

# LCAO — Interpolationsmodell für die Aufspaltung der Valenzbandkante von Germanium im Magnetfeld

H. G. Müller

Institut für Theoretische Physik A der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch. **31a**, 344–350 [1976]; eingegangen am 16. Februar 1976)

*LCAO Interpolation Model for the Splitting of the Valence Band of Germanium in a Magnetic Field*

In a previous paper the application of the LCAO interpolation method to crystal electrons in homogeneous magnetic fields of moderate strength has been described. In the present paper this method is tested for a crystal type which is of general interest. A simple model of the valence band of Germanium is constructed and the highest energy levels are calculated. The magnetic field is assumed in [001] direction. The results can be compared with the Luttinger-Kohn results.

## I. Einleitung

In einem vorausgegangenen Artikel<sup>1</sup>, im folgenden mit A bezeichnet, wurde die LCAO-Interpolationsmethode, die auf Slater und Koster<sup>2</sup> zurückzuführen ist, auf Kristallelektronen im Magnetfeld übertragen. Dabei werden die Matricelemente der LCAO-Methode als anpaßbare Parameter betrachtet, die die Symmetrie der Punktgruppe des Materials enthalten, und es wird die Translationssymmetrie des Kristalls im Magnetfeld exakt berücksichtigt. Man erhält ein Differenzengleichungssystem, aus dessen Untersuchung sich die Eigenwerte ergeben.

Hier soll dieses Verfahren in der Anwendung für ein bestimmtes Kristallgitter untersucht werden. Dabei soll mit Hilfe eines möglichst einfachen Modells die Aufspaltung des Valenzbandes von Halbleitern mit Diamantstruktur, insbesondere von Germanium, berechnet werden. Germanium gehört sicherlich zu den Halbleitern, über die es die detailliertesten experimentellen Untersuchungen und sehr viele theoretische Untersuchungen und Berechnungen gibt. Insbesondere wurde für die Berechnung der Aufspaltung des Valenzbandes von Germanium im homogenen Magnetfeld eine Lösungsmethode von Luttinger und Kohn<sup>3</sup> und Luttinger<sup>4</sup> vorgeschlagen. Mit den Ergebnissen dieser Methode können also die Ergebnisse, die man mit der hier vorgeschlagenen Methode erhält, verglichen werden.

Sonderdruckanforderungen an H. G. Müller, Institut für Theoretische Physik A der Technischen Universität Braunschweig, Mendelssohnstraße 1A, D-3300 Braunschweig.

## II. Konstruktion eines LCAO-Valenzbandmodells

Das Diamantgitter besteht aus zwei kubisch flächenzentrierten Gittern, die gegeneinander verschoben sind. In der kubischen Elementarzelle (Abb. 1)

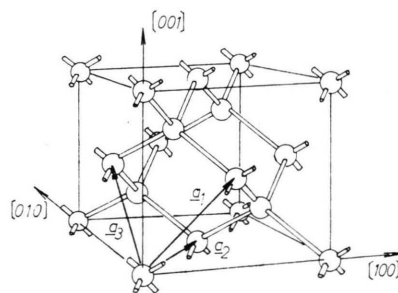


Abb. 1. Kubische Elementarzelle des Diamantgitters.

liegen 8 Atome. Bezeichnet man die Kantenlänge dieses Würfels mit  $a$ , so ist das zweite flächenzentrierte Gitter um  $(-a/4)(1,1,1)$  gegen das Gitter verschoben, dessen kubische Elementarzelle hier dargestellt ist. In Abb. 1 ist außerdem eine mögliche Wahl der kleinsten Elementarzelle des Diamantgitters angegeben. Die elementaren Gittervektoren haben die Koordinaten  $(a/2)(1,0,1)$ ,  $(a/2)(1,1,0)$  und  $(a/2)(0,1,1)$ . In dieser kleinsten Elementarzelle liegen 2 Atome. Die nicht-symmetrische Raumgruppe des Diamantgitters wird mit  $O_h^7$  bezeichnet (siehe z. B. Cornwell<sup>5</sup>). Die Energieniveaus von Germanium sind auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten. So hat man statt einer sechsfach entarteten Valenzbandkante zur Darstellung  $\Gamma_{25}'$  ein vierfach entartetes Niveau zu  $\Gamma_8^+$  und ein abgesenktes zweifach entartetes zu  $\Gamma_7^+$ . Also muß für



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Germanium von den in den Ergänzungen von A angeführten Formeln (A.VII.1 bis A.VII.3) ausgegangen werden. Bei den Symmetrieuntersuchungen der Matrixelemente müssen die irreduziblen Darstellungen der doppelten Punktgruppe  $O_h^D$  berücksichtigt werden.

Das an der Bandkante vierfach entartete Valenzband wird allgemein für kleine  $k$ -Werte durch eine Abhängigkeit der Form

$$E(\mathbf{k}) = A' k^2 \pm \sqrt{B'^2 k^4 + C'^2 (k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2)} \quad (\text{II.1})$$

beschrieben (z. B. Callaway<sup>6</sup>). Es soll nun versucht werden, Energiebänder der Form (II.1) mit einem möglichst einfachen LCAO-Interpolationsmodell zu erhalten. Es ist sinnvoll, von Funktionen auszugehen, deren Winkel- und Spinabhängigkeit so ist, daß sie Basisfunktionen zu  $\Gamma_8^+$  sind. Nach Elliott<sup>7</sup> lauten die entsprechenden Wellenfunktionen zu  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$

$$\Psi_{3/2}^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\mathbf{R}_n} [\Phi_{3/2}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) - \Phi_{3/2}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n + \mathbf{t})] \quad (\text{II.2})$$

Die  $\Phi_{3/2}$  sind Spinoren zum Gesamtdrehimpuls  $J=3/2$  und zum Spin  $1/2$ . Basisfunktionen und Darstellungsmatrizen der Extra-Darstellungen der doppelten Punktgruppe  $O_h^D$  werden von Onodera und Okazaki<sup>8</sup> gegeben. Danach sind Funktionen vom Typ

$$\Phi_{3/2}(\mathbf{r}) - \Phi_{3/2}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) \quad (\text{II.3})$$

Basisfunktionen zur Darstellung  $\Gamma_8^+$ , wenn die  $\Phi_{3/2}$  zum Bahndrehimpuls  $l=1$  gehören. Man kann sie bezüglich der  $z$ -Komponente des Gesamtdrehimpulses diagonalisieren. Mit den Bezeichnungen von Onodera und Okazaki sind in  $|j l \mu\rangle$   $j$  = Gesamtdrehimpuls,  $l$  = Bahndrehimpuls,  $\mu$  =  $z$ -Komponente des Gesamtdrehimpulses. Die Kugelflächenfunktionen sind durch  $|l m\rangle$  und die Spinoren durch

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

gegeben. Dann sind die Winkel- und Spinanteile der  $\Phi_{3/2}$  gegeben durch

$$\begin{aligned} |3/2 \quad 1 \quad 3/2\rangle &= |11\rangle \alpha, \\ |3/2 \quad 1 \quad 1/2\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |10\rangle \alpha + \sqrt{\frac{1}{3}} |11\rangle \beta, \\ |3/2 \quad 1 \quad -1/2\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} |10\rangle \beta + \sqrt{\frac{1}{3}} |1-1\rangle \alpha, \\ |3/2 \quad 1 \quad -3/2\rangle &= |1-1\rangle \beta. \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

Diese  $p_{3/2}$ -Funktionen allein sind Basisfunktionen zur Darstellung  $\Gamma_8^-$ , in der Linearkombination

(II.3) gehören sie jedoch zu  $\Gamma_8^+$  – sind sie doch bezüglich des Inversionszentrums inversionssymmetrisch. Und der Charakter der Darstellung der Inversion ist für  $\Gamma_8^+ + 4$ , für  $\Gamma_8^- - 4$ . Würde man nur einen Funktionensatz pro Elementarzelle ansetzen, müßte man nach Onodera und Okazaki von Funktionen mit  $l$  mindestens gleich zwei ausgehen; bei  $J=3/2$  also von  $d_{3/2}$ -Funktionen. Hier sollen jedoch  $p_{3/2}$ -Funktionen an den Orten der Atome angesetzt werden. Damit sind bei  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$  die  $\Gamma_8^+$  entsprechende Symmetrie ergibt, sollen die Wellenfunktionen für kleine  $\mathbf{k}$  durch die Blochsummen

$$\psi_{\mathbf{k},v}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\mathbf{R}_n} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} [\Phi_v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) - \Phi_v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n + \mathbf{t})] \quad (\text{II.5})$$

ausgedrückt werden. Dabei haben die  $\Phi_v$  eine Winkelabhängigkeit gemäß (II.4). Die Vorgabe einer festen Kombination von  $\Phi_v(\mathbf{r})$  und  $\Phi_v(\mathbf{r} + \mathbf{t})$ , unabhängig von  $\mathbf{k}$ , ist eigentlich nach den Prinzipien der LCAO-Methode nicht erlaubt. Es muß für jede Funktion an jedem Atom der Elementarzelle eine Blochsumme angesetzt werden. Sie ist nur dann zulässig, wenn man voraussetzt, daß alle Matrixelemente zwischen  $\Phi_v(\mathbf{r})$  und  $\Phi_v(\mathbf{r} + \mathbf{t})$  verschwinden. Um das hier untersuchte Modell zu vereinfachen, soll diese Voraussetzung hier zunächst einmal gemacht werden:

$$\int d\tau [\Phi_\mu^*(\mathbf{r}), \hat{H} \Phi_v(\mathbf{r} + \mathbf{t})] = 0. \quad (\text{II.6})$$

Die Auswirkung dieser Voraussetzung soll im folgenden noch untersucht werden – würde sie die Zahl der anzupassenden Parameter zu stark einschränken, müßte man sie fallenlassen. Mit den Funktionen (II.5) lautet die Wellenfunktion

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_v a_v(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k},v}(\mathbf{r}). \quad (\text{II.7})$$

Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung liefert mit der Einschränkung (A.II.14) analog zum Vorgehen in (A.II)

$$\begin{aligned} \sum_v a_v \{ -E \delta_{\mu\nu} + 1/2 \sum_{\mathbf{R}_m} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} \\ \cdot [\int d\tau (\Phi_\mu^*(\mathbf{r}) \hat{H} \Phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)) \\ + \int d\tau (\Phi_\mu^*(\mathbf{r} + \mathbf{t}) \hat{H} \Phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m + \mathbf{t})) \\ - \int d\tau (\Phi_\mu^*(\mathbf{r}) \hat{H} \Phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m + \mathbf{t})) \\ - \int d\tau (\Phi_\mu^*(\mathbf{r} + \mathbf{t}) \hat{H} \Phi_\nu(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m))] \} = 0. \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

Berücksichtigt man, daß der Operator  $\hat{P}(\{I, \mathbf{t}\})$ , der eine Inversion des Koordinatensystems mit einer anschließenden Verschiebung des Ursprungs um den

Vektor  $\mathbf{t}$  bewirkt, mit dem Hamilton-Operator kommutiert,  $\Phi_v(-\mathbf{r}) = -\Phi_v(\mathbf{r})$  und der Hamilton-Operator hermitesch ist, so folgt mit der Bezeichnungsweise

$$E_{r\mu}(\mathbf{a}) = \int d\tau [\Phi_\mu^*(\mathbf{r}) \hat{H} \Phi_v(\mathbf{r}-\mathbf{a})], \quad (\text{II.9})$$

$$\sum_v a_v \{ E_{\mu\nu}(\mathbf{O}) - E \delta_{\mu\nu} + \sum_{\{\mathbf{R}_m\}/2} \cos \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m [E_{\mu\nu}(\mathbf{R}_m) + E_{\nu\mu}^*(\mathbf{R}_m)] - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}_m} [e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} E_{\mu\nu}(\mathbf{R}_m - \mathbf{t}) + e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} E_{\nu\mu}^*(\mathbf{R}_m - \mathbf{t})] \} = 0. \quad (\text{II.10})$$

Würden keinerlei Symmetrierelationen berücksichtigt, müßte man in (II.10) bei einer Beschränkung auf nächste und übernächste Nachbarn 176 Matrixelemente berechnen. Die Zahl der unabhängigen Matrixelemente wird durch die Symmetrie stark reduziert. Bezeichnet man mit  $D_{\mu l}(\mathbf{R})$  die Elemente der Darstellungsmatrix des Operators  $\mathbf{R}$  der Punktgruppe des Kristalls, so folgt bekanntermaßen aus dem Zusammenhang zwischen Basisfunktionen und Darstellung

$$E_{nm}(\mathbf{t}_n) = \sum_{i,j} D_{jn}^*(\mathbf{R}) D_{im}(\mathbf{R}) E_{ji}(\mathbf{R} \mathbf{t}_n). \quad (\text{II.11})$$

Insbesondere ergibt sich mit der Orthogonalitätsrelation für irreduzible Darstellungsmatrizen

$$E_{nm}(\mathbf{O}) = \delta_{nm} E_0. \quad (\text{II.12})$$

Dann müssen bei Berücksichtigung nächster und übernächster Nachbarn noch folgende Matrizen untersucht werden:

Nächste Nachbarn

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mu\nu}^1 &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(-1, -1, -1) \right]; \\ \varepsilon_{\mu\nu}^2 &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(1, 1, -1) \right]; \\ \varepsilon_{\mu\nu}^3 &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(1, -1, 1) \right]; \\ \varepsilon_{\mu\nu}^4 &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(-1, 1, 1) \right]; \end{aligned}$$

Übernächste Nachbarn

$$\begin{aligned} E_{\mu\nu}^1 &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(2, 2, 0) \right]; \\ E_{\mu\nu}^2 &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(2, 0, 2) \right]; \\ E_{\mu\nu}^3 &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(0, 2, 2) \right]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{\mu\nu}^4 &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(-2, 2, 0) \right]; \\ E_{\mu\nu}^5 &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(-2, 0, 2) \right]; \\ E_{\mu\nu}^6 &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(0, -2, 2) \right]; \\ E_{\mu\nu}^7 &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(2, -2, 0) \right]; \\ E_{\mu\nu}^8 &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(2, 0, -2) \right]; \\ E_{\mu\nu}^9 &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(0, 2, -2) \right]; \\ E_{\mu\nu}^{10} &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(-2, -2, 0) \right]; \\ E_{\mu\nu}^{11} &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(-2, 0, -2) \right]; \\ E_{\mu\nu}^{12} &= E_{\mu\nu} \left[ \frac{1}{4} a(0, -2, -2) \right]. \end{aligned}$$

Von den 12 Matrizen für übernächste Nachbarn werden in (II.10) nur die ersten sechs benötigt. Jetzt muß die Zahl der unabhängigen Matrixelemente mit Hilfe der Symmetrierelation (II.11) weiter eingeschränkt werden. Dazu werden die Darstellungsmatrizen von  $\Gamma_8^-$  nach Onodera und Okazaki<sup>8</sup> benutzt. Mit den dort verwendeten Bezeichnungen für die Elemente der Punktgruppe ergeben sich mit (II.11) folgende Beziehungen zwischen den Matrixelementen: Für nächste Nachbarn folgt mit der Untersuchung mit  $C_{4x}^2$ ,  $C_{4y}^2$ ,  $IC_{4z}$  und  $C_3(1, 1, 1)$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\mu\nu}^1 &= \varepsilon_{5-\mu, 5-\nu}^4 = (-1)^{\mu+\nu} \varepsilon_{5-\mu, 5-\nu}^3, \\ \varepsilon_{\mu\nu}^1 &= (-1)^{\mu+\nu} \varepsilon_{\mu\nu}^2 \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

und

$$\varepsilon_{\mu\nu}^1 = \varepsilon^1 \delta_{\mu\nu}. \quad (\text{II.14})$$

Daraus folgt, daß mit der Beziehung (II.6) ein Parameter festgelegt wurde:  $\varepsilon^1 = 0$ .

Für übernächste Nachbarn folgt bei Anwendung von  $C_{4y}^2$ ,  $C_{4z}^2$ ,  $C_{4x}^2$ ,  $IC_{4z}$  und  $C_3^{-1}(1, 1, 1)$

$$\begin{aligned} E_{\mu\nu}^4 &= (-1)^{\mu+\nu} E_{5-\mu, 5-\nu}^1, \\ E_{\mu\nu}^5 &= (-1)^{\mu+\nu} E_{\mu\nu}^2, \\ E_{\mu\nu}^6 &= (-1)^{\mu+\nu} E_{\mu\nu}^3, \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

und es ergeben sich  $E^1$ :

$$\begin{pmatrix} R_{11} & 0 & R_{13} + i I_{13} & 0 \\ 0 & R_{22} & 0 & -R_{13} + i I_{13} \\ R_{13} - i I_{13} & 0 & R_{22} & 0 \\ 0 & -R_{13} - i I_{13} & 0 & R_{11} \end{pmatrix}, \quad (\text{II.16})$$

$E^2$ :

$$\begin{pmatrix} \frac{R_{11}}{4} + \frac{3}{4} R_{22} & \frac{i}{2} R_{13} + I_{13} & -\frac{\sqrt{3}}{4} (R_{11} - R_{22}) & -\frac{i\sqrt{3}}{2} R_{13} \\ -\frac{i}{2} R_{13} + I_{13} & \frac{3}{4} R_{11} + \frac{1}{4} R_{22} & -\frac{i\sqrt{3}}{2} R_{13} & -\frac{\sqrt{3}}{4} (R_{11} - R_{22}) \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} (R_{11} - R_{22}) & \frac{i\sqrt{3}}{2} R_{13} & \frac{3}{4} R_{11} + \frac{1}{4} R_{22} & \frac{i}{2} R_{13} - I_{13} \\ \frac{i\sqrt{3}}{2} R_{13} & -\frac{\sqrt{3}}{4} (R_{11} - R_{22}) & -\frac{i}{2} R_{13} - I_{13} & \frac{R_{11}}{4} + \frac{3}{4} R_{22} \end{pmatrix}. \quad (\text{II.17})$$

Aus  $E^2$  ergibt sich  $E^3$  mit

$$E_{\mu\nu}^3 = (-i)^\mu i^\nu E_{5-\mu, 5-\nu}^2. \quad (\text{II.18})$$

Da  $E_{\mu\nu}(-\mathbf{R}_n) = E_{\nu\mu}^*(\mathbf{R}_n)$  ist, sind damit alle Matrixelemente durch 4 Parameter festgelegt.

Schreibt man (II.10) in der Form

$$\sum_\nu a_\nu(\mathbf{k}) \{ (E^0 - E) \delta_{\mu\nu} + 2 A_{\mu\nu}(\mathbf{k}) \} = 0, \quad (\text{II.19})$$

so ergibt sich mit den Endergebnissen (II.13) bis (II.18)

$$\begin{aligned} A_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = & E_{\mu\nu}^1 \cos \left[ \frac{1}{2} a(k_x + k_y) \right] \\ & + E_{\mu\nu}^2 \cos \left[ \frac{1}{2} a(k_x + k_z) \right] \\ & + E_{\mu\nu}^3 \cos \left[ \frac{1}{2} a(k_y + k_z) \right] \\ & + (-1)^{\mu+\nu} [E_{5-\mu, 5-\nu}^1 \cos \left( \frac{1}{2} a(k_x - k_y) \right) \\ & + E_{\mu\nu}^2 \cos \left( \frac{1}{2} a(k_x - k_z) \right) \\ & + E_{\mu\nu}^3 \cos \left( \frac{1}{2} a(k_y - k_z) \right)]. \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

Aus der Säkulardeterminanten des linearen Gleichungssystems (II.19) erhält man die Energieeigenwerte  $E(\mathbf{k})$ . Sie hängen von fünf Parametern ab.  $E(\mathbf{k})$  soll jetzt für kleine  $\mathbf{k}$ -Werte an die Form (II.1) angepaßt werden, in der drei Parameter auftreten. Der Vergleich mit dem von Elliott<sup>7</sup> aufgestellten Gleichungssystem, aus dem sich (II.1) ergibt, legt nahe

$$R_{13} = 0 \quad (\text{II.21})$$

zu setzen. Damit erhält man aus der Säkulargleichung für kleine  $\mathbf{k}$ -Werte (Entwicklung des Kosinus bis zu Termen in  $k^2$ ):

$$E = E_0 + A k^2 \quad (\text{II.22})$$

$$\pm \sqrt{4 B^2 k^4 + (D^2 - 12 B^2)(k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2)},$$

mit

$$\begin{aligned} A &= -\frac{a^2}{2} (R_{11} + R_{22}), \\ B &= -\frac{a^2}{8} (R_{11} - R_{22}), \\ D &= -a^2 I_{13}. \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

Dieser Ausdruck ist zur Anpassung der Matrixelemente mit (II.1)

$$E = A' k^2 \pm \sqrt{B'^2 k^4 + C'^2 (k_x^2 k_y^2 + k_x^2 k_z^2 + k_y^2 k_z^2)}$$

zu vergleichen. Folglich ergibt sich

$$A = A', \quad B = \pm B'/2, \quad D = \pm \sqrt{3 B'^2 + C'^2}, \quad E_0 = 0. \quad (\text{II.24})$$

### III. Übertragung auf den Fall mit Magnetfeld in [001]-Richtung

Bei Berücksichtigung des Spins und der Spin-Bahn-Kopplung geht man von dem Hamilton-Operator (A.VII.1) aus:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \left[ \frac{1}{2m} (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})^2 + V(\mathbf{r}) \right] \mathcal{E} \\ & + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} [\nabla V(\mathbf{r}) \times (\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})] \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} - \frac{e}{2m} \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B}. \end{aligned} \quad (\text{III.1})$$

Für die Matrixelemente dieses Hamilton-Operators wird die Näherung (A.VII.2) gemacht

$$\begin{aligned} \int \Phi_\mu^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \hat{H}(\mathbf{B}) \Phi_\nu(\mathbf{r}) d\tau \\ = E_{\mu\nu}(-\mathbf{R}_n) + \delta(\mathbf{R}_n) E_{\mu\nu}^\sigma. \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

Dabei ist

$$E_{\mu\nu}^\sigma = -\frac{e}{2m} \int \Phi_\mu^*(\mathbf{r}) \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{B} \Phi_\nu(\mathbf{r}) d\tau. \quad (\text{III.3})$$

Sind die  $\Phi_\nu$  Funktionen mit bekanntem Gesamtdrehimpuls und bekannter  $J_z$ -Quantenzahl [ $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ ], so gilt für die Matrixelemente von  $\hat{\sigma}_z$  (A.VII.3)

$$\langle j m | \hat{\sigma}_z | j' m' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \gamma_j m \hbar. \quad (\text{III.4})$$

$\gamma_j$  wäre hier für  $j = 3/2$  an die experimentell bestimmte Energiestruktur im Magnetfeld anzupassen. In der hier durchgeführten Modellrechnung wird von  $\gamma_j = -2/5$  ausgegangen. Das entspricht  $d_{3/2}$ -Funktionen in jeder Elementarzelle am Ort des Inversionszentrums. Wählt man  $p_{3/2}$ -Funktionen in der Linearkombination (II.3) an den Atomorten, so stößt man auf die Schwierigkeit, die Matrixelemente

$$\int \Phi_{3/2}^*(\mathbf{r}) \hat{\sigma}_z \Phi_{3/2}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) d\tau \quad (\text{III.5})$$

zu bestimmen. Die Wahl von  $d_{3/2}$ -Funktionen ist im übrigen mit der Symmetrie  $T_8^+$  und der in II durchgeführten Ableitung verträglich. Man erhält also für  $\gamma_j = -2/5$

$$E_{\mu\nu}^\sigma = \begin{bmatrix} 3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{bmatrix} \cdot \left( -\frac{1}{5} \hbar \omega_0 \right)$$

mit

$$\hbar \omega_0 = \hbar |e| B/m.$$

Jetzt muß eine möglichst kleine Elementarzelle so gewählt werden, daß  $\mathbf{a}_3$  in Magnetfeldrichtung zeigt. Für den hier angenommenen Fall  $\mathbf{B} \parallel [001]$  wird für

$$\mathbf{a}_3 = \frac{1}{2} a (0 \ 0 \ 2) \quad (\text{III.7a})$$

gewählt und dazu senkrecht die beiden Vektoren

$$\mathbf{a}_1 = \frac{1}{2}a (1 \ 1 \ 0), \quad (\text{III.7b})$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{1}{2}a (-1 \ 1 \ 0). \quad (\text{III.7c})$$

Das Volumen dieser Elementarzelle ist doppelt so groß wie das der normalen Elementarzelle des Diamantgitters. Sie enthält statt zwei vier Atome. Da jedoch die Kombination  $\Phi_v(\mathbf{r}) - \Phi_v(\mathbf{r} + \mathbf{t})$  festgehalten wird, kommt man beim Ansatz von vier Funktionen pro Atom auf  $8 \times 8$ -Matrizen. Die acht Ansatzfunktionen sollen folgendermaßen bezeichnet werden:

$$\Phi_v^I(\mathbf{r}) = \Phi_v(\mathbf{r}) - \Phi_v(\mathbf{r} + \mathbf{t}),$$

$$\Phi_v^{II}(\mathbf{r}) = \Phi_v(\mathbf{r} - \mathbf{s}) - \Phi_v(\mathbf{r} - \mathbf{s} + \mathbf{t})$$

$$\text{mit} \quad \mathbf{s} = \frac{1}{2}a (0, 1, 1). \quad (\text{III.8})$$

Für  $\Omega$  ergibt sich bei dieser Elementarzelle  $\Omega = a^3/2$ , womit sich für

$$\alpha = e B \Omega / \hbar a_3 = e B a^2 / 2 \hbar \quad (\text{III.9})$$

ergibt.

Die Matrizen  $\mathfrak{A}$ ,  $\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{C}$  in der Rekursion (A.IV.3)

$$\mathfrak{A} \mathbf{c}(j-1) + \mathfrak{B}(j, E) \mathbf{c}(j) + \mathfrak{C} \mathbf{c}(j+1) = \mathbf{0} \quad (\text{III.10})$$

ergeben sich damit als  $8 \times 8$ -Matrizen in der Form

$$\begin{pmatrix} H_{\mu\nu}^{II I} & H_{\mu\nu}^{II II} \\ H_{\mu\nu}^{II I} & H_{\mu\nu}^{II II} \end{pmatrix}. \quad (\text{III.11})$$

Dabei ist

$$H_{\mu\nu}^{II I} = H_{\mu\nu}^{II II}.$$

Liegen mehrere Atome in der Elementarzelle, so erhält man die zugehörige Wellenfunktion mit der gleichen Projektionsoperatormethode wie in (A.VII). Betrachtet man das Atom am Ort  $\mathbf{s}$  in der Elementarzelle, so bildet man analog zu (A.VII.4)

$$\begin{aligned} & \hat{P}^{\kappa_2, \kappa_3} \hat{T}_M(\mathbf{R}_j + \mathbf{s}) \Phi_v(\mathbf{r}) \\ &= c \sum_{i_2, i_3} \exp \{i(k_2 a_2 i_2 + k_3 a_3 i_3)\} \\ & \exp \left\{ -\frac{1}{2} i \alpha (j_1 + s_1) i_2 \right\} \\ & \hat{T}_M(j_1 + s_1, i_2 + j_2 + s_2, i_3 + j_3 + s_3) \Phi_v(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

Man erhält für  $H_{\mu\nu}^{II I} = H_{\mu\nu}^{II II}$  entsprechend (A.III.22)

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu}^{II I} &= \sum_{d_2, d_3} \exp \{i k_3 a_3 d_3\} \exp \left\{ \frac{1}{2} i \alpha \kappa_2 d_2 \right\} \\ & \exp \left\{ -\frac{1}{2} i \alpha (i_1 - j_1) d_2 \right\} \exp \{ -i \alpha j_1 d_2 \} \\ & \cdot E_{\mu\nu}[(i_1 - j_1) \mathbf{a}_1 + d_2 \mathbf{a}_2 + d_3 \mathbf{a}_3]. \end{aligned} \quad (\text{III.13})$$

$H_{\mu\nu}^{II II}$  ergibt sich aus  $H_{\mu\nu}^{II I}$ , wenn man  $j_1$  durch  $j_1 - s_1$ ,  $d_2$  durch  $d_2 + s_2$  und  $d_3$  durch  $d_3 + s_3$  ersetzt. Entsprechend erhält man  $H_{\mu\nu}^{II I}$ , wenn man in  $H_{\mu\nu}^{II II}$   $i_1$  durch  $i_1 - s_1$ ,  $d_2$  durch  $d_2 - s_2$  und  $d_3$  durch  $d_3 - s_3$  ersetzt.

Geht man von den Matrixelementen, die man in II erhalten hat, aus, so bekommt man für die Matrizen (III.10):

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}_{\mu\nu}^{II I} &= \mathfrak{A}_{\mu\nu}^{II II} = E_{\mu\nu}^{10} \\ \mathfrak{A}_{\mu\nu}^{II II} &= \exp \{ -i k_3 a_3 / 2 \} \exp \{ i \kappa_2 a / 4 \} \\ & \exp \{ -i \alpha / 8 \} \exp \left\{ -\frac{1}{2} i \alpha (j_1 - \frac{1}{2}) \right\} E_{\mu\nu}^{11} \\ & + \exp \{ -i k_3 a_3 / 2 \} \exp \{ -i \kappa_2 a / 4 \} \\ & \exp \{ i \alpha / 8 \} \exp \left\{ \frac{1}{2} i \alpha (j_1 - \frac{1}{2}) \right\} E_{\mu\nu}^{12} \\ & + \exp \{ i k_3 a_3 / 2 \} \exp \{ i \kappa_2 a / 4 \} \\ & \exp \{ -i \alpha / 8 \} \exp \left\{ -\frac{1}{2} i \alpha (j_1 - \frac{1}{2}) \right\} E_{\mu\nu}^{13} \\ & + \exp \{ i k_3 a_3 / 2 \} \exp \{ -i \kappa_2 a / 4 \} \\ & \exp \{ i \alpha / 8 \} \exp \left\{ \frac{1}{2} i \alpha (j_1 - \frac{1}{2}) \right\} E_{\mu\nu}^{14} \\ & \mathfrak{A}_{\mu\nu}^{II I} = 0. \end{aligned} \quad (\text{III.14})$$

Es gilt

$$\mathfrak{A}_{\mu\nu}(j_1 + 1) = \mathfrak{C}_{\nu\mu}^*(j_1). \quad (\text{III.15})$$

Und es ist

$$\mathfrak{B}_{\mu\nu}^{II I} = \mathfrak{B}_{\mu\nu}^{II II} = E_{\mu\nu}^0 + 2 \cos \left( \frac{1}{2} \alpha \kappa_2 - \alpha j_1 \right) E_{\mu\nu}^4 + E_{\mu\nu}^\sigma - E \delta_{\mu\nu} \quad (\text{III.16})$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{B}_{\mu\nu}^{II II} &= \exp \{ i k_3 a_3 / 2 \} \exp \{ -i \kappa_2 a / 4 \} \\ & \exp \{ i \alpha / 8 \} \exp \{ i j_1 a / 2 \} E_{\mu\nu}^2 \\ & + \exp \{ i k_3 a_3 / 2 \} \exp \{ i \kappa_2 a / 4 \} \\ & \exp \{ -i \alpha / 8 \} \exp \{ -i j_1 a / 2 \} E_{\mu\nu}^3 \\ & + \exp \{ -i k_3 a_3 / 2 \} \exp \{ -i \kappa_2 a / 4 \} \\ & \exp \{ i \alpha / 8 \} \exp \{ i j_1 a / 2 \} E_{\mu\nu}^8 \\ & + \exp \{ -i k_3 a_3 / 2 \} \exp \{ i \kappa_2 a / 4 \} \\ & \exp \{ -i \alpha / 8 \} \exp \{ -i j_1 a / 2 \} E_{\mu\nu}^9, \\ & \mathfrak{B}_{\mu\nu}^{II I} = (\mathfrak{B}_{\nu\mu}^{II II})^*. \end{aligned}$$

Da die  $E_{\mu\nu}^l$  und  $E_{\nu\mu}^\sigma$  bekannt sind, kann die numerische Untersuchung der Rekursion erfolgen. Auf die Einzelheiten der numerischen Schwierigkeiten bei den Untersuchungen gemäß (A.IV) soll hier nicht näher eingegangen werden. Sie lagen hauptsächlich in der Bewältigung numerischer Instabilität, die sich daraus ergibt, daß viele nahezu singuläre Matrizen miteinander multipliziert werden müssen und die resultierende Determinante von einer fast singulären Matrix, die aus sehr großen Zahlen besteht, gebildet werden muß. Mit Hilfe eines Ver-



fahrens der schrittweisen Verbesserung des Anfangsvektors<sup>9</sup> konnten schließlich numerisch stabile Ergebnisse erhalten werden.

#### IV. Die berechnete Aufspaltung des Valenzbandes von Germanium

Es wurde die Aufspaltung der Valenzbandkante von Germanium in einem – modellmäßig angenommenen – Magnetfeld von 100 T in [001]-Richtung für  $k_3$  und  $\kappa_2$  gleich null berechnet. Für  $k_3 = 0$  spaltet das Gleichungssystem sowohl im Fall mit als auch im Fall ohne Magnetfeld in zwei voneinander unabhängige Gleichungssysteme auf. Das eine (G1) koppelt nur die Funktionen  $\Phi_{3/2}$  und  $\Phi_{-1/2}$  und das andere (G2) nur die Funktionen  $\Phi_{1/2}$  und  $\Phi_{-3/2}$ . Es ergeben sich auch im Magnetfeld zwei voneinander unabhängige Energieniveauleitern (G1, G2). Die Ausgangsparameter werden nach Kane<sup>10</sup> gewählt:

$$\begin{aligned} A' &= -13,0 \hbar^2/2m, & |B'| &= 8,9 \hbar^2/2m, \\ |C'| &= 10,3 \hbar^2/2m. \end{aligned} \quad (\text{IV.1})$$

Außerdem ist nach Dresselhaus, Kip und Kittel<sup>11</sup> auch  $B' < 0$  und  $C^2 > 0$ . Deshalb wird

$$\begin{aligned} A' &= -13,0 \hbar^2/2m, & B' &= -8,9 \hbar^2/2m, \\ C' &= 10,3 \hbar^2/2m \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

gesetzt, und nach Wyckoff<sup>12</sup> wird

$$a = 5,657 \text{ \AA} \quad (\text{IV.3})$$

gewählt. Die nach (II.23) und (II.24) noch freien Vorzeichen wurden in folgender Weise festgelegt:

$$\begin{aligned} R_{11} &= -(1/a^2) (A' - 2B'), \\ R_{22} &= -(1/a^2) (A' + 2B'), \\ I_{13} &= -(1/a^2) (3B'^2 + C'^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (\text{IV.4})$$

Mit diesen Parametern wurde die Aufspaltung des Valenzbandes von Germanium berechnet.

Das Ergebnis ist für die Energieskala (G1) in Abb. 2 und für (G2) in Abb. 3 festgehalten. Es wird mit dem Ergebnis der Berechnung nach Kohn, Luttinger verglichen. Dazu wurde, ausgehend von den gleichen Parametern (IV.2), das Gleichungssystem nach KL für Magnetfeld in [001]-Richtung unter Berücksichtigung der Anisotropie gelöst. Für Silizium wurden die Eigenwerte dieses Problems von Owner-Petersen und Samuelson<sup>13</sup> bestimmt. Hier werden die Eigenwerte der beiden  $2 \times 2$ -Differenzgleichungssysteme, die sich nach KL für die-

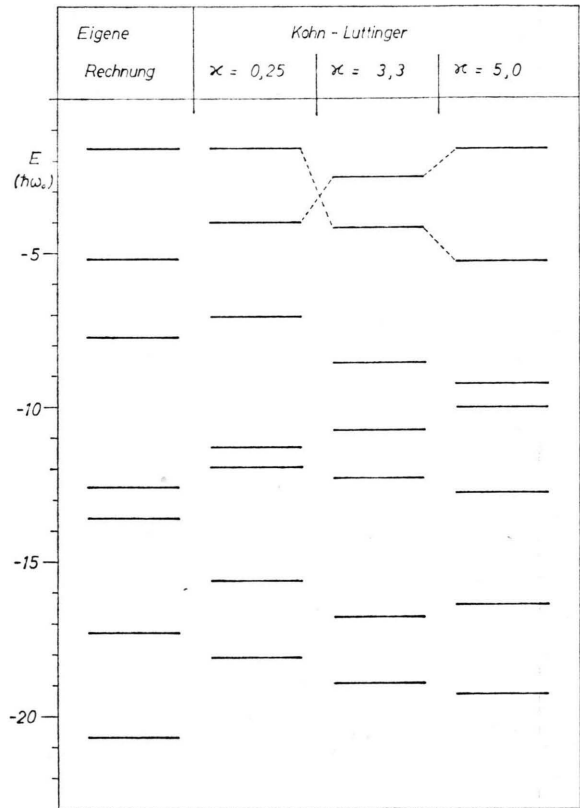


Abb. 2. Aufspaltung des Valenzbandes von Germanium, Magnetfeld in [001]-Richtung, Skala G1.

sen Fall ergeben, mit der hier vorgeschlagenen Methode der Untersuchung einer Rekursion bestimmt. Die Energieniveaus, die sich für die Parameter (IV.2) und für  $\kappa = 3,3$  (nach Roth, Lax und Zwerdling<sup>14</sup>) ergeben, sind in den Abb. 2 und 3 zum Vergleich eingetragen. Da sich bei Berücksichtigung der Symmetrie  $T_8^+$  der Parameter  $\kappa$  noch ändern könnte, wurde er außerdem so angepaßt, daß die höchsten Niveaus der Skala G1 übereinstimmten. Es ergaben sich als zwei mögliche Werte  $\kappa = 0,25$  und  $\kappa = 5,0$ . Auch die mit diesen Parametern nach KL berechneten Energiewerte sind in den Abb. 2 und 3 eingetragen. Die Energiewerte sind in Einheiten von  $\hbar \omega_0$  aufgetragen.

Es zeigt sich, daß die mit der hier vorgeschlagenen Methode berechneten Energiewerte qualitativ am besten mit den Werten übereinstimmen, die man nach der KL-Methode mit  $\kappa = 0,25$  erhält. Quantitativ sind Abweichungen vorhanden. Die Struktur der Niveauskalen G1 aus der eigenen Rechnung und nach KL ( $\kappa = 0,25$ ) ist als sehr ähnlich zu bezeich-

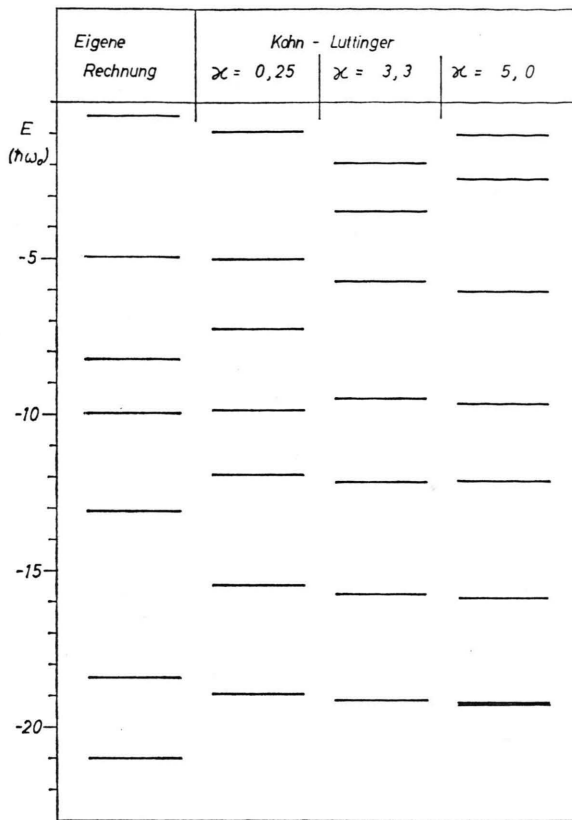


Abb. 3. Aufspaltung des Valenzbandes von Germanium, Magnetfeld in [001]-Richtung, Skala G2.

nen, und obwohl nur das höchste Niveau der Skala G1 angepaßt wurde, wird auch bei der Skala G2 für  $\kappa=0,25$  für die höchsten Energieniveaus eine bessere Übereinstimmung erzielt als für die anderen  $\kappa$ -Werte.

Die mäßige quantitative Übereinstimmung braucht nicht nur darin begründet zu sein, daß hier zwei Näherungen verglichen werden, die von ganz entgegengesetzten Standpunkten ausgehen, sondern sie wird zum Teil eventuell auch dadurch beeinflusst, daß für diese Rechnungen ein unphysikalisch hohes Magnetfeld von 100 T angenommen wurde, das die Energiestruktur durchaus beeinflussen kann; zumal hier von nichtparabolischen Bändern ausgegangen wird.

Über die Annahme eines realistischen Magnetfeldes hinaus wäre es zur Verbesserung der hier durchgeführten Rechnungen für Germanium möglich, keine feste Kombination für  $\Phi_v(\mathbf{r})$  und  $\Phi_v(\mathbf{r}+\mathbf{t})$  mehr zu wählen. Außerdem könnte man die Funktionen des abgesenkten  $\Gamma_7^+$ -Niveaus und s-Funktionen berücksichtigen. Diese Punkte sollten im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr untersucht werden. Es sollte hier an einem konkreten Beispiel demonstriert werden, wie die LCAO-Interpolationsmethode zu einer Berechnungsmöglichkeit der Energieniveaus führt.

Vor weiteren umfassenderen Untersuchungen sollte versucht werden, die numerische Methode weiter zu optimieren. Man sollte insbesondere versuchen, eine Transformation des Differenzengleichungssystems so durchzuführen, daß eine Konvergenzverbesserung erzielt wird. Möglicherweise kann ein Zusammenhang mit den hermiteschen Funktionen hergestellt werden.

Herrn Prof. G. Simon und allen Kollegen und Freunden in den Instituten für Theoretische Physik an der TU Braunschweig danke ich für die Zusammenarbeit in den vergangenen Jahren.

<sup>1</sup> H. G. Müller, Z. Naturforsch. **30 a**, 1378 [1975].

<sup>2</sup> J. C. Slater u. G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 [1954].

<sup>3</sup> J. M. Luttinger u. W. Kohn, Phys. Rev. **97**, 869 [1955].

<sup>4</sup> J. M. Luttinger, Phys. Rev. **102**, 1030 [1956].

<sup>5</sup> J. F. Cornwell, Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids, North-Holland, Amsterdam 1969.

<sup>6</sup> J. Callaway, Quantum Theory of the Solid State, Academic Press, New York 1974.

<sup>7</sup> R. J. Elliott, Phys. Rev. **96**, 266–287 [1954].

<sup>8</sup> Y. Onodera u. M. Okazaki, J. Phys. Soc. Japan **21**, 2400 [1966].

<sup>9</sup> H. G. Müller, Dissertation, Braunschweig 1975.

<sup>10</sup> O. E. Kane, J. Phys. Chem. Sol. **1**, 82 [1956].

<sup>11</sup> G. Dresselhaus, A. F. Kip u. C. Kittel, Phys. Rev. **98**, 368 [1955].

<sup>12</sup> R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures I, Wiley & Sons, New York 1965.

<sup>13</sup> M. Owner-Petersen u. M. R. Samuelsen, Phys. Stat. Sol. **28**, 211 [1968].

<sup>14</sup> L. M. Roth, B. Lax u. S. Zwerdling, Phys. Rev. **114**, 90 [1959].