

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ОГИБАЮЩИХ В ВАРИЗОННОЙ СТРУКТУРЕ

Караваев Г. Ф., Тиходеев Ю. С.

Приведен вывод уравнений для огибающих волновых функций в варионном кристалле с элементарной ячейкой, неизменной вдоль всей варионной структуры. В выводе не было использовано обычное предположение о том, что блоховские волновые функции не зависят от состава твердого раствора. Показано, что в отличие от вывода этих уравнений, основанного на обобщении соответствующего кр-гамильтониана, наш вывод сразу, без дополнительных искусственных процедур, приводит к самосопряженной задаче. При этом в эффективном гамильтониане возникают новые члены, пропорциональные первой и второй степеням пространственного градиента состава твердого раствора. Рассмотрен в качестве примера вывод уравнения в методе эффективной массы для зоны проводимости полупроводника $Al_xGa_{1-x}As$, записаны поправки к члену «потенциальной» энергии, связанные с зависимостью блоховских волновых функций от параметра x . Количественная оценка новых поправочных членов не проведена.

В отличие от обычно используемого подхода уравнения для огибающих записаны с учетом зависимости периодических частей блоховских функций от состава твердого раствора. В эффективном гамильтониане получены новые нетривиальные члены.

Введение. Твердые растворы полупроводников с переменным вдоль некоторого направления составом представляют собой широкий класс новых искусственных материалов с интересными свойствами и большими перспективами практического использования [1]. В случае резкого изменения состава мы имеем гетероструктуру, в случае плавного — варионную структуру. Наибольший интерес сейчас вызывают структуры с резкими границами. Для описания их электронных свойств широко используется метод огибающих волновых функций, строгого обоснования которого нет. Поэтому в литературе были предложены различные формы записи уравнений для огибающих и накладываемых на них граничных условий. Обычно уравнения для огибающих получают путем обобщения кр-гамильтониана на случай сверхрешеток и гетероструктур [2-6], а граничные условия на производные от огибающих находят с помощью интегрирования уравнений по отрезку, пересекающему границу. Такой путь не может рассматриваться как удовлетворительный, поскольку обобщение уравнений неоднозначно [7], а вывод граничных условий путем интегрирования уравнений предполагает справедливость последних в окрестности резкой гетерограницы, что очень трудно оправдать.

Далее мы даем вывод уравнений для огибающих в случае плавной варионной структуры, основанный на анализе исходного уравнения Шредингера. При этом проблема обобщения кр-гамильтониана получает однозначное решение, а в итоговом эффективном гамильтониане появляются новые нетривиальные члены. Мы надеемся, что этот более строгий вывод уравнений для огибающих в плавной варионной структуре подскажет, какие дополнительные члены в эффективном гамильтониане могут возникнуть при переходе к пределу резкого изменения состава твердого раствора.

Выбор представления для волновой функции

Будем рассматривать твердый раствор Al_xGa_{1-x} полупроводников А и В с плавно изменяющимся в направлении оси z составом. Для простоты будем считать, что межатомные расстояния не зависят от состава. В случае, когда характерная

длина изменения состава $l_\alpha \sim \alpha \left| \frac{d\alpha}{dz} \right|^{-1}$ значительно превышает постоянную решетки, а твердый раствор в пределах длины l_α является полностью разупорядоченным, можно описать длинноволновые электронные возбуждения в рамках приближения виртуального кристалла с кристаллическим потенциалом $V(\mathbf{r})$, величина и форма которого плавно зависят от координаты z . Таким образом, нам необходимо найти решение уравнения Шредингера

$$\left[\frac{p^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right] \psi = E \psi \quad (1)$$

с непериодическим потенциалом $V(\mathbf{r})$. При решении удобно пользоваться понятиями и представлениями, относящимися к однородному материалу. (Однородность здесь и далее понимается в том смысле, что физические характеристики, усредненные по элементарной ячейке, не зависят от координаты этой ячейки). Пусть $V_0(\mathbf{r}, \alpha)$ есть кристаллический потенциал однородного твердого раствора ($\alpha = \text{const}$), записанный в приближении виртуального кристалла. Будем считать, что нам известны все решения и собственные значения уравнения Шредингера

$$\left[\frac{p^2}{2m_0} + V_0(\mathbf{r}, \alpha) \right] \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \alpha) = E_n(\mathbf{k}, \alpha) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, \alpha) \quad (2)$$

для любого значения параметра α от нуля до единицы. Обозначим решения уравнения (2), отвечающие центру зоны Бриллюэна $\mathbf{k}=0$, через

$$u_n(\mathbf{r}, \alpha) = \psi_{n0}(\mathbf{r}, \alpha), \quad E_n(\alpha) = E_n(0, \alpha). \quad (3)$$

При переходе от одного состава к другому функции $u_n(\mathbf{r}, \alpha)$ изменяются, но при каждом значении α образуют полный ортонормированный базис функций, периодических по кристаллической решетке. Это означает, что функция $u_n(\mathbf{r}, \alpha)$ может быть разложена по любому полному набору, например, по набору, соответствующему значению параметра $\alpha=0$. Обозначая $u_n(\mathbf{r})=u_n(\mathbf{r}, 0)$, мы можем записать

$$u_n(\mathbf{r}, \alpha) = \sum_{n'} T_{n'n}(\alpha) u_{n'}(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Матрица T , очевидно, обладает свойством

$$[T^{-1}(\alpha)]_{nn'} = T_{n'n}^*(\alpha). \quad (5)$$

Отсюда обратное преобразование есть

$$u_n(\mathbf{r}) = \sum_{n'} T_{n'n}^*(\alpha) u_{n'}(\mathbf{r}, \alpha). \quad (6)$$

Обозначим пространство функций, периодических по решетке, через L_0 , а пространство функций, разложимых в ряд Фурье по экспонентам $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ с волновыми векторами, ограниченными пределами первой зоны Бриллюэна, через L_1 . Тогда полное пространство может быть представлено в виде прямого произведения $L_0 L_1$, и любую функцию ϕ из этого пространства однозначно можно представить в виде разложения

$$\phi = \sum_n f_n(\mathbf{r}) u_n(\mathbf{r}), \quad (7)$$

где $f_n(\mathbf{r})$ — функции, принадлежащие пространству L_1 , а u_n — базисные функции из пространства L_0 . Конструктивное доказательство этого утверждения для функций одной переменной было дано Бартом [8].

Основываясь на (6) и (7), можно утверждать, что разложение

$$\phi = \sum_n \chi_n(\mathbf{r}) u_n(\mathbf{r}, \alpha) \quad (8)$$

также является единственным даже в том случае, когда параметр α является функцией координаты z . Достаточное для этого условие состоит в принадлежности функции

$$f_n = \sum_{n'} T_{nn'}(\alpha) \chi_{n'} \quad (9)$$

пространству L_1 .

Очевидно, что в качестве функций $u_n(r, \alpha)$ в разложениях (7) и (8) могут быть использованы решения уравнения (2), относящиеся не только к центру зоны Бриллюэна. В качестве базиса для разложения можно также брать функции, относящиеся к разным точкам зоны Бриллюэна.

Вывод уравнения для огибающих

Пусть в уравнении Шредингера (1) потенциал V имеет вид

$$V(r) = V_0(r, \alpha(z)) + \Phi(z),$$

где $V_0(r, \alpha(z))$ — периодический по переменной r потенциал кристалла, отвечающий составу α твердого раствора, $\Phi(z)$ — потенциал, создаваемый внешними источниками и пространственными зарядами. Считая плавными функции $\alpha(z)$ и $\Phi(z)$, найдем уравнения для огибающих функций χ_n . Подстановка (8) в уравнение (1) с учетом (2) и (3) дает результат

$$\sum_{n, n'} u_n(r, \alpha) H_{nn'} \chi_{n'}(r) = E \sum_n u_n(r, \alpha) \chi_n(r), \quad (10)$$

где

$$H_{nn'} = \left[\frac{p^2}{2m_0} + E_n(\alpha) + \Phi(z) \right] \delta_{nn'} + \frac{(p_\perp)_{nn'} p_\perp}{m_0} + \frac{(\mathcal{P}_z)_{nn'} p_z + p_z (\mathcal{P}_z)_{nn'}}{2m_0} + \frac{(\pi_z^2)_{nn'} \left(\frac{d\alpha}{dz} \right)^2}{2m_0} + \frac{K_{nn'} \frac{d\alpha}{dz}}{2m_0}, \quad (11)$$

$$(p_j)_{nn'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} u_n^*(r, \alpha) p_j u_{n'}(r, \alpha) dr, \quad (12)$$

$$(\mathcal{P}_z)_{nn'} = (p_z)_{nn'} + (\pi_\alpha)_{nn'} \frac{d\alpha}{dz}, \quad (13)$$

$$(\pi_\alpha)_{nn'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} u_n^*(r, \alpha) \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha} u_{n'}(r, \alpha) \right] dr, \quad (14)$$

$$(\pi_\alpha^2)_{nn'} = \sum_l (\pi_\alpha)_{nl} (\pi_\alpha)_{l n'}, \quad (15)$$

$$K_{nn'} = \sum_l [(p_z)_{nl} (\pi_\alpha)_{l n'} + (\pi_\alpha)_{nl} (p_z)_{l n'}]. \quad (16)$$

Дадим необходимые пояснения к выписанным формулам. Уравнение (10) является точным, в (11) под p_\perp понимается перпендикулярная оси z часть оператора импульса, в (12) и (14) интегралы вычисляются по объему элементарной ячейки Ω , при этом величина α считается постоянной, а после вычисления интегралов она объявляется функцией координаты z . Таким образом определяется зависимость коэффициентов в выражении (11) для матричных элементов $H_{nn'}$ от z . Уравнение (10) содержит быстро осциллирующие функции $u_n(r, \alpha)$ в разложениях левой и правой части равенства. Подобно утверждению о единственности разложения (8) мы можем сказать, что обе части уравнения (10) имеют единственное разложение, если функции (9) и $\sum_{n, n'} T_{ln}(z) H_{nn'} \chi_{n'}$ могут быть разложены по базису в пространстве L_1 .

При выполнении этого условия мы имеем право приравнять в уравнении (10) множители при одинаковых функциях $u_n(r, \alpha)$. В результате получаем систему уравнений для огибающих

$$\sum_{n'} H_{nn'} \chi_{n'} = E \chi_n. \quad (17)$$

Можно попытаться отказаться от перечисленных выше условий, накладываемых на функции χ_n и матричные элементы $H_{nn'}$. Очевидно, что если удовлетворяется система уравнений (17), то справедливым оказывается и уравнение (10), однако единственность разложения (8) доказать не удается. Следовательно, могут существовать различные решения (17), приводящие к одной и той же функции (8).

Ограничимся здесь случаем плавно изменяющегося состава твердого раствора, и среди всех решений уравнений (17) будем рассматривать только медленно изменяющиеся в пространстве в согласии с высказанными выше условиями. Тогда требование единственности разложения (8) будет выполнено.

Обратим внимание на появление в элементах эффективного гамильтониана $H_{nn'}$ новых, никем ранее не учитываемых членов, связанных с матричными элементами $(\pi_\alpha)_{nn'}$, а также на симметризованную форму записи линейного по p_z члена. Дифференцируя по параметру α условие нормировки

$$\frac{1}{Q} \int_Q u_n^*(r, \alpha) u_{n'}(r, \alpha) dr = \delta_{nn'}, \quad (18)$$

можно показать, что матрица из элементов $(\pi_\alpha)_{nn'}$ является эрмитовой. Теперь очевидно, что гамильтониан $H_{nn'}$ в форме (11) также является эрмитовым. Симметризованная форма записи линейного по p_z члена в $H_{nn'}$ появилась в нашем выводе совершенно естественно в отличие от работы [7], в которой симметризация была проведена искусственно и связанные с величинами $(\pi_\alpha)_{nn'}$ члены в $H_{nn'}$ были пропущены.

Обсудим несколько подробнее эти новые члены в (11). Они содержат матричные элементы $(\pi_\alpha)_{nn'}$. Из определения (14) следует, что элементы $(\pi_\alpha)_{nn'}$ отличны от нуля только тогда, когда функции u_n и $u_{n'}$ относятся к одному и тому же не-приводимому представлению и преобразуются по одной и той же строке этого представления. Это связано с тем, что дифференцирование по параметру α не изменяет свойств симметрии функций. Если функции являются вещественными, то диагональный матричный элемент $(\pi_\alpha)_{nn}=0$, поскольку эрмитова матрица из элементов $(\pi_\alpha)_{nn'}$ будет в этом случае чисто мнимой. Условие $(\pi_\alpha)_{nn}=0$ сохраняется и в том случае, когда функция u_n отличается от вещественной на фазовый множитель, не зависящий от α . Дифференцируя уравнение (2) при $k=0$ по параметру α и интегрируя результат с множителем $u_{n'}^*(r, \alpha)$, получаем после перестановки $n \rightleftharpoons n'$ полезное выражение для недиагональных матричных элементов

$$(\pi_\alpha)_{nn'} = \frac{i\hbar}{E_n(\alpha) - E_{n'}(\alpha)} \left(\frac{\partial V_0(\alpha)}{\partial \alpha} \right)_{nn'}, \quad (19)$$

где

$$\left(\frac{\partial V_0(\alpha)}{\partial \alpha} \right)_{nn'} = \frac{1}{Q} \int_Q u_n^*(r, \alpha) \frac{\partial V_0(r, \alpha)}{\partial \alpha} u_{n'}(r, \alpha) dr. \quad (20)$$

В формуле (20) интеграл вычисляется при условии, что α есть константа.

Как видно из (11) и (13), новые члены в гамильтониане возникают в третьем и двух последних вкладах в $H_{nn'}$. Они исчезают в приближении $\alpha=\text{const}$. Обычно эти члены не учитываются, хотя никаких количественных оценок в оправдание этого не делается. Полученные нами формулы позволяют подобного рода оценку выполнить, что и предполагается в скором времени сделать.

Построение приведенного гамильтониана

Рассмотрим систему уравнений (17) для плавных функций χ_n с гамильтонианом (11), коэффициенты которого через параметр α зависят от координаты z . Гамильтониан (11) содержит как внутренние, так и межзонные элементы. Наличие последних приводит к зацеплению системы уравнений, решить которую можно только численно и только при условии выделения из этой системы не-

которого конечного числа уравнений. Интересуясь только плавными решениями системы (17) и ограничиваясь энергиями, близкими к одной из зонных энергий $E_m(\alpha)$, можно пойти общепринятым путем, объявив функцию χ_m величиной порядка единицы, а остальные χ_n , ($n \neq m$) величинами первого порядка малости. Тогда, приравнивая члены первого порядка малости (первая производная от χ_m имеет первый порядок малости, как и производная $d\alpha/dz$, вторые производные — второй порядок) в уравнениях (17), для $n \neq m$ находим

$$\chi_n = \frac{1}{E - E_n(\alpha) - \Phi(z)} \left\{ \frac{(\mathbf{p}_\perp)_{nm} \mathbf{p}_\perp}{m_0} + \frac{K_{nm}}{2m_0} \frac{d\alpha}{dz} + \frac{(p_s)_{nm} p_s + p_z (p_z)_{nm}}{2m_0} \right\} \chi_m. \quad (21)$$

Используя эти выражения в уравнении $n = m$ из системы (16) и удерживая члены до второго порядка включительно, получаем

$$H_{mm} \chi_m = E \chi_m, \quad (22)$$

где

$$\begin{aligned} H_{mm} = & \frac{p^2}{2m_0} + E_m(\alpha) + \Phi(z) + \frac{(\mathbf{p}_\perp)_{mm} \mathbf{p}_\perp}{m_0} + \frac{(\mathcal{P}_z)_{mm} p_s + p_z (\mathcal{P}_z)_{mm}}{2m_0} + \frac{(\pi_\alpha^2)_{mm}}{2m_0} \left(\frac{d\alpha}{dz} \right)^2 + \\ & + \frac{K_{mm}}{2m_0} \frac{d\alpha}{dz} + \frac{1}{4m_0^2} \sum_{n \neq m} \left\{ 2(\mathbf{p}_\perp)_{mn} \mathbf{p}_\perp + [(p_s)_{mn} p_s + p_z (p_z)_{mn}] + K_{mn} \frac{d\alpha}{dz} \right\} \frac{1}{E - E_n(\alpha) - \Phi(z)} \times \\ & \times \left\{ 2(\mathbf{p}_\perp)_{nm} \mathbf{p}_\perp + [(p_s)_{nm} p_s + p_z (p_z)_{nm}] + K_{nm} \frac{d\alpha}{dz} \right\}. \end{aligned} \quad (23)$$

Выражение для приведенного гамильтониана оказалось в общем случае весьма громоздким, поэтому мы не будем здесь подробно анализировать входящие в него члены. Заметим только, что обобщение приведенного гамильтониана на случай вырожденного уровня $E_m(\alpha)$ не составляет трудности.

Найдем в качестве примера гамильтониан (23) для электронов вблизи дна зоны проводимости Γ_1 варизонного полупроводника $\text{Ga}_{1-\alpha}\text{Al}_\alpha\text{As}$. Обозначим волновую функцию уровня Γ_1 в однородном полупроводнике через $S(\alpha)$, а волновые функции уровня Γ_{15} через $X(\alpha)$, $Y(\alpha)$, $Z(\alpha)$.

Привлекая соображения симметрии, находим, что матричные элементы $(\mathbf{p}_\perp)_{sn}$, $(p_s)_{sn}$ и $(\pi_\alpha)_{sn}$ отличны от нуля для различных n . Поэтому выражение для приведенного гамильтониана (23) заметно упрощается:

$$H_{ss} = \sum_{\gamma=1}^3 p_\gamma \frac{1}{2m^*(\alpha)} p_\gamma + W(z), \quad (24)$$

где

$$\frac{1}{m^*(\alpha)} = \frac{1}{m_0} + \frac{2}{m_0^2} \sum_z \frac{(\mathcal{P}_{sz})^2}{E - E_z(\alpha)}, \quad \mathcal{P}_{sz} = -i(p_s)_{sz}, \quad (25)$$

$$W(z) = E_s(\alpha) + \Phi(z) + \delta W, \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \delta W(z) = & \frac{\hbar}{2m_0^2} \sum_z \frac{d}{dz} \left[\frac{\mathcal{P}_{sz}}{E - E_z(\alpha)} \left(K_{sz} \frac{d\alpha}{dz} - \hbar \frac{d\mathcal{P}_{sz}}{dz} \right) \right] + \\ & + \frac{1}{4m_0^2} \sum_z \frac{1}{E - E_z(z)} \left(K_{sz} \frac{d\alpha}{dz} - \hbar \frac{d\mathcal{P}_{sz}}{dz} \right)^2. \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь использована малость потенциала $\Phi(z)$ по сравнению с разностью $E - E_z(\alpha)$. Определяемое (25) выражение для $m^*(\alpha)$ есть зависящая от энергии E эффективная масса в зоне Γ_1 . Полагая в формуле (25) $E = E_s(\alpha)$, получаем эффективную массу на дне зоны для твердого раствора, состав которого определяется параметром α . В гамильтониане (24) эффективная масса $m^*(\alpha)$ и «потенциал» W являются плавными функциями координаты z . В обычно используемом для описания поведения электронов в варизонной структуре приближении поправка к потенциальному δW отсутствует. Наши вычисления показывают, что принимаемое во всех предшествующих работах предположение о том, что волновые функции $u_a(r, \alpha)$ одинаковы для всех α , приводит к обращению в нуль величин

K_{Sz} и $d\mathcal{P}_{Sz}/dz$ и, следовательно, добавки δW к потенциалу, если отбросить члены $\sim d\Phi/dz$. Это справедливо, если в качестве эффективной массы в уравнении используется величина, определяемая (25) при энергии E . Если, как это часто делается, использовать в уравнении (24) эффективную массу $m^*(\alpha)$, отвечающую энергии $E_s(\alpha)$, то необходимо включить дополнительные члены в δW . Не вдаваясь в детали вычислений, отметим, что в этом случае поправка δW не исчезает даже в предположении, что все функции $u_n(r, \alpha)$ не зависят от α . Оставшийся член имеет вид

$$\delta W = \frac{\hbar^2}{2m_e^2} \sum_z (\mathcal{P}_{Sz})^2 \frac{d}{dz} \left[\frac{1}{(E_s - E_z)^2} \frac{d}{dz} (E_s + \Phi) \right].$$

Заключение. Рассматривая приближение огибающих для описания электронных состояний в варизонной структуре, мы получили новые результаты, уточняющие широко известные подходы к этой проблеме. Мы с самого начала отказались от обычного предположения о том, что блоховские функции электронов в центре зоны Бриллюэна не зависят от состава твердого раствора, несмотря на то, что соответствующие собственные энергии являются функциями состава. Это позволило получить систему уравнений для плавных огибающих, которая отличается от обычно используемой симметризованной формой записи дифференциальных операторов и наличием дополнительных скалярных как диагональных, так и недиагональных членов. Эрмитовость нашего матричного гамильтониана очевидна, а необходимость искусственной процедуры симметризации гамильтониана, обсуждаемая в [7], полностью снимается в нашем подходе. Появление новых нетривиальных членов в матричном гамильтониане приводит к возникновению дополнительных потенциальных членов в приведенном гамильтониане. Количественная оценка этих членов не проведена, однако из рассмотренных примеров видно, что они не меньше учитываемых в общепринятом подходе непотенциальных членов.

Если распространить систему уравнений (17) с гамильтонианом (11) на случай резкого изменения состава твердого раствора, то новые члены в гамильтониане, описывающие межзонные переходы, будут иметь δ -образный вид вблизи границы гетероперехода. Попытки описания структур с гетерограницами путем использования δ -образных членов в многозонном гамильтониане уже предпринимались [9, 10].

Список литературы

- [1] Capasso F. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1986. V. 16. P. 263—291.
- [2] Bastard G. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 5993—5997.
- [3] Bastard G. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. P. 7584—7597.
- [4] Altarelli M. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 842—845.
- [5] Milanovic A., Tjaptin D. // Phys. St. Sol. (b). 1982. V. 110. P. 687—695.
- [6] Pötz W., Porod W., Ferry D. K. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 3868—3876.
- [7] Pötz W., Ferry D. K. // Superlattices and Microstructures. 1987. V. 3. N 1. P. 57—61.
- [8] Burt M. G. // Semicond. Sci. Techn. 1988. V. 3. N 8. P. 739—753.
- [9] Liu H. C. // Superlattices and Microstructures. 1990. V. 7. N 1. P. 35—38.
- [10] Shi X. F. // Semicond. Sci. Techn. 1989. V. 4. N 3. P. 150—154.

Сибирский физико-технический институт
им. В. Д. Кузнецова при ТГУ
Томск

Получена 12.03.1991
Принята к печати 26.03.1991