

# Symmetrieeigenschaften der Energiebänder der Chalkopyritstruktur

Von R. SANDROCK und J. TREUSCH

Institut für Theoretische Physik der Universität Marburg/Lahn

(Z. Naturforsch. **19 a**, 844–850 [1964]; eingegangen am 4. März 1964)

Die Ausnutzung gruppentheoretischer Methoden gestattet eine Untersuchung von Bandstrukturen allein auf Grund der Kristallsymmetrie. Diese Methoden werden auf ternäre Halbleiter mit Chalkopyritstruktur angewandt. Dazu werden die Charaktertafeln aller Wellenvektorguppen zur Raumgruppe  $D_{2d}^{12}$  aufgestellt. Aus ihnen werden qualitative Folgerungen für die Bandstruktur mit und ohne Spin gezogen. Sie betreffen die Entartung von Bändern, die mögliche Lage der Bandextrema sowie die Spin–Bahn-Aufspaltung. Die Ergebnisse werden mit den entsprechenden Bandformen der Zinkblendestruktur verglichen.

Die Chalkopyritstruktur hat ihren Namen von dem Mineral  $\text{CuFeS}_2$ , Chalkopyrit oder Kupfer-Eisenkies. Sie tritt allgemein auf bei Halbleitern der Zusammensetzung  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  und  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ . Besonders der zweite Typ verspricht große Vorteile für technische Anwendungen. Von ihm sind acht Verbindungen bekannt, nämlich Arsenide und Phosphide mit Zn oder Cd als  $\text{A}^{\text{II}}$  und Si, Ge, Sn als  $\text{B}^{\text{IV}}$ <sup>1</sup>. Unter ihnen wurde vor allem  $\text{CdSnAs}_2$  experimentell erforscht; es soll im folgenden als Mustersubstanz dienen. Seine elektrischen Eigenschaften ähneln denen von InSb und InAs ( $\mu_n > 12\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei Zimmertemperatur, wahrscheinlich sogar wesentlich höher;  $E_G = 0,23 \text{ eV}$ ); als ternäre Verbindung weist es aber eine stärkere Phononenstreuung auf und damit eine geringere Wärmeleitung. Dieses kleine Verhältnis von thermischer zu elektrischer Leitfähigkeit macht  $\text{CdSnAs}_2$  besonders interessant für thermoelektrische Anwendungen.

Die  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ - bzw.  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ -Verbindungen lassen sich als Nachbildungen der III–V- bzw. II–VI-Typen auffassen, z.B. ist  $\text{CdSnAs}_2$  isoelektronisch aus InAs abgeleitet. Andere Möglichkeiten wie  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_6^{\text{VI}}$  (Antichalkopyritgitter) sind nicht stabil. Dagegen existieren Nachbildungen der Form  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}_2^{\text{IV}}\text{C}_3^{\text{V}}$  und  $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  (Leerstellengitter, genauer:  $\text{A}^0\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_3^{\text{VI}}$ ). Bei diesen sind die Metallatome entweder statistisch auf die Gitterplätze verteilt; dann lassen sich natürlich keine Symmetrievergleichungen anstellen. Oder die Verbindungen haben – sofern sie überhaupt eine geordnete Phase bilden – die gleiche Raumgruppe wie ZnS und daher auch dieselbe Bandstruktur (soweit diese durch die Symmetrie bestimmt ist).

<sup>1</sup> Für einen Überblick über die Eigenschaften der Halbleiter mit Chalkopyritstruktur vgl. O. MADELUNG, Physics of III–V-Compounds and Related Semiconductors, J. Wiley & Sons, New York (im Druck) mit ausführlichen Literaturangaben.

## 1. Kristallstruktur und Raumgruppe

Die Chalkopyritstruktur ist im wesentlichen eine Überstruktur auf dem Zinkblendegitter. Dieses besteht aus zwei ineinander gesetzten kubisch-flächenzentrierten Gittern. Besetzt man darin das Metall-Teilgitter nach Abb. 1 je zur Hälfte mit Atomen verschiedener Sorte derart, daß die mittlere Zahl der Valenzelektronen erhalten bleibt, so gelangt man zum Chalkopyritgitter. Allerdings erfährt das ursprünglich kubische Grundgitter bei dieser Substitution häufig eine leichte tetragonale Verzerrung; das Achsenverhältnis  $c/a$  schwankt zwischen 1,878 für  $\text{CdGeP}_2$  und 2,00 für  $\text{ZnSnAs}_2$ ; bei  $\text{CdSnAs}_2$  beträgt

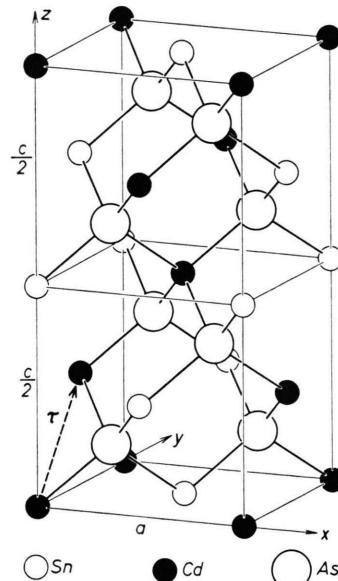


Abb. 1. Elementarzelle der Chalkopyritstruktur (unverzerrt,  $c/a = 2$ ). Faßt man hierin alle kleinen Kugeln als Atome gleicher Sorte auf, so erhält man zwei Elementarzellen des Zinkblendegitters.



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 digitized 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.

es 1,957. (Dabei ist  $c$  die Ausdehnung der Elementarzelle aus Abb. 1 in  $z$ -Richtung,  $a$  diejenige in  $x$ - und  $y$ -Richtung.) Außerdem sitzen die Nichtmetallatome etwas exzentrisch in den sie umgebenden metallischen Tetraedern. Diese Verzerrungen verringern jedoch nicht die Symmetrie der Anordnung.

Die Elementarzelle<sup>2</sup> (Abb. 1) enthält vier Formeleinheiten  $\text{Cd Sn As}_2$ . Das ganze Gitter lässt sich aus den folgenden Atomlagen aufbauen:

$$\begin{aligned} \text{As in } & \left(u, \frac{a}{4}, \frac{c}{8}\right), \left(-u, \frac{3a}{4}, \frac{c}{8}\right), \\ & \left(\frac{3a}{4}, u, \frac{7c}{8}\right), \left(\frac{a}{4}, -u, \frac{7c}{8}\right); u \gtrsim \frac{a}{4}; \\ \text{Cd in } & (0, 0, 0), \left(0, \frac{a}{2}, \frac{c}{4}\right); \\ \text{Sn in } & \left(0, 0, \frac{c}{2}\right), \left(0, \frac{a}{2}, \frac{3c}{4}\right), \end{aligned}$$

wobei jeder der genannten Punkte den Ursprung für ein tetragonal-raumzentriertes Translationsgitter mit derselben Atomsorte und den Kantenlängen  $(a, a, c)$  bildet.

Dieses BRAVAIS-Gitter wird durch die Matrix

$$A = \begin{pmatrix} -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{a}{2} & -\frac{a}{2} & \frac{a}{2} \\ \frac{c}{2} & \frac{c}{2} & -\frac{c}{2} \end{pmatrix}$$

charakterisiert in dem Sinn, daß  $A \mathbf{n}$  mit ganzzahligen Spaltenvektoren  $\mathbf{n}$  das ganze Gitter erzeugt. Das reziproke Gitter besteht aus den Punkten  $\mathbf{l}B$  mit ganzzahligen Zeilenvektoren  $\mathbf{l}$  und

$$B = 2\pi \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{a} & \frac{1}{c} \\ \frac{1}{a} & 0 & \frac{1}{c} \\ \frac{1}{a} & \frac{1}{a} & 0 \end{pmatrix};$$

es ist tetragonal-flächenzentriert mit Kantenlängen  $\frac{4\pi}{a}, \frac{4\pi}{a}, \frac{4\pi}{c}$ . Durch Errichtung der senkrechten Halbierungsebenen auf den Verbindungsgeraden zu den Nachbarpunkten eines Gitterpunktes erhält man die BRILLOUIN-Zone (Abb. 2).

Dieses Polyeder hat die Symmetrie eines Prismas mit quadratischer Basis ( $D_{4h}$ ): eine vierzählige Achse (001), vier zweizählige Achsen (100), (010), (110), (110) sowie die Inversion und deren Kombinationen mit den Drehungen. Von diesen 16 Operationen gehören aber nur die Hälfte (nämlich die

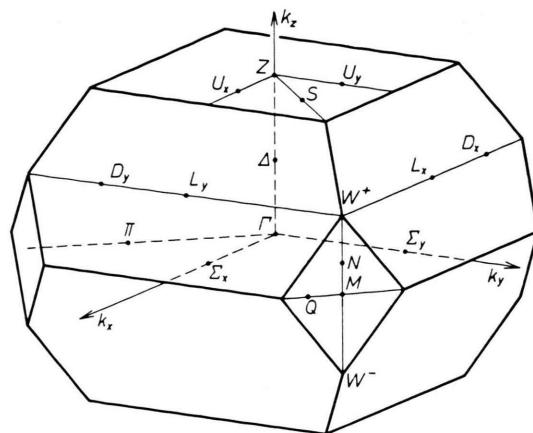


Abb. 2. BRILLOUIN-Zone der Chalkopyritstruktur mit allen Symmetriepunkten und -achsen im Innern und auf der Oberfläche.

Rotations- und Spiegelungsanteile der acht in Tab. 1 aufgeführten Elemente) zur Punktgruppe  $D_{2d}$  der Chalkopyritstruktur. Ihre Raumgruppe  $D_{2d}^{12}$  ist nicht-symmorph; die Hälfte ihrer Elemente ist mit einer nichtprimitiven Translation  $\tau = (0, \frac{a}{2}, \frac{c}{4})$  verbunden. Die typischen Elemente von  $D_{2d}^{12}$  sind in Tab. 1 zusammengestellt (in der Bezeichnung von SEITZ und HERRING); aus ihnen erhält man die ganze Raumgruppe durch Hinzunahme aller primitiven Translationen  $A \mathbf{n}$  des tetragonal-raumzentrierten Gitters.

## 2. Charaktertafeln der Wellenvektorgruppen

Alle Folgerungen, die sich auf Grund der Kristallsymmetrie ziehen lassen, sind aus den Charakteren der irreduziblen Darstellungen der Wellenvektorgruppen  $G_{\mathbf{k}}$  aller reduzierten  $\mathbf{k}$ -Vektoren abzulesen<sup>3</sup>. Dabei ist  $G_{\mathbf{k}}$  definiert als die Menge der  $\{\alpha | \mathbf{a}\} \in D_{2d}^{12}$  mit  $\alpha \mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{K}$ , wo  $\mathbf{K}$  ein primitiver Vektor des reziproken Gitters ist. Die reduzierten  $\mathbf{k}$ -Vektoren sind diejenigen, die im Innern oder auf der Oberfläche der BRILLOUIN-Zone enden.

Tab. 2 enthält alle Symmetriepunkte, -achsen und -ebenen der BRILLOUIN-Zone, d. h. alle  $\mathbf{k}$ -Vektoren, deren Wellenvektorgruppen  $G_{\mathbf{k}}$  außer der Identität  $\varepsilon$  noch weitere Punktgruppenanteile  $\alpha \in D_{2d}$  enthalten; diese bilden die Punktgruppe  $G_{\mathbf{k}}^0$ . (Die übrigen Punkte in Abb. 2 sind nicht durch räumliche Symmetrie ausgezeichnet, sondern durch ihr Verhalten bei Zeitumkehr.)

<sup>2</sup> Strukturberichte 2, 48 [1937].

<sup>3</sup> G. F. KOSTER, Solid State Phys. 5, 173 [1957].

Element	xyz geht über in				Bedeutung
$\{\varepsilon 0\}$	$x$	$y$	$z$		Identität
$\{\delta_4^2 0\}$	$x$	$y$	$z$		$\pi$ -Drehung um (001)-Achse
$\{\sigma_4 0\} = \{\iota\delta_4 0\}$	$y$	$\bar{x}$	$\bar{z}$		$\frac{\pi}{2}$ -Drehung um (001)-Achse mit Inversion
$\{\sigma_4^3 0\} = \{\iota\delta_4^3 0\}$	$y$	$x$	$z$		$\frac{3\pi}{2}$ -Drehung um (001)-Achse mit Inversion
$\{\delta_2 \mathbf{\tau}\}$	$x$	$\bar{y} + \frac{a}{2}$	$\bar{z} + \frac{c}{4}$		$\pi$ -Drehung um (100)-Achse
$\{\delta'_2 \mathbf{\tau}\}$	$\bar{x}$	$y + \frac{a}{2}$	$\bar{z} + \frac{c}{4}$		$\pi$ -Drehung um (010)-Achse
$\{\varrho \mathbf{\tau}\}$	$y$	$x + \frac{a}{2}$	$z + \frac{c}{4}$		Spiegelung an der Ebene $x = y$
$\{\varrho' \mathbf{\tau}\}$	$\bar{y}$	$\bar{x} + \frac{a}{4}$	$z + \frac{c}{4}$		Spiegelung an der Ebene $x = -y$

Tab. 1. Typische Operationen der Raumgruppe  $D_{2d}^{12}$ .

Punkte	Koordinaten	$G_k^0$	Elemente von $G_k^0$	Ordnung von $G_k^0$
Innere Punkte:				
$\Gamma$	0 0 0	$D_{2d}$	$\varepsilon \delta_4^2 \sigma_4 \sigma_4^3 \delta_2 \delta'_2 \varrho \varrho'$	8
$\Delta$	0 0 $k$	$C_{2v}$	$\varepsilon \delta_4^2 \varrho \varrho'$	4
$\Sigma_x$	$k$ 0 0	$C_2$	$\varepsilon \delta_2$	2
$\Sigma_y$	0 $k$ 0	$C_2$	$\varepsilon \delta_2$	2
$\Omega$	Ebene $k_x = -k_y$	$C_s$	$\varepsilon \varrho$	2
Oberflächenpunkte:				
$Z$	0 0 $\frac{2\pi}{c}$	$D_{2d}$	$\varepsilon \delta_4^2 \sigma_4 \sigma_4^3 \delta_2 \delta'_2 \varrho \varrho'$	8
$W^\pm$	$\frac{\pi}{a} \frac{\pi}{a} \pm \frac{\pi}{c}$	$D_{2d}$	$\varepsilon \delta_4^2 \sigma_4 \sigma_4^3 \delta_2 \delta'_2 \varrho \varrho'$	8
$N$	$\frac{\pi}{a} \frac{\pi}{a} k_z$	$C_{2v}$	$\varepsilon \delta_4^2 \varrho \varrho'$	4
$U_x$	$k_x 0 \frac{\pi}{c}$	$C_2$	$\varepsilon \delta_2$	2
$U_y$	0 $k_y \frac{\pi}{c}$	$C_2$	$\varepsilon \delta'_2$	2
$D_x$	$k_x \frac{\pi}{a} \frac{\pi}{c}$	$C_2$	$\varepsilon \delta_2$	2
$D_y$	$\frac{\pi}{a} k_y \frac{\pi}{c}$	$C_2$	$\varepsilon \delta'_2$	2
$R$	Ebene $k_x + k_y = \frac{2\pi}{c}$	$C_s$	$\varepsilon \varrho'$	2

Tab. 2. Symmetriepunkte, -achsen und -ebenen der BRILLOUIN-Zone.

Die Angabe der Charaktertafeln (Tab. 3 ... 9) ist unproblematisch, solange  $\mathbf{k}$  im Innern der BRILLOUIN-

Zone liegt, also für die Punkte  $\Gamma$ ,  $\Delta$ ,  $\Sigma$ ,  $\Omega$ . Denn dann sind die irreduziblen Darstellungen von  $G_k$  gegeben durch

$$D(\{\beta|\mathbf{b}\}) = \exp\{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{b}\} \Gamma(\beta),$$

wobei  $\Gamma(\beta)$  eine irreduzible Darstellung von  $G_k^0$  ist. Letztere sind aber für alle Punktgruppen bei KOSTER<sup>3</sup> tabelliert.

Für die Oberflächenpunkte  $Z$ ,  $W$ ,  $N$ ,  $U$ ,  $D$ ,  $R$  ist diese bequeme Berechnung nicht anwendbar. Nach HERRING<sup>4</sup> benutzt man häufig die Klassenmultiplikationskoeffizienten, mit deren Hilfe auch CHALDYSHEV<sup>5</sup> die vorliegende Struktur behandelt hat. Statt dessen bedienen wir uns des weitaus eleganteren Verfahrens von ZAK<sup>6</sup>. Dieses bestimmt die Charaktere einer nichtsymmornphen Raumgruppe  $G$  aus denen einer symmornphen invarianten Untergruppe  $H$  vom Index  $g/h=2$  mit Hilfe der sogenannten Charakteristiken. Man nennt zwei Darstellungen  $\Delta$ ,  $\tilde{\Delta}$  von  $H$  konjugiert, wenn ein Element  $b \in G - H$  existiert, so daß  $\tilde{\Delta}(a) = \Delta(b^{-1} a b)$  für alle  $a \in H$ . Dann lautet das Ergebnis von ZAK: Jedes Paar  $\Delta$ ,  $\tilde{\Delta}$  konjugierter irreduzibler Darstellungen von  $H$  mit Charakteren  $\xi$ ,  $\tilde{\xi}$  erzeugt eine Darstellung  $D$  von  $G$  mit doppelter Dimension und den Charakteren

$$\chi(a) = \begin{cases} \xi(a) + \tilde{\xi}(a) & \text{für } a \in H, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases}$$

Jede selbstkonjugierte irreduzible Darstellung ( $\Delta$ ,  $\tilde{\Delta}$  äquivalent) von  $H$  mit Charakter  $\xi$  erzeugt zwei in-

<sup>4</sup> C. HERRING, J. Franklin Inst. **233**, 525 [1942].

<sup>5</sup> V. A. CHALDYSHEV u. V. N. POKROVSKII, Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Fiz. **2**, 173 [1960]. — V. A. CHALDYSHEV u. G. F. KARAVAEV, ibid. **5**, 103 [1963].

<sup>6</sup> J. ZAK, J. Math. Phys. **1**, 165 [1960].

äquivalente Darstellungen  $D, \tilde{D}$  von  $G$  mit den Charakteren:

$$\begin{aligned}\chi(a) &= \tilde{\chi}(a) = \xi(a), \\ \chi(ba) &= -\tilde{\chi}(ba) = \pm U \chi(a)\end{aligned}$$

für  $a \in H$  und beliebiges, aber festes  $b$ , das kein Element von  $H$  ist.  $U$  berechnet sich aus  $\Delta(b^2) = U^2$ .

In dieser einfachen Form ergeben sich die Charaktere nur unter der (bei uns erfüllten) Bedingung, daß alle selbstkonjugierten Darstellungen von  $H$  eindimensional sind; andernfalls ist die Zaksche Vorschrift zu korrigieren<sup>7</sup>.

Die benötigten symmorphen invarianten Untergruppen  $H$  lassen sich sehr leicht angeben: Sie bestehen aus allen Elementen von  $G_k$ , die  $\tau$  nicht enthalten (z. B. ist bei den Punkten  $Z$  und  $W$ , für die  $G = D_{2d}^{12}$  gilt,  $H = S_4^2$ ). Da sie symmorph sind, also das direkte Produkt einer Punktgruppe mit einer Translationsgruppe, können ihre Charaktere wie bei

PARMENTERS Zinkblendeuntersuchung<sup>8</sup> unmittelbar aus den Charaktertafeln der Punktgruppen entnommen werden.

Die genannten Verfahren sind unverändert auch für die Doppelgruppen<sup>9</sup> anwendbar. Zu ihnen gelangt man, wenn man die Raumgruppenoperationen auf Spinoren wirken läßt. Da diese unter einer  $2\pi$ -Drehung  $\{\bar{\epsilon}|0\}$  in ihr Negatives übergehen, muß die Gruppe um dieses Element und alle Produkte  $\{\bar{\epsilon}|0\} \{\alpha|\mathbf{a}\} = \{\bar{\alpha}|\mathbf{a}\}$  erweitert werden. Die Charaktere der Extradarstellungen der so entstehenden Doppelgruppe sind in den Charaktertafeln jeweils unter dem Strich aufgeführt. Dabei ist zu beachten, daß für die Extradarstellungen

$$\chi(\{\bar{\alpha}|\mathbf{a}\}) = -\chi(\{\alpha|\mathbf{a}\}),$$

während für die Einfachdarstellungen

$$\chi(\{\bar{\alpha}|\mathbf{a}\}) = \chi(\{\alpha|\mathbf{a}\})$$

gilt.

Tab. 3 . . . 9. Charaktertafeln für die Wellenvektorguppen der Chalkopyritstruktur. Oberhalb der ausgezogenen Linien stehen jeweils die einfachen, darunter die Extradarstellungen.

$\Gamma$	$\{\epsilon 0\}$	$\{\bar{\epsilon} 0\}$	$\{\delta_4^2 0\}$	$\{\bar{\delta}_4^2 0\}$	$\{\sigma_4^2 0\}$	$\{\bar{\sigma}_4^2 0\}$	$\{\delta_2 \tau\}$	$\{\bar{\delta}_2 \tau\}$	$\{\varrho \tau\}$	$\{\bar{\varrho} \tau\}$
$\Gamma_1$	1						1		1	
$\Gamma_2$	1			1			1		-1	
$\Gamma_3$	1			1			-1		1	
$\Gamma_4$	1			1			-1		-1	
$\Gamma_5$	2			-2			0		0	
$\Gamma_6$	2	-2		0			$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	
$\Gamma_7$	2	-2		0			$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	

Tab. 3.

$\Delta$	$\{\epsilon 0\}$	$\{\bar{\epsilon} 0\}$	$\{\delta_4^2 0\}$	$\{\bar{\delta}_4^2 0\}$	$\{\varrho \tau\}$	$\{\bar{\varrho} \tau\}$	$\{\varrho' \tau\}$	$\{\bar{\varrho}' \tau\}$
$\Delta_1$	1				$\eta_k$		$\eta_k$	
$\Delta_2$	1		-1		$\eta_k$		$-\eta_k$	
$\Delta_3$	1		1		$-\eta_k$		$-\eta_k$	
$\Delta_4$	1		-1		$-\eta_k$		$\eta_k$	
$\Delta_5$	2	-2		0		0		0

$$\text{Tab. 4. } \eta_k = \exp \left\{ i \frac{c \cdot k}{4} \right\} = \begin{cases} 1 & \text{für } \Delta \rightarrow \Gamma, \\ i & \text{für } \Delta \rightarrow Z \end{cases}$$

$\Sigma_x U_x D_x$	$\{\epsilon 0\}$	$\{\bar{\epsilon} 0\}$	$\{\delta_2 \tau\}$	$\{\bar{\delta}_2 \tau\}$
$\Sigma_{x1}$	1		1	
$\Sigma_{x2}$	1		-1	
$\Sigma_{x3}$	1	-1	$i$	$-i$
$\Sigma_{x4}$	1	-1	$-i$	$i$

Tab. 5.

$\Sigma_y U_y D_y$	$\{\epsilon 0\}$	$\{\bar{\epsilon} 0\}$	$\{\delta_2' \tau\}$	$\{\bar{\delta}_2' \tau\}$
$\Sigma_{y1} \Omega_1$		1		$\lambda_k$
$\Sigma_{y2} \Omega_2$		1		$-\lambda_k$
$\Sigma_{y3} \Omega_3$	1	-1	$i\lambda_k$	$-i\lambda_k$
$\Sigma_{y4} \Omega_4$	1	-1	$-i\lambda_k$	$i\lambda_k$

$$\text{Tab. 6. } \lambda_k = \begin{cases} \exp \left\{ i \frac{k_y \cdot a}{2} \right\} & \text{für } \Sigma_y, U_y, D_y, \\ \exp \left\{ \frac{1}{4} i (-k_x a + k_y a + k_z c) \right\} & \text{für } \Omega, R. \end{cases}$$

<sup>7</sup> H. W. STREITWOLF, Zur Bestimmung der Charaktere von irreduziblen Darstellungen nichtsymmorphen Raumgruppen, Deutsch. Akad. Wiss. Berlin, Veröff. d. Phys.-Techn. Inst. Nr. 2 (1962).

<sup>8</sup> R. H. PARMENTER, Phys. Rev. **100**, 573 [1955].

<sup>9</sup> R. J. ELLIOTT, Phys. Rev. **96**, 280 [1954].

$Z$	$\{\varepsilon 0\}$	$\{\varepsilon 0\}$	$\{\delta_4^2 0\}$	$\{\sigma_4 0\}$	$\{\sigma_4 0\}$	$\{\sigma_4^3 0\}$	$\{\sigma_4^3 0\}$	$\{\delta_2 \boldsymbol{\tau}\}$	$\{\delta'_2 \boldsymbol{\tau}\}$	$\{\varrho \boldsymbol{\tau}\}$	$\{\varrho' \boldsymbol{\tau}\}$
$Z_1$	1		-1		-i		i	-1	1	i	-i
$Z_2$	1		-1		i		-i	1	-1	i	-i
$Z_3$	1		-1		i		-i	-1	1	-i	i
$Z_4$	1		-1		-i		i	1	-1	-i	i
$Z_5$	2		2		0		0	0	0	0	0
$Z_6$	2	-2	0	$-i\sqrt{2}$	$i\sqrt{2}$	$-i\sqrt{2}$	$i\sqrt{2}$	0	0	0	0
$Z_7$	2	-2	0	$i\sqrt{2}$	$-i\sqrt{2}$	$i\sqrt{2}$	$-i\sqrt{2}$	0	0	0	0

Tab. 7.

$W^\pm$	$\{\varepsilon 0\}$	$\{\varepsilon 0\}$	$\{\delta_4^2 0\}$	$\{\delta_4^2 0\}$	$\{\sigma_4 0\}$	$\{\sigma_4 0\}$	$\{\sigma_4^3 0\}$	$\{\sigma_4^3 0\}$	$\{\delta_2 \boldsymbol{\tau}\}$	$\{\delta_2 \boldsymbol{\tau}\}$	$\{\delta'_2 \boldsymbol{\tau}\}$	$\{\delta'_2 \boldsymbol{\tau}\}$	$\{\varrho \boldsymbol{\tau}\}$	$\{\varrho \boldsymbol{\tau}\}$	$\{\varrho' \boldsymbol{\tau}\}$	$\{\varrho' \boldsymbol{\tau}\}$
$W_1^+$	2		0		1-i		1+i		0		0		0		0	
$W_2^+$	2		0		-1+i		-1-i		0		0		0		0	
$W_3^+$	1	-1	-i	i	$-\omega^3$	$\omega^3$	$-\omega$	$\omega$	i	-i	-1	1	$-\omega$	$\omega$	$\omega^3$	$-\omega^3$
$W_4^+$	1	-1	-i	i	$-\omega^3$	$\omega^3$	$-\omega$	$\omega$	-i	i	1	-1	$\omega$	$-\omega$	$-\omega^3$	$\omega^3$
$W_5^+$	1	-1	-i	i	$\omega^3$	$-\omega^3$	$\omega$	$-\omega$	i	-i	-1	1	$\omega$	$-\omega$	$-\omega^3$	$\omega^3$
$W_6^+$	1	-1	-i	i	$\omega^3$	$-\omega^3$	$\omega$	$-\omega$	-i	i	1	-1	$-\omega$	$\omega$	$\omega^3$	$-\omega^3$
$W_7^+$	2	-2	$2i$	$-2i$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$W_1^-$	2		0		1+i		1-i		0		0		0		0	
$W_2^-$	2		0		-1-i		-1+i		0		0		0		0	
$W_3^-$	1	-1	i	-i	$\omega$	$-\omega$	$\omega^3$	$-\omega^3$	i	-i	1	-1	$-\omega^3$	$\omega^3$	$\omega$	$-\omega$
$W_4^-$	1	-1	i	-i	$\omega$	$-\omega$	$\omega^3$	$-\omega^3$	-i	i	-1	1	$\omega^3$	$-\omega^3$	$-\omega$	$\omega$
$W_5^-$	1	-1	i	-i	$-\omega$	$\omega$	$-\omega^3$	$\omega^3$	i	-i	1	-1	$\omega^3$	$-\omega^3$	$-\omega$	$\omega$
$W_6^-$	1	-1	i	-i	$-\omega$	$\omega$	$-\omega^3$	$\omega^3$	-i	i	-1	1	$-\omega^3$	$\omega^3$	$\omega$	$-\omega$
$W_7^-$	2	-2	$-2i$	$2i$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tab. 8.  $\omega = \sqrt[4]{-1} = (1+i)/\sqrt{2}$ .

$N$	$\{\varepsilon 0\}$	$\{\varepsilon 0\}$	$\{\delta_4^2 0\}$	$\{\delta_4^2 0\}$	$\{\varrho \boldsymbol{\tau}\}$	$\{\varrho \boldsymbol{\tau}\}$	$\{\varrho' \boldsymbol{\tau}\}$	$\{\varrho' \boldsymbol{\tau}\}$
$N_1$	2		0		0		0	
$N_2$	1	-1	i	-i	$\zeta_k$	$-\zeta_k$	$i\zeta_k$	$-i\zeta_k$
$N_3$	1	-1	i	-i	$-\zeta_k$	$\zeta_k$	$-i\zeta_k$	$i\zeta_k$
$N_4$	1	-1	-i	i	$\zeta_k$	$-\zeta_k$	$i\zeta_k$	$-i\zeta_k$
$N_5$	1	-1	-i	i	$-\zeta_k$	$\zeta_k$	$i\zeta_k$	$-i\zeta_k$

Tab. 9.  $\zeta_k = \exp \left\{ i \frac{k_z c}{4} \right\}$ .

### 3. Folgerungen für die Bandstruktur von Kristallen des Chalkopyrittyps

Physikalisch kann man die Chalkopyritstruktur  $D_{2d}^{12}$  als eine gestörte Zinkblendestruktur  $T_d^2$  auffassen, ebenso wie PARMENTER<sup>8</sup> das Zinkblendepotential als eine Deformation des Diamantpotentials ( $O_h^7$ ) ansieht. Beim Übergang  $O_h^7 \rightarrow T_d^2$  kann die BRILLOUIN-Zone beibehalten werden; daher ist für jeden ihrer Punkte ein Vergleich der Darstellungen in beiden Strukturen möglich. Der Übergang  $T_d^2 \rightarrow D_{2d}^{12}$  erfordert dagegen eine Verdoppelung der Elementarzelle (Abb. 1) und damit eine unstetige

Deformation der BRILLOUIN-Zone. Zur Zuordnung ihrer Oberflächenpunkte vgl. <sup>5</sup>.

Im Innern verursacht die Symmetrieverringerung eine Aufspaltung folgender Zinkblendeniveaus (in der Notierung von PARMENTER<sup>8</sup>):

$$I_{12} \rightarrow I_1 + I_3, \quad I_{15} \rightarrow I_4 + I_5, \quad I_{25} \rightarrow I_2 + I_5,$$

$$I_8 \rightarrow I_6 + I_7, \quad A_5 \rightarrow \Sigma_3 + \Sigma_4 \quad (\text{nur in } x \text{- und } y\text{-Richtung}).$$

Das erklärt sich aus der Auszeichnung der tetragonalen  $z$ -Achse beim Chalkopyrit: z. B. transformieren sich die Basisfunktionen  $x, y, z$  unter den Operationen von  $T_d$  irreduzibel nach  $I_{15}$ , unter  $D_{2d}$  jedoch einzeln nach  $I_5(x, y)$  bzw.  $I_4(z)$ <sup>10</sup>.

Tab. 10 enthält die Verträglichkeitsrelationen<sup>8</sup> für die Übergänge zwischen Symmetriepunkten, -achsen und -ebenen der BRILLOUIN-Zone; Tab. 11 beschreibt den Übergang vom spinlosen zum Spinfall.

Zum Aufsuchen der Bandextrema benutzen wir folgende Auswahlregel<sup>8</sup>: Der Energiegradient im

<sup>10</sup> F. M. GASHIMZADE, Fiz. Tverd. Tela 5, 1199 [1963].

Einfachdarstellungen				Extradarstellungen:				
$\Gamma_1 \rightarrow A_1$	$\Sigma_1$	$\Omega_1$		$\Gamma_6 \rightarrow \{$	$A_5$	$\Sigma_3 + \Sigma_4$	$\Omega_3 + \Omega_4$	
$\Gamma_2 \rightarrow A_3$	$\Sigma_2$	$\Omega_2$		$\Gamma_7 \rightarrow \}$				
$\Gamma_3 \rightarrow A_3$	$\Sigma_1$	$\Omega_2$		$Z_6 \rightarrow \{$	$A_5$	$U_3 + U_4$	$\Omega_3 + \Omega_4$	
$\Gamma_4 \rightarrow A_1$	$\Sigma_2$	$\Omega_1$		$Z_7 \rightarrow \}$				
$\Gamma_5 \rightarrow A_2 + A_4$	$\Sigma_1 + \Sigma_2$	$\Omega_1 + \Omega_2$		$W_3^+ \rightarrow N_5$	$D_3$	$\Omega_4$	$R_3$	
$Z_1 \rightarrow A_2$	$U_{x2}$	$U_{y1}$	$\Omega_2$	$W_4^+ \rightarrow N_4$	$D_4$	$\Omega_3$	$R_4$	
$Z_2 \rightarrow A_2$	$U_{x1}$	$U_{y2}$	$\Omega_2$	$W_5^+ \rightarrow N_4$	$D_3$	$\Omega_3$	$R_4$	
$Z_3 \rightarrow A_4$	$U_{x2}$	$U_{y1}$	$\Omega_1$	$W_6^+ \rightarrow N_5$	$D_4$	$\Omega_4$	$R_3$	
$Z_4 \rightarrow A_4$	$U_{x1}$	$U_{y2}$	$\Omega_1$	$W_7^+ \rightarrow N_2 + N_3$	$D_3 + D_4$	$\Omega_3 + \Omega_4$	$R_3 + R_4$	
$Z_5 \rightarrow A_1 + A_3$	$U_1 + U_2$	$\Omega_1 + \Omega_2$		$W_3^- \rightarrow N_2$	$D_3$	$\Omega_3$	$R_3$	
$W_1^\pm \} \rightarrow \{ N_1 \quad \Omega_1 + \Omega_2 \quad R_1 + R_2$				$W_4^- \rightarrow N_3$	$D_4$	$\Omega_4$	$R_4$	
$W_2^\pm \} \rightarrow \{ D_{x1} + D_{x2} \quad D_{y1} + D_{y2}$				$W_5^- \rightarrow N_3$	$D_3$	$\Omega_4$	$R_4$	
$N_1 \rightarrow R_1 + R_2 \quad \Omega_1 + \Omega_2$				$W_6^- \rightarrow N_2$	$D_4$	$\Omega_3$	$R_3$	
$A_1, A_4 \rightarrow \Omega_1$				$W_7^- \rightarrow N_4 + N_5$	$D_3 + D_4$	$\Omega_3 + \Omega_4$	$R_3 + R_4$	
$A_2, A_3 \rightarrow \Omega_2$				$N_2 N_5 \rightarrow R_3 \quad \Omega_3$				
				$N_3 N_4 \rightarrow R_4 \quad \Omega_4$				
				$A_5 \rightarrow \Omega_3 + \Omega_4$				

Tab. 10. Verträglichkeitstafeln für Chalkopyrit.

$\Gamma_i$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$
$\Gamma_i \times D_{1/2}$	$\Gamma_6$	$\Gamma_6$	$\Gamma_7$	$\Gamma_7$	$\Gamma_6 + \Gamma_7$
$Z_i$	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$Z_4$	$Z_5$
$Z_i \times D_{1/2}$	$Z_6$	$Z_7$	$Z_7$	$Z_6$	$Z_6 + Z_7$
$W_i$		$W_1$		$W_2$	
$W_i \times D_{1/2}$		$W_3 + W_4 + W_7$		$W_5 + W_6 + W_7$	
$A_i \times D_{1/2} = A_5, i = 1, \dots, 4$					
$N_1 \times D_{1/2} = N_2 + N_3 + N_4 + N_5$					
$\Sigma_i \times D_{1/2} = \Sigma_3 + \Sigma_4, i = 1, 2$ (ebenso $D, U, R, \Omega$ )					

Tab. 11. Verträglichkeiten zwischen Einfach- und Extradarstellungen (Spin-Bahn-Aufspaltung).

$\mathbf{k}$ -Raum ist proportional zum Erwartungswert des Impulses; dessen Matrixelemente

$$\langle \psi_k^i | \hbar/i \nabla | \psi_k^j \rangle$$

können aber nur dann von Null verschieden sein, wenn die reduzible Produktdarstellung  $D_k^* \times D \times D_k$  die Einheitsdarstellung enthält. Hierbei ist  $D_k$  die irreduzible Darstellung mit den Basisfunktionen  $\psi_k^i$ ,  $D$  die Darstellung des Gradientenvektors bzw. seiner Komponenten.

Weitere Informationen liefert die Berücksichtigung der Zeitumkehrsymmetrie. Mit Hilfe des HERRING-Tests<sup>11</sup> findet man an zusätzlichen Entartungen:

- a) ohne Spin:  $Z_1$  mit  $Z_3$ ,  $Z_2$  mit  $Z_4$ ,  $A_2$  mit  $A_4$ ,  $Q_1$  mit  $Q_2$ ,  $S_1$  mit  $S_2$ ;

<sup>11</sup> C. HERRING, Phys. Rev. 52, 361 [1937].

b) mit Spin:  $Z_6$  mit  $Z_7$ ,  $M_2$  mit  $M_4$ ,  $M_3$  mit  $M_5$ ,  $L_3$  mit  $L_4$ ,  $Q_3$  mit  $Q_4$ ,  $S_3$  mit  $S_4$ .

Außerdem folgt aus der Zeitumkehrsymmetrie trotz des fehlenden Inversionszentrums  $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$ .

Damit ergibt sich folgendes Bild für das Verhalten der Energiebänder in den Symmetriepunkten der BRILLOUIN-Zone (Abb. 3, 4):  $\Gamma$  ist im spinlosen Fall für alle Bänder Extremum in allen Richtungen der  $k_x - k_y$ -Ebene sowie nach  $k_z$ , im Spinfall nur noch in Richtung  $k_z$ .

$Z$ : Die eindimensionalen, paarweise entarteten Bänder  $Z_1 + Z_3$  und  $Z_2 + Z_4$  sind extremal in beliebiger horizontaler und in (001)-Richtung.  $Z_5$  hat verschwindenden Gradienten in horizontaler Richtung. Im Spinfall hat  $Z$  überall endlichen Anstieg.

$W$  hat ohne Spin nur in  $k_z$ -Richtung verschwindenden Gradienten. Mit Spin sind die eindimensionalen Bänder  $W_3, \dots, W_6$  in beliebiger Richtung extremal,  $W_7$  in horizontaler Richtung.

$M$  hat endlichen Anstieg außer in Richtung (110) und im spinlosen Fall (001).

$L$  ist nur im spinlosen Fall Extremum (in beliebiger Richtung).

Wir wollen die gewonnenen Aussagen mit PARMETERS<sup>8</sup> Ergebnissen für die Zinkblendestruktur vergleichen. Wegen der geänderten BRILLOUIN-Zone ist dieser Vergleich nur in deren Zentrum  $\Gamma$  sinnvoll. Im spinlosen Fall bringt hier der Übergang zum Chalkopyrit zwar eine Aufspaltung von Ent-

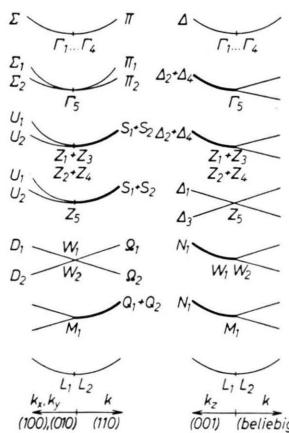


Abb. 3. Verhalten möglicher Bänder  $E(\mathbf{k})$  in der Umgebung von Symmetriepunkten für Chalkopyrit, ohne Berücksichtigung des Spins. Fettdruck bezeichnet zweifach entartete Bänder.

artungen (s. o.);  $\Gamma$  bleibt jedoch für dieselben Richtungen wie bei der Zinkblende Extremum (lediglich

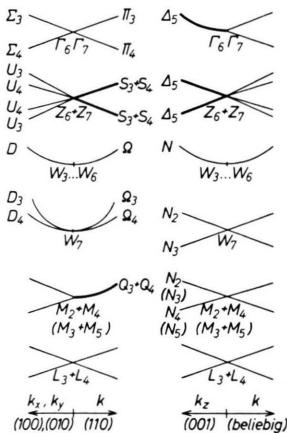


Abb. 4. Verhalten möglicher Bänder  $E(\mathbf{k})$  in der Umgebung von Symmetriepunkten für Chalkopyrit, mit Berücksichtigung des Spins.

für die (111)-Richtung  $A$  lässt sich das bei  $\Gamma_5$  nicht mehr folgern).

Im Spinfall hat die Zinkblendestruktur zwei verschiedene Typen von Bändern im Punkt  $\Gamma$ : das vierfach entartete  $\Gamma_8$  (kein Extremum) und die beiden in ihren Symmetrieeigenschaften gleichen, zweifach entarteten  $\Gamma_6$  und  $\Gamma_7$  (Extrema in den drei Koordinatenrichtungen und in Richtung  $A$ ). Beim Chalkopyrit gibt es nur noch den letzteren Typ; ein Verschwinden des Energiegradienten lässt sich nur noch für die Richtung  $k_z$  fordern, entsprechend der Auszeichnung der tetragonalen Kristallachse.

Bei der vorliegenden Struktur lassen sich also weniger Schlüsse aus der Kristallsymmetrie ziehen als bei der Zinkblende. Immerhin scheint es bemerkenswert, daß bei der vorgenommenen Symmetrieverminderung von 24 auf 8 Punktgruppenelemente überhaupt noch so weitgehende Aussagen möglich sind.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. MADELUNG für die stete Förderung unserer Arbeit und viele anregende Diskussionen und Hinweise.

# Bestimmung der Energiebandstruktur von Kristallen mit Chalkopyritgitter nach der Kp-Störungsrechnung

Von M. LIETZ und U. RÖSSLER

Institut für Theoretische Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn

(Z. Naturforschg. 19 a, 850—856 [1964]; eingegangen am 4. März 1964)

Die Methode der Kp-Störungsrechnung wird kurz beschrieben. Für die Symmetriepunkte der BRILLOUIN-Zone werden die  $E(\mathbf{K})$ -Funktionen angegeben. Bei der Diskussion der Ergebnisse wird speziell für den Punkt  $I'$  der Bezug zum Bandverlauf in Kristallen mit Zinkblende- und Wurtzitgitter hergestellt.

Nachdem in den letzten Jahren zahlreiche Arbeiten über die Berechnung der Bandstrukturen der Element- und binären Halbleiter erschienen sind, wendet sich das Interesse nun den ternären Halbleitern zu. Einige physikalische Eigenschaften, die Kristallstruktur und die Raumgruppe der Chalcopyritstruktur sind in der voranstehenden Arbeit<sup>1</sup> angegeben.

Die Kp-Störungsrechnung ist bisher auf Halbleiter mit Diamant-<sup>2-4</sup> (Raumgruppe  $O_h^7$ ), Zinkblende-<sup>5, 6</sup> (Raumgruppe  $T_d^2$ ) und Wurtzitstruktur<sup>7, 8</sup> (Raumgruppe  $C_{6v}^4$ ) angewandt worden.

Ein Zusammenhang zwischen Gittersymmetrie und Bandstruktur wird beim Vergleich der oben genannten Kristalltypen und ihrer Bandstrukturen deutlich. Während zum Beispiel beim Diamantgitter in den

<sup>1</sup> R. SANDROCK u. J. TREUSCH, Z. Naturforschg. **19a**, 844 [1964], vorangehende Arbeit.

<sup>2</sup> G. DRESELHAUS, A. F. KIP u. C. KITTEL, Phys. Rev. **98**, 368 [1955].

<sup>3</sup> G. DRESSELHAUS, Dissertation, University of California 1955.

<sup>4</sup> E. O. KANE, J. Phys. Chem. Solids 1, 83 [1956].

<sup>5</sup> G. DRESSELHAUS, Phys. Rev. **100**, 580 [1955].

<sup>6</sup> E. O. KANE, J. Phys. Chem. Solids **1**, 249 [1957].

<sup>7</sup> E. I. RASHBA, Soviet Phys.-Solid State **1**, 368 [1959].

<sup>8</sup> E. I. RASHBA u. V. I. SHEKA, Fiz. Tverd. Tela, Akad. Nauk SSSR, Otd. Fiz. Mat. Nauk, Sb. Statei **2**, 162 [1959].