

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.); Γ bleibt jedoch für dieselben Richtungen wie bei der Zinkblende Extremum (lediglich

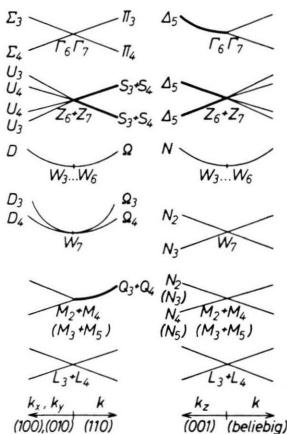


Abb. 4. Verhalten möglicher Bänder $E(\mathbf{k})$ in der Umgebung von Symmetriepunkten für Chalkopyrit, mit Berücksichtigung des Spins.

für die (111)-Richtung A lässt sich das bei Γ_5 nicht mehr folgern).

Im Spinfall hat die Zinkblendestruktur zwei verschiedene Typen von Bändern im Punkt Γ : das vierfach entartete Γ_8 (kein Extremum) und die beiden in ihren Symmetrieeigenschaften gleichen, zweifach entarteten Γ_6 und Γ_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 Chalkopyritstruktur sind in der voranstehenden Arbeit¹ angegeben.

Die Kp-Störungsrechnung ist bisher auf Halbleiter mit Diamant-²⁻⁴ (Raumgruppe O_h^7), Zinkblende-^{5, 6} (Raumgruppe T_d^2) und Wurtzitstruktur^{7, 8} (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

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

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

³ G. DRESSELHAUS, Dissertation, University of California 1955.

⁴ E. O. KANE, J. Phys. Chem. Solids 1, 83 [1956].

⁵ G. DRESSELHAUS, Phys. Rev. **100**, 580 [1955].

⁶ E. O. KANE, J. Phys. Chem. Solids 1, 249 [1957].

⁷ E. I. RASHBA, Soviet Phys.-Solid State 1, 368 [1959].

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



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.

Punkten Γ und L der BRILLOUIN-Zone alle Bänder ein Extremum haben und außerdem für die Valenzbandkante in X ein Extremum wahrscheinlich ist, liegen die Extrema für die Valenzbandkante $\Gamma_8(\Gamma_4)$ beim Zinkblendegitter, also bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung, außerhalb von Γ auf den (111)-Achsen. Diese Lage der Bandextrema hängt mit dem Fehlen des Inversionszentrums im Zinkblendegitter zusammen. Außerdem ist die Leitungsbandkante in Γ gleichzeitig Bandextremum, wenn sie nicht entartet ist (Γ_1 bei SiC und AlP)⁹. Ist sie hingegen dreifach entartet (Γ_4 bei GaAs und BN)⁹, so hat sie bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung dieselbe Struktur wie die Valenzbandkante. In allen Punkten X und W findet man Extrema für alle Bänder.

Wenn man die Bandstrukturen des kubischen Zinkblende- und des hexagonalen Wurtzitgitters im Punkt Γ vergleicht, stellt man fest, daß die dreifach entartete Valenzbandkante beim Übergang zur hexagonalen Wurtzitstruktur in einen einfachen Term Γ_1 und einen zweifach entarteten Γ_6 aufspaltet. Diese Aufspaltung ist eine Folge der Auszeichnung einer Koordinatenachse (c -Achse) und wird deshalb auch beim Übergang zwischen den Raumgruppen T_d^2 (Zinkblende) und D_{2d}^{12} (Chalkopyrit) gefunden.

Bei der Diskussion unserer Ergebnisse verweisen wir, wo es wichtig erscheint, auf die entsprechenden Ergebnisse für die Gitter mit höherer Symmetrie.

Bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung erhält man statt (4) die Gleichung

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} + \frac{\hbar}{m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}) \left(\mathbf{p} + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \times \nabla V \right) \right\} u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \left\{ E(\mathbf{k} + \mathbf{K}) - \frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{K})^2}{2m} \right\} u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

in der

$$H' = \frac{\hbar}{m} \mathbf{K} \cdot \mathbf{p} + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}}{4m^2c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V) + \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma}$$

als Störpotential behandelt wird.

Die Störungsrechnung für entartete Eigenwerte führt auf eine Säkulardeterminante vom Grade der Entartung des betreffenden Eigenwertes. In zweiter Näherung lautet diese Determinante, wenn mit H' das Störpotential bezeichnet wird:

$$\left| (\psi_{n\varrho} | H' | \psi_{n\nu}) + \sum_{l \neq n} \frac{(\psi_{n\varrho} | H' | \psi_l) (\psi_l | H' | \psi_{n\nu})}{E_n - E_l} - \varepsilon \delta_{\varrho\nu} \right| = 0. \quad (6)$$

Dabei bedeuten n und l einzelne Terme, $\psi_{n\varrho}$, $\psi_{n\nu}$ sind Eigenfunktionen nullter Näherung zum entarteten Term E_n , und ψ_l ist Eigenfunktion nullter Nä-

1. Kp-Störungsrechnung

Man geht aus von der SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Elektron im periodischen Potential $V(\mathbf{r})$ des Kristallgitters

$$\left\{ \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right\} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1)$$

$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ kann wegen der Periodizität des Gitterpotentials $V(\mathbf{r})$ als Blochsche Wellenfunktion

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp\{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

geschrieben werden, wobei $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ periodisch mit den Gittertranslationsvektoren ist. Mit (2) folgt aus (1) die Gleichung

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \right\} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \\ = \left\{ E(\mathbf{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right\} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (3)$$

Unter der Annahme, $E(\mathbf{k})$ sei aus Gl. (3) bekannt, berechnet man die Energie $E(\mathbf{k} + \mathbf{K})$ in der Umgebung des durch \mathbf{k} bezeichneten Punktes der BRILLOUIN-Zone aus

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{p} \right\} u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \\ = \left\{ E(\mathbf{k} + \mathbf{K}) - \frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{K})^2}{2m} \right\} u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (4)$$

indem man $(\hbar/m) \mathbf{K} \cdot \mathbf{p}$ als Störpotential behandelt.

Bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung erhält man statt (4) die Gleichung

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2} (\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} + \frac{\hbar}{m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}) \left(\mathbf{p} + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \times \nabla V \right) \right\} u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) \\ = \left\{ E(\mathbf{k} + \mathbf{K}) - \frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{K})^2}{2m} \right\} u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (5)$$

herung zum Energiewert E_l . $\varepsilon + (\hbar^2/2m) K^2$ gibt die Korrektur am Eigenwert E_n in zweiter Näherung an.

Die Gruppentheorie erlaubt uns, aus den in (6) auftretenden Matrixelementen alle auszuscheiden, die

⁹ F. BASSANI u. M. YOSHIMINE, Phys. Rev. 130, 20 [1963].

aus Symmetriegründen Null sind. Zunächst müssen wir dazu das Transformationsverhalten der Eigenfunktionen nullter Näherung gegenüber den Symmetriegerungen der Raumgruppe D_{2d}^{12} bzw. der Gruppe des Wellenvektors kennen. Die Eigenfunktionen sind Basisfunktionen zu den irreduziblen Darstellungen der betrachteten Gruppe, und im Falle eindimensionalen Darstellungen geben die Charaktere direkt das Transformationsverhalten an. Bei mehrdimensionalen Darstellungen kann man für Punktgruppen die Verfahren von v. d. LAGE, BETHE¹⁰ und BELL¹¹ verwenden, für nichtsymmetrische Raumgruppen wie D_{2d}^{12} lässt sich jedoch keine allgemeine Methode angeben.

Die Basisfunktionen der Extradarstellungen folgen aus denen der Einfachdarstellungen durch Multiplikation mit den Spinfunktionen $|+\rangle, |-\rangle$.

Die auftretenden Matrixelemente sind von der Form

$$(\psi_{n\mu} | H' | \psi_{m\nu}) ,$$

bedeuten also innere Produkte von $\psi_{n\mu}$ mit $H' \psi_{m\nu}$. Die Entwicklung von $H' \psi_{m\nu}$ nach den Eigenfunktionen des ungestörten HAMILTON-Operators ergibt

$$H' \psi_{m\nu} = \sum_{l,q,\lambda} h_{lq}^\lambda \psi_{lq}^\lambda ,$$

wobei l die Summation über die Eigenwerte des ungestörten Problems, q die Summation über die verschiedenen Eigenfunktionen eines entarteten Eigenwertes – also über die Zeilen der irreduziblen Darstellungsmatrizen – und λ die Summation über alle irreduziblen Darstellungen bedeuten. Wenn $\psi_{n\mu}$ sich nach der irreduziblen Darstellung D^x transformiert, folgt für das Matrixelement

$$\begin{aligned} (\psi_{n\mu}^x | H' | \psi_{m\nu}) &= \sum_{l,q,\lambda} h_{lq}^\lambda (\psi_{n\mu}^x | \psi_{lq}^\lambda) \\ &= \sum_{l,q,\lambda} h_{lq}^\lambda \delta_{nl} \delta_{\mu q} \delta_{\lambda x} = h_{n\mu}^x . \end{aligned} \quad (7)$$

Da wir die Eigenfunktionen nur ihrem Transformationsverhalten nach kennen, ist ihre Zuordnung zu den ungestörten Eigenwerten nicht eindeutig möglich. Man kann also die Auswahlregel (7) nur so weit ausnutzen, daß alle Matrixelemente verschwinden, bei denen die Entwicklung von $H' \psi_{m\nu}$ nach den Eigenfunktionen ψ_{lq}^λ keine Funktion enthält, die sich nach der μ -ten Zeile der Darstellung D^x transformiert.

¹⁰ F. C. v. d. LAGE u. H. A. BETHE, Phys. Rev. **71**, 612 [1947].

2.1 Ergebnisse ohne Berücksichtigung des Spins

Punkt Γ : Für die eindimensionalen Darstellungen Γ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) lauten die $E(\mathbf{K})$ -Funktionen

$$E_{\Gamma_i}(\mathbf{K}) = E(\Gamma_i) + \frac{\hbar^2 K^2}{2 m} + C_{1i} K_z^2 + C_{2i} K_\perp^2 ,$$

dabei ist $K_\perp^2 = K_x^2 + K_y^2$. Diese Bänder verlaufen parabolisch, die Flächen gleicher Energie sind Rotationsellipsoide oder -hyperbole um die K_z -Achse. Die Auszeichnung der tetragonalen c -Achse führt im Unterschied zum Diamant- und Zinkblendegitter auf eine tensorielle Masse für diese Bänder. Es ist allerdings denkbar, daß für einzelne Verbindungen numerische Rechnungen oder Messungen eine isotrope Masse ergeben.

Der zweifach entartete Term Γ_5 gehört zu dem durch

$$\begin{aligned} E_{\Gamma_5}(\mathbf{K}) &= E(\Gamma_5) + \frac{\hbar^2 K^2}{2 m} + C_1 K_z^2 + C_2 K_\perp^2 \\ &\quad \pm K_\perp^2 \{ C_3^2 + C_4^2 + 2 C_3 C_4 \cos 4\varphi \}^{1/2} \end{aligned}$$

beschriebenen parabolischen Band. Der Winkel φ gibt die Richtung des K -Vektors in der K_x - K_y -Ebene von K_x aus gerechnet an. In Abb. 1 sind die Schnitte der Energieflächen mit der K_x - K_y -Ebene abgebildet. Man erkennt dieselbe mit $\cos 4\varphi$ ein- und ausgebulte Schnittfigur, die man bei den Energieflächen von Kristallen mit Diamantstruktur findet (*warped surfaces*).

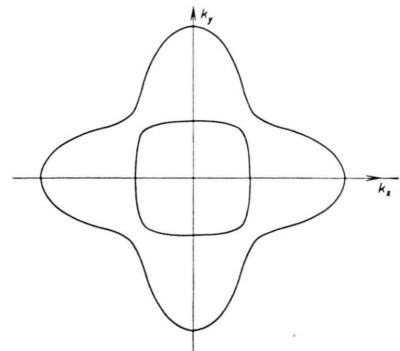


Abb. 1. Schnittfigur der Energieflächen $E_{\Gamma_5}(\mathbf{K})$ mit der K_x - K_y -Ebene.

Diese Ergebnisse enthalten Wechselwirkungen aller Bänder miteinander. In einer vereinfachten Rechnung, wie sie KANE⁶ in entsprechender Weise für InSb durchgeführt hat, werden nur die Wechselwirkungen der Leitungsbandkante Γ_{4L} und der beiden

¹¹ D. G. BELL, Rev. Mod. Phys. **26**, 311 [1954].

oberen Bänder Γ_{5V} und Γ_{4V} des Valenzbandes untereinander berücksichtigt. Man erhält die Säkular-determinante

$$\begin{vmatrix} E_G - \varepsilon & B' K_y & B' K_x & 0 \\ B'^* K_y & -\varepsilon & 0 & B'^* K_y \\ B'^* K_x & 0 & -\varepsilon & B'^* K_x \\ 0 & B K_y & B K_x & -\Delta - \varepsilon \end{vmatrix} = 0. \quad (8)$$

E_G ist die Breite der verbotenen Zone im Punkt Γ , und mit Δ wird die Kristallfeldaufspaltung zwischen Γ_{4V} und Γ_{5V} bezeichnet. Nach der Störungsrechnung bedeuten die Konstanten B und B' Matrixelemente des Impulses zwischen Funktionen der Terme Γ_{4V} und Γ_{5V} bzw. Γ_{4L} und Γ_{5V} . Die Lösungen von (8) sind $\varepsilon = 0$ und die Lösungen der Gleichung

$$\varepsilon(\varepsilon - E_G)(\varepsilon + \Delta) - \varepsilon(|B|^2 + |B'|^2) K_\perp^2 + (E_G |B|^2 - \Delta |B'|^2) K_\perp^2 = 0.$$

Bei kleinen $|K|$ erhält man für die vier Teilbänder

$$\begin{aligned} E_{\Gamma_{4L}} &= E_G + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} - \frac{(|B|^2 - (\Delta/E_G) |B'|^2)}{E_G + \Delta} K_\perp^2, \\ E_{\Gamma_{5V1}} &= \frac{\hbar^2 K^2}{2m}, \\ E_{\Gamma_{5V2}} &= \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + \frac{(|B|^2 - (\Delta/E_G) |B'|^2)}{\Delta} K_\perp^2, \\ E_{\Gamma_{4V3}} &= -\Delta + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} - \frac{(|B|^2 - (\Delta/E_G) |B'|^2)}{\Delta(1 + (\Delta/E_G))} K_\perp^2, \end{aligned} \quad (9)$$

wenn man die Valenzbandkante (Γ_{5V}) als Energienullpunkt annimmt. Diese Lösungen zeigen deutliche Ähnlichkeit mit den Ergebnissen von KANE⁶ für InSb. Die Aufspaltung des Valenzbandes geschieht beim Chalkopyritgitter schon ohne Spin auf Grund der veränderten Gittersymmetrie (tetragonale c -Achse), während sie beim Zinkblende- und Chalkopyritgitter eine Folge der Spin-Bahn-Kopplung ist. Abb. 2 zeigt schematisch den Verlauf der Leitungs- und Valenzbänder. Der Vergleich der Lösungen (9) mit den Ergebnissen von KANE ist nur gerechtfertigt, wenn die Spin-Bahn-Aufspaltung im Chalkopyritgitter klein gegen die Kristallfeldaufspaltung Δ ist¹².

Für den Fall, daß $\Delta \gg E_G$ ist, gab KANE noch andere Lösungen der Säkular-determinante (8) an; für Chalkopyrit berechnete für diesen Fall GASHIMZADE¹³ die Gestalt des Leitungsbandes und stellte dessen nichtparabolischen Charakter heraus.

Unsere Säkulargleichung hat unter der genannten Annahme folgende veränderte Lösungen

$$\begin{aligned} E_{\Gamma_{4L}}(\mathbf{K}) &= \frac{E_G}{2} + \frac{|B'|^2}{2\Delta} K_\perp^2 \\ &+ \left\{ \left(\frac{E_G}{2} + \frac{|B'|^2}{2\Delta} K_\perp^2 \right)^2 + |B'|^2 K_\perp^2 \right\}^{1/2}, \\ E_{\Gamma_{5V1}}(\mathbf{K}) &= \frac{E_G}{2} + \frac{|B'|^2}{2\Delta} K_\perp^2 \\ &- \left\{ \left(\frac{E_G}{2} + \frac{|B'|^2}{2\Delta} K_\perp^2 \right)^2 + |B'|^2 K_\perp^2 \right\}^{1/2}. \end{aligned}$$

Dabei konnte B nun gegenüber B' vernachlässigt werden. Auch $\frac{|B'|^2}{2\Delta} K_\perp^2$ könnte bei als klein vorausgesetztem K_\perp offenbar fortgelassen werden (siehe GASHIMZADE).

Zum Vergleich sei hier noch die der Gl. (8) entsprechende Säkular-determinante für die Wurtzitstruktur angegeben:

$$\begin{vmatrix} E_G - \varepsilon & B' K_x & B' K_y & A K_z \\ B'^* K_x & -\varepsilon & 0 & B'^* K_x \\ B'^* K_y & 0 & -\varepsilon & B'^* K_y \\ A^* K_z & B K_x & B K_y & -\Delta - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Im Unterschied zu (8) tritt hier zusätzlich A als Wechselwirkungsterm zwischen dem Valenzband Γ_{1V} und dem Leitungsband Γ_{1L} auf. Man erhält hier also eine ganz ähnliche Bandstruktur wie beim Zinkblende- und Chalkopyritgitter.

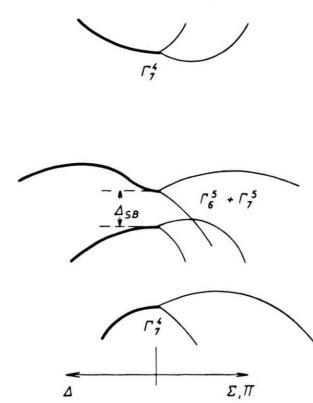
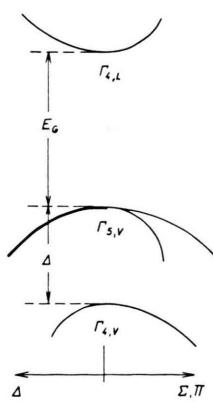


Abb. 2.
Bandverlauf in der Umgebung des Punktes Γ , $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$, ohne Berücksichtigung des Spins.
Abb. 3.
Bandverlauf in der Umgebung des Punktes Γ , $\mathbf{k} = (0, 0, 0)$, mit Berücksichtigung des Spins.

¹² M. CARDONA, Band Parameters of Semiconductors with Zinc-blende, Wurtzite and Germanium Structure (unveröffentlicht).

¹³ F. M. GASHIMZADE, Fiz. Tverd. Tela 5, 1199 [1963].

Punkt Z: Für Z_1 und Z_3 sowie Z_2 und Z_4 , die paarweise entartet sind, ist der Bandverlauf

$$E(\mathbf{K}) = E + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + C_1 K_z^2 + (C_2 \pm |D| \cos 2\varphi) K_{\perp}^2.$$

Das zweifach entartete Band Z_5 hat die Form

$$E_{Z_5}(\mathbf{K}) = E(Z_5) + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + C_1 K_z^2 + C_2 K_{\perp}^2 \\ \pm \{A^2 K_z^2 + C_4^2 K_{\perp}^4 \cos^2 2\varphi\}^{1/2}.$$

A ist ein Matrixelement des Impulses zwischen Eigenfunktionen zur Energie $E(Z_5)$. Es ist im Ver-

gleich zu den anderen Konstanten wahrscheinlich so groß, daß die in Richtung der Δ -Achse in Z sich kreuzenden Bänder auch in der näheren Umgebung von Z noch kein Extremum annehmen.

Punkt L_x : Für die einfachen Bänder L_{x1} und L_{x2} gibt

$$E(\mathbf{K}) = E + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + C_1 K_x^2 + C_2 K_y^2 + C_3 K_z^2 \\ + D K_y K_z$$

den Bandverlauf an, der in den anderen L -Punkten entsprechend ist.

Punkt W^+ : Es existieren zwei doppelt entartete Bänder W_1^+ und W_2^+ von der Gestalt

$$E(\mathbf{K}) = E + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + C_1 K_z^2 + C_2 K_{\perp}^2 \pm K_{\perp} \{ |A|_{\perp}^2 + 2ADK_z \sin 2\varphi + |D|_{\perp}^2 K_z^2 \}^{1/2}.$$

Die Aufspaltung ist hier ähnlich wie bei Z_5 , man kann kein Extremum voraussagen.

Punkt M : Das zweifach entartete Band M_1 wird durch

$$E_{M_1}(\mathbf{K}) = E(M_1) + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + C_2 K_z^2 + C_1 (K_x + K_y)^2 + C_3 (K_x - K_y)^2 \\ \pm \{A^2 (K_x + K_y)^2 + [D_1^2 (K_x + K_y)^2 + D_2^2 K_z^2] \cdot (K_x - K_y)^2\}^{1/2}$$

beschrieben. Entlang den Linien N und Q findet man zweifache Entartung bei extremalem Durchgang durch M , während in allen anderen Richtungen E linear von K abhängt.

Die möglichen Extrema liegen wahrscheinlich bei $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5, (Z_1 + Z_3), (Z_2 + Z_4)$ und den L -Punkten. Bandextrema sind an den anderen Punkten der BRILLOUIN-Zone nicht mit Sicherheit auszuschließen, jedoch ist ihr Auftreten wegen der linearen Terme in K unwahrscheinlich. Für den Fall ohne Spinberücksichtigung sei auf die Abbildungen in der voranstehenden Arbeit verwiesen.

2.2 Ergebnisse mit Berücksichtigung des Spins

Bei Einbeziehung des Spins sind viele Säkulardeterminanten nur noch für bestimmte Richtungen im K -Raum oder unter Vernachlässigung einiger Matrixelemente lösbar.

Punkt Γ : Die in Γ zweifach entarteten Bänder $\Gamma_6^1, \Gamma_6^2, \Gamma_7^3, \Gamma_7^4$ (die oberen Indizes bezeichnen die Einfachdarstellungen, aus denen die Extradarstellungen hervorgegangen sind) haben folgenden Verlauf

$$E_{\Gamma_6(7)}^i(\mathbf{K}) = E(\Gamma_i) \pm B K_{\perp} + \frac{\hbar^2 K^2}{2m} + C_{1i} K_z^2 + C_{2i} K_{\perp}^2, \quad i = 1, 2, 3, 4.$$

Die Flächen gleicher Energie sind Torusflächen, mit der Symmetriechse Δ , wenn $C_{1i} + (\hbar^2/2m)$ und $C_{2i} + (\hbar^2/2m)$ gleiche Vorzeichen haben. Torusförmige Energieflächen findet man auch bei anderen Kristallstrukturen. Die physikalischen Eigenschaften von Halbleitern mit derartigen Valenzbandkanten, insbesondere von Wurtzit, untersuchten RASHBA und BOIKO¹⁴⁻¹⁶ und CASELLA¹⁷. Für die durch Spin-Bahn-Aufspaltung getrennten Bänder Γ_6^5 und Γ_7^5 errechnet man aus der Säkulardeterminante

$$\begin{vmatrix} \Delta_{\text{SB}} + C_1 K_z^2 + C_2 K_{\perp}^2 - \varepsilon & (-B_1 + B_2) K_+ & C_3 K_+^2 + C_4 K_{\perp}^2 - B_4 K_z & B_3 K_- \\ (-B_1 + B_2) K_- & \Delta_{\text{SB}} + C_1 K_z^2 + C_2 K_{\perp}^2 - \varepsilon & B_3 K_+ & C_3 K_-^2 + C_4 K_{\perp}^2 + B_4 K_z \\ C_3 K_-^2 + C_4 K_{\perp}^2 - B_4 K_z & B_3^* K_- & -\Delta_{\text{SB}} + C_1 K_z^2 + C_2 K_{\perp}^2 - \varepsilon & (B_1 + B_5) K_+ \\ B_3^* K_+ & C_3 K_+^2 + C_4 K_{\perp}^2 + B_4 K_z & (B_1 + B_5) K_- & -\Delta_{\text{SB}} + C_1 K_z^2 + C_2 K_{\perp}^2 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

für die Δ -Richtung: $E(\mathbf{K}) = E(\Gamma_5) + \left(\frac{\hbar^2}{2m} + C_1\right) K_z^2 \pm \{\Delta_{\text{SB}}^2 + B_4^2 K_z^2\}^{1/2}$;

Δ_{SB} ist die Spin-Bahn-Aufspaltung und $K_{\pm} = K_x \pm i K_y$.

¹⁴ E. I. RASHBA, Soviet Phys.-Solid State **2**, 1109 [1960].

¹⁵ I. I. BOIKO u. E. I. RASHBA, Soviet Phys.-Solid State **2**, 1692 [1960].

¹⁶ I. I. BOIKO u. E. I. RASHBA, Soviet Phys.-Solid State **3**, 927 [1961].

¹⁷ R. C. CASELLA, Phys. Rev. Letters **5**, 371 [1960].

Für die Richtungen $\Sigma_x(\mathbf{K} = (K, 0, 0))$ und $\Sigma_y(\mathbf{K} = (0, K, 0))$ ergibt sich unter Vernachlässigung von C_3 und C_4

$$E(\mathbf{K}) = E(\Gamma_5) + \left(\frac{\hbar^2}{2m} + C_2 \right) K^2 \mp \frac{B_2 + B_5}{2} K_{\perp}^{\pm} \left\{ \left[A_{\text{SB}} \pm \left(B_1 - \frac{B_2 - B_5}{2} \right) K \right]^2 + |B_3|^2 K^2 \right\}^{1/2},$$

und für die Richtungen Π und Π' ($K_y = K_x$; $K_z = 0$) folgt mit denselben Vereinfachungen

$$E(\mathbf{K}) = E(\Gamma_5) + \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} + C_2 \right\} K^2 \mp \left(B_1 - \frac{B_2 - B_5}{2} \right) K_{\perp}^{\pm} \left\{ \left[A_{\text{SB}} \pm \frac{B_2 + B_5}{2} K \right]^2 + |B_3|^2 K^2 \right\}^{1/2}.$$

[Die Vorzeichen gehören in der Reihenfolge, wie sie übereinander geschrieben sind, zusammen. Die oberen beiden Vorzeichen gehören zu Γ_6^5 (zweifach), die unteren zu Γ_7^5 (zweifach).] Extrema können hierbei an einzelnen isolierten Punkten auf den Symmetriearchsen Σ_x und Σ_y oder Π und Π' auftreten (Abb. 3). Die Berücksichtigung der Wechselwirkungen lediglich zwischen den Bandkanten, wie sie im spinlosen Fall durchgeführt wurde (8), ergibt eine 8×8 -Determinante, deren Lösung sehr schwierig ist und hier nicht behandelt werden soll.

Punkt Z (Abb. 4): Die Säkulardeterminante für die in Z entarteten Bänder Z_6^1 und Z_7^3 (bzw. Z_6^4 und Z_7^2) lautet

$$\begin{vmatrix} C_1 K_z^2 + C_2 K_{\perp}^2 - \varepsilon & B_2 K_{\perp} & D K_{\perp}^2 \cos 2\varphi + B_4 K_z & B_3 K_{\perp} \\ B_2 K_{\perp} & C_1 K_z^2 + C_2 K_{\perp}^2 - \varepsilon & B_3 K_{\perp} & D K_{\perp}^2 \cos 2\varphi + B_4 K_z \\ D^* K_{\perp}^2 \cos 2\varphi + B_4^* K_z & B_3^* K_{\perp} & C_1 K_z^2 + C_2 K_{\perp}^2 - \varepsilon & B_2 K_{\perp} \\ B_3^* K_{\perp} & D^* K_{\perp}^2 \cos 2\varphi + B_4^* K_z & B_2 K_{\perp} & C_1 K_z^2 + C_2 K_{\perp}^2 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Hieraus folgt für die Richtung Δ : $E(\mathbf{K}) = E(Z_6^1 + Z_7^3) + \left(\frac{\hbar^2}{2m} + C_1 \right) K_z^2 \pm |B_4| K_z$.

In der Deckfläche F ist der Bandverlauf bei Vernachlässigung von D

$$E(\mathbf{K}) = E(Z_6^1 + Z_7^3) + \left(\frac{\hbar^2}{2m} + C_2 \right) K_{\perp}^2 \pm K_{\perp} \{ B_2^2 + |B_3|^2 \pm 2 B_2 |B_3| \cos 2\varphi \}^{1/2}.$$

Für Z_6^5 und Z_7^5 folgt aus einer ähnlichen Determinante wie für Γ_6^5 und Γ_7^5 in Richtung Δ :

$$E(\mathbf{K}) = E(Z_5) + \left(\frac{\hbar^2}{2m} + C_1 \right) K_z^2 \pm \{ A^2 + B_4^2 \}^{1/2} K_z$$

und in der Fläche F bei Vernachlässigung von C_4 :

$$E(\mathbf{K}) = E(Z_5) + \left(\frac{\hbar^2}{2m} + C_2 \right) K_{\perp}^2 \pm K_{\perp} \{ B_2^2 + B_3^2 \pm 2 B_2 B_3 \cos 2\varphi \}^{1/2}.$$

Punkt L_x (Abb. 5): Für L_{x3}^1 und L_{x4}^1 (sowie L_{x3}^2 und L_{x4}^2) errechnet man

$$E(\mathbf{K}) = E(L_{x1}) + \frac{\hbar^2}{2m} K^2 + C_1 K_x^2 + C_2 K_y^2 + C_3 K_z^2 + D K_y K_z \pm \{ B_4^2 K_x^2 + B_1^2 K_y^2 + B_2^2 K_y K_z + B_3^2 K_z^2 \}^{1/2}.$$

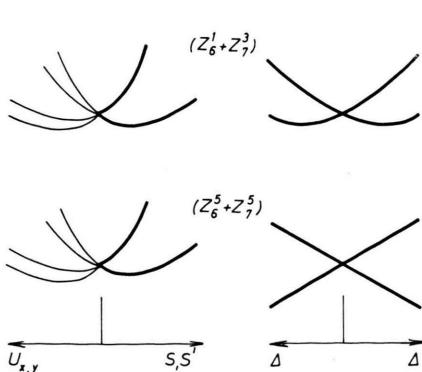


Abb. 4. Bandverlauf in der Umgebung des Punktes Z , $\mathbf{k} = (0, 0, 2\pi/c)$. Bei allen Abbildungen bedeutet Fettdruck zweifache Entartung. Wie bei Abb. 3 ist auch in den Abbildungen 4 bis 7 der Spin berücksichtigt.

Abb. 5. Bandverlauf in der Umgebung des Punktes L_x , $L_x: \mathbf{k} = \left(0, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{c} \right)$.

Abb. 6. Bandverlauf in der Umgebung des Punktes W , $W^+: \mathbf{k} = \left(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{c} \right)$.

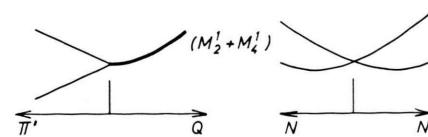


Abb. 7. Bandverlauf in der Umgebung des Punktes M , $\mathbf{k} = (\pi/a, \pi/a, 0)$.

Punkt W^+ (Abb. 6): Die Störungsrechnung in erster Näherung ergibt

$$\begin{vmatrix} -\Delta_1 - \Delta_2 - \varepsilon & 0 & \left(\frac{i}{\sqrt{2}}A - \frac{1}{\sqrt{2}}B\right)K_- & -\frac{1-i}{\sqrt{2}}\left(\frac{i}{\sqrt{2}}A - \frac{1}{\sqrt{2}}B\right)K_+ \\ 0 & \Delta_1 - \Delta_2 - \varepsilon & \left(\frac{i}{\sqrt{2}}A - \frac{1}{\sqrt{2}}B\right)K_- & \frac{1-i}{\sqrt{2}}\left(\frac{i}{\sqrt{2}}A - \frac{1}{\sqrt{2}}B\right)K_+ \\ \left(\frac{-i}{\sqrt{2}}A^* - \frac{1}{\sqrt{2}}B^*\right)K_+ & \left(\frac{-i}{\sqrt{2}}A^* - \frac{1}{\sqrt{2}}B^*\right)K_+ & \Delta_2 - \varepsilon & 2iB K_z \\ -\frac{1+i}{\sqrt{2}}\left(\frac{-i}{\sqrt{2}}A^* - \frac{1}{\sqrt{2}}B^*\right)K_- & \frac{1+i}{\sqrt{2}}\left(\frac{-i}{\sqrt{2}}A^* - \frac{1}{\sqrt{2}}B^*\right)K_- & -2iB^* K_z & \Delta_2 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0.$$

Für die Richtung N folgt hieraus

$$E\left(\frac{W_3^{+1}}{W_4^{+1}}\right) = E(W_1^+) - \Delta_2 \mp \Delta_1 + \left(\frac{\hbar^2}{2m} + C_1\right)K_z^2$$

und

$$E(W_7^{+1}) = E(W_1^+) + \Delta_2 \pm 2|B|K_z + \left(\frac{\hbar^2}{2m} + C_1\right)K_z^2.$$

In der dazu senkrechten Ebene ist der Bandverlauf

$$E\left(\frac{W_3^{+1}}{W_4^{+1}}\right) = E(W_1^+) + \left(\frac{\hbar^2}{2m} + C_2\right)K_\perp^2 \mp \frac{1}{2}\Delta_1 - \{(\Delta_2 \pm \frac{1}{2}\Delta_1)^2 + (|A|^2 + |B|^2)K_\perp^2\}^{1/2}$$

und

$$E(W_7^{+1}) = E(W_1^+) + \left(\frac{\hbar^2}{2m} + C_2\right)K_\perp^2 \mp \frac{1}{2}\Delta_1 + \{(\Delta_2 \pm \frac{1}{2}\Delta_1)^2 + (|A|^2 + |B|^2)K_\perp^2\}^{1/2}.$$

Die nachträglich ergänzten Parameter C_1 und C_2 gehören zur zweiten Näherung. $|A|$ kann so groß sein, daß bei W^+ kein Extremum vorliegt.

Punkt M (Abb. 7): In M sind vier einfache Bänder durch Spin-Bahn-Aufspaltung getrennt. Für zwei der vier Bänder werden die Lösungen bei teilweiser Berücksichtigung der zweiten Näherung angegeben.

Richtung II' :

$$E(\mathbf{K}) = E(M_1) + \left(\frac{\hbar^2}{2m} + C_1\right)K^2 + \Delta \pm A' K;$$

Fläche R :

$$E(\mathbf{K}) = E(M_1) + \left(\frac{\hbar^2}{2m} + C_3\right)K_Q^2 + \left(\frac{\hbar^2}{2m} + C_2\right)K_z^2 \mp B_2 K_z + \{\Delta^2 + B_1^2 K_Q^2\}^{1/2}.$$

Die übrigen Lösungen sind ganz ähnlich. Extrema sind hier ebensowenig wahrscheinlich wie bei W^+ .

Wie im spinlosen Fall sind Extrema nirgends ausgeschlossen, doch werden sie am wahrscheinlichsten bei denjenigen Punkten der BRILLOUIN-Zone zu finden sein, wo schon im spinlosen Fall Extrema vorlagen. Die durch die Beachtung des Spins zusätzlich auftretenden linearen Terme sind überschlagsweise so klein, daß sie eine nur geringe Verschiebung eines Extremums von einem Punkt höherer Symme-

trie in seine nächste Umgebung bewirken. Unter Einbeziehung dieser Korrektur kommen Extrema für alle Bänder vom Typ Γ und L sowie für $Z_6^1 + Z_7^3$ und $Z_6^4 + Z_7^2$ in Betracht.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. MADELUNG für die Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit und für die zahlreichen Anregungen.