
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

$$\begin{aligned}
 E_{ss}(022) &= V_{ss}^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \\
 E_{sy}(022) &= V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot \frac{a}{\sqrt{a^2 + c^2}} \\
 E_{sz}(022) &= V_{sp}(c)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot \frac{c}{\sqrt{a^2 + c^2}} \\
 E_{xx}(022) &= V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \\
 E_{yy}(022) &= \left(V_{pp}(aa)(\sqrt{a^2 + c^2})^\sigma \cdot a^2 + V_{pp}(aa)(\sqrt{a^2 + c^2})^\pi \cdot c^2 \right) \frac{1}{a^2 + c^2} \\
 E_{zz}(022) &= \left(V_{pp}(cc)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot c^2 + V_{pp}(cc)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \cdot a^2 \right) \frac{1}{a^2 + c^2} \\
 E_{yz}(022) &= \left(V_{pp}(ac)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) - V_{pp}(ac)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) \right) \frac{ac}{a^2 + c^2}
 \end{aligned} \tag{5.16}$$

$$\begin{aligned}
E_{ss}(004) &= V_{ss}^{\sigma}(2c) \\
E_{sz}(004) &= V_{sp}(c)^{\sigma}(2c) \\
E_{xx}(004) &= V_{pp}(aa)^{\pi}(2c) \\
E_{yy}(004) &= V_{pp}(aa)^{\pi}(2c) \\
E_{zz}(004) &= V_{pp}(cc)^{\sigma}(2c)
\end{aligned} \tag{5.17}$$

$$\begin{aligned}
E_{ss}(2 \cdot \sqrt{3} \ 00) &= V_{ss}^{\sigma}(\sqrt{3}a) \\
E_{sx}(2 \cdot \sqrt{3} \ 00) &= V_{sp}(a)^{\sigma}(\sqrt{3}a) \\
E_{xx}(2 \cdot \sqrt{3} \ 00) &= V_{pp}(aa)^{\sigma}(\sqrt{3}a) \\
E_{yy}(2 \cdot \sqrt{3} \ 00) &= V_{pp}(aa)^{\pi}(\sqrt{3}a) \\
E_{zz}(2 \cdot \sqrt{3} \ 00) &= V_{pp}(cc)^{\pi}(\sqrt{3}a)
\end{aligned} \tag{5.18}$$

$$\begin{aligned}
E_{ss}(2 \cdot \sqrt{3} \ 20) &= V_{ss}^{\sigma}(2a) \\
E_{sx}(2 \cdot \sqrt{3} \ 20) &= \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot V_{sp}(a)^{\sigma}(2a) \\
E_{sy}(2 \cdot \sqrt{3} \ 20) &= \frac{1}{2} \cdot V_{sp}(a)^{\sigma}(2a) \\
E_{xx}(2 \cdot \sqrt{3} \ 20) &= \frac{3}{4} \cdot V_{pp}(aa)^{\sigma}(2a) + \frac{1}{4} \cdot V_{pp}(aa)^{\pi}(2a) \\
E_{yy}(2 \cdot \sqrt{3} \ 20) &= \frac{1}{4} \cdot V_{pp}(aa)^{\sigma}(2a) + \frac{3}{4} \cdot V_{pp}(aa)^{\pi}(2a) \\
E_{zz}(2 \cdot \sqrt{3} \ 20) &= V_{pp}(cc)^{\pi}(2a) \\
E_{xy}(2 \cdot \sqrt{3} \ 20) &= \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot (V_{pp}(aa)^{\sigma}(2a) - V_{pp}(aa)^{\pi}(2a))
\end{aligned} \tag{5.19}$$

$$\begin{aligned}
E_{ss}(\sqrt{3}30) &= V_{ss}^{\sigma}(\sqrt{3})(a) \\
E_{sx}(\sqrt{3}30) &= \frac{1}{2} \cdot V_{sp}(a)^{\sigma}(\sqrt{3}a) \\
E_{sy}(\sqrt{3}30) &= \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot V_{sp}(a)^{\sigma}(\sqrt{3}a) \\
E_{xx}(\sqrt{3}30) &= \frac{1}{4} \cdot V_{pp}(aa)^{\sigma}(\sqrt{3}a) + \frac{3}{4} \cdot V_{pp}(aa)^{\pi}(\sqrt{3}a) \\
E_{yy}(\sqrt{3}30) &= \frac{3}{4} \cdot V_{pp}(aa)^{\sigma}(\sqrt{3}a) + \frac{1}{4} \cdot V_{pp}(aa)^{\pi}(\sqrt{3}a) \\
E_{zz}(\sqrt{3}30) &= V_{pp}(cc)^{\pi}(\sqrt{3}a) \\
E_{xy}(\sqrt{3}30) &= \frac{\sqrt{3}}{4} \cdot \left(V_{pp}(aa)^{\sigma}(\sqrt{3}a) - V_{pp}(aa)^{\pi}(\sqrt{3}a) \right)
\end{aligned} \tag{5.20}$$

$$\begin{aligned}
E_{ss}(040) &= V_{ss}^{\sigma}(2a) \\
E_{sy}(040) &= V_{sp}(a)^{\sigma}(2a) \\
E_{xx}(040) &= V_{pp}(aa)^{\pi}(2a) \\
E_{yy}(040) &= V_{pp}(aa)^{\sigma}(2a) \\
E_{zz}(040) &= V_{pp}(cc)^{\pi}(2a)
\end{aligned} \tag{5.21}$$

5.3 An empirische Größen angepasste Zwei-Zentren-Integrale

Integrale für das Matrixelement (s, s) :

$$\begin{aligned}
 V_{ss}^\sigma(0) &= \frac{1}{72a^2c^2} \left(27\Gamma_1^c a^2 c^2 + 48c^2\beta + 2A_{1,3}^c a^2 c^2 + 18c^2 a^2 M_1^c \right. \\
 &\quad \left. + 16c^2 a^2 H_3^c + 9c^2 a^2 L_{1,3}^c + 36a^2 \alpha \right) \\
 V_{ss}^\sigma(a) &= \frac{1}{432a^2} \left(48\beta + 23a^2 A_{1,3}^c - 36a^2 M_1^c + 36a^2 \Gamma_1^c \right. \\
 &\quad \left. - 32a^2 H_3^c + 9a^2 L_{1,3}^c \right) \\
 V_{ss}^\sigma(c) &= -\frac{1}{16} \left(A_{1,3}^c + \Gamma_1^c - 3L_{1,3}^c + 3M_1^c \right) \\
 V_{ss}^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) &= \frac{1}{32} \left(L_{1,3}^c - A_{1,3}^c - M_1^c + \Gamma_1^c \right) \\
 V_{ss}^\sigma(2a) &= -\frac{1}{432a^2} \left(16a^2 H_3^c + 48\beta + 2a^2 A_{1,3}^c - 9a^2 M_1^c \right. \\
 &\quad \left. + 9a^2 \Gamma_1^c - 18a^2 L_{1,3}^c \right) \\
 V_{ss}^\sigma(\sqrt{3}a) &= -\frac{1}{432a^2} \left(-9a^2 M_1^c + 9a^2 \Gamma_1^c + 48\beta - 4a^2 A_{1,3}^c \right. \\
 &\quad \left. - 32a^2 H_3^c + 36a^2 L_{1,3}^c \right) \\
 V_{ss}^\sigma(2c) &= -\frac{1}{16c^2} \left(4\alpha - c^2 A_{1,3}^c + c^2 \Gamma_1^c \right)
 \end{aligned} \tag{5.22}$$

Integrale für die Matrixelemente (s, x) , (s, y) und (s, z) :

$$\begin{aligned}
 V_{sp}(a)^\sigma(a) &= -\frac{i}{3a} P_\perp \\
 V_{sp}(c)^\sigma(c) &= \frac{i}{2c} P_\parallel \\
 V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) &= 0 \\
 V_{sp}(c)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) &= 0 \\
 V_{sp}(a)^\sigma(2a) &= 0 \\
 V_{sp}(a)^\sigma(\sqrt{3}a) &= 0 \\
 V_{sp}(c)^\sigma(2c) &= 0
 \end{aligned} \tag{5.23}$$

Integrale für die Matricelemente (x, x) , (y, y) und (x, y) :

$$\begin{aligned}
 V_{pp}(a)^\pi(a)(0) &= \frac{1}{144a^2c^2} \left(18c^2M_4^va^2 + 54c^2\Gamma_6^va^2 + 4c^2A_{5,6}^va^2 + 18c^2M_1^va^2 \right. \\
 &\quad + 9c^2L_{2,4}^va^2 + 9c^2L_{1,3}^va^2 + 32c^2H_3^va^2 + 72A_1a^2 \\
 &\quad \left. + 72A_3a^2 + 96A_2c^2 + 96A_4c^2 \right) \\
 V_{pp}(aa)^\sigma(a) &= \frac{1}{864a^2} \left(-32H_3^va^2 + 192A_4 + 192A_2 - 288A_5 - 72M_1^va^2 \right. \\
 &\quad \left. - 18M_4^va^2 + 45L_{1,3}^va^2 + 50A_{5,6}^va^2 - 63L_{2,4}^va^2 + 90\Gamma_6^va^2 \right) \\
 V_{pp}(aa)^\pi(a) &= \frac{1}{288a^2} \left(96A_5 + 18\Gamma_6^va^2 + 14A_{5,6}^va^2 - 18M_4^va^2 + 27L_{2,4}^va^2 \right. \\
 &\quad \left. - 9L_{1,3}^va^2 - 32H_3^va^2 \right) \\
 V_{pp}(aa)^\pi(c) &= -\frac{1}{32} (3L_{2,4}^v - 3L_{1,3}^v + 2\Gamma_6^v - 2A_{5,6}^v + 3M_4^v + 3M_1^v) \\
 V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) &= \frac{1}{64a^2} \left(4L_{2,4}^vc^2 + M_4^va^2 + 2\Gamma_6^va^2 - 2A_{5,6}^va^2 - 3M_1^va^2 \right. \\
 &\quad \left. + 3L_{2,4}^va^2 - 4L_{1,3}^vc^2 - L_{1,3}^va^2 + 4M_4^vc^2 - 4M_1^vc^2 \right) \\
 V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) &= -\frac{1}{64} \left(L_{2,4}^v + 3L_{1,3}^v + 2\Gamma_6^v - 2A_{5,6}^v - 3M_4^v + M_1^v \right) \\
 V_{pp}(aa)^\sigma(2a) &= -\frac{1}{432} \left(-9M_1^va^2 - 18L_{2,4}^va^2 - 18L_{1,3}^va^2 + 18\Gamma_6^va^2 \right. \\
 &\quad \left. + 4A_{5,6}^va^2 - 9M_4^va^2 + 32H_3^va^2 + 96A_4 + 96A_2 \right) \\
 V_{pp}(aa)^\pi(2a) &= 0 \\
 V_{pp}(aa)^\sigma(\sqrt{3}a) &= \frac{1}{288a^2} \left(-9M_4^va^2 - 96A_5 + 4A_{5,6}^va^2 + 32H_3^va^2 \right. \\
 &\quad \left. - 18L_{1,3}^va^2 + 9M_1^va^2 - 18L_{2,4}^va^2 \right) \\
 V_{pp}(aa)^\pi(\sqrt{3}a) &= -\frac{1}{864a^2} \left(192A_2 + 192A_4 - 288A_5 + 36\Gamma_6^va^2 - 4A_{5,6}^va^2 \right. \\
 &\quad \left. - 45M_4^va^2 + 9M_1^va^2 + 18L_{2,4}^va^2 + 18L_{1,3}^va^2 - 32H_3^va^2 \right) \\
 V_{pp}(aa)^\pi(2c) &= -\frac{1}{16c^2} (4A_1 - A_{5,6}^vc^2 + 4A_3 + \Gamma_6^vc^2)
 \end{aligned} \tag{5.24}$$

Integrale für die Matrixelemente (x, z) und (y, z) :

$$\begin{aligned}
V_{pp}(ac)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) &= \frac{i\sqrt{2}}{6a^2c^2} A_6 (a^2 + c^2) \\
V_{pp}(ac)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) &= 0
\end{aligned}
\tag{5.25}$$

Integrale für das Matrixelement (z, z) :

$$\begin{aligned}
V_{pp}(cc)^\pi(0) &= \frac{1}{72a^2c^2} \left(18c^2 M_3^v a^2 + 27c^2 \Gamma_6^v a^2 + 36A_1 a^2 + 2c^2 A_{1,3}^v a^2 \right. \\
&\quad \left. + 16c^2 H_{3'}^v a^2 + 48A_2 c^2 + 9c^2 L_{1,3'}^v a^2 \right) \\
V_{pp}(cc)^\pi(a) &= \frac{1}{432a^2} \left(-32H_{3'}^v a^2 + 48A_2 + 36\Gamma_6^v a^2 + 23A_{1,3}^v a^2 \right. \\
&\quad \left. - 36M_3^v a^2 + 9L_{1,3'}^v a^2 \right) \\
V_{pp}(cc)^\sigma(c) &= \frac{1}{16} (\Gamma_6^v - A_{1,3}^v + 3M_3^v - 3L_{1,3'}^v) \\
V_{pp}(cc)^\sigma(\sqrt{a^2 + c^2}) &= \frac{1}{32c^2} \left(-A_{1,3}^v a^2 + \Gamma_6^v a^2 - A_{1,3}^v c^2 + \Gamma_6^v c^2 - M_3^v a^2 + L_{1,3'}^v a^2 \right. \\
&\quad \left. - M_3^v c^2 + L_{1,3'}^v c^2 \right) \\
V_{pp}(cc)^\pi(\sqrt{a^2 + c^2}) &= 0 \\
V_{pp}(cc)^\pi(2a) &= -\frac{1}{432a^2} \left(16H_{3'}^v a^2 + 48A_2 + 9\Gamma_6^v a^2 + 2A_{1,3}^v a^2 - 9M_3^v a^2 \right. \\
&\quad \left. - 18L_{1,3'}^v a^2 \right) \\
V_{pp}(cc)^\pi(\sqrt{3}a) &= -\frac{1}{432a^2} \left(-9M_3^v a^2 + 9\Gamma_6^v a^2 - 4A_{1,3}^v a^2 - 32H_{3'}^v a^2 + 48A_2 \right. \\
&\quad \left. + 36L_{1,3'}^v a^2 \right) \\
V_{pp}(cc)^\sigma(2c) &= -\frac{1}{16c^2} (4A_1 - A_{1,3}^v c^2 + \Gamma_6^v c^2)
\end{aligned}
\tag{5.26}$$

Allgemeine Abkürzungen:

$$\begin{aligned}
\alpha &= \frac{1}{2m_e^\parallel} \\
\beta &= \frac{1}{2m_e^\perp}
\end{aligned}
\tag{5.27}$$

5.4 Materialparameter für GaN und InN

Die Materialparameter für GaN sind aus [Chuang u. a., 1996] entnommen, gleichen aber denen aus [Suzuki u. Uenoyama, 1996] bzw. aus [Suzuki u. Uenoyama, 1995]. Die Parameter von InN stammen dagegen aus [Yeo u. a., 1998].

Parameter	GaN	InN
Gitterkonstante [\AA]		
a	3.1892	3.54
c	5.1850	5.70
Energie Parameter am Γ -Punkt [eV]		
E_g bei 300 K	3.44	2.04
Δ_{cr}	0.016	0.017
Δ_{so}	0.012	0.003
Effektive Leitungsbandmassen		
m_e^{\parallel}	0.20	0.11
m_e^{\perp}	0.18	0.10
Effektive Valenzbandmassen		
A_1	-6.56	-9.28
A_2	-0.95	-0.60
A_3	5.65	8.68
A_4	-2.83	-4.34
A_5	-3.13	-4.32
A_6	-4.86	-6.08
A_7	0	0

Tabelle 5.1: Materialparameter für GaN und InN

5.5 Eigenenergien von GaN

Die zusätzlich angepassten Energien für GaN sind [Ioffe, 1974] entnommen.

Eigenenergien [eV] relativ zu Γ_6^v	
$A_{1,3}^c$	4.6061
$A_{5,6}^v$	-0.6667
$A_{1,3^v}$	-4.7273
$L_{1,3}^c$	4.4848
$L_{1,3}^v$	-2.4848
$L_{2,4}^v$	-2.4848
$L_{1,3}^v$	-7.5152
M_1^c	4
M_4^v	-1.3333
M_3^v	-2.6061
M_1^v	-4.7879
H_3^c	6.2424
H_3^v	-1.7576
$H_{3'}^v$	-7.4545

Tabelle 5.2: Eigenenergien an Punkten hoher Symmetrie in der 1.BZ für GaN

5.6 Eigenenergien von InN

Die zusätzlich angepassten Energien für InN sind [Yeo u. a., 1998] entnommen.

Eigenenergien [eV] relativ zu Γ_6^v	
$A_{1,3}^c$	5.31
$A_{5,6}^v$	-0.55
$A_{1,3^v}$	-3.97
$L_{1,3}^c$	5.66
$L_{1,3}^v$	-1.95
$L_{2,4}^v$	-2.06
$L_{1,3}^v$	-6.57
M_1^c	5.49
M_4^v	-1.12
M_3^v	-2.01
M_1^v	-3.88
H_3^c	7.89
H_3^v	-1.4
$H_{3'}^v$	-5.93

Tabelle 5.3: Eigenenergien an Punkten hoher Symmetrie in der 1.BZ für InN

6 Danksagung

Ich danke

- Prof. Dr. Gerd Czycholl als Hochschullehrer für seine schönen Vorlesungen, aus denen ich viel für diese Arbeit mitgenommen habe.
- Prof. Dr. Frank Jahnke für das zweite Gutachten.
- Daniel Mourad für die wirklich exzellente Betreuung dieser Arbeit. Ohne seine Hilfe und Unterstützung wäre ich mit dieser Arbeit nie soweit gekommen.
- Dr. Claas Grenzebach für sein umwerfendes Wissen über \LaTeX und seinen Bibliothekstil, den ich in dieser Arbeit verwenden durfte.
- Dr. Marco Schowalter für die DFT-Rechnung von GaN, die ich leider aus Platzgründen doch nicht mehr in dieser Arbeit zeigen konnte.
- Dr. Stefan Schulz für die Materialparameter seiner InN/GaN Quantenpunkte und für die Tipps zu nichtlokalisierten Zuständen, obwohl ich aus Platzgründen die von mir selbst berechneten Quantenpunkte in dieser Arbeit nicht diskutieren kann.
- Genscher Baraz und Martin Schröder für die Bereitschaft, diese Arbeit Korrektur zu lesen

Abbildungsverzeichnis

1.1	Konventionelle hexagonale Einheitszelle der Wurtzit-Struktur . . .	5
1.2	Konventionelle Einheitszelle des hexagonalen Bravais-Gitters. . . .	6
1.3	Erste Brillouin-Zone der Wurtzit-Struktur	8
3.1	Berücksichtigte Kopplungsrichtungen	26
4.1	Bandstruktur von GaN im $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modell (hexagonale Symmetrie) mit $\Delta_{so} \neq 0$ und $\Delta_{cr} \neq 0$	39
4.2	Umgebung des Γ -Punktes im $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modell mit $\Delta_{so} = 0$ und $\Delta_{cr} = 0$	40
4.3	Umgebung des Γ -Punktes im $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modell mit $\Delta_{so} = 0$ und $\Delta_{cr} \neq 0$	40
4.4	Umgebung des Γ -Punktes im $\vec{k}\cdot\vec{p}$ -Modell mit $\Delta_{so} \neq 0$ und $\Delta_{cr} \neq 0$	41
4.5	Bandstruktur von GaN im 8-Band EBOM (hexagonales Gitter) mit NN	42
4.6	Bandstruktur von GaN im 8-Band EBOM (hexagonales Gitter) mit SNN	43
4.7	Bandstruktur von GaN aus empirischer Pseudopotentialrechnung aus [Ioffe, 1974]	44
4.8	Bandstruktur von InN im 8-Band EBOM (hexagonales Gitter) mit NN	45
4.9	Bandstruktur von InN im 8-Band EBOM (hexagonales Gitter) mit SNN	46
4.10	Bandstruktur von InN aus empirischer Pseudopotentialrechnung aus [Ioffe, 1986]	47

Tabellenverzeichnis

1.1	Koordinaten von Punkten hoher Symmetrie in der ersten Brillouin-Zone der Wurtzit-Struktur	8
3.1	Koordinaten der 8 nächsten Nachbarn (NN)	27
3.2	Koordinaten der 26 übernächsten Nachbarn (SNN)	27
5.1	Materialparameter für GaN und InN	59
5.2	Eigenenergien an Punkten hoher Symmetrie in der 1.BZ für GaN	60
5.3	Eigenenergien an Punkten hoher Symmetrie in der 1.BZ für InN .	60

Literaturverzeichnis

Birman 1959

BIRMAN, Joseph L.: „Simplified LCAO Method for Zincblende, Wurtzite, and Mixed Crystal Structures“. In: *Physical Review Letters* 115 (1959), Nr. 6, S. 1493–1505.

Chadi 1977

CHADI, D. J.: „Spin-orbit splitting in crystalline and compositionally disordered semiconductors“. In: *Physical Review B* 16 (1977), Nr. 2, S. 790–796.

Chang 1988

CHANG, Yia-Chung: „Bond-orbital models for superlattices“. In: *Physical Review B* 37 (1988), Nr. 14, S. 8215–8222.

Chen 2004

CHEN, Chun-Nan: „Bond orbital model for wurtzite semiconductors“. In: *Physics Letters A* 329 (2004), Nr. 1-2, S. 136–139.

Chuang u. a. 1996

CHUANG, S. L.; CHANG, C. S.; YANASE, A.: „kp method for strained wurtzite semiconductors“. In: *Physical Review B* 54 (1996), Nr. 4, S. 2491–2504.

Czycholl 2007

CZYCHOLL, Gerd: *Theoretische Festkörperphysik: Von den klassischen Modellen zu modernen Forschungsthemen*. 3. Aufl. Springer, 2007.

Enderlein u. Horing 1997

ENDERLEIN, Rolf; HORING, Norman J. M.: *Fundamentals of Semiconductor Physics and Devices*. 1. Aufl. World Scientific, 1997.

Harris 2000

HARRIS, J. J.: „The implications of spontaneous polarization effects for carrier transport measurements in GaN“. In: *Semiconductor Science and Technology* 15 (2000), April, Nr. 4, S. 413–417.

Ioffe 1974

IOFFE: *Wurtzite GaN Bandstruktur*. Version: 1974. http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaN/figs/fmd28_1.gif.

Ioffe 1986

IOFFE: *Wurtzite InN Bandstruktur*. Version: 1986. http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/InN/figs/fmd212_1.gif.

Kittel 2006

KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. Aufl. Oldenbourg Verlag München Wien, 2006.

Kobayashi u. a. 1983

KOBAYASHI, A.; SANKAY, O. F.; VOLZ, S. M.; DOW, J. D.: „Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO“. In: *Physical Review B* 28 (1983), Nr. 2, S. 935–945.

Loehr 1994

LOEHR, John P.: „Improved effective-bond-orbital model for superlattices“. In: *Physical Review B* 50 (1994), Nr. 8, S. 5429–5434.

Loehr 1998

LOEHR, John P.: *Physics of Strained Quantum Well Lasers*. 1. Aufl. Kluwer Academic Publishers, 1998.

Löwdin 1950

LÖWDIN, Per Olov: „On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals“. In: *Journal of Chemical Physics* 18 (1950), Nr. 3, S. 365–375.

Meyberg u. Vachenaue 2001

MEYBERG, Kurt; VACHENAUER, Peter: *Höhere Mathematik 1*. 6. Aufl. Springer, 2001.

Mourad 2007

MOURAD, Daniel: *Vergleichende Modellierung von Halbleiter-Quantenpunkten*, Institut für theoretische Physik, Universität Bremen, Diplomarbeit, 2007.

Schulz 2007

SCHULZ, S.: *Electronic and Optical Properties of Quantum Dots: A Tight-Binding Approach*, Institut für theoretische Physik, Universität Bremen, Diss., 2007.

Schwabl 2005

SCHWABL, Franz: *Quantenmechanik für Fortgeschrittene*. 4. Aufl. Springer, 2005.

Slater u. Koster 1954

SLATER, J. C.; KOSTER, G. F.: „Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem“. In: *Physical Review Letters* 94 (1954), Nr. 6, S. 1498–1524.

Suzuki u. Uenoyama 1995

SUZUKI, M.; UENOYAMA, T.: „First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN“. In: *Physical Review B* 52 (1995), Nr. 11, S. 8132–8138.

Suzuki u. Uenoyama 1996

SUZUKI, M.; UENOYAMA, T.: „Strain effect on electronic and optical properties of GaN/AlGaIn quantum-well lasers“. In: *Journal of Applied Physics* 80 (1996), Nr. 12, S. 6868–6874.

Yeo u. a. 1998

YEO, Y. C.; CHONG, T. C.; LI, M. F.: „Electronic band structures and effective-mass parameters of wurtzite GaN and InN“. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 3, S. 1429–1436.

Y.Yu u. Cardona 2001

Y. YU, Peter; CARDONA, Manuel: *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material Properties*. 3. Aufl. Springer, 2001.