

Verallgemeinerung der $k \cdot p$ -Theorie für periodische Störungen

Ralf Stubner

März 1999

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Periodische Störungen im Rahmen der $k \cdot p$-Theorie	3
2.1. Standard $k \cdot p$ -Theorie	3
2.2. Wahl der Basis	8
2.3. Ansatz für die Wellenfunktion	11
2.3.1. Matricelemente von H_0	11
2.3.2. Matricelemente von H_1	12
2.4. Diskussion	14
2.5. Mögliche Erweiterungen	14
2.6. Vergleich mit anderen Methoden	15
3. Anwendung auf geordnetes GaInP₂	19
3.1. Allgemeines zum Materialsystem	19
4. Ergebnisse und Diskussion	21
4.1. Diagonalisieren des Hamilton-Operators	21
4.2. Entkopplung von Valenz- und Leitungsband	21
5. Zusammenfassung und Ausblick {sec-zusamm}	23
 Appendices	 25
A. Die Methode der Linearkombination atomarer Orbitale	27
A.1. Grundlagen der LCAO-Methode	27

A.2. sp^3 -Basis für qualitative Aussagen	28
Literatur	29

1. Einleitung

Bei der Beschreibung der Eigenschaften von Festkörpern stehen wir vor der Schwierigkeit, daß es sich dabei um ein wechselwirkendes Vielteilchensystem handelt. Oft wird daher die Näherung verwendet, dieses Vielteilchenproblem auf ein effektives Einteilchenproblem abzubilden und die Einteilchenzustände zu betrachten, die sich daraus ergeben. In Halbleitern werden die wesentlichen Eigenschaften von jenen effektiven Einteilchenzustände bestimmt, die in der Nähe der Bandkanten liegen. Die $k \cdot p$ -Theorie (Kane 1966) beschreibt diese Zustände gut, weshalb sie sehr erfolgreich bei der Erklärung vieler Effekte in Halbleitern ist und breite Anwendung findet, insbesondere in Verbindung mit der Envelopefunktionsnäherung (Luttinger und Kohn 1955).

Allerdings ergeben sich Schwierigkeiten, wenn das betrachtete System sich auf einer der Gitterkonstante vergleichbaren Längenskala periodisch ändert. Beispiele für Systeme in denen dies untersucht wurde sind Halbleiterlegierungen in denen spontane Ordnung auftritt (Franceschetti, Wei, und Zunger 1995) und kurzperiodische Übergitter (Wood und Zunger 1996). Diese Schwierigkeiten können wir so verstehen, daß die $k \cdot p$ -Theorie Bereiche der Brillouin-Zone schlecht beschreibt, die im reziproken Raum einen großen Abstand von den Bandkantenzuständen haben. Doch es sind diese weit entfernten Zustände, die in Systemen mit kurzperiodischer Störung entscheidend beitragen.

Aus diesem Grund konnten solche Systeme meist nur mit All-Elektronen-Rechnungen behandelt werden. Die Ergebnisse solcher einer Rechnung sind aber schwieriger zu interpretieren, als Ergebnisse von Rechnungen mit $k \cdot p$ -Theorie. Deshalb wollen wir hier zeigen, wie sich die $k \cdot p$ -Theorie so erweitern läßt, daß periodische Störungen effektiv beschrieben werden können. Als Beispiel für eine Anwendung dieser Verallgemeinerung soll die Ordnungsabhängigkeit der effektiven Masse im Leitungsband von spontan geordnetem GaInP₂ untersucht werden.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt.

Im zweiten Kapitel werden wir die Standard $k \cdot p$ -Theorie skizzieren und die notwendigen Verallgemeinerungen für die Behandlung periodischer Störungen durchführen.

Das dritte Kapitel enthält eine Einführung in wichtige Eigenschaften des Materialsystems GaInP₂. Danach zeigen wir mit welchem Hamilton-Operator die effektive Masse des Leitungsbandes in diesem Material beschrieben werden kann.

Im vierten Kapitel lösen wir diesen Hamilton-Operator und präsentieren die Ergebnisse dieser Rechnung.

Das letzte Kapitel enthält eine Zusammenfassung und einen kurzen Ausblick auf künftige Weiterentwicklungen.

2. Periodische Störungen im Rahmen der $k \cdot p$ -Theorie

In diesem Kapitel soll die allgemeine Theorie für die Verallgemeinerung der $k \cdot p$ -Theorie auf periodische Störungen vorgestellt werden. Dazu wollen wir zunächst die Standard $k \cdot p$ -Theorie skizzieren, wie sie etwa bei Kane (1966) zu finden ist, und danach die nötigen Verallgemeinerungen vornehmen.

2.1. Standard $k \cdot p$ -Theorie

Im Rahmen der $k \cdot p$ -Theorie wird normalerweise das Problem eines Elektrons in einem periodischen Potential behandelt, d.h. die stationäre Schrödinger-Gleichung mit dem Hamilton-Operator

$$H_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}).$$

Dabei ist \mathbf{p} der Impulsoperator, $V_0(\mathbf{r})$ das ortsabhängige Kristallpotential und m die Masse des freien Elektrons. Gesucht sind dann die Eigenfunktionen ψ_n und Energieeigenwerte ε_n des Eigenwertproblems

$$H_0 \psi_n = \left[\frac{p^2}{2m} + V_0(\mathbf{r}) \right] \psi_n = \varepsilon_n \psi_n. \quad (2.1)$$

Das Bloch-Theorem besagt, daß sich ψ_n als

$$\psi_n \equiv \psi_{n\kappa}(\mathbf{r}) = e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}} u_{n\kappa}(\mathbf{r}) \quad (2.2)$$

schreiben läßt, wobei $u_{n\kappa}(\mathbf{r})$ die selbe Periodizität wie $V_0(\mathbf{r})$ hat und κ ein Wellenvektor aus der ersten Brillouin-Zone ist. Betrachten wir die Zustände mit verschiedenem Bandindex n aber *einem* κ_0 aus der ersten Brillouin-Zone, so bilden sie eine vollständige Basis. Luttinger und Kohn (1955) haben gezeigt, daß auch

$$\phi_{n\kappa} = e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}} e^{i\kappa_0 \cdot \mathbf{r}} u_{n\kappa_0}(\mathbf{r}) \quad (2.3)$$

eine orthonormale und vollständige Basis bilden. Wir können also die gesuchte Lösung ψ_n in die $\phi_{n\kappa}$ zu einem κ_0 entwickeln

$$\psi_n = \sum_{n'} \int d^3\kappa c_{nn'}(\kappa) \phi_{n'\kappa}. \quad (2.4)$$

Setzen wir nun die Entwicklung Gl. 2.4 in die stationäre Schrödinger-Gleichung Gl. 2.1 ein, so stellen wir fest, daß sich die Energieeigenwerte ε_n mit dem Wellenvektor κ charakterisieren lassen. Dies war auf Grund des Bloch-Theorems auch zu erwarten, und wir erhalten die bekannte $k \cdot p$ -Gleichung

$$\left(\varepsilon_n(\kappa_0) + \frac{\hbar^2}{2m} \kappa^2 \right) c_{nn}(\kappa) + \sum_{n'} \frac{\hbar}{m} \kappa \cdot \mathbf{p}_{nn'} c_{nn'}(\kappa) = \varepsilon_n(\kappa) c_{nn}(\kappa) \quad (2.5)$$

mit den Impulsmatrixelementen

$$\mathbf{p}_{nn'} := \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \int d^3r e^{-i\mathbf{\kappa}_0 \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{\kappa}_0}^* \mathbf{p} e^{i\mathbf{\kappa}_0 \cdot \mathbf{r}} u_{n'\mathbf{\kappa}_0}. \quad (2.6)$$

Dabei geht das Integral über die Einheitszelle mit Volumen Ω_0 .¹

Gl. 2.5 ist äquivalent zur Schrödinger-Gleichung Gl. 2.1, von der wir ausgegangen sind. Um nun Gl. 2.5 zu lösen, benötigen wir alle Eigenenergie $\varepsilon_n(\mathbf{\kappa}_0)$ am Entwicklungspunkt $\mathbf{\kappa}_0$, sowie alle Impulsmatrixelemente $\mathbf{p}_{nn'}$ zwischen diesen Zuständen. Wir haben es dabei aber mit einem unendlich-dimensionalen Gleichungssystem zu tun, weshalb normalerweise Gl. 2.5 für kleine Werte von κ störungstheoretisch behandelt wird. Das bekannteste Ergebnis solch einer Rechnung, die Gleichung für die effektive Masse der Elektronen, erhalten wir, wenn wir für ein nichtentartetes Band an einem Extremum der Energiedispersion bis zur zweiten Ordnung in κ entwickeln:

$$E(\mathbf{\kappa}) = \varepsilon_n(\mathbf{\kappa}_0) + \frac{\hbar^2}{2m} \kappa^2 + \left(\frac{\hbar}{m} \right)^2 \sum_{n'} \frac{|\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{p}_{nn'}|^2}{\varepsilon_n(\mathbf{\kappa}_0) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{\kappa}_0)} \quad (2.7)$$

Oft reicht es nicht aus, sich wie in Gl. 2.7 nur auf ein nichtentartetes Band zu beschränken. Eine systematische Möglichkeit die außerdiagonalen Störungen in Gl. 2.5 zu berücksichtigen bietet die Löwdin Störungstheorie (Löwdin 1951). Dieses Verfahren können wir uns so vorstellen, daß die Schritte, die normalerweise bei einer (pseudo-)entarten Störungstheorie in der Quanten-Mechanik durchgeführt werden müssen, in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt werden. Es werden *zunächst* die Einflüsse der energetisch

¹Diese sind zu den kovalenten Bindungen in der Chemie vergleichbar.

weit entfernten Zustände berücksichtigt und erst dann die verbliebene Matrix für den (pseudo-)entarteten Unterraum diagonalisiert. Da die Reihenfolge der Schritte umgekehrt wurde, führt der erste Schritt auch zu Veränderungen in den Kopplungskonstanten, d.h. in den Ausserdiagonaltermen der verbleibenden Matrix, die bei normaler (pseudo-)entarteter Störungstheorie nicht auftreten.

Formal bedeutet dies, daß die Zustände unseres Systems in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Die Zustände in Gruppe A sind diejenigen, die uns interessieren und deren Wechselwirkungen wir exakt behandeln wollen. Die Zustände in Gruppe B haben nur eine schwache Wechselwirkung mit denen in A. Diese Wechselwirkung wird in Störungstheorie berücksichtigt. Dabei wird die Wechselwirkungsmatrix H_{ij} der Zustände in A wie folgt abgeändert:²

$$\tilde{H}_{ij} = H_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \in B} H_{i\beta} H_{\beta j} \left(\frac{1}{E_i - E_\beta} + \frac{1}{E_j - E_\beta} \right) + \dots$$

Dadurch erhalten wir ein endliches Gleichungssystem, das es uns ermöglicht, die Entwicklungskoeffizienten $c_{nn'}(\kappa)$ mit $n \in A$ zu bestimmen und aus diesen dann die Entwicklungskoeffizienten für $n \in B$ zu erhalten.

Sollen im Rahmen der Standard $k \cdot p$ -Theorie Valenzband-Zustände beschrieben werden, so müssen wir meist die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigen. Diese führt zu einem zusätzlichen Term der Form

$$H_{\text{SO}} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V) \cdot \mathbf{p} \quad (2.8)$$

im Hamilton-Operator. Dabei ist $\boldsymbol{\sigma}$ der Vektor der Pauli-Spin-Matrizen und V das Kristallpotential.

²Diese bezüglich der Energienenner symmetrische Form ist z.B. bei Bir und Pikus (1974) zu finden.

Dieser Term wird normalerweise störungstheoretisch so behandelt, daß er im Unterraum entarteter Zustände diagonalisiert wird. Dadurch erhöht sich die Anzahl der notwendigen Parameter nur um die jeweiligen Spin-Bahn-Aufspaltungen (Kane 1966). Für die Wechselwirkung mit anderen Zuständen müssen wir nur von den $\mathbf{p}_{nn'}$ zu $\boldsymbol{\pi}_{nn'}$ übergehen, die sich in ihrer Definition darin unterscheiden, daß in Gl. 2.6 \mathbf{p} durch $\mathbf{p} + \frac{\hbar}{4mc^2}(\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V)$ ersetzt werden muß (Luttinger und Kohn 1955).

Verzerrungen auf Grund äußeren Drucks lassen sich mit der Invarianten-Theorie berücksichtigen, wie sie Bir und Pikus (1974) entwickelt haben.

Bei Störungen, die die Periodizität des Kristalls brechen, wie z.B. flache Störstellen oder Magnetfelder, können wir zur Envelopfunktionsnäherung (EFA) (Luttinger und Kohn 1955) übergehen, und so eine gute Beschreibung der auftretenden Phänomene finden. Die dabei erhaltenen Gleichungen sind nicht mehr diagonal in κ . Vielmehr kommt es zu Wechselwirkungen zwischen Zuständen in der Umgebung des Entwicklungspunktes κ_0 .

Wie wir gesehen haben, ist die Standard $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie auf ein große Anzahl von Problemen anwendbar, oder aber es bestehen Erweiterungen wie die EFA. Dies ist nicht der Fall für periodischen und insbesondere kommensurable Störungen,³ wie wir sie hier betrachten wollen.

³Ein periodisches Störpotential heißt dann kommensurabel zum ursprünglichen Potential, wenn sich dessen primitive Gittervektoren als ganzzahlige Linearkombinationen der ursprünglichen Gittervektoren schreiben lassen.

2.2. Wahl der Basis

Zu unserm Gesamtproblem, d.h. ungestörter Kristall plus periodisches Störpotential, gehört eine neue Einheitszelle (nEZ), die größer als die alte Einheitszelle (aEZ) ist. Auf Grund der Kommensurabilität der Störung, lassen sich die Basisvektoren zur neuen Einheitszelle als ganzzahlige Vielfache der alten Basisvektoren schreiben.

Im reziproken Raum drehen sich diese Verhältnisse um. Die neue Brillouin-Zone (nBZ) ist *kleiner* als die alte Brillouin-Zone (aBZ), und die alten Basisvektoren im reziproken Raum lassen sich als ganzzahlige Linearkombination der neuen Basisvektoren darstellen.

Das bedeutet aber, daß zu den reziproken Gitterpunkten $\{\mathcal{G}_m\}$ unseres ungestörten Systems neue Vektoren hinzukommen. Unser Gesamtproblem besitzt also reziproke Gittervektoren $\{G_m\}$, wobei $\{\mathcal{G}_m\}$ eine Teilmenge von $\{G_m\}$ ist.

Die neuen reziproken Gittervektoren führen dazu, daß an jedem Punkt der neuen Brillouin-Zone Zustände zu finden sind, die von verschiedenen Punkten der alten Brillouin-Zone kommen. Dieser Vorgang ist auch als (Rück-)Faltung von Zuständen bekannt. Diese auf einen Punkt im reziproken Raum zurückgefalteten Zustände werden i.A. auch wechselwirken, und die sich daraus ergebenden Effekte wollen wir untersuchen. Schwierigkeiten mit der Standard $k \cdot p$ -Theorie ergeben sich, weil die rückgefalteten Zustände aus der gesamten alten Brillouin-Zone stammen können. Es können also Zustände wechselwirken, deren Abstand im reziproken Raum ursprünglich vergleichbar zur Gitterkonstante im reziproken Raum ist. Da wir aber in Standard $k \cdot p$ -Theorie nur einen Punkt im reziproken Raum exakt beschreiben, die Umgebung dieses Punktes aber in Störungstheorie, ist unsere Beschreibung weit entfernter

Zustände schlecht. Dies könnten wir nur dadurch umgehen, daß wir zu viele Bänder umfassenden $k \cdot p$ -Modellen übergehen (Wang und Zunger 1996).

Wir wollen hier einen anderen Ansatz wählen, indem wir von vornherein von einer anderen Basis ausgehen, die dem hier betrachteten Problem besser angepaßt ist.

Ausgangspunkt ist das ungestörte Problem

$$H_0 \psi_{n\kappa}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n(\kappa) \psi_{n\kappa}(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

dessen Lösungen $\psi_{n\kappa}(\mathbf{r})$ mit Eigenenergien $\varepsilon_n(\kappa)$ bekannt seien. Dabei ist κ aus der alten Brillouin-Zone, die durch die reziproken Gittervektoren \mathcal{G}_m definiert wird.

Dieses System werde nun durch ein periodisches Potential H_1 gestört, das kommensurabel zur Periodizität des ungestörten Problems sein soll. H_1 läßt sich also als

$$H_1 = \sum_m \rho_m e^{i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}} \quad (2.10)$$

mit Entwicklungskoeffizienten ρ_m schreiben, wobei die $\{\mathbf{G}_m\}$ wie oben beschrieben alle reziproken Gittervektoren des gestörten Systems umfassen.

Gesucht sind nun Eigenfunktionen ψ und Energieeigenwerte E zur stationären Schrödingergleichung des gestörten Systems:

$$(H_0 + H_1) \psi = E \psi \quad (2.11)$$

In Analogie zu Gl. 2.3 wählen wir

$$\chi_{n\kappa}^{\mathcal{K}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_{n\kappa}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} u_{n\kappa}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

als Basis. Dabei ist \mathbf{k} ein Wellenvektor aus der *neuen* Brillouin-Zone, während $\{\mathcal{K}\}$ ein Satz von Wellenvektoren aus der *alten* Brillouin-Zone ist.

Wir verwenden also die Lösungen $\psi_{n\mathcal{K}}(\mathbf{r})$ der ungestörten Schrödinger-Gleichung Gl. 2.9 von *mehreren* Punkten der alten Brillouin-Zone als Basis. Welche Punkte wir benötigen, d.h. welche Punkte der alten Brillouin-Zone im Satz $\{\mathcal{K}\}$ enthalten sein müssen, hängt davon ab, welchen Punkt der neuen Brillouin-Zone wir beschreiben wollen. Wir wollen hier die Zustände im Zentrum der neuen Brillouin-Zone untersuchen und müssen deshalb diejenigen reziproken Gittervektoren des gestörten Systems \mathbf{G}_m verwenden, die innerhalb der alten ersten Brillouin-Zone liegen.⁴ Es ist leicht zu sehen, daß $e^{i\mathcal{K} \cdot \mathbf{r}}$ mit diesem Satz von Entwicklungspunkten \mathcal{K} periodisch bezüglich der neuen Einheitszelle ist.

Abb. 2.1 zeigt ein einfaches zweidimensionales Beispiel zur Illustration der von uns gewählten Basisfunktionen.

Die Funktionen $\chi_{n\mathbf{k}}^{\mathcal{K}}(\mathbf{r})$ stellen eine geeignete Basis dar, da sie vollständig und orthonormal sind.

Als nächstes wollen wir die Orthonormalität der Basisfunktionen $\chi_{n\mathbf{k}}^{\mathcal{K}}$ zeigen, die durch die folgende Relation ausgedrückt wird:

$$\int_{\text{Kristall}} d^3r \chi_{n\mathbf{k}}^{\mathcal{K}*} \chi_{n'\mathbf{k}'}^{\mathcal{K}'} = \delta_{\mathcal{K}\mathcal{K}'} \delta_{nn'} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \quad (2.13)$$

⁴Würden wir uns für einen anderen Punkt als den Γ -Punkt interessieren, müßten wir zu den reziproken Gittervektoren erst noch den zu diesem Punkt gehörigen Vektor hinzuaddieren.

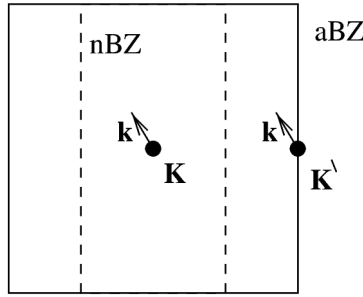


Abbildung 2.1.: Zweidimensionales Beispiel, in dem auf Grund der Verdopplung der Periode in einer Richtung ein Punkt des reziproken Raumes zurückfaltet. Der Satz $\{\mathcal{K}\}$ besteht hier aus den beiden Punkten K und K' .

Daß dies erfüllt ist, zeigt sich folgendermaßen:

$$\begin{aligned}
 \int_{\text{Kristall}} d^3r \chi_{nk}^{\mathcal{K}} \chi_{n'k'}^{\mathcal{K}'} &= \int_{\text{Kristall}} d^3r e^{i(k'-k)\cdot r} \underbrace{e^{i(\mathcal{K}'-\mathcal{K})\cdot r} u_{n\mathcal{K}}^* u_{n'\mathcal{K}'}}_{\text{periodisch in nEZ}} \\
 &= (2\pi)^3 \sum_m B_{nn'}^m \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k} - \mathbf{G}_m) \\
 &= (2\pi)^3 B_{nn'}^0 \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k})
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

2.3. Ansatz für die Wellenfunktion

2.3.1. Matrixelemente von H_0

Es ergeben sich also keine Impulsmatrixelemente zwischen Zuständen verschiedener Entwicklungspunkte \mathcal{K} . In Analogie zu Gl. 2.6 definieren wir nun:

$$p_{nn'}^{\mathcal{K}} := \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{\text{nEZ}} d^3r e^{-i\mathcal{K}\cdot r} u_{n\mathcal{K}}^* p e^{i\mathcal{K}\cdot r} u_{n'\mathcal{K}} \tag{2.15}$$

Damit ergibt sich aus Gl. ??:

$$\langle n \mathbf{k} \mathcal{K} | H_0 | n' \mathbf{k}' \mathcal{K}' \rangle = \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \delta_{\mathcal{K} \mathcal{K}'} \left[\delta_{nn'} \left(\varepsilon_n(\mathcal{K}) + \frac{k^2}{2m} \right) + \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{nn'}^{\mathcal{K}}}{m} \right] \quad (2.16)$$

Dies entspricht (natürlich) dem Ergebnis, das wir in Standard $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie für den Punkt \mathcal{K} erhalten würden, wenn wir uns nur auf einen Entwicklungspunkt im reziproken Raum beschränkt hätten. Aus Gl. 2.16 läßt sich also direkt Gl. 2.5 ableiten. Dabei ist nicht nur die Form der Gleichung die selbe, sondern auch die auftretenden Impulsmatrixelemente sind identisch, da das größere Normierungsvolumen Ω den Effekt des größeren Integrationsbereichs $n\mathbf{E}\mathbf{Z}$ wieder aufhebt.

2.3.2. Matricelemente von H_1

Die Matricelemente des Störpotentials H_1 bezüglich der Basisfunktionen $\chi_{nk}^{\mathcal{K}}$ ergeben sich folgendermaßen:

$$\langle n \mathbf{k} \mathcal{K} | H_1 | n' \mathbf{k}' \mathcal{K}' \rangle = \int_{\text{Kristall}} d^3r e^{-i(\mathbf{k}+\mathcal{K}) \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathcal{K}}^* H_1 e^{i(\mathbf{k}'+\mathcal{K}') \cdot \mathbf{r}} u_{n'\mathcal{K}'} \quad (2.17)$$

Da H_1 ein Potential und damit multiplikativ ist, vertauscht es mit allen übrigen Faktoren innerhalb des Integrals Gl. 2.17. Dadurch ergibt sich der gleiche Faktor wie auf der linken Seite von Gl. ??, so daß Gl. 2.17 sich mit der Fourier-Entwicklung Gl. 2.10 als

$$\begin{aligned} \langle n \mathbf{k} \mathcal{K} | H_1 | n' \mathbf{k}' \mathcal{K}' \rangle &= \sum_{m, m'} \sum_{\mathcal{K} \mathcal{K}'} B_{nn'}^m \rho_{m'} \int_{\text{Kristall}} d^3r e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} e^{i(\mathbf{G}_{m'}-\mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}} \\ &= (2\pi)^3 \sum_{m, m'} \sum_{\mathcal{K} \mathcal{K}'} B_{nn'}^m \rho_{m'} \delta(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m + \mathbf{k}' - \mathbf{k}) \\ &= (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \sum_{m, m'} \sum_{\mathcal{K} \mathcal{K}'} B_{nn'}^m \rho_{m'} \delta_{m m'} \end{aligned} \quad (2.18)$$

schreiben läßt. Der letzte Schritt ist möglich, da k und k' aus nBZ sind, zu der die $\{G_m\}$ als reziproke Gittervektoren gehören. Hier bietet es sich an

$$\begin{aligned} V_{nn'}^{\mathcal{K}\mathcal{K}'} &:= (2\pi)^3 \sum_{m,m'} B_{mm'}^m \rho_{m'} \delta_{m m'} \\ &= \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{\text{nBZ}} d^3r e^{-i\mathcal{K}\cdot r} u_{n\mathcal{K}}^* H_1 e^{i\mathcal{K}'\cdot r} u_{n'\mathcal{K}'} \end{aligned} \quad (2.19)$$

zu definieren, so daß wir insgesamt

$$\langle n \mathcal{K} | H_1 | n' \mathcal{K}' \rangle = \delta(k' - k) V_{nn'}^{\mathcal{K}\mathcal{K}'} \quad (2.20)$$

erhalten.

Setzen wir nun Gl. 2.16 und Gl. 2.20 in Gl. ?? ein, so erhalten wir als letztendlich zu lösende Gleichung:

$$\begin{aligned} \left(\varepsilon_n(\mathcal{K}) + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \right) A_n^{\mathcal{K}}(k) + \frac{\hbar}{m} \sum_{n'} k \cdot p_{nn'}^{\mathcal{K}} A_{n'}^{\mathcal{K}}(k) \\ + \sum_{n',\mathcal{K}'} V_{nn'}^{\mathcal{K}\mathcal{K}'} A_{n'}^{\mathcal{K}'}(k) = E(k) A_n^{\mathcal{K}}(k) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Es ist auffallend, daß Gl. 2.21 diagonal in k ist, weshalb sich die Energieeigenwerte $E(k)$ wieder nach dem Kristallimpuls k klassifizieren lassen, d.h. es ergibt sich wiederum eine Bandstruktur. Dies unterscheidet sich von dem, was Luttinger und Kohn (1955) bei der Ableitung der EFA erhielten, die dieser Herleitung als Vorbild diente. Doch ist dies einfach dadurch zu erklären, daß hier von einer periodischen Störung Gl. ?? ausgegangen wurde und damit – bei geeigneter Wahl der Entwicklungspunkte im reziproken Raum – auch ihre Matrixelemente diagonal in k sind.⁵

⁵Die hier gezeigte Ableitung ist so allgemein gehalten, daß sie auch für nicht

2.4. Diskussion

Insgesamt ist es also gelungen, die Differentialgleichung Gl. 2.11 auf die algebraische Gleichung Gl. 2.21 zurückzuführen. Da hierfür ein vollständiges Orthonormalsystem von Zuständen verwendet wurde, ist Gl. 2.21 äquivalent zu Gl. 2.11. Dies ist vergleichbar zu der in Kap. 2.1 gezeigten Situation in normaler $k \cdot p$ -Theorie, wo auch ein differentielles Problem auf ein unendlich-dimensionales algebraisches Problem zurückgeführt wird (Kane 1966). Dieses unendlich dimensionale Problem können wir wieder mit Hilfe der Löwdin-Störungstheorie auf ein endlich-dimensionales Problem reduzieren, wenn wir die Basisfunktionen $\chi_{nk}^{\mathcal{K}}$ in zwei Gruppen zerlegen können, wie in Kap. 2.1 skizziert.

2.5. Mögliche Erweiterungen

Da Gl. 2.21 formal große Ähnlichkeit mit der Standard $k \cdot p$ -Gleichung Gl. 2.5 aufweist, sind die in Kap. 2.1 erwähnten Erweiterungen auch hier möglich.

So ist es sinnvoll, die Spin-Bahn-Wechselwirkung Gl. 2.8 als zusätzlichen Term im Hamilton-Operator zu berücksichtigen, wenn die Dispersion im Valenzband beschrieben werden soll. Es bietet sich an, diesen Term wiederum störungstheoretisch zu behandeln, da sich dann die Anzahl der notwendigen Impulsmatrixelemente $p_{nn'}^{\mathcal{K}}$ und Potentialmatrixelemente $V_{nn'}^{\mathcal{K}\mathcal{K}'}$ nicht erhöht. Für die Wechselwirkung mit anderen Zuständen müssen wir analog zu Kap. 2.1 von

strengperiodische Störungen anwendbar ist. So z.B. Störungen mit periodisch angeordneten Gauß-Funktionen anstelle der Deltafunktionen als Fourier-Transformierte.

$p_{nn'}^{\mathcal{K}}$ zu $\pi_{nn'}^{\mathcal{K}}$ übergehen, die sich in ihrer Definition darin unterscheiden, daß in Gl. 2.15 \mathbf{p} durch $\mathbf{p} + \frac{\hbar}{4mc^2}(\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V)$ ersetzt werden muß (Luttinger und Kohn 1955).

Da in Gl. 2.8 der Gradient des Kristallpotentials V auftritt, stellt sich die Frage, ob das Störpotential H_1 hier berücksichtigt werden muß. Normalerweise ist dies nicht zu erwarten, da die Spin-Bahn-Wechselwirkung auf Grund des Störpotential H_1 eine Störung höherer Ordnung darstellt. Falls die Störung H_1 aber (teilweise) durch Relaxationen hervorgerufen wird, so ist es vorstellbar, daß H_1 zwar klein ist, die Gradienten von H_1 aber vergleichbar zu denen des Kristallpotentials sind.

Weiterhin können auch die Methoden von Bir und Pikus (1974) zur Berücksichtigung von Verzerrungen durch externen Druck im Rahmen unserer Theorie angewendet werden. Auch der Schritt von Standard $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie zur EFA läßt sich verallgemeinern, so daß auch der Einfluß flacher Störstellen oder Magnetfelder untersucht werden kann. Dabei können wir dem Vorgehen von Luttinger und Kohn (1955) folgen, da die von uns gewählte Basis Gl. 2.12 sehr ähnlich zu der Basis ist, die sie verwendeten. Für Störstellen könnte es dabei möglich sein, nichtäquivalente Einbauplätze zu unterscheiden.

2.6. Vergleich mit anderen Methoden

Eine ähnliche Methode zur Berücksichtigung der Mischung von Zuständen von verschiedenen Punkten des reziproken Raumes im Rahmen von $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ bzw. EFA hat Foreman (1998) vorgeschlagen. Er geht dabei unmittelbar von einer größeren Einheitszelle aus, die der

hier verwendeten nEZ entspricht. Bezüglich der mit dieser Einheitszelle verbundenen Brillouin-Zone gehören alle Blochzustände, die hier zur Basis beitragen, zu *einem* Punkt des reziproken Raumes. Damit entfällt der in Kap. 2.2 geführte Beweis der Vollständigkeit und Orthonormalität und normale $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Gleichungen können für das ungestörte Problem verwendet werden. Für die durch das Störpotential induzierten Wechselwirkungen – bei Foreman das Potential eines einzelnen Heteroübergangs zwischen AlAs und GaAs – ergeben sich dann Matrixelemente zwischen Blochzuständen an *einem* Punkt des reziproken Gitters.

Dieser Ansatz ist im wesentlichen äquivalent zu dem hier gewählten. Allerdings geht die Blockdiagonal-Form des Hamilton-Operators bezüglich der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Wechselwirkung zunächst verloren. Der $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Hamilton-Operator für die größere Einheitszelle enthält zunächst Impulsmatrixelemente, deren Verschwinden erst aus einer zusätzlichen Betrachtung folgt. Vergleichbar zu den hier erhaltenen Ergebnissen würde sich bei einer solchen Betrachtung auch ergeben, daß die tatsächlich benötigten Impulsmatrixelemente die gleichen sind, wie sie in einer $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Rechnung für den ungestörten Kristall in seiner primitiven Einheitszelle benötigt werden, wenn alle $\{\mathcal{K}\}$ unabhängig voneinander als Entwicklungspunkte verwendet werden. Dies ist deshalb von Vorteil, da der ungestörte Kristall im Allgemeinen eine höhere Symmetrie aufweist, so daß aus gruppentheoretischen Gründen insgesamt weniger unabhängige Parameter zu berücksichtigen sind.

Bei dem Problem der Mischung von Blochzuständen wie es Foreman betrachtet, spielt dies nur eine untergeordnete Rolle. Doch hier sollen auch Energiedispersionen berechnet werden, und da ist diese Reduzierung der Anzahl der unabhängigen Parameter wichtig.

Das für die Berechnung der Energiedispersionen verwendete Ver-

fahren weist Ähnlichkeiten mit Methoden auf, die auf Cardona (1963) zurückgehen. Dabei werden die Impulsmatrixelemente in Halbleitern mit Zinkblende-Gitter auf entsprechenden Matrixelemente isoelektrischer Halbleiter mit Diamant-Gitter zurückgeführt.⁶ Das inversions-asymmetrische Potential, das den Unterschied zwischen Zinkblende- und Diamant-Struktur beschreibt, wird dazu als Störung eines zugrundeliegenden Diamant-Gitters aufgefaßt. Die Blochzustände der polaren Materialien können dadurch als Überlagerung von Zuständen eines unpolaren Materials dargestellt werden. Damit ergeben sich auch die Impulsmatrixelemente aus Überlagerungen der Impulsmatrixelemente des unpolaren Materials. Im Diamant-Gitter gibt es aber auf Grund der höheren Symmetrie weniger unabhängige Parameter, so daß auf diesem Weg unbekannte Impulsmatrixelemente der Zinkblende-Struktur durch bekannte Energieunterschiede und Impulsmatrixelemente des isoelektrischen Diamant-Gitters ausgedrückt werden können. Der wesentliche Unterschied zu dem hier behandelten Problem besteht darin, daß das von Cardona verwendete Störpotential das Bravais-Gitter des Kristalls nicht ändert, so daß keine Mischung von Zuständen verschiedener Punkte im k -Raum auftritt. Zudem ist es in diesem Fall ausreichend, nur *ein* Impulsmatrixelement und *ein* Potentialmatrixelement zu berücksichtigen, was das Problem deutlich vereinfacht.

⁶D.h. daß z.B. Impulsmatrixelemente für GaAs auf die in Ge zurückgeführt werden.

3. Anwendung auf geordnetes GaInP_2

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wie sich die in Kap. 2 abgeleitete Theorie auf ein konkretes Problem, die effektive Masse der Elektronen im Leitungsband von (teil-)geordnetem GaInP_2 , anwenden läßt.

3.1. Allgemeines zum Materialsystem

Viele III–V-Halbleiterlegierungen $A_xB_{1-x}C$ mit Kationen A und B zeigen spontane, langreichweitige CuPt-Ordnung, wenn sie mit metallorganischer Gasphasen-Epitaxie [*metalorganic vapour phase epitaxy* (MOVPE)] auf (001)-orientierten Substraten gewachsen werden (Zunger und Mahajan 1994). Die geordnete Phase besteht aus abwechselnden Monolagen $A_{x+\eta/2}B_{1-x-\eta/2}C$ und $A_{x-\eta/2}B_{1-x+\eta/2}C$, die längs der [111]-Richtung angeordnet sind. Dabei ist $0 \leq \eta \leq 1$ der Ordnungsgrad. Die [111]-Richtung wird als Ordnungsrichtung bezeichnet.¹

¹Im Prinzip wäre auch eine der drei Richtungen möglich, die zur [111]-Richtung äquivalent sind. Doch hat dies hier keinerlei Auswirkungen, so daß wir hier bei nur einer Richtung bleiben wollen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Diagonalisieren des Hamilton-Operators

Die Diagonalisierung des $k \cdot p$ -Hamilton-Operators (??) wollen wir in mehreren Schritten vornehmen. Die Idee dabei ist, daß wir zunächst Gl.~(??) für $k = 0$ diagonalisieren. Dadurch erhalten wir neue Basisfunktionen, die sich als Linearkombination der alten Basisfunktionen darstellen lassen, so daß wir die $k \cdot p$ -Wechselwirkungen zwischen diesen neuen Basisfunktionen angeben können. Danach können wir dann diese Kopplungen in zweiter Ordnung Störungstheorie behandeln, um die effektiven Massen zu erhalten.

4.2. Entkopplung von Valenz- und Leitungsband

In Gl.~(??) haben wir gesehen, daß V_{15} , verglichen mit den dazugehörigen Energienennern, das Matrixelement mit dem geringsten Effekt ist. Wie wir noch sehen werden, gilt $|V_{11}| \approx 200$ meV für die höchstgeordneten Proben, die im Experiment bisher gefunden wurden. Setzen wir aber nun die Werte aus Tab.~?? ein, so erhalten wir, daß auch $|V_{15}| \approx 200$ meV ist und damit eine Größenordnung kleiner als der dazugehörige Energienenner. Dies rechtfertigt es, diese Kopplung störungstheoretisch zu behandeln.

Dabei wollen wir Löwdin-Störungstheorie (Löwdin 1951) verwenden, wie wir sie in Kap. 2.1 beschrieben haben. Da wir hier eine Entkopplung von Valenz- und Leitungsband durchführen möchten, bedeutet dies, daß wir einmal die Leitungsbänder als Gruppe A betrachten und die Valenzbänder als Gruppe B und dann diese Rollen vertauschen.

Führen wir dies für den Hamilton-Operator (??) durch, so müssen wir nur folgende Energien abändern, um die Kopplung zwischen Valenz- und Leitungsband in zweiter Ordnung zu beseitigen:

5. Zusammenfassung und Ausblick {sec-zusamm}

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Verallgemeinerung der $k \cdot p$ -Theorie abgeleitet, die eine effiziente Behandlung periodischer Störungen erlaubt. Dabei werden als Basis Bloch-Zustände des ungestörten Systems verwendet, die zu unterschiedlichen Punkten im reziproken Raum gehören, wobei die Auswahl dieser Punkte durch die periodische Störung bestimmt wird. Dadurch wird das Problem auf eine algebraische Gleichung abgebildet, die neben den Parametern der Standard $k \cdot p$ -Theorie noch zusätzliche Potentialmatrixelemente enthält. Methoden, wie sie in der Standard $k \cdot p$ -Theorie verwendet werden, können auf Grund der formalen Ähnlichkeit zwischen den Gleichungen auf unsere Fragestellung übertragen werden.

Als Beispiel einer Anwendung dieser Theorie diskutierten wir spontan geordnetes GaInP₂. Die in diesem Materialsystem beobachtete CuPt-artige Ordnung führt zu einer Wechselwirkung zwischen Zuständen vom Γ - und L-Punkt der ungeordneten Struktur. Diese Wechselwirkung führt einerseits zu einer Mischung der untersten Leitungsband-Zustände von Γ - und L-Punkt, was die effektiven Masse im untersten Leitungsband erhöht. Andererseits verkleinert sie die Bandlücke, was eine Verringerung der effektiven Masse zur Folge hat. Deshalb ist eine richtige Beschreibung der Abhängig-

keit der effektiven Masse im Leitungsband vom Ordnungsgrad nur dann möglich, wenn diese Wechselwirkung gut beschrieben wird.

Mit Hilfe der hier vorgestellten Theorie wurde ein Modell entwickelt, das sowohl die Wechselwirkung zwischen Zuständen an verschiedenen Punkten der Brillouin-Zone als auch die Veränderung der Wechselwirkung zwischen Zuständen am gleichen Punkt der Brillouin-Zone berücksichtigt. Dies war bisher im Rahmen von Standard $k \cdot p$ -Modellen nicht möglich.

Die Form des Hamilton-Operators ist durch die Symmetrie der ungeordneten Struktur und der ordnungsbedingten Störung eingeschränkt. Mit Hilfe gruppentheoretischer Überlegungen bestimmten wir diese Form und reduzierten damit die Anzahl der in diesem Modell auftretenden Matrixelemente. Die Beträge dieser Matrixelemente erhielten wir aus Bandstrukturrechnungen oder konnten sie an Ergebnisse anderer Untersuchungen anpassen. Der einzige freie Parameter beschreibt den Grad an Ordnung. Die Bestimmung der Vorzeichen der Potentialmatrixelemente erwies sich als schwierig. Wir konnten jedoch die Anzahl der verschiedenen Möglichkeiten auf zwei reduzieren, von denen eine mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen ist.

Die Ergebnisse für die Ordnungsabhängigkeit der effektiven Masse des untersten Leitungsbandes stehen in guter Übereinstimmung mit All-Elektronen-Rechnungen und experimentellen Daten. Außerdem erhalten wir Vorhersagen für die effektiven Massen des rückgefalteten Leitungsband-Zustandes des L-Punkts und die Impulsmatrixelemente zwischen Leitungsband- und Valenzband-Zuständen. Unser Modell sagt anisotrope Impulsmatrixelemente voraus. Diese Anisotropie ist wichtig für die Polarisationsabhängigkeit optischer Übergänge in diesem Material, wurde aber bisher nicht berücksichtigt.

Für zukünftige Untersuchungen erscheinen uns verschiedene Erweiterungen des in dieser Arbeit verwendeten Modells interessant. So untersuchten wir nur die Leitungsband-Zustände, doch läßt sich dieses Modell auch auf Valenzband-Zustände anwenden, wenn aus Bandstrukturechnungen die Parameter bestimmt werden, welche die Dispersion im Valenzband des ungeordneten Systems beschreiben. Auch die Einbeziehung der Spin-Bahn-Wechselwirkung sowie von Verzerrungen ist möglich. Neben GaInP_2 können auch andere Materialien mit CuPt-artiger Ordnung beschrieben werden, doch wäre es dabei vorteilhaft die Potentialmatrizelemente berechnen zu können, da nicht für alle derartigen Materialien genügend Daten aus anderen Untersuchungen vorliegen.

Neben CuPt-Ordnung werden noch verschiedene andere Ordnungstypen in III-V-Halbleiterlegierungen beobachtet. Solche Systeme können analog zu dem hier beschriebenen Vorgehen behandelt werden, wenn die gruppentheoretische Analyse entsprechend angepaßt wird. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit besteht in der Beschreibung künstlicher Übergitter, wo eine variable Störung durch unterschiedliche Periodizität erzeugt wird. Hier wäre es sinnvoll zu untersuchen, ob Zustände von allen rückfaltenden Punkten des reziproken Raumes berücksichtigt werden müssen oder ob eine Beschränkung auf ausgewählte Punkte möglich ist.

A. Die Methode der Linearkombination atomarer Orbitale

A.1. Grundlagen der LCAO-Methode

Schreiben wir den Hamilton-Operator für das periodische Potential in dieser Basis, so erhalten wir viele Matrixelemente, die nur schwer zu berechnen sind. Deshalb wird die LCAO-Methode seit Slater und Koster (1954) meist als Interpolationsmethode verwendet. Dabei wird die Anzahl der Matrixelemente durch verschiedenen Näherungen reduziert. Danach wird der Wert dieser Matrixelemente an experimentelle oder aus anderen Rechnungen bekannte Energieeigenwerte an Punkten hoher Symmetrie in der Brillouin-Zone angepaßt. Ist dies geschehen, so können wir die Dispersion für die gesamte Brillouin-Zone berechnen. Typische Näherungen sind, daß wir nur wenige Orbitale pro Atom in die Basis aufnehmen (hier sp^3 bzw. $sp^3d^5s^*$), Wechselwirkungen ab einer gewissen Entfernung zwischen den Atomen vernachlässigen (hier nur Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen) und die auftretenden Matrixelemente durch eine Kombination sogenannter Zwei-Zentren-Integrale (*two-center integrals*) nähern.¹ Diese Reduzierung der Anzahl der Parameter

¹Diese sind zu den kovalenten Bindungen in der Chemie vergleichbar.

ist auch deshalb notwendig, um bei den meist wenigen bekannten
Berechnungsenergieeigenwerten ein aussagekräftiges Modell zu erhalten.%
von Ma-
trixele-
menten

A.2. sp^3 -Basis für qualitative Aussagen

Wie Harrison (1980) gezeigt hat, lassen sich viele Eigenschaften tetraedrisch koordinierter Halbleiter schon in einer sp^3 -Basis mit nur Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen qualitativ erklären. Wir wollen ein solches Modell hier benutzen, um die in ?@sec-phase gezeigte Form der Wellenfunktionen zu erklären.

Literatur

- Bir, G. L., und G. E. Pikus, 1974, *Symmetry and strain-induced effects in semiconductors* (Wiley, New York).
- Cardona, Manuel, 1963, „Band parameters of semiconductors with zinblende, wurtzite, and germanium structure“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **24**, 1543–1555.
- Foreman, Bradley A., 1998, „Analytical envelope-function theory of interface band mixing“, *Physical Review Letters* **81**, 425–428.
- Franceschetti, Alberto, Su-Hai Wei, und Alex Zunger, 1995, „Effects of ordering on the electron effective mass and strain deformation potential in GaInP₂: Deficiencies of the $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ model“, *Physical Review B* **52**, 13992–13997.
- Harrison, W. A., 1980, *Electronic structure and properties of solids* (Freeman, San Francisco).
- Kane, E. O., 1966, „The $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ method“, in *Physics of III-V Compounds*, herausgegeben von R. K. Willardson und A. C. Beer, *Semiconductors and Semimetals* (Academic Press, New York), Bd. 1, S. 75.
- Löwdin, Per-Olov, 1951, „A note on the quantum-mechanical perturbation theory“, *The Journal of Chemical Physics* **19**, 1396–1401.
- Luttinger, J. M., und W. Kohn, 1955, „Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields“, *Physical Review* **97**, 869–883.
- Slater, J. C., und G. F. Koster, 1954, „Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem“, *Physical Review* **94**, 1498–1524.

- Wang, Lin-Wang, und Alex Zunger, 1996, „Pseudopotential-based multiband $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ method for $\sim 250\,000$ -atom nanostructure systems“, *Physical Review B* **54**, 11417–11435.
- Wood, D. M., und Alex Zunger, 1996, „Successes and failures of the $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ method: A direct assessment for GaAs/AlAs quantum structures“, *Physical Review B* **53**, 7949–7963.
- Zunger, A., und S. Mahajan, 1994, „Atomic ordering and phase separation in epitaxial III–V alloys“, herausgegeben von S. Mahajan (North-Holland, Amsterdam), 2. Aufl., Bd. 3b, S. 1399.