

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	7
2.3. Ansatz für die Wellenfunktion	11
2.3.1. Matricelemente von H_0	12
2.3.2. Matricelemente von H_1	14
2.4. Diskussion	16
2.5. Mögliche Erweiterungen	16
2.6. Vergleich mit anderen Methoden	17
3. Anwendung auf geordnetes GaInP₂	21
3.1. Allgemeines zum Materialsystem	21
3.2. Beschreibung der effektiven Massen im Leitungsband	25
3.3. Wahl der Basisfunktionen	27
3.4. Der $k \cdot p$ -Hamilton-Operator	30
4. Ergebnisse und Diskussion	37
4.1. Diagonalisieren des Hamilton-Operators	37
4.2. Entkopplung von Valenz- und Leitungsband	37
5. Zusammenfassung und Ausblick	39
Appendices	41
A. Die Methode der Linearkombination atomarer Orbitale	43
A.1. Grundlagen der LCAO-Methode	43
A.2. sp^3 -Basis für qualitative Aussagen	44
Literatur	45

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 solch 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

1. Einleitung

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

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

Dabei ist 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

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

Brillouin-Zone, so bilden sie eine vollständige Basis. Luttinger und Kohn (1955) haben gezeigt, daß auch

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

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 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -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

$$\mathbf{p}_{nn'} := \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0} \int d^3r e^{-i\kappa_0 \cdot r} u_{n\kappa_0}^* \mathbf{p} e^{i\kappa_0 \cdot r} u_{n'\kappa_0}. \quad (2.6)$$

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 $\varepsilon_n(\kappa_0)$ am Entwicklungspunkt κ_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

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

einem Extremum der Energiedispersion bis zur zweiten Ordnung in κ entwickeln:

$$E(\kappa) = \varepsilon_n(\kappa_0) + \frac{\hbar^2}{2m} \kappa^2 + \left(\frac{\hbar}{m} \right)^2 \sum_{n'} \frac{|\kappa \cdot \mathbf{p}_{nn'}|^2}{\varepsilon_n(\kappa_0) - \varepsilon_{n'}(\kappa_0)} \quad (2.7)$$

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-)entarteten Störungstheorie in der Quanten-Mechanik durchgeführt werden müssen, in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt werden. Es werden *zunächst* die Einflüsse der energetisch 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 $c_{nm'}(\kappa)$ mit $n \in A$ zu bestimmen und aus diesen dann die Entwicklungskoeffizienten für $n \in B$ zu erhalten.

²Die Bezeichnungen von Punktgruppen und derer (irreduziblen) Darstellungen folgt der Notation von Koster u. a. (1963).

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

Sollen im Rahmen der Standard $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -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.

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 Invariantentheorie 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 $\boldsymbol{\kappa}$. Vielmehr kommt es zu Wechselwirkungen zwischen Zuständen in der Umgebung des Entwicklungspunktes $\boldsymbol{\kappa}_0$.

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.

³Den vier prinzipiell möglichen Ordnungsrichtungen entsprechen auch vier L-Punkte.

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 $\{\mathbf{G}_m\}$, wobei $\{\mathcal{G}_m\}$ eine Teilmenge von $\{\mathbf{G}_m\}$ 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.

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

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 \mathbf{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

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

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 Schrödingergleichung 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.

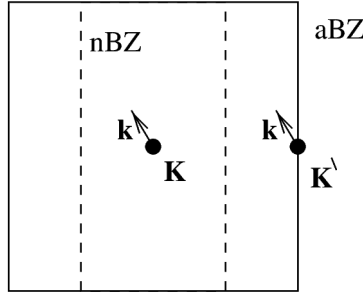


Abbildung 2.1.: Zweidimensionales Beispiel, in dem auf Grund der Verdopplung der Periode in einer Richtung ein Punkt des reziproken Raumes zurückfaltet. Der Satz $\{\mathcal{K}\}$ besteht hier aus den beiden Punkten \mathbf{K} und \mathbf{K}' .

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

Um die Vollständigkeit zu zeigen, verwenden wir, daß die Bloch-Zustände Gl. 2.2 eine vollständige Basis bilden, d.h. jede Funktion $f(\mathbf{r})$ kann nach Bloch-Zuständen entwickelt werden

$$\begin{aligned}
 f(\mathbf{r}) &= \sum_n \int_{\text{aBZ}} d^3\kappa g_n(\kappa) e^{i\kappa\cdot\mathbf{r}} u_{n\kappa}(\mathbf{r}) \\
 &= \sum_{\mathcal{K}^n \text{ nBZ}} \int d^3k \underbrace{g_n(\mathbf{k} + \mathcal{K})}_{=: g_n^{\mathcal{K}}(\mathbf{k})} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \underbrace{e^{i\mathcal{K}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}+\mathcal{K}}(\mathbf{r})}_{\text{periodisch in nEZ}}.
 \end{aligned}$$

Da die beiden letzten Terme periodisch in nEZ sind, können wir sie nach

⁴Bei der Notation der Zustände in der teilgeordneten Phase, folgen wir hier der z.B. bei Wei, Franceschetti, und Zunger (1995) zu findenden. Dabei wird die Symmetrie eines Zustandes im CuPt-geordneten Kristall mit einem Strich versehen, während die Symmetrie desjenigen Zinkblende-Zustands der maßgeblich beiträgt in Klammern angegeben wird. Die Zuordnung der Zinkblende-Zustände ist Abb. 3.3 zu entnehmen.

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

den periodischen Funktionen $e^{i\mathcal{K} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathcal{K}}$ entwickeln

$$e^{i\mathcal{K} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}+\mathcal{K}} = \sum_{\mathcal{K}' n'} b_{nn'}^{\mathcal{K}\mathcal{K}'}(\mathbf{k}) e^{i\mathcal{K}' \cdot \mathbf{r}} u_{n'\mathcal{K}'},$$

mit den Entwicklungskoeffizienten $b_{nn'}^{\mathcal{K}\mathcal{K}'}(\mathbf{k})$. Damit ergibt sich:

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathcal{K} n} \int_{\text{nBZ}} d^3k \tilde{g}_n^{\mathcal{K}}(\mathbf{k}) \chi_{n\mathbf{k}}^{\mathcal{K}} \quad \text{mit} \quad \tilde{g}_n^{\mathcal{K}}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathcal{K}' n'} b_{n'n}^{\mathcal{K}'\mathcal{K}}(\mathbf{k}) g_{n'}^{\mathcal{K}'}(\mathbf{k})$$

Wir sind also in der Lage jede beliebige Funktion $f(\mathbf{r})$ nach den Basisfunktionen $\chi_{n\mathbf{k}}^{\mathcal{K}}$ zu entwickeln, was bedeutet, daß diese vollständig sind.

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

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

Daß dies erfüllt ist, zeigt sich folgendermaßen:

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

Der letzte Schritt ist richtig, da \mathbf{k} und \mathbf{k}' aus der neuen Brillouin-Zone sind, die durch die \mathbf{G}_m definiert ist. Dabei haben wir eine Fourier-Transformation durchgeführt

$$e^{i(\mathcal{K}' - \mathcal{K}) \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathcal{K}}^* u_{n'\mathcal{K}'} = \sum_m \sum_{\mathcal{K}\mathcal{K}'} B_{nn'}^m e^{-i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}} \quad (2.15)$$

2.3. Ansatz für die Wellenfunktion

deren Koeffizienten $B_{\kappa\kappa'}^m$ durch

$$B_{\kappa\kappa'}^m = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{nEZ}} d^3r e^{i\mathcal{G}_m \cdot r} e^{i(\kappa' - \kappa) \cdot r} u_n^* \kappa u_{n'} \kappa'$$

gegeben sind, wenn Ω das Volumen der neuen Einheitszelle ist. Für den Spezialfall $m = 0$ gilt

$$B_{\kappa\kappa'}^0 = \frac{1}{\Omega} \int_{\text{nEZ}} d^3r e^{i(\kappa' - \kappa) \cdot r} u_n^* \kappa u_{n'} \kappa' = \frac{1}{(2\pi)^3} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{nn'} \quad (2.16)$$

so daß insgesamt Gl. 2.13 erfüllt ist.

Gl. 2.16 ist ein Spezialfall von

$$\int_{\text{nEZ}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{r}) d^3r = 0 \quad (2.17)$$

für Funktionen $f(\mathbf{r})$, die periodisch auf aEZ sind, und $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ periodisch auf nEZ aber nicht auf aEZ, d.h. wenn $\mathbf{k} \notin \{\mathcal{G}_m\}$ gilt. Dies wiederum ist nur ein Spezialfall der allgemeinen Aussage, daß

$$\int_{\text{Kristall}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} f(\mathbf{r}) d^3r = 0$$

für gitterperiodische Funktionen $f(\mathbf{r})$, wenn \mathbf{k} kein reziproker Gittervektor ist.

2.3. Ansatz für die Wellenfunktion

Nachdem gezeigt wurde, daß unsere Basisfunktionen $\chi_{nk}^{\mathcal{K}}$ eine geeignete Basis für die Entwicklung der Eigenfunktionen ψ in Gl. 2.11 sind, soll nun der Ansatz gemacht werden:

$$\psi = \sum_{\mathcal{K}', n'} \int_{\text{nBZ}} d^3k' A_{n'}^{\mathcal{K}'}(\mathbf{k}') \chi_{n'k'}^{\mathcal{K}'}$$

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

Wenn wir dies in Gl. 2.11 einsetzen, so ergibt sich

$$\sum_{\mathcal{K}', n' \text{ nBZ}} \int d^3k' \langle n \mathbf{k} \mathcal{K} | H_0 + H_1 | n' \mathbf{k}' \mathcal{K}' \rangle A_{n'}^{\mathcal{K}'}(\mathbf{k}') = E A_n^{\mathcal{K}}(\mathbf{k}). \quad (2.18)$$

Dabei steht $\langle n \mathbf{k} \mathcal{K} | H_0 + H_1 | n' \mathbf{k}' \mathcal{K}' \rangle$ für Matrixelemente bezüglich der Basisfunktionen $\chi_{n\mathbf{k}}^{\mathcal{K}}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | n \mathbf{k} \mathcal{K} \rangle$.

2.3.1. Matrixelemente von H_0

Zunächst sollen die Matrixelemente von H_0 bezüglich der Basisfunktionen $\chi_{n\mathbf{k}}^{\mathcal{K}}$ untersucht werden.

$$\begin{aligned} & \langle n \mathbf{k} \mathcal{K} | H_0 | n' \mathbf{k}' \mathcal{K}' \rangle \\ &= \int_{\text{Kristall}} d^3r e^{-i(\mathbf{k}+\mathcal{K}) \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathcal{K}}^* H_0 e^{i(\mathbf{k}'+\mathcal{K}') \cdot \mathbf{r}} u_{n'\mathcal{K}'} \\ &= \int_{\text{Kristall}} d^3r e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathcal{K} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathcal{K}}^* \left(H_0 + \frac{\hbar^2}{2m} k'^2 + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k}' \cdot \mathbf{p} \right) e^{i\mathcal{K}' \cdot \mathbf{r}} u_{n'\mathcal{K}'} \\ &= \int_{\text{Kristall}} d^3r e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathcal{K} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathcal{K}}^* \underbrace{\left(\varepsilon_{n'}(\mathcal{K}') + \frac{\hbar^2}{2m} k'^2 + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k}' \cdot \mathbf{p} \right)}_{\text{periodisch in nEZ}} e^{i\mathcal{K}' \cdot \mathbf{r}} u_{n'\mathcal{K}'} . \end{aligned}$$

2.3. Ansatz für die Wellenfunktion

Auf Grund der Periodizität in nEZ können wir ähnlich wie beim Schritt von Gl. 2.13 zu Gl. 2.14 vorgehen. Damit erhalten wir

$$\begin{aligned}
 & \langle n \mathbf{k} \mathcal{K} | H_0 | n' \mathbf{k}' \mathcal{K}' \rangle \\
 &= \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{\text{nEZ}} d^3r e^{-i\mathcal{K}\cdot r} u_{n\mathcal{K}}^* \left(\varepsilon_{n'}(\mathcal{K}') + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \right) e^{i\mathcal{K}'\cdot r} u_{n'\mathcal{K}'} \\
 &= \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \left[\delta_{nn'} \delta_{\mathcal{K}\mathcal{K}'} \left(\varepsilon_n(\mathcal{K}) + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \right) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \frac{\hbar}{m} \int_{\text{nEZ}} d^3r e^{-i\mathcal{K}\cdot r} u_{n\mathcal{K}}^* \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} e^{i\mathcal{K}'\cdot r} u_{n'\mathcal{K}'} \right]
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

Der zweite Summand in Gl. 2.19 ergibt

$$\begin{aligned}
 & \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \frac{\hbar}{m} \int_{\text{nEZ}} d^3r e^{-i\mathcal{K}\cdot r} u_{n\mathcal{K}}^* \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} e^{i\mathcal{K}'\cdot r} u_{n'\mathcal{K}'} \\
 &= \delta_{nn'} \delta_{\mathcal{K}\mathcal{K}'} \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathcal{K} + \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \frac{\hbar}{m} \int_{\text{nEZ}} d^3r e^{i(\mathcal{K}' - \mathcal{K})\cdot r} \underbrace{u_{n\mathcal{K}}^* \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} u_{n'\mathcal{K}'}}_{\text{periodisch in aEZ}} \\
 &= \delta_{\mathcal{K}\mathcal{K}'} \frac{\hbar}{m} \left(\delta_{nn'} \mathbf{k} \cdot \mathcal{K} + \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{\text{nEZ}} d^3r u_{n\mathcal{K}}^* \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} u_{n'\mathcal{K}'} \right),
 \end{aligned}$$

wobei im letzten Schritt Gl. 2.17 angewendet wurde.

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

$$\mathbf{p}_{nn'}^{\mathcal{K}} := \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{\text{nEZ}} d^3r e^{-i\mathcal{K}\cdot r} u_{n\mathcal{K}}^* \mathbf{p} e^{i\mathcal{K}\cdot r} u_{n'\mathcal{K}} \tag{2.20}$$

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

Damit ergibt sich aus Gl. 2.19:

$$\langle n \mathbf{k} \mathcal{K} | H_0 | n' \mathbf{k}' \mathcal{K}' \rangle = \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \delta_{\mathcal{K} \mathcal{K}'} \left[\delta_{nn'} \left(\varepsilon_n(\mathcal{K}) + \frac{k^2}{2m} \right) + \frac{\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{nn'}^{\mathcal{K}}}{m} \right] \quad (2.21)$$

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. 2.21 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 nEZ wieder aufhebt.

2.3.2. Matrixelemente von H_1

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

$$\langle n \mathbf{k} \mathcal{K} | H_1 | n' \mathbf{k}' \mathcal{K}' \rangle = \int_{\text{Kristall}} d^3r e^{-i(\mathbf{k}+\mathcal{K}) \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathcal{K}}^* H_1 e^{i(\mathbf{k}'+\mathcal{K}') \cdot \mathbf{r}} u_{n'\mathcal{K}'} \quad (2.22)$$

Da H_1 ein Potential und damit multiplikativ ist, vertauscht es mit allen übrigen Faktoren innerhalb des Integrals Gl. 2.22. Dadurch ergibt sich der gleiche Faktor wie auf der linken Seite von Gl. 2.15, so daß Gl. 2.22 sich mit der Fourier-Entwicklung Gl. 2.10 als

$$\begin{aligned} \langle n \mathbf{k} \mathcal{K} | H_1 | n' \mathbf{k}' \mathcal{K}' \rangle &= \sum_{m, m'} B_{nn'}^m \rho_{m'} \int_{\text{Kristall}} d^3r e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} e^{i(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m) \cdot \mathbf{r}} \\ &= (2\pi)^3 \sum_{m, m'} B_{nn'}^m \rho_{m'} \delta(\mathbf{G}_{m'} - \mathbf{G}_m + \mathbf{k}' - \mathbf{k}) \quad (2.23) \\ &= (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \sum_{m, m'} B_{nn'}^m \rho_{m'} \delta_{m m'} \end{aligned}$$

schreiben läßt. Der letzte Schritt ist möglich, da \mathbf{k} und \mathbf{k}' aus nBZ sind, zu

2.3. Ansatz für die Wellenfunktion

der die $\{G_m\}$ als reziproke Gittervektoren gehören. Hier bietet es sich an

$$\begin{aligned} V_{nn'}^{\mathcal{K}\mathcal{K}'} &:= (2\pi)^3 \sum_{m,m'} B_{mm'}^m \rho_{m'} \delta_{mm'} \\ &= \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{n \in \mathbb{Z}} d^3r e^{-i\mathcal{K}\cdot r} u_{n\mathcal{K}}^* H_1 e^{i\mathcal{K}'\cdot r} u_{n'\mathcal{K}'} \end{aligned} \quad (2.24)$$

zu definieren, so daß wir insgesamt

$$\langle n k \mathcal{K} | H_1 | n' k' \mathcal{K}' \rangle = \delta(k' - k) V_{nn'}^{\mathcal{K}\mathcal{K}'} \quad (2.25)$$

erhalten.

Setzen wir nun Gl. 2.21 und Gl. 2.25 in Gl. 2.18 ein, so erhalten wir als letztendlich zu lösende Gleichung:

$$\begin{aligned} \left(\varepsilon_n(\mathcal{K}) + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \right) A_n^{\mathcal{K}}(k) + \frac{\hbar}{m} \sum_{n'} k \cdot p_{nn'}^{\mathcal{K}} A_{n'}^{\mathcal{K}}(k) \\ + \sum_{n', \mathcal{K}'} V_{nn'}^{\mathcal{K}\mathcal{K}'} A_{n'}^{\mathcal{K}'}(k) = E(k) A_n^{\mathcal{K}}(k) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Es ist auffallend, daß Gl. 2.26 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. 2.17 ausgegangen wurde und damit – bei geeigneter Wahl der Entwicklungspunkte im reziproken Raum – auch ihre Matrixelemente diagonal in k sind.⁵

⁵Tatsächlich führen sie zunächst mehr Parameter ein, deren Form sich aus Symmetriüberlegungen ergibt, vernachlässigen dann aber die Übrigen.

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

2.4. Diskussion

Als erstes ist festzustellen, daß sich Gl. 2.26 auf die normale $k \cdot p$ -Gleichung Gl. 2.5 reduziert, wenn alle $V_{nn'}^{\mathcal{K}\mathcal{K}'}$ verschwinden und nur ein Entwicklungspunkt \mathcal{K} herangezogen wird. Schreiben wir Gl. 2.26 für nichtverschwindende $V_{nn'}^{\mathcal{K}\mathcal{K}'}$ und zwei Entwicklungspunkte in Matrixform, so erhalten wir eine Matrix der Form

$$\left(\begin{array}{c|c} k \cdot p\text{-Matrix für } \mathcal{K} & 0 \\ \hline 0 & k \cdot p\text{-Matrix für } \mathcal{K}' \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c|c} V_{nn'}^{\mathcal{K}\mathcal{K}} & V_{nn'}^{\mathcal{K}\mathcal{K}'} \\ \hline V_{nn'}^{\mathcal{K}'\mathcal{K}} & V_{nn'}^{\mathcal{K}'\mathcal{K}'} \end{array} \right)$$

für den Hamilton-Operator $H_0 + H_1$ in der Basis der $\chi_{nk}^{\mathcal{K}}$. Dabei stellt jeder der obigen Quadranten eine unendlich-dimensionale Matrix dar, da es zu jedem Punkt im reziproken Raum unendlich viele Lösungen der ungestörten Schrödingergleichung Gl. 2.9 gibt, und damit auch unendlich viele Basisfunktionen $\chi_{nk}^{\mathcal{K}}$ zu jedem Entwicklungspunkt \mathcal{K} .

Insgesamt ist es also gelungen, die Differentialgleichung Gl. 2.11 auf die algebraische Gleichung Gl. 2.26 zurückzuführen. Da hierfür ein vollständiges Orthonormalsystem von Zuständen verwendet wurde, ist Gl. 2.26 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. 2.26 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 $p_{nn'}^{\mathcal{K}}$ zu $\pi_{nn'}^{\mathcal{K}}$ übergehen, die sich in ihrer Definition darin unterscheiden, daß in Gl. 2.20 \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

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

geführte Beweis der Vollständigkeit und Orthonormalität und normale $k \cdot p$ -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 $k \cdot p$ -Wechselwirkung zunächst verloren. Der $k \cdot p$ -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 $k \cdot p$ -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 Verfahren weist Ähnlichkeiten mit Methoden auf, die auf Manuel Cardona (1963) zurückgehen. Dabei werden die Impulsmatrixelemente in Halbleitern mit Zinkblende-Gitter auf entsprechenden Matrixelemente isoelektrischer Halbleiter mit Diamant-Gitter zurückgeführt.⁶ Das inversionsasymmetrische Potential, das den Unterschied zwischen Zinkblende- und Diamant-Struktur beschreibt, wird dazu als Störung eines zugrundeliegenden Diamant-Gitters aufgefaßt. Die Blochzustände der polaren Materialien

⁶Dieser Begriff wurde zuerst von Wei und Zunger (1989) eingeführt.

2.6. Vergleich mit anderen Methoden

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.

3. Anwendung auf geordnetes GaInP₂

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 GaInP₂, 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

Ein prominentes Beispiel für diese Materialien ist Ga_xIn_{1-x}P. Mit GaInP₂ wollen wir den Fall $x \approx 0.5$ bezeichnen, der gitterangepaßt auf GaAs Substraten aufgewachsen werden kann (Thomas Kippenberg 1997). Ein Vergleich der mikroskopischen Struktur der ungeordneten Zinkblende-Struktur und einem CuPt-geordneten Material ist in Abb. 3.1 zu sehen.

Abb. 3.1(b) zeigt den Fall idealer Ordnung, d.h. Ordnungsgrad $\eta = 1$. Allerdings wurden im Experiment bisher nur teilgeordnete Proben gefunden. Das bedeutet $\eta < 1$, so daß auf aufeinanderfolgenden (111)-Ebenen die *Wahrscheinlichkeit* abwechselnd erhöht (erniedrigt) und erniedrigt (erhöht) ist, ein Ga (In) Atom zu finden. Dabei hängt der Ordnungsgrad von verschiedenen Wachstumsbedingungen wie Temperatur und Substratorientierung ab.

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

3. Anwendung auf geordnetes GaInP_2

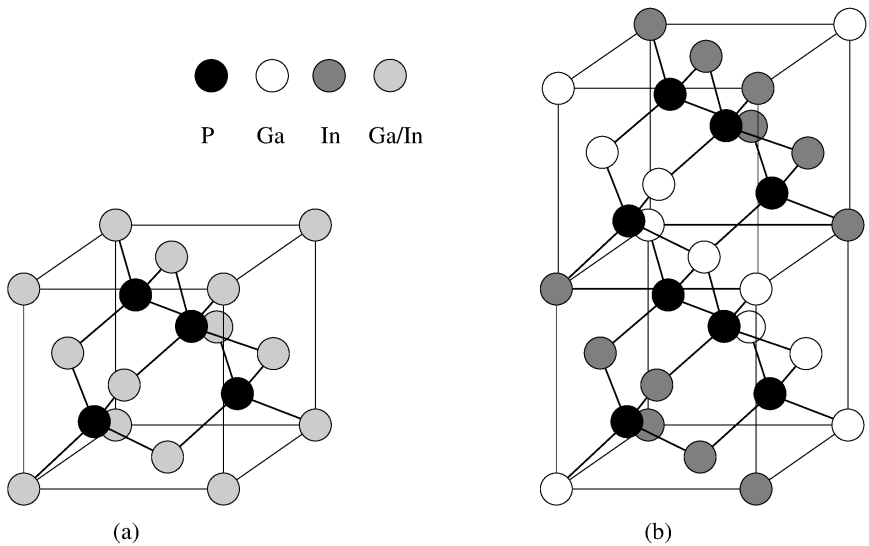


Abbildung 3.1.: Vergleich der mikroskopischen Struktur in einem (a) Zinkblende-Gitter mit einem (b) vollständig CuPt-geordneten Material.

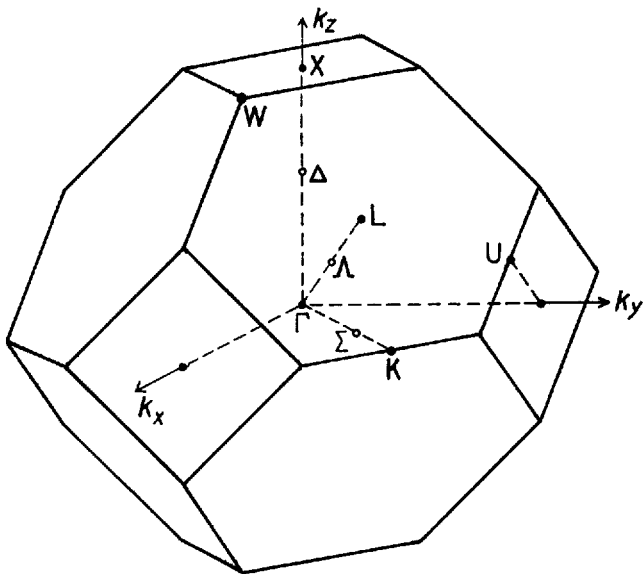


Abbildung 3.2.: Brillouin Zone eines Kristalls mit Zinkblende-Struktur

3. Anwendung auf geordnetes GaInP₂

Beim Übergang vom ungeordneten ($\eta = 0$) Zinkblende-System zu einem CuPt-geordneten Kristall wird die Einheitszelle verdoppelt und damit die Brillouin-Zone halbiert. Die Punktgruppe des Kristalls reduziert sich von T_d zu C_{3v} .² Diese Verkleinerung der Brillouin-Zone bewirkt ein Zurückfallen von Zuständen. An jedem Punkt der neuen Brillouin-Zone finden sich Zustände, die sich ursprünglich an zwei verschiedenen Punkten der Brillouin-Zone des Zinkblende-Gitters befanden. Die für uns interessanten Zustände befinden sich im Zentrum der neuen Brillouin-Zone. Der eine Teil der dort zu findenden Zustände war auch im Zinkblende-Gitter schon am Γ -Punkt. Der andere Teil faltet von dem L-Punkt zurück, der in Ordnungsrichtung liegt.³

Dies führt zu einer ganzen Reihe von Effekten, von denen wir die wichtigsten hier behandeln wollen. Zwei der auffälligsten sind die Reduzierung der Bandlücke um ΔE_{BGR} und die Kristallfeldaufspaltung Δ_{CF} . Letzteres bedeutet, daß das ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung dreifach entartete Γ_{5v} -Valenzbandmaximum in einen zweifach entarteten $\bar{\Gamma}_{3v}(\Gamma_{5v})$ -Zustand und einen einfach entarteten $\bar{\Gamma}_{1v}(\Gamma_{5v})$ -Zustand aufspaltet.⁴

Wird die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt, so zeigt sich die Kristallfeldaufspaltung in einer Aufhebung der vierfachen Entartung des Γ_{8v} Valenzbandes. Die sich hier ergebende Aufspaltung entspricht *nicht* der Kristallfeldaufspaltung. Aus der Valenzbandaufspaltung läßt sich aber die Kristallfeldaufspaltung berechnen, wenn für die Spin-Bahn-Wechselwirkung die quasikubische Näherung gemacht wird (Bir und Pikus 1974), bei der eine von der Symmetrie her mögliche Anisotropie in der Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt wird.

Theoretische Vorhersagen (Wei und Zunger 1998) und Messungen (Fluegel u. a. 1997; Forrest u. a. 1998) haben gezeigt, daß zwischen Bandlückenreduzierung ΔE_{BGR} und Kristallfeldaufspaltung Δ_{CF} eine vom Ord-

²Die Bezeichnungen von Punktgruppen und derer (irreduziblen) Darstellungen folgt der Notation von Koster u. a. (1963).

³Den vier prinzipiell möglichen Ordnungsrichtungen entsprechen auch vier L-Punkte.

⁴Bei der Notation der Zustände in der teilgeordneten Phase, folgen wir hier der z.B. bei Wei, Franceschetti, und Zunger (1995) zu findenden. Dabei wird die Symmetrie eines Zustandes im CuPt-geordneten Kristall mit einem Strich versehen, während die Symmetrie desjenigen Zinkblende-Zustands der maßgeblich beiträgt in Klammern angegeben wird. Die Zuordnung der Zinkblende-Zustände ist Abb. 3.3 zu entnehmen.

3.2. Beschreibung der effektiven Massen im Leitungsband

nungsgrad unabhängige Beziehung herrscht. Für GaInP₂ finden diese Autoren

$$\zeta_{\text{theo}} = \frac{\Delta E_{\text{BGR}}}{\Delta_{\text{CF}}} = 2,69 \quad \text{bzw.} \quad \zeta_{\text{exp}} \approx 2,65. \quad (3.1)$$

Weiterhin sind in (teil-)geordnetem GaInP₂ optische Übergänge möglich, die im ungeordneten Fall dipolverboten sind. Einer von diesen ist der Übergang $\bar{\Gamma}_{3v}(\Gamma_{5v}) \rightarrow \bar{\Gamma}_{1c}(L_{1c})$, der vor kurzem genauer untersucht wurde (T. Kippenberg u. a. 1999). Trägt man die Übergangsenergie als Funktion der Bandlückenreduzierung auf, so ergibt sich eine Gerade mit Steigung $\theta = 0,48$. Es besteht also ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Ordnungsgrad, repräsentiert durch die Bandlückenreduzierung ΔE_{BGR} , und der Änderung $\Delta E_{\Gamma \rightarrow L}$ der Energie des Übergang $\bar{\Gamma}_{3v}(\Gamma_{5v}) \rightarrow \bar{\Gamma}_{1c}(L_{1c})$, gegeben durch

$$\theta = \frac{\Delta E_{\Gamma \rightarrow L}}{\Delta E_{\text{BGR}}} = 0,48. \quad (3.2)$$

3.2. Beschreibung der effektiven Massen im Leitungsband

Die bisher erwähnten Untersuchungen beschäftigten sich nur mit den Energien verschiedener Zustände in Abhängigkeit vom Ordnungsgrad, d.h. mit statischen Eigenschaften. Eine wichtige Größe bei der Beschreibung dynamischer Eigenschaften – z.B. Transportphänomenen – sind die effektiven Massen der Elektronen im Valenz- und Leitungsband.

Als erste versuchten Raikh und Tsiper (1994), die effektive Masse im Leitungsband über die Kopplung zwischen den Bändern Γ_{1c} und L_{1c} im Rahmen einer Effektive-Massen-Näherung zu beschreiben. Das unbekannte Matrixelement für diese Kopplung paßten sie dabei an beobachtete Bandlückenreduzierungen an, da L_{1c} energetisch höher liegt als Γ_{1c} und die Kopplung zu einer Abstoßung dieser Zustände führt. Außerdem mischen die Zustände auf Grund dieser Kopplung. Da die effektiven Massen von L_{1c} anisotrop und größer als bei Γ_{1c} sind, ergibt sich mit diesem Modell die Vorhersage eines Anstiegs der effektiven Masse im untersten

3. Anwendung auf geordnetes GaInP₂

Leitungsband als Funktion des Ordnungsgrades. Dabei sollte der Anstieg parallel zur Ordnungsrichtung größer sein als senkrecht zu ihr, also $m_{\parallel}^* > m_{\perp}^* > m_c^*$. Hier bezeichnet m_c^* die isotrope effektive Masse von Γ_{1c} , m_{\parallel}^* die effektive Masse parallel zur Ordnungsrichtung und m_{\perp}^* die effektive Masse senkrecht zur Ordnungsrichtung.

Problematisch bei diesem Ansatz ist, daß die Bandlückenreduzierung zu einer Verstärkung der Wechselwirkung zwischen Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum führt, was eine *Reduzierung* der effektiven Masse im Leitungsband zur Folge hat. Dies wurde von Zhang und Mascarenhas (1995) untersucht. Ausgehend von einem acht Bänder ($\Gamma_{6c}, \Gamma_{8v}, \Gamma_{7v}$) umfassenden $k \cdot p$ -Hamilton-Operator für den ungeordneten Kristall, berücksichtigten sie die Ordnungseffekte durch zwei Parameter, welche die Bandlückenreduzierung und Kristallfeldaufspaltung beschreiben.⁵ Sie erhielten damit eine reduzierte effektive Masse im Leitungsband. Bedingt durch die Kristallfeldaufspaltung im Valenzband fiel diese in Ordnungsrichtung schwächer aus, also $m_c^* > m_{\parallel}^* > m_{\perp}^*$.

In diesem Ansatz fehlen aber die Effekte der Γ -L-Mischung, die nicht vernachlässigbar sind. Franceschetti, Wei, und Zunger (1995) zeigten dies, indem sie *ab initio* Bandstruktur-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie in lokaler Dichtenäherung) für den ideal geordneten Fall durchführten. Dabei fanden sie $m_{\parallel}^* > m_{\perp}^*$, in Übereinstimmung mit obigen Rechnungen. Aber die effektive Masse im ungeordneten Material befand sich zwischen diesen beiden Werten, also $m_{\parallel}^* > m_c^* > m_{\perp}^*$. Die Schlußfolgerung der Autoren war, daß die effektive Masse der Leitungsbandelektronen empfindlich davon abhängt, in welchem Verhältnis Γ -L-Mischung und verstärkte Kopplung zum Valenzband zueinander stehen.

Sowohl die Γ -L-Mischung, als auch die verstärkte Kopplung zum Valenzband beruhen beide auf der Wechselwirkung zwischen Zinkblende Γ - und L-Zuständen. Ein Modell, das diese Wechselwirkung richtig beschreibt, sollte deshalb auch in der Lage sein, die Ordnungsabhängigkeit der effektiven Masse im Leitungsband korrekt zu beschreiben. Ein solches Modell ist mit der in Kap. 2 abgeleiteten Theorie möglich, und wir wollen

⁵Tatsächlich führen sie zunächst mehr Parameter ein, deren Form sich aus Symmetrieüberlegungen ergibt, vernachlässigen dann aber die Übrigen.

sie nun auf dieses Problem anwenden.

3.3. Wahl der Basisfunktionen

Das ungestörte Problem von dem wir ausgehen wollen ist der ungeordnete Kristall, beschrieben durch den Hamilton-Operator H_0 . Für diesen benötigen wir als Parameter die Energieeigenwerte $\varepsilon_n(\mathbf{k})$ und die Impulsmatrixelemente $p_{mn}^{\mathcal{K}}$ aus Gl. 2.21. Dazu führen wir eine Bandstruktur-Rechnung durch und beschreiben dabei den ungeordneten Kristall mit der Näherung eines virtuellen Kristalls [*virtual crystal approximation* (VCA)]. Für diese Berechnung verwenden wir die Methode der Linearkombination atomarer Orbitale [*linear combination of atomic orbitals* (LCAO), oft auch *tight-binding approximation* (TBA) genannt]. Dabei bleibt die Spin-Bahn-Wechselwirkung unberücksichtigt. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ist mit einem Betrag von etwa 100 meV verglichen mit einer Bandlücke von 1,97 eV nicht vernachlässigbar, doch ist der Einfluß der Spin-Bahn-Aufspaltung auf die effektive Masse im Leitungsband sehr gering. Auf Details dieser Rechnung werden wir im Anhang Kap. A eingehen. Ergebnisse sind z.B. in Abb. 3.3 dargestellt.

Die Störung H_1 entspricht dem Unterschied zwischen dem Kristallpotential im (teil-)geordneten und ungeordneten Fall. Dieses Ordnungspotential⁶

hat nicht mehr die Symmetrie des Zinkblende-Gitters (Punktgruppe T_d) sondern die der geordneten Phase, für die CuPt-Struktur also Punktgruppe C_{3v} . Deshalb ist es in der Lage, Zustände verschiedener Symmetrie im Zinkblende-Gitter zu koppeln, wenn sie in der CuPt-geordneten Struktur die gleiche Symmetrie haben. Dabei wollen wir nur Kopplungen zwischen Zuständen berücksichtigen, die zu verschiedenen \mathbf{k} -Punkten im Zinkblende-Kristall gehören, aber nach der Faltung am gleichen \mathbf{k} -Punkt zu finden sind. Das bedeutet, daß in der Entwicklung Gl. 2.10 nur diejenigen Koeffizienten ρ_m berücksichtigt werden, die zu *neuen* reziproken Gittervektoren \mathbf{G}_m gehören, aber nicht die, die zu *alten* reziproken Gitter-

⁶Dieser Begriff wurde zuerst von Wei und Zunger (1989) eingeführt.

3. Anwendung auf geordnetes GaInP_2

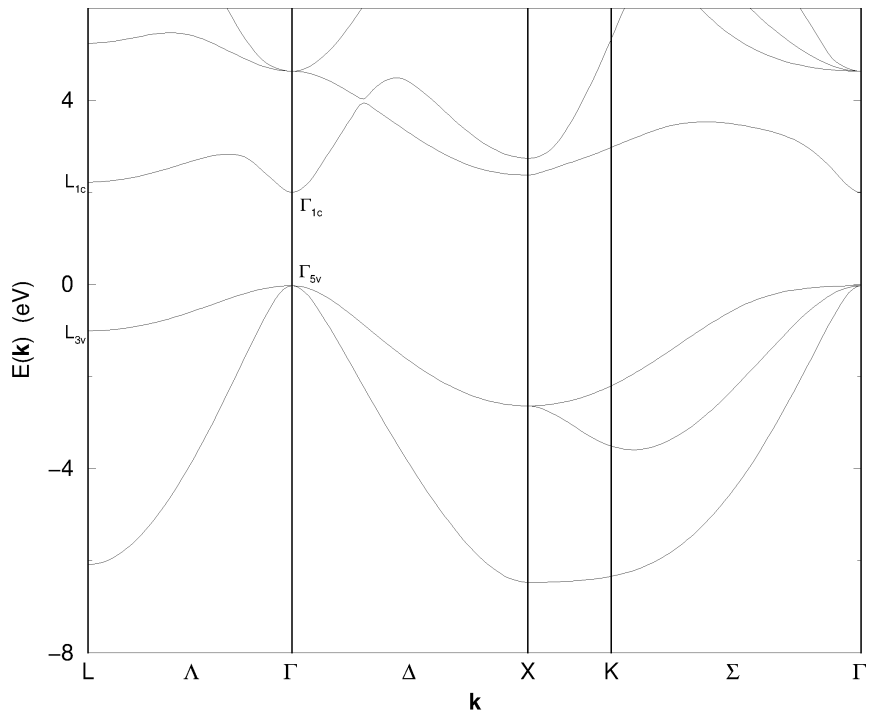


Abbildung 3.3.: Bandstruktur in ungeordnetem GaInP_2

vektoren \mathcal{G}_m gehören. Raikh und Tsiper (1994) haben gezeigt, daß dies im Rahmen der VCA exakt gilt, wenn im geordneten Kristall keine Relaxationen auftreten. Experimente, welche das Maß an Relaxation untersuchten, wurden bisher nicht veröffentlicht. Theoretische Untersuchungen (Wei, Franceschetti, und Zunger 1995; Yeo u. a. 1997) lassen keinen eindeutigen Schluß zu, ob Relaxationen notwendig sind oder nicht, um beobachtete Größen wie z.B. die Kristallfeldaufspaltung zu erklären. Allerdings stimmen sie darin überein, daß Relaxationen auch die Kopplung zwischen Zuständen von verschiedenen k -Punkten der Zinkblende-Brillouin-Zone verstärken würden, so daß es gerechtfertigt erscheint, die Matrixelemente zwischen Zuständen vom gleichen k -Punkt zu vernachlässigen. Für die in Kap. 2.4 skizzierte Matrixform des Hamilton-Operators heißt dies, daß die $V_{nn'}^{\mathcal{K}\mathcal{K}}$ und $V_{nn'}^{\mathcal{K}'\mathcal{K}'}$ nicht berücksichtigt werden.

Wie in Kap. 2.2 gezeigt, sind die Zustände von Γ - und L-Punkt, die hier den Satz $\{\mathcal{K}\}$ aus Kap. 2.2 bilden, ein vollständiges Orthonormalsystem. Doch ist das sich daraus ergebende unendlich-dimensionale Gleichungssystem für praktische Rechnungen nicht praktikabel, weshalb die Einschränkung auf eine geeignete Basis ein wichtiger Schritt ist. Die kleinste Basis, die es noch ermöglicht die wesentlichen physikalischen Vorgänge zu beschreiben, enthält die Zustände Γ_{1c} , Γ_{5v} , L_{1c} und L_{3v} (siehe Abb. 3.3). Zwischen den Leitungsbandzuständen ist auf Grund des geringen Energieabstandes eine starke Wechselwirkung zu erwarten. Die Mischung dieser Zustände beeinflusst die effektiven Massen im Leitungsband unmittelbar. Zusätzlich reduziert sich noch die Bandlücke, was die $k \cdot p$ -Wechselwirkung mit dem Valenzband verstärkt. Um dies zu beschreiben, reicht es aber nicht aus, nur die Γ_{5v} -Zustände zu berücksichtigen, da die Kristallfeldaufspaltung zu einer Anisotropie in der $k \cdot p$ -Wechselwirkung zwischen Valenz- und Leitungsband führt. Die Kristallfeldaufspaltung können wir aber nur über die Wechselwirkung zwischen Γ_{5v} - und L_{3v} -Zuständen erklären, so daß die L_{3v} -Zustände auch in die Basis aufgenommen werden müssen.

3.4. Der $k \cdot p$ -Hamilton-Operator

Die Form des $k \cdot p$ -Hamilton-Operators, der zur Basis aus Kap. 3.3 gehört, läßt sich aus allgemeinen gruppentheoretischen Überlegungen ableiten. Dabei wollen wir zunächst die Standard $k \cdot p$ Teile betrachten.

Der $k \cdot p$ -Hamilton-Operator für Γ_{1c} und Γ_{5v} ist wohlbekannt. Vernachlässigen wir das Fehlen von Inversionssymmetrie und wählen x , y und z entlang der kubischen Kristallachsen [100], [010] und [001], so ist er durch

$$H_{\Gamma} = \begin{pmatrix} E_{\Gamma c} + \frac{\hbar^2}{2m}k^2 + A'k^2 & iP_{\Gamma}k_x & iP_{\Gamma}k_y & iP_{\Gamma}k_z \\ -iP_{\Gamma}^*k_x & \frac{\hbar^2}{2m}k^2 + L'k_x^2 + M'(k_y^2 + k_z^2) & N'k_xk_y & N'k_xk_z \\ -iP_{\Gamma}^*k_y & N'k_xk_y & \frac{\hbar^2}{2m}k^2 + L'k_y^2 + M'(k_x^2 + k_z^2) & N'k_yk_z \\ -iP_{\Gamma}^*k_z & N'k_xk_z & N'k_yk_z & \frac{\hbar^2}{2m}k^2 + L'k_z^2 + M'(k_x^2 + k_y^2) \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

in der Basis $|\Gamma_{1c}\rangle$, $|\Gamma_{5v}^x\rangle$, $|\Gamma_{5v}^y\rangle$ und $|\Gamma_{5v}^z\rangle$ gegeben (Kane 1966), wobei A' , L' , M' und N' die Wechselwirkung mit energetisch weiter entfernten Bändern repräsentieren, die über Löwdin-Störungstheorie (Löwdin 1951) berücksichtigt wurde; m ist die Masse des freien Elektrons. Das reduzierte Impulsmatrixelement P_{Γ} ist gegeben durch

$$P_{\Gamma} = -i\frac{\hbar}{m}\langle\Gamma_{1c}|p_x|\Gamma_{5v}^x\rangle.$$

Dieses Matrixelement bezieht sich dabei auf ein Integral über die Einheitszelle von ungeordnetem GaInP₂ von der Form Gl. 2.20. Dort entspricht der Integrationsbereich zwar der Einheitszelle von geordnetem GaInP₂, doch wie bereits in Kap. 2.3.1 erwähnt, hängt der Wert des Impulsmatrixelements nicht vom Integrationsbereich ab, da sich das auftretende Normierungsvolumen entsprechend ändert.

Der Hamilton-Operator für das L_{3v} -Band ist z.B. bei Bir und Pikus

(1974) zu finden, wobei wiederum Terme linear in \mathbf{k} , die von der Inversionsasymmetrie des Zinkblende-Gitters herrühren, vernachlässigt werden. Wir wollen aber die Wechselwirkung mit L_{1c} explizit berücksichtigen, so daß wir untersuchen müssen, welche Impulsmatrixelemente zwischen diesen Zuständen existieren. Wählen wir die z -Achse parallel zur $[111]$ -Richtung, so transformiert sich die z -Komponente des Impulsoperators gemäß der irreduziblen Darstellung Γ_1 von C_{3v} , x - und y -Komponente wie Γ_3 . Das Wigner-Eckart-Theorem zusammen mit den bei Koster u. a. (1963) tabellierten Clebsch-Gordan-Koeffizienten ergibt nun, daß es am L -Punkt, ähnlich wie am Γ -Punkt, nur ein reduziertes Impulsmatrixelement innerhalb der von uns gewählten Basis gibt. Im Unterschied zum Γ -Punkt gibt es aber keine Kopplung in z -Richtung, da $\langle L_{1c} | p_z | L_{3v} \rangle = 0$ gilt.⁷ Somit erhalten wir

$$H_L = \left(\begin{array}{c|cc} E_{Lc} + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 & & \\ + F k_{\perp}^2 + G k_z^2 & i P_L k_x & i P_L k_y \\ \hline -i P_L^* k_x & E_{Lv} + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + A k_z^2 & C k_x k_z \\ & + B(k_x^2 + k_y^2) + C k_y k_z & \\ -i P_L^* k_y & C k_x k_z & E_{Lv} + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 + A k_z^2 \\ & & + B(k_x^2 + k_y^2) + C k_y k_z \end{array} \right) \quad (3.4)$$

in der Basis $|L_{1c}\rangle$, $|L_{3v}^x\rangle$ und $|L_{3v}^y\rangle$, wobei A , B , C , F und G die Wechselwirkung mit energetisch weiter entfernten Bändern beschreiben. Das reduzierte Impulsmatrixelement P_L ist gegeben durch

$$P_L = -i \frac{\hbar}{m} \langle L_{1c} | p_x | L_{3v}^x \rangle.$$

Dabei wurde neben $\hat{e}_z \parallel [111]$ noch $\hat{e}_x \parallel [1\bar{1}0]$ und $\hat{e}_y \parallel [11\bar{2}]$ gewählt. Da dann x in einer Spiegelebene von C_{3v} liegt, y dagegen senkrecht zu dieser steht, erklärt dies die x - y -Asymmetrie in Gl. 3.4.

Damit wir bei der Bestimmung der möglichen Potentialmatrixelementen

⁷In der Sprache der Gruppentheorie heißt das, daß Γ_1 nicht in der Produktdarstellung $\Gamma_1 \otimes \Gamma_3$ enthalten ist.

3. Anwendung auf geordnetes GaInP_2

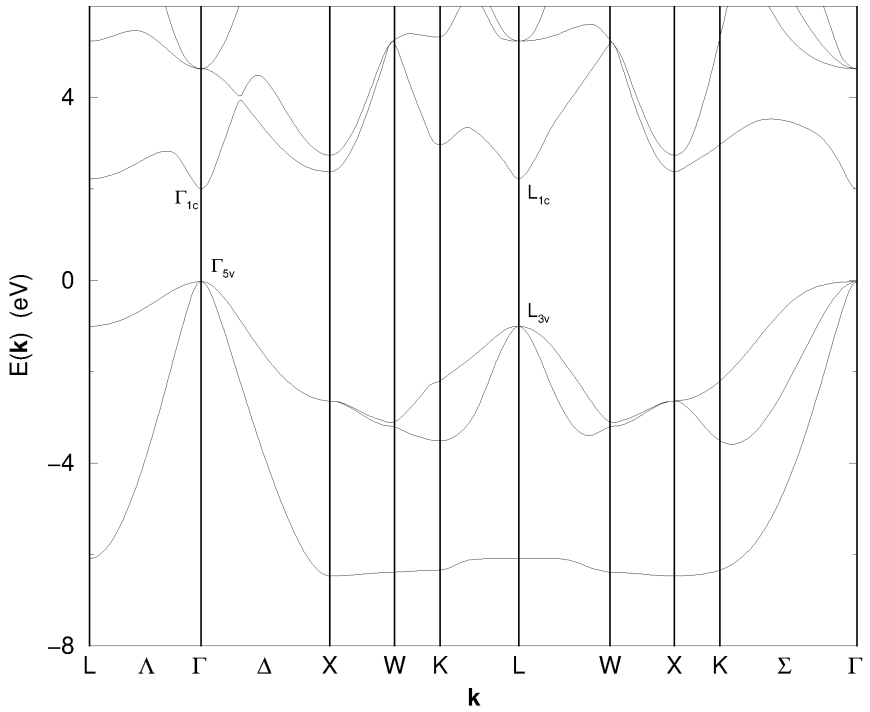


Abbildung 3.4.: Bandstruktur in ungeordnetem GaInP_2 . Senkrecht zur $[111]$ -Richtung ist die Dispersion am L-Punkt qualitativ ähnlich zu der am Γ -Punkt.

te das Wigner-Eckart-Theorem effektiv anwenden können, müssen wir Gl. 3.3 im gleichen Koordinatensystem wie Gl. 3.4 schreiben. Da wir hier nicht versuchen wollen, die Dispersion der Valenzbänder zu beschreiben, brauchen wir die Parameter L' , M' und N' in Gl. 3.3 nicht zu berücksichtigen, wodurch die nötige Drehung des Koordinatensystems für die Hamilton-Matrix Gl. 3.3 trivial wird. Aus den selben Gründen können wir auch A , B und C in Gl. 3.4 vernachlässigen.

Es ist bekannt, daß im Zentrum der Brillouin-Zone die effektive Masse des untersten Leitungsbandes zum größten Teil über die Wechselwirkung mit dem Valenzbandmaximum erklärt werden kann. Dabei stammt der zweitgrößte Anteil von der Wechselwirkung mit dem untersten sich nach Γ_5 transformierenden Leitungsband. Das mit dieser Wechselwirkung assoziierte Matrixelement $P_{\Gamma'}$ (siehe Abb. 3.5) beträgt aber etwa $0,35P_{\Gamma}$ (M. Cardona, Christensen, und Fasol 1988) und soll deshalb hier vernachlässigt werden. Wir wählen also $A' = 0$ in der Hamilton-Matrix Gl. 3.3.

In Abb. 3.4 ist zu sehen, daß die Dispersion am L-Punkt *senkrecht* zur $[111]$ -Richtung qualitativ ähnlich zu der am Γ -Punkt ist. Auch die Beziehung zwischen P_L' und P_L ist vergleichbar zu der von $P_{\Gamma'}$ und P_{Γ} , wie Manuel Cardona (1963) zeigen konnte. Deshalb wollen wir auch diesen Fernbandbeitrag vernachlässigen und damit in Gl. 3.4 $F = 0$ wählen.

Nur die Dispersion am L-Punkt parallel zur $[111]$ -Richtung läßt sich nicht mit Wechselwirkungen innerhalb der hier gewählten Basis erklären. Deshalb behalten wir G als einzigen Beitrag energetisch weiter entfernter Bänder in unserem Modell.

Die Bestimmung der möglichen Potentialmatrixelemente ist direkt über das Wigner-Eckart Theorem möglich.⁸ L_{1c} und H_1 transformieren sich gemäß Γ_1 von C_{3v} , L_{3v}^x und L_{3v}^y transformieren sich gemeinsam gemäß Γ_3 . Die Wellenfunktionen des Γ -Punkts haben ein wohldefiniertes Transformationsverhalten unter den Operationen von T_d . Uns interessiert aber, wie sie sich unter Transformationen von C_{3v} verhalten. Da C_{3v} eine Untergruppe

⁸Da sich H_1 gemäß der trivialen Darstellung Γ_1 von C_{3v} transformiert, kann auch eine spezielle Form des Wigner-Eckart-Theorems verwendet werden (Cornwell 1969). Diese besagt, daß dann nur Matrixelemente zwischen Zuständen möglich sind, die sich nach der gleichen irreduziblen Darstellung transformieren, und die dazugehörigen Clebsch-Gordan-Koeffizienten proportional zur Einsmatrix sind.

3. Anwendung auf geordnetes GaInP₂

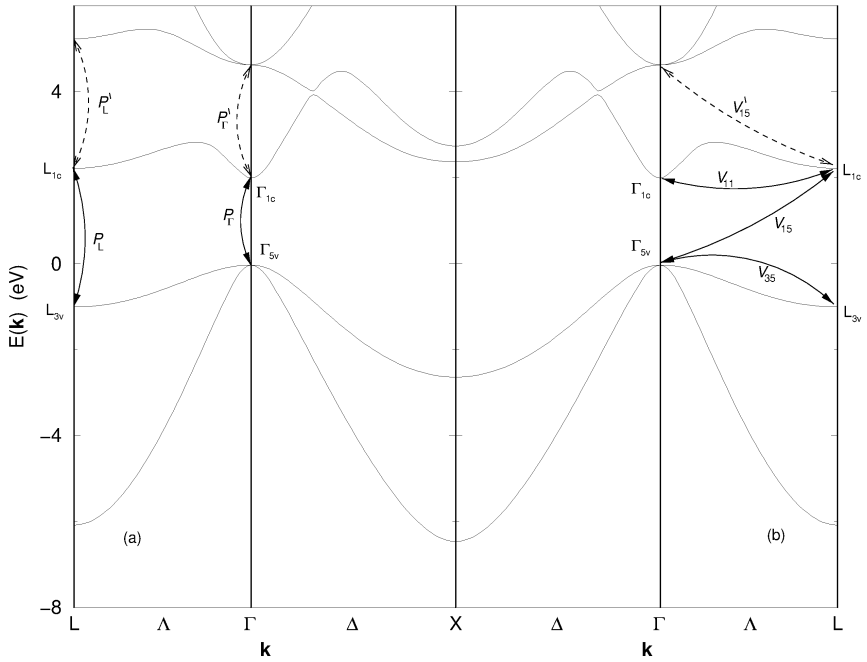


Abbildung 3.5.: Bandstruktur in ungeordnetem GaInP mit (a) $k \cdot p$ - und (b) Potential-Matrixelementen.

der T_d ist, läßt sich diese Frage mit Hilfe der Kompatibilitätsrelationen beantworten, wie sie bei Koster u. a. (1963) zu finden sind. Mit dem bei Gl. 3.4 verwendeten Koordinatensystem erhalten wir, daß sich Γ_{1c} und Γ_{5v}^z gemäß Γ_1 von C_{3v} transformieren, und daß Γ_{5v}^x und Γ_{5v}^y sich gemeinsam gemäß Γ_3 von C_{3v} transformieren. Damit ergibt sich, daß es nur drei verschiedene Matrixelemente zwischen den Zuständen in unserer Basis gibt:

$$\begin{aligned} V_{11} &= \langle \Gamma_{1c} | H_1 | L_{1c} \rangle \\ V_{35} &= \langle \Gamma_{5v}^x | H_1 | L_{3v}^x \rangle = \langle \Gamma_{5v}^y | H_1 | L_{3v}^y \rangle \\ V_{15} &= \langle \Gamma_{5v}^z | H_1 | L_{1c} \rangle \end{aligned} \quad (3.5)$$

Dabei bezieht sich das Matrixelement auf ein Integral über die Einheitszelle von geordnetem GaInP₂ von der Form Gl. 2.24. Ordnungsbedingte Wechselwirkungen mit Zuständen außerhalb der hier gewählten Basis werden wegen des großen energetischen Abstands dieser Niveaus nicht berücksichtigt.

Abb. 3.5 zeigt nochmal im Überblick, welche Matrixelemente in unserem Modell berücksichtigt werden (durchgezogenen Linien). Als durchbrochene Linien sind noch diejenigen Impuls- und Potentialmatrixelemente eingezeichnet, die bei einer Verfeinerung des Modells als erste berücksichtigt werden sollten.

Fassen wir nun Gl. 3.3 und Gl. 3.4 mit diesem Ergebnis zusammen, so erhalten wir als Hamilton-Operator

3. Anwendung auf geordnetes GaInP₂

$$H_{\Gamma L} = \left(\begin{array}{ccc|c||c|c|c} E_{\Gamma c} + \frac{\hbar^2}{2m}k^2 & iP_{\Gamma}k_x & iP_{\Gamma}k_y & iP_{\Gamma}k_z & V_{11} & 0 & 0 \\ -iP_{\Gamma}^*k_x & \frac{\hbar^2}{2m}k^2 & 0 & 0 & 0 & V_{35} & 0 \\ -iP_{\Gamma}^*k_y & 0 & \frac{\hbar^2}{2m}k^2 & 0 & 0 & 0 & V_{35} \\ -iP_{\Gamma}^*k_z & 0 & 0 & \frac{\hbar^2}{2m}k^2 & V_{15} & 0 & 0 \\ \hline V_{11}^* & 0 & 0 & V_{15}^* & E_{Lc} + \frac{\hbar^2}{2m}k^2 + Gk_z^2 & iP_Lk_x & iP_Lk_y \\ \hline 0 & V_{35}^* & 0 & 0 & -iP_L^*k_x & E_{Lv} + \frac{\hbar^2}{2m}k^2 & 0 \\ 0 & 0 & V_{35}^* & 0 & -iP_L^*k_y & 0 & E_{Lv} + \frac{\hbar^2}{2m}k^2 \end{array} \right)$$

in der Basis $|\Gamma_{1c}\rangle, |\Gamma_{5v}^x\rangle, |\Gamma_{5v}^y\rangle, |\Gamma_{5v}^z\rangle, |L_{1c}\rangle, |L_{3v}^x\rangle$ und $|L_{3v}^y\rangle$. Dabei haben wir die oben genannten Näherungen bezüglich der Fernbandbeiträge bereits berücksichtigt.

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

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 Abhängigkeit 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

5. Zusammenfassung und Ausblick

und reduzierten damit die Anzahl der in diesem Modell auftretenden Matrixelemente. Die Beträge dieser Matrixelemente erhielten wir aus Bandstrukturechnungen 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-attriger Ordnung beschrieben werden, doch wäre es dabei vorteilhaft die Potentialmatrixelemente 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 ausgewählt Punkte möglich ist.

A. Die Methode der Linearkombination atomarer Orbitale

A.1. Grundlagen der LCAO-Methode

In der Methode der Linearkombination atomarer Orbitale [*linear combination of atomic orbitals* (LCAO), oft auch *tight-binding approximation* (TBA) genannt] verwenden wir Bloch-Summen

$$\Phi_{ik}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$$

als Basis für die Entwicklung der Lösung des Problems eines Elektrons in einem periodischen Potential. Die $\phi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ stellen dabei atomare Orbitale dar, die auf dem Atom am Ort \mathbf{R}_j lokalisiert sind und durch den Index i charakterisiert werden. Die Summe läuft über alle N äquivalenten Atome des Kristalls. Die diskrete Translationssymmetrie wird durch den Wellenvektor \mathbf{k} charakterisiert. Für jedes Atom in der Einheitszelle und alle atomaren Wellenfunktionen können wir solch eine Blochsumme konstruieren, und erhalten so eine Basis für die Entwicklung der Wellenfunktionen. Eine Lösung für des Problems eines Elektrons in einem periodischen Potential läßt sich dann als $\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_i a_{ni} \Phi_{ik}$ schreiben, wobei die Summe über alle Atome in der Einheitszelle und alle atomaren Wellenfunktionen in der Basis geht.

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

A. Die Methode der Linearkombination atomarer Orbitale

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 ist auch deshalb notwendig, um bei den meist wenigen bekannten Energieeigenwerten ein aussagekräftiges Modell zu erhalten.

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.

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

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 zincblende, wurtzite, and germanium structure“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **24**, 1543–1555.
- Cardona, M., N. E. Christensen, und G. Fasol, 1988, „Relativistic band structure and spin-orbit splitting of zinc-blende-type semiconductors“, *Physical Review B* **38**, 1806–1827, <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.1806>.
- Cornwell, J. F., 1969, *Group theory and electronic energy bands in solids*, Herausgegeben von E. P. Wohlfarth, Selected topics in solid state physics (North-Holland, Amsterdam), Bd. X.
- Fluegel, B., Y. Zhang, H. M. Cheong, A. Mascarenhas, J. F. Geisz, J. M. Olson, und A. Duda, 1997, „Exciton absorption bleaching studies in ordered $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ “, *Physical Review B* **55**, 13647–13650.
- Foreman, Bradley A., 1998, „Analytical envelope-function theory of interface band mixing“, *Physical Review Letters* **81**, 425–428.
- Forrest, R. L., T. D. Golding, S. C. Moss, Z. Zhang, J. F. Geisz, J. M. Olson, A. Mascarenhas, P. Ernst, und C. Geng, 1998, „X-ray diffraction and excitation photoluminescence analysis of ordered GaInP “, *Physical Review B* **58**, 15355–15358.
- Franceschetti, Alberto, Su-Hai Wei, und Alex Zunger, 1995, „Effects of ordering on the electron effective mass and strain deformation potential in GaInP_2 : 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*, her-

A. Die Methode der Linearkombination atomarer Orbitale

ausgegeben von R. K. Willardson und A. C. Beer, *Semiconductors and Semimetals* (Academic Press, New York), Bd. 1, S. 75.

Kippenberg, Thomas, 1997, „Untersuchung der Polarisationsanisotropie in Elektroabsorption und Elektrolumineszenz von geordneten GaInP“, Phdthesis.

Kippenberg, T., J. Krauss, J. Spieler, P. Kiesel, G. H. Döhler, R. Stubner, R. Winkler, O. Pankratov, und M. Moser, 1999, „L point backfolding in ordered GaInP₂ determined by electro-absorption measurements“, *Physical Review B* **60**, 4446–4449.

Koster, George F., John O. Dimmock, Robert G. Wheeler, und Hermann Statz, 1963, *Properties of the thirty-two point groups* (MIT Press, Cambridge, Massachusetts).

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.

Raikh, M. E., und E. V. Tsiper, 1994, „Energy spectrum and size quantization in partially ordered semiconductor alloys“, *Physical Review B* **49**, 2509–2520.

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.

Wei, Su-Hai, Alberto Franceschetti, und Alex Zunger, 1995, „ E_1 , E_2 and E'_0 transitions and pressure dependence in ordered Ga_{0.5}In_{0.5}P“, *Physical Review B* **51**, 13097–13102.

Wei, Su-Hai, und Alex Zunger, 1989, „Band gaps and spin-orbit splitting of ordered and disordered Al_xGa_{1-x}As and GaAs_xSb_{1-x} alloys“, *Physical Review B* **39**, 3279–3304.

———, 1998, „Fingerprints of CuPt ordering in III–V semiconductor alloys: Valence-band splittings, band-gap reduction, and x-ray structure factors“, *Physical Review B* **57**, 8983–8988.

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.
- Yeo, Y. C., M. F. Li, T. C. Chong, und P. Y. Yu, 1997, „Theoretical study of the energy-band structure of partially CuPt-ordered $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ “, *Physical Review B* **55**, 16414–16419.
- Zhang, Yong, und A. Mascarenhas, 1995, „Conduction- and valance-band effective masses in spontaneously ordered GaInP_2 “, *Physical Review B* **51**, 13162–13173.
- 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.

