

CdSe-CdS Potencials de deformació

10 de juny de 2016

Voon al seu llibre adverteix de les distintes notacions emprades per als potencials de deformació que poden donar lloc a errors. En la captura de pantalla següent podem veure els Hamiltonians emprats per Sirenko i Chuang i en la taula de sota, primera i tercera columnes, la identificació d'uns i altres coeficients derivades de la comparació de Hamiltonians.

7.6.2.2 SJKLS Hamiltonian

Sirenko and coworkers [43] gave

$$H_{\text{SJKLS}}(\varepsilon) = C_1\varepsilon_{zz} + C_3\varepsilon_{\perp} + C_2\varepsilon_{zz} + C_4\varepsilon_{\perp} - C_5(J_+^2\varepsilon_- + J_-^2\varepsilon_+) - 2C_6(\{J_z J_+\}\varepsilon_{-z} + \{J_z J_-\}\varepsilon_{+z}). \quad (7.54)$$

Atenció la fórmula té un error! A sota la l'hamiltonià extret de la referència

43. Y.M. Sirenko, J. Jeon, K.W. Kim, M.A. Littlejohn, Phys. Rev. B **53**(4), 1997 (1996)
 $-H = I(C_1\varepsilon_{zz} + C_3\varepsilon_{\perp}) + J_z^2(C_2\varepsilon_{zz} + C_4\varepsilon_{\perp}) + C_5(J_+^2\varepsilon_- + J_-^2\varepsilon_+) + 2C_6(\{J_z J_+\}\varepsilon_{-z} + \{J_z J_-\}\varepsilon_{+z})$

7.6.2.3 CC Hamiltonian

Finally, the third form is the one by Chuang and Chang [46].

$$H_{\text{CC}}(\varepsilon) = (D_1 + D_3 J_z^2)\varepsilon_{zz} + (D_2 + D_4 J_z^2)\varepsilon_{\perp} - D_5(J_+^2\varepsilon_- + J_-^2\varepsilon_+) - 2D_6(\{J_z J_+\}\varepsilon_{-z} + \{J_z J_-\}\varepsilon_{+z}). \quad (7.55)$$

Comparison of the different constants is given in Table 5.21.

Table 7.8 Comparison of deformation potentials for six-band Hamiltonian for wurtzite

CC96 [46]	BP75 [1]	SJKLS [43]
D_1	D_1	$-C_1$
D_2	D_2	$-C_3$
D_3	D_3	$-C_2$
D_4	D_4	$-C_4$
D_5	$-D_5$	C_5
D_6	$-D_6$	C_6

Per tant, és molt important trobar l'Hamiltonià escrit per saber quin valor ficar. En el Landon-Borstein

trobem dades per al CdS (WZ) en termes de paràmetres 'C'. Però atenció, aquest no són el mateixos que emprà Sirenko, com podem veure en la part superior en que escriu l'Hamiltonià:

substance: cadmium sulfide (CdS)
property: deformation potentials, hexagonal modification

(in eV)

The given deformation potentials are defined by the stress-Hamiltonian [67R, 70L]

$H_{\text{stress}} = (C_1 + C_3 J_z^2) e_{zz} + (C_2 + C_4 J_z^2) (e_{xx} + e_{yy}) + C_5 (J_x^2 e_+ + J_x^2 e_-) + C_6 ([J_z J_+] e_{-z} + [J_z J_-] e_{+z})$
with $e_{\pm} = e_{xx} \pm 2ie_{xy} - e_{yy}$, $e_{\pm z} = e_{xz} \pm ie_{yz}$, $J_{\pm} = (J_x \pm iJ_y)$. The C_i are connected to the deformation potentials of the conduction and valence bands by $C_1 = C_{1c} - C_{1v}$, $C_2 = C_{2c} - C_{2v}$, $C_3 = -C_{3v}$, $C_4 = -C_{4v}$, $C_5 = -C_{5v}$. C_6 is determined from the quadratic shift of the exciton energy with stress along [1122]. See also Fig. 1.

C_1	-1.7(10%)	$T = 77 \text{ K}$	exciton reflectance under uniaxial pressure	67R
	-2.8	$T = 1.8 \text{ K}$	exciton reflectance under uniaxial pressure	70L
	-1.36	$T = 4.2 \text{ K}$	piezoemission of bound excitons	76G
C_2	-1.36	$T = 77 \text{ K}$	exciton excitation	78G
	-3.7(10%)	$T = 77 \text{ K}$	exciton reflectance under uniaxial pressure	67R
	-4.5	$T = 1.8 \text{ K}$	exciton reflectance under uniaxial pressure	70L
C_3	-2.28	$T = 4.2 \text{ K}$	piezoemission of bound excitons	76G
	-2.28	$T = 77 \text{ K}$	exciton excitation	78G
	-2.7(10%)	$T = 77 \text{ K}$	exciton reflectance under uniaxial pressure	67R
C_4	-1.3	$T = 1.8 \text{ K}$	exciton reflectance under uniaxial pressure	70L
	-1.54	$T = 4.2 \text{ K}$	piezoemission of bound excitons	76G
	-1.54	$T = 77 \text{ K}$	exciton excitation	78G
C_5	1.5(10%)	$T = 77 \text{ K}$	exciton reflectance under uniaxial pressure	67R
	2.9	$T = 1.8 \text{ K}$	exciton reflectance under uniaxial pressure	70L
	2.34	$T = 4.2 \text{ K}$	piezoemission of bound excitons	76G
C_6	2.34	$T = 77 \text{ K}$	exciton excitation	78G
	± 0.58	$T = 77 \text{ K}$	exciton reflectance under uniaxial pressure	67R
	-1.5	$T = 1.8 \text{ K}$	exciton reflectance under uniaxial pressure	70L
C_6	-0.73	$T = 4.2 \text{ K}$	piezoemission of bound excitons	76G
	-1.2	$T = 77 \text{ K}$	exciton excitation	78G
	+0.8(20%)	$T = 77 \text{ K}$	exciton reflectance under uniaxial pressure	67R
	2.4	$T = 1.8 \text{ K}$	exciton reflectance under uniaxial pressure	70L
	-2.25eV			82L

Cal parar atenció especial al detall que hi ha a sota quan diu *the C_i are connected to the deformation potentials of the conduction and valence bands*. Vol dir açò que els C_i del Landon-Borstein no són els potencials de deformació de la valència, sinó que són suma algebraica (per tant resta) de conducció i valència: $C_1 = C_{1c} - C_{1v}$, $C_2 = C_{2c} - C_{2v}$, $C_3 = -C_{3v}$ (atenció al signe a partir d'ara!) $C_4 = -C_{4v}$, $C_5 = -C_{5v}$ and C_6 is determined from the quadratic shift of the exciton energy with stress along [1122]. Açò ens dóna una pista: estan calculant-se els paràmetres de deformació de l'excitó com la diferència entre conducció menys valència. El motiu pel qual únicament C_1 i C_2 inclouen conducció és perquè l'Hamiltonià de la conducció de WZ és escalar i únicament conté, com l'energia cinètica, dos paràmetres. En la notació de Chuang és:

$$H_c^{WZ} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_{ez}} + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_{e\perp}} + C_{1c} \epsilon_{zz} + C_{2c} \epsilon_{\perp} \quad (1)$$

amb $\epsilon_{\perp} = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}$ i $k_{\perp}^2 = k_x^2 + k_y^2$. Mentre que la valència conté, en la notació de Chuang, sis paràmetres D_i amb D_1, D_2 multiplicats per la identitat, D_3, D_4 multiplicats per \mathbb{J}_z^2 , etc. veure la fórmula de l'Hamiltonià Chuang en la pàgina primera.¹

Les equivalències amb les 'D' de Chuang són $D_1 = C_{1c} - C_1$, $D_2 = C_{2c} - C_2$, $D_3 = -C_3$, $D_4 = -C_4$, $D_5 = C_5$, $D_6 = C_6/2$.²

Cal saber, per tant, els coeficients C_{1c}, C_{2c} . No són fàcils de trobar. En el paper de Park and Cho[3] és únic lloc on els podem trobar, però té tota la pinta que aquestos autors han agafat coeficients erronis: En el cas del CdSe sembla que identifiquen (cosa incorrecta) D_1, D_2, D_5 de la valència amb els C_1, C_2, C_5 de Langer[4] que realment són excitònics ($C_{ic} - C_{iv}$). Tot seguit determinen els potencials de deformació de la conducció a_z i a_{xy} sumant als C_1, C_2 de Langer els homòlegs de Gavini i Cardona,[5] com si els potencials de Gavini i Cardona fossin de valència, cosa incorrecta perquè, de la mateixa manera que els de Langer, són excitònics ($C_{ic} - C_{iv}$). Per al CdS sembla que fan una cosa semblant amb els paràmetres de Langer[4] i els de Rowe, Cardona i Pollak.[6]

Com no podem fiar-nos dels potencials emprats per Park i Cho[3] usem el següent raonament per obtenir els potencials de deformació de la valència en WZ. En primer lloc, constatem que sembla raonable assumir que l'estructura WZ tindrà uns coeficients de pressió a_P similar als de la ZB, atès que el tetraedre de coordinació a primers veïns que té cada ió és similar en ambdues estructures. Per tant, la mateixa cosa podem dir del potencial de deformació volumètric a , relacionat amb el coeficient de pressió a_P a través del mòdul de bulk B. Wei and Zunger[1] han comparat càlculs LDA del coeficient de pressió a_P per al materials AlN, GaN i InN, assumint estructura cúbica ZB i hexagonal WZ, i troben diferències negligibles. Per aquest motiu empenen el model cúbic per a la resta de compostos hexagonals que estudien. Per altra banda, la distribució $a = a_c - a_v$ del shift ocasionat per la pressió hidrostàtica entre la conducció i valència per al CdS i CdSe que troba Zunger assumint el model cúbic,[1] atorga a a_c un valor al voltant del doble que el que atorga a a_v (les ratios són 2.1 i 2.4 per a CdSe i CdS, respectivament). És clar que la simetria hexagonal trenca la isotropia i cal canviar $a \cdot tr(\epsilon)$ per $a_1\epsilon_{zz} + a_2\epsilon_{\perp}$. Atès que no tenim dades sobre distribució entre conducció i valència per a a_1 i a_2 , assumirem la mateixa distribució conducció-valència per a les dues, i assumirem també que aquesta distribució és la mateixa que la que hi ha en simetria cúbica (és a dir, conducció el doble que valència). Açò equival a dir, en la notació emprada abans, que: $C_{1c} = 2C_{1v}$ i $C_{2c} = 2C_{2v}$. Per tant, $C_1 = C_{1c} - C_{1v} = 2C_{1v} - C_{1v} = C_{1v}$. Anàlogament, $C_2 = C_{2v}$.

¹Si la simetria és cúbica, la massa de l'electró es isòtropa, com també ho és el potencial de deformació a_c i la valència, de la mateixa manera que necessita tres paràmetres massics de Luttinger γ_i , també necessita tres potencials de deformació (a_v, b, d).

²Si acudim a la font d'on Landon Borstein extraules constant, D. W. Langer et al., PRB 2(1970) 4005, podem veure en la pàgina 1415 explicat l'Hamiltonià, per a l'excitò i, per tant, la correspondència dels coeficients.

En el cas del CdSe, el Landon-Borstein proporciona les dades següents:

substance: cadmium selenide (CdSe)

property: Luttinger parameters, deformation potentials, hexagonal modification

Luttinger parameters of valence band (bare parameters, spherical approximation)

γ_1	1.29 ... 2.06		calculated	96J
γ_2	0.11 ... 0.75		calculated	96J

deformation potentials
(in eV)

d_0	32(4)	$T = 15$ K	optical deformation potential, time-resolved spectroscopy	91B
E_b	10.9	T variable	conduction band, Hall measurements	86K
C_1	- 1.0 - 0.76	$T = 1.8$ K	exciton reflectance under uniaxial pressure	69R 70L
C_2	- 4.1 - 3.7	$T = 1.8$ K	exciton reflectance under uniaxial pressure	69R 70L
C_3	- 4.2 - 4.0	$T = 1.8$ K	exciton reflectance under uniaxial pressure	69R 70L
C_4	1.9 2.2	$T = 1.8$ K	exciton reflectance under uniaxial pressure	69R 70L
C_5	1.2	$T = 1.8$ K	exciton reflectance under uniaxial pressure	70L
C_6	3.0	$T = 1.8$ K	exciton reflectance under uniaxial pressure	70L

For the C_i see the remarks in the respective documents for CdS.

For stress dependence of free exciton energies, see Fig. 1.

On [70L] és la referència de Langer.[4]

Aproximació cúbica

El cas és que ens interessa saber els potencials de deformació a_v, b, d del CdSe i del CdS ZB. Els valors de la literatura són molt dispersos. Cardona et al.[7] proporcionen valors per als potencials a i b però no el d . En particular, per al CdSe reporten $a = -8.9$ i $b = 0.7$ eV i per a CdS $a = -17.5$ i $b = 1.6$. Per la seua banda Lozykowski[9] únicament proporciona valors per al CdSe i aquestos són prou diferents als de Cardona: $a = -3.66$ $b = -0.8$ eV. Finalment, Nakayama,[8] com Cardona i Lozykowski, no proporciona el potencial d . Els seus valors són per al CdSe ($a = -4.67$, $b = -1.14$) i per a CdS ($a = -3.77$, $b = -1.07$). En front d'aquesta incertesa de valors optem per usar el més conegut joc de paràmetres hexagonals i trobem els paràmetres a_v, b, d cúbics a partir del millor ajust a l'aproximació cúbica dels paràmetres hexagonals. Amb aquesta finalitat fem ús de les fórmules següents³ i minimitzant el quadrat de les diferències entre el potencials hexagonals i les seues aproximacions cúbiques:

$$D_1 = a_v + \frac{2d}{\sqrt{3}} \quad D_3 = -\sqrt{3}d \quad D_5 = \frac{b}{2} + \frac{d}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

$$D_2 = \frac{1}{3}(3a_v - \sqrt{3}d) \quad D_4 = \frac{\sqrt{3}d}{2} \quad D_6 = \frac{6b + \sqrt{3}d}{3\sqrt{2}} \quad (3)$$

Incloem captura de pantalla de la fulla excel on hem fet aquests ajustos

³Aquestes fórmules relacionen els paràmetres hexagonals i cúbics –sota l'aproximació cúbica per als paràmetres hexagonals– i estan derivades en els apunts *CdSe Strain inicial* de 6 de juny de 2016. Són un perfecte paral·lel de les relacions entre els coeficients màssecs de la ZB i els de la WZ sota aproximació cúbica de l'estructura hexagonal.

CdSe

	a	b	d			
	-1,90866	1,637927	-1,11316			
	D1	D2	D3	D4	D5	D6
hexagonal	-0,76	-3,7	4	-2,2	1,2	1,5
cúbic app.	-3,19402	-1,26598	1,928041	-0,96402	0,176283	1,861935
Δ^2	5,924467	5,924445	4,293013	1,527645	1,047996	0,130997
					suma	18,84856

CdS

	aa	bb	dd			
	-3,43514	0,707389	-0,74429			
	D1	D2	D3	D4	D5	D6
hexagonal	-2,8	-4,5	1,3	-2,9	-1,5	1,2
cúbic app.	-4,29457	-3,00543	1,289141	-0,64457	-0,07602	0,696546
Δ^2	2,23374	2,233741	0,000118	5,086963	2,027722	0,253466
					suma	11,83575

Referències

- [1] S.-H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B 60 (1999) 5404
- [2] Sadao Adachi HANDBOOK ON PHYSICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTORS, VOLUME 3: II-VI Compound Semiconductors, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, NEW YORK 2004
- [3] S.H. Park and Y.H. Cho J. Appl. Phys. 109 (2011)113103
- [4] D.W. Langer et al. Phys. Rev. B 2 (1970) 4005
- [5] A. Giavini and M. Cardona Phys. Rev. B 1 (1970) 762
- [6] Rowe, Cardona i Pollak in *Semiconducting Compounds* D.G. Thomas Ed., Benjamin, NY 1967
- [7] A. Balcha, H. Presting and M. Cardona Phys. Status Solidi B 126 (1984) 11
- [8] T. Nakayama, Solid-State Electron. 37 (1994) 1077
- [9] H.J. Lozykowski and V.K. Shastri, J. Appl. Phys. 69 (1991) 3235

Potencial de deformació CdSe - cont.

20 de juliol de 2016

Langer[1] és la referència dels potencials de deformació del CdSe. L'Hamiltonià de Langer és excitònic i, per tant, els coeficients que calcula en la Taula III del seu paper són excitònics, com be indica el Landon-Borstein quan el cita. Trobem, a més, una confirmació d'aquesta assignació en Tchounkeu,[2] on explícitament inclou de nou l'Hamiltonià excitònic i especifica, en la seua taula II, que els dos primers coeficients inclouen també la conducció.

Si ara comparem aquest Hamiltonià amb el de la valència de Chuang,[3] que apareix en l'equació 38 del paper, i tenim en compte l'aproximació que el potencial de deformació de conducció per al CdSe ve a ser el doble que el de la valència (B. Wei and Zunger[14]) trobem les següents relacions entre els potencials de deformació excitònics de Langer i els potencials de deformació de valència de Chuang: $D_1 = C_1 = -0.76$, $D_2 = C_2 = -3.7$, $D_3 = -C_3 = 4.0$, $D_4 = -C_4 = -2.2$, $D_5 = C_5 = 1.2$, $D_6 = C_6/2 = 1.5$ eV. L'ajust cúbic amb aquests paràmetres (taula adjunta) ens proporciona un coeficient b positiu, cosa que és anòmal, si més no.

CdSe						
	a	b	d			
	-1,90866	1,637929	-1,11315			
	D1	D2	D3	D4	D5	D6
hexagonal	-0,76	-3,7	4	-2,2	1,2	1,5
cúbic app.	-3,19402	-1,26598	1,928041	-0,96402	0,176284	1,861938
Δ^2	5,924456	5,924455	4,293014	1,527645	1,047994	0,130999
					suma	18,84856

Van de Walle[5] recull en 2014 una sèrie de potencials de deformació de nitrurs en la seua Taula III (explicitant el seu Hamiltonià matricial en l'equació 1 del paper). Per a tot els nitrurs inclosos, D_3 és positiu mentre que D_4 , D_5 i D_6 són negatius (especial atenció cal parar als paràmetres D_5 i D_6 que tenen signes contraris a la nostra assignació per al CdSe). També Hanada[6] recull en la Taula 1.9 (pag. 11) les potencials de deformació dels nitrurs d'alumini, gal·li i indi i l'òxid de zinc i en els quatre casos D_3 és positiu mentre que D_4 , D_5 i D_6 són negatius. També Hanada inclou l'Hamiltonià, eqs. 1.17 -1.27, com el de Van de Walle[5] que és el que inclou Bir-Pikus[7] en pag. 330. Cal dir que l'Hamiltonià de Bir-Pikus no coincideix exactament amb el de Chuang[3]. Per fer-los coincidir cal fer la permuta de la fila/columna 2 per la 5 i 4 per la 6, i a més, cal canviar el signe dels quatre elements de matriu (H_{12} , H_{21} , H_{45} i H_{54}) que impliquen K o K^* matriu K , així com la eliminació del nombre imaginari i en la definició dels altres elements que impliquen H . Diu textualment Chuang *Note that there is a minus sign in front of all the K terms in Eq. (31) and we do not have a factor of i in the definition of the H terms compared with those used in Refs. 7 and 14. We believe that our results are consistent with the fact that both A_5 and A_6 are real constants and that they agree with our results to be derived in Sec. IV, using the invariant method, which is the method used by Pikus and Bir. Fortunately, due to cancellations, these sign changes and the i factor do not affect the band-structure dispersion relation, which was used, Refs. 14,15, to fit the more exact band structures to extract these band-edge parameters. They may affect the relative phases of the band-edge wave functions, though.* A tot açò cal afegir que l'equació de Chuang en termes d'invariants, eq. 38 en ref [3], i la corresponent eq. 31.8 en pag. 328 de Bir-Pikus[7] tenen el mateix signe davant de D_5 però Bir-Pikus multiplica D_6 pel nombre imaginari i . És clar que, per raons de simetria, les cancel·lacions en les energies cinètiques i els termes d'strain han de ser les mateixes. De fet, Chuang reporta en la Taula D.1 de l'apèndix del seu llibre[8] els mateixos valors per al nitrurs que Hanada[6] recull en la Taula 1.9 i a més inclou en el llibre pag 578-579 el mateix Hamiltonià que en el paper.[3]

Tanmateix, U. Woggon[9] en 1999 diu (pag. 8775 darrer paràgraf) que *We use here the values of ... b = -0.8 for the deformation potentials of CdSe ... according to Ref. 24[10]...* Ara be, amb el joc de paràmetres $D_1 = C_1 = -0.76$, $D_2 = C_2 = -3.7$, $D_3 = -C_3 = 4.0$, $D_4 = -C_4 = -2.2$, $D_5 = -1.2$, $D_6 = -1.5$ eV (és a dir, revertint el signe de D_5 i D_6) l'ajust cúbic (taula adjunta) ens proporciona un coeficient b negatiu, com el que usa Woggon.

CdSe						
	a	b	d			
	-1,88119	-0,74439	-1,20833			
	D1	D2	D3	D4	D5	D6
hexagonal	-0,76	-3,7	4	-2,2	-1,2	-1,5
cúbic app.	-3,27644	-1,18356	2,092883	-1,04644	-1,06982	-1,54602
Δ^2	6,332477	6,332476	3,637097	1,330698	0,016946	0,002118
					suma	17,65181

Certament, no tenim cap criteri per poder canviar els signe de D_5 i D_6 . Tanmateix, si som coherents obtenim un valors b positiu que es tradueix en estabilització relativa del LH respecte del HH en presència d'strain compressiu, cosa estranya.... De fet, per als compostos cúbics coneguts el paràmetre b és negatiu.

1 Raonant sobre els efectes de l'strain en simetria ZB

Trobem en molts llibres i, en particular al llibre de Chuang,[8] l'Hamiltonià de Luttinger-Kohn,

$$H^{LK} = - \begin{bmatrix} P+Q & -S & R & 0 \\ -S^\dagger & P-Q & 0 & R \\ R^\dagger & 0 & P-Q & S \\ 0 & R^\dagger & S^\dagger & P+Q \end{bmatrix} \quad (1)$$

amb

$$\begin{aligned} P &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_1 k^2 & Q &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_2 (k_\perp^2 - 2k_z^2) \\ R &= \frac{\hbar^2}{2m_0} [-\sqrt{3}\gamma_2(k_x^2 - k_y^2) + i2\sqrt{3}\gamma_3 k_x k_y] & S &= \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_3 \sqrt{3} k_\perp k_z \end{aligned} \quad (2)$$

Si considerem strain explícitament, també molts llibres i papers i, en particular el llibre de Chaung pags. 135-135, indica les correspondències:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m_e^*} &\rightarrow a_c & \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_1 &\rightarrow -a_v \\ \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_2 &\rightarrow -\frac{b}{2} & \frac{\hbar^2}{2m_0} \gamma_3 &\rightarrow -\frac{d}{2\sqrt{3}} \end{aligned} \quad (3)$$

de manera que:

$$\begin{aligned} \Delta E_c &= +a_c tr\epsilon \\ P_\epsilon &= -a_v tr\epsilon & Q_\epsilon &= -\frac{b}{2}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} - 2\epsilon_{zz}) \\ R_\epsilon &= \frac{\sqrt{3}}{2} b (\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) - i d \epsilon_{xy} & S_\epsilon &= -d (\epsilon_{xz} - i \epsilon_{yz}) \end{aligned} \quad (4)$$

Recordem ara l'strain inicial: $\epsilon_{ii}^0 = \frac{a_m - a_{QD}}{a_m}$ i que si $a_{QD} > a_m$ hi ha compressió i la $tr\epsilon < 0$. Tot seguit incloem la taula C.2 del llibre de Chuang,[8] on els criteris de signes estan ficats d'acord amb les equacions anteriors. Tanmateix incloem després la taula 8.4 del llibre de Sadao Adachi:[11]

Table C.2 Important Band Structure Parameters for GaAs, AlAs, InAs, InP, and GaP^{a-f}

Parameters	Materials				
	GaAs	AlAs	InAs	InP	GaP
a_0 (Å)	5.6533	5.6600	6.0584	5.8688	5.4505
E_g (eV)					
0K	1.519	3.13	0.42	1.424	2.90
300K	1.424	2.229*			2.35*
Δ (eV)	0.34	3.03	0.354	1.344	2.78
$E_{v,av}$ (eV)	-6.92	2.168 ^{b*}			2.27 ^{c*}
Optical matrix	25.7	0.28	0.38	0.11	0.08
Parameter E_p (eV)	(25.0) ^f	-7.49	-6.67	-7.04	-7.40
Deformation Potentials (eV)		21.1	22.2	20.7	22.2
a_c (eV)	-7.17	-5.64	-5.08	-5.04	-7.14
a_v (eV)	1.16	2.47	1.00	1.27	1.70
$a = a_c - a_v$ (eV)	-8.33	-8.11	-6.08	-6.31	-8.83
b (eV)	-1.7	-1.5	-1.8	-1.7	-1.8
d (eV)	-4.55	-3.4	-3.6	-5.6	-4.5
C_{11} (10^{11} dyne/cm ²)	11.879	12.5	8.329	10.11	14.05
C_{12} (10^{11} dyne/cm ²)	5.376	5.34	4.526	5.61	6.203
C_{44} (10^{11} dyne/cm ²)	5.94	5.42	3.96	4.56	7.033

^aIndirect band gap, $E_g(X)$ value.

^cC. G. Van de Walle, "Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory," *Phys. Rev. B* **39**, 1871–1883 (1989).

^bP. Lawaetz, "Valence-band parameters in cubic semiconductors," *Phys. Rev. B* **4**, 3460–3467 (1971).

^dS. Adachi, "GaAs, AlAs, and Ga_{1-x}Al_xAs: material parameters for use in research and device applications," *J. Appl. Phys.* **58**, R1–R28 (1985).

^eO. Madelung, Ed., *Semiconductors, Group IV Elements and III–V Compounds*, in R. Poerschke, Ed. in Chief, *Data in Science and Technology*, Springer, Berlin, 1991.

^fK. H. Hellwege, Ed., *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series, Group III **17a**, Springer, Berlin, 1982; Groups III–V **22a**, Springer, Berlin, 1986.

^gL. G. Shantharama, A. R. Adams, C. N. Ahmad, and R. J. Nicholas, "The $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ interaction in InP and GaAs from the band-gap dependence of the effective mass," *J. Phys. C Solid State Phys.* **17**, 4429–4442 (1984).

Table 8.4 Γ -valence-band deformation potentials, a , b and d , for some cubic group-IV, III–V and II–VI semiconductors

System	Material	a (eV)	b (eV)	d (eV)
IV	Diamond	-36.1 ^a	-11.1 ^a	
	Si	-5	-2.3	-5.3
	Ge	-5.2	-2.4	-4.8
	α -Sn	-3.3 ^a	-2.3	-4.1
	3C-SiC	4.30 ^a	-2.20 ^a	-6.26 ^a
III–V	c -BN	-7.3 ^a	-3.41 ^a	-3.75 ^a
	BP	4.2 ^a	-4.9 ^a	
	BAAs		-4.5 ^a	
	c -AlN	-5.9 ^a	-1.7 ^a	-4.4 ^a
	AIP	3.15 ^a	-1.5 ^a	
	AlAs	-2.6 ^a	-2.3 ^a	
	AlSb	1.38 ^a	-1.35	-4.3
	β -GaN	-13.33 ^a	-2.09 ^a	-1.75 ^a
	GaP	1.70 ^a	-1.7	-4.4
	GaAs	-0.85	-1.85	-5.1
	GaSb	0.79 ^a	-2.4	-5.4
	InP	-0.6	-1.7	-4.3
InAs	1.00 ^a	-1.8	-3.6	
InSb	0.36 ^a	-2.0	-5.4	
II–VI	β -MgSe	-1.0 ^a	-1.27 ^a	
	β -ZnS	2.31 ^a	-1.1	-4.4
	ZnSe	1.65 ^a	-1.8	-5.0
	ZnTe	0.79 ^a	-1.4	-4.4
	c -CdS	0.92 ^a	-4.7	
	c -CdSe	-8.9 ^a	-0.8	
	CdTe	0.55 ^a	-1.0	-4.4
	β -HgS		-1.24 ^a	
	HgSe		-1.16 ^a	
HgTe	-0.13 ^a	-1.5	-8.0	

^aCalculated

Fixem-nos que en tots el casos el paràmetres b i d són negatius. Respecte del paràmetre a_v hi ha disparitat. En el cas del GaAs la taula de Chuang dóna un valor $a_v = 1.16$ eV mentre que en la de Sadao trobem $a_v = -0.85$. En el cas del AlAs trobem 2.47 i -2.6 respectivament. En el cas del InAs totes dues taules assignes un valor $a_v = 1.0$. Per al InP trobem 1.27 vs. $a_v = -0.6$. Finalment, per al GaP trobem en les dues taules $a_v = 1.70$ eV.

Per confirmar valors, acudim a Vurgaftman.[12] En la segon columna de la pag. 5821 podem llegir *Under positive hydrostatic pressure, i.e., negative strain, the change in energy $\Delta E_g = a(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz})$ must be positive. This implies a negative value for $a = a_c + a_v$. Note that our sign convention for a_v is different from many other works found in the literature. It is generally believed that the conduction band edge moves upward in energy while the valence band moves downward.* Més endavant, pag. 5824, parlant del GaAs diu: *The experimental hydrostatic pressure dependence of E_g for GaAs implies a total deformation potential $a = a_c + a_v \approx -8.5$ eV, where the minus sign represents the fact that the band gap expands when the crystal is compressed (note that our sign convention for a_v is different from a large number of articles).* De fet, els valors de a_v que proporciona Vurgaftman per al compostos GaAs, AlAs, InAs, i GaP són -1.16, -2.47, -1.0 i -1.7 que si tenim en compte el canvi de criteri de signes de Vurgaftman[12] respecte de Chuang,[8] veiem que són idèntics.

La cosa se complica quan acudim a Zunger.[14] En la pàgina 5407 al inici de la secció IV explicita $a_v^\Gamma = a_v^{CMB} - a_v^{VBM}$ i després, en la taula IV de la pàgina 5408 dóna valors per a a_v^{VBM} del GaAs, InAs, InP i GaP amb el mateix signe que Vurgaftman (mentre que el seu criteri de signes és contrari!). Cert és que per al AlAs dóna signe positiu (cosa que encara genera més confusió). No obstant, Zunger és clar en afirmar que una compressió pot estabilitzar forats via a_v : *Our finding of negative a_v^{VBM} contradicts to common believe that a_v^{VBM} is always positive.* Per tant, sembla que no hi ha dubte que Zunger calcula valors de a_v amb signe contrari al *common believe*.

Si acudim a l'eq. 3 veiem que realment el terme $P_\epsilon = -a_v \cdot \text{tr} \epsilon$ representa un shift de tots els autovalors de forats, de manera que podríem escriure que $H^{LK} = \mathbb{I} P_\epsilon + \bar{H}^{LK}$, on \bar{H}^{LK} és $H_{[a_v \rightarrow 0]}^{LK}$. Per tant, aquest paràmetre no és essencial per a forats, excepte en relació al nivell d'electrons. La clau és que $a_v^\Gamma = a_v^{CMB} - a_v^{VBM}$ ha de tenir un signe tal que una

compressió faci créixer el gap, cosa que està en la línia de tots el càlculs i experiments. Aleshores el repartiment entre valència i conducció no afecta l'energia de l'excitó ni l'energia relativa dels forats. Únicament pot afectar l'alineament de bandes en heteroestructures. Ara bé, si el potencial confinant que deriva del band off-set no és negligible, l'alteració d'aquest que provoca l'strain no afectaria de manera sensible els càlculs.¹

En la mateixa taula, Zunger proporciona valors per al CdS i CdSe (-1.51 i 1.81, respectivament). Tot fa pensar que aquests valors haurien de ser positius (*d'acord amb el common believe*), ja que sembla que malgrat escriure que $a_v^{\Gamma} = a_v^{CMB} - a_v^{VBM}$ sembla que usa el mateix criteri de signes que Vurgaftman.

Exemplifiquem per al GaAs ($a_c = -7.17$, $a_v = 1.16$, $b = -1.7$ i $d = -4.5$) eV l'efecte de l'strain. Altres semiconductors tenen altres constants però les conclusions serien similars.

Considerem compressió. Aleshores,

conducció: $a_c \text{tr}\epsilon > 0 \rightarrow$ desestabilització dels electrons.

valència HH: $-(P_{\epsilon} + Q_{\epsilon}) = a_v \text{tr}\epsilon + b(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} - 2\epsilon_{zz})$

valència LH: $-(P_{\epsilon} - Q_{\epsilon}) = a_v \text{tr}\epsilon - b(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} - 2\epsilon_{zz})$

Sota compressió: $\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} < 0$. En el cas de xapes o QDs $\epsilon_{zz} > 0$ i $|\epsilon_{zz}| < |\epsilon_{\parallel}|$; en cas de rods $\epsilon_{zz} < 0$ i $|\epsilon_{zz}| > |\epsilon_{\parallel}|$ (veure e.g. JAP[13]).

en QDs tenim que $(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} - 2\epsilon_{zz}) < 0$. Per tant, $b(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} - 2\epsilon_{zz}) > 0$, cosa que estabilitza el HH i desestabilitza el LH. El terme $a_v \text{tr}\epsilon$ desestabilitza tant HH com LH. Si el signe del potencial de deformació a_v és contrari, $a_v \text{tr}\epsilon$ estabilitza tant HH com LH.

¹Consideració diferent mereixen els paràmetres a_{cz} i a_{ct} en que la reducció de simetria, des de cúbic a hexagonal, ocasiona en a_v quan passem de ZB a WZ, atès que els diferents valors d'un i altre poden alterar la estabilitat relativa de forats.

2 Sobre l'aproximació cúbica de materials hexagonals

Tornem a partir del llibre de Chuang[8] on s'especifiquen amb claredat les equacions a que fa referència les variables tabulades. Les eqs. 11.5.16 i 11.5.17 en la p. 555 relacionen els potencials de deformació globals (o del gap) amb conducció i valència per al cas d'estructures hexagonals: $a_1 = a_{cz} - D_1$ i $a_2 = a_{ct} - D_2$. I la taula següent (de l'appendix D) inclou paràmetres per a tres material coneguts:

Parameters for InN, GaN, AlN, and Their Ternary Compounds

Table D.1 Recommended Band Structure Parameters for Wurtzite Nitride Binaries^a

Parameters	GaN	AlN	InN
a (Å) at $T = 300\text{K}$	3.189	3.112	3.545
c (Å) at $T = 300\text{K}$	5.185	4.982	5.703
E_g (eV) at $T = 0\text{K}$	3.510	6.25	0.69 ^b
at $T = 300\text{K}$	3.44	6.16	0.64
α (meV/K)	0.909	1.799	0.41 ^b
β (K)	830	1462	454 ^b
Δ_{cr} (eV)	0.010	-0.169	0.040
Δ_{30} (eV)	0.017	0.019	0.005
m_0^c/m_0	0.20	0.32	0.07
m_v^c/m_0	0.20	0.30	0.07
A_1	-7.21	-3.86	-8.21
A_2	-0.44	-0.25	-0.68
A_3	6.68	3.58	7.57
A_4	-3.46	-1.32	-5.23
A_5	-3.40	-1.47	-5.11
A_6	-4.90	-1.64	-5.96
A_7 (eV Å)	0.0937	0	0
a_1 (eV)	-4.9	-3.4	-3.5
a_2 (eV)	-11.3	-11.8	-3.5
D_1 (eV)	-3.7	-17.1	-3.7
D_2 (eV)	4.5	7.9	4.5
D_3 (eV)	8.2	8.8	8.2
D_4 (eV)	-4.1	-3.9	-4.1
D_5 (eV)	-4.0	-3.4	-4.0
D_6 (eV)	-5.5	-3.4	-5.5
C_{11} (GPa)	390	396	223
C_{12} (GPa)	145	137	115
C_{13} (GPa)	106	108	92

Tot seguit ajustem a l'aproximació cúbica: Observem que quan l'aproximació és bona (cas del GaN i InN amb residus de l'ordre de de 10^{-5}) els paràmetres b i d són negatius mentre que el paràmetre a_v és positiu. En contrast, quan l'ajust és dolent (cas del AlN amb residu de 97) fins i tot la b surt positiva. Per tant, usar l'aproximació cúbica per a proposar valors dels potencials de deformació de la fase cúbica a partir dels de la fase hexagonal pot ser bo o molt dolent...

GaN		InN								
		aa	bb	dd						
		1,766778	-2,52348	-4,73466						
					D1	D2	D3	D4	D5	D6
hexagonal		-3,7	4,5	8,2	-4,1	-4	-5,5			
cúbic app.		-3,70034	4,500336	8,200673	-4,10034	-3,9953	-5,50166			
Δ^2		1,14E-07	1,13E-07	4,53E-07	1,13E-07	2,21E-05	2,76E-06			
							suma	2,56E-05		

AlN										
		aa	bb	dd						
		-2,40876	0,029063	-7,59068						
					D1	D2	D3	D4	D5	D6
hexagonal		-17,1	7,9	8,8	-3,9	-3,4	-3,4			
cúbic app.		-11,1737	1,973718	13,14744	-6,57372	-4,36795	-3,05778			
Δ^2		35,12079	35,12082	18,90022	7,148774	0,936923	0,117115			
							suma	97,34464		

Per a deduir els seus paràmetres hexagonals D_1 i D_2 a partir de les taules de Landon-Borstein (i.e. Langer) podem fer ús de Zunger[14] i afirmar que $a_c \approx 2a_v$. No queda clar si a_c hauria de ser el doble de D_1 però en signe contrari (sens dubte, Zunger calcula el mateix signe) ...Si considerem que *en valor absolut* el paràmetre de conducció és el doble que el de valència, però que tenen signes contraris, i tornem sobre el paper i paràmetres de Langer[1] escriurem *amb la seua notació* per a $i = 1, 2$: $C_i = C_i^{(c)} - C_i^{(v)}$ amb $C_i^{(c)} \approx -2C_i^{(v)}$. Per tant, $C_i = -3C_i^{(v)} \rightarrow C_i^{(v)} = -C_i/3$. Però si fem cas a Zunger haurien de tenir el mateix signe de manera que obtindríem $C_i = C_i^{(v)}$, $i = 1, 2$. Ara be, per als nitrurs coneguts D_1 i D_2 (notació de Chuang per a $C_i^{(v)}$, $i = 1, 2$) tenen signes contraris, tot i que el potencials de deformació del gap a_1, a_2 tenen els dos el mateix signe i aquest és negatiu, de manera que una compressió ocasiona un creixement del gap.

De qualsevol forma, en els casos coneguts de GaN, AlN, InN el potencials D_1, D_4, D_5 i D_6 són negatius mentre que D_2 i D_3 positius. Si agafem el paràmetres de Langer i assumim el mateix signe i que conducció és el doble que la valència trobem que $C_1 = D_1, C_2 = D_2$ de manera que tenim per al CdSe que $D_i = -0.76, -3.7, 4.0, -2.2, -1.2, -1.5$ que fa que D_1, D_4, D_5 i D_6 són negatius però D_2 és també negatiu. Si considerem que els signes són contraris aleshores qui seria positiu és $D_1 = 0.28$ en contra del que esperaríem, mentre que $D_2 = 1.23$ seria positiu com esperaríem...

Si acudim als nitrurs de Ga, Al i In trobem que mentre la relació conducció/valència val 2.32, 1.19 i 1.94 per al primer paràmetre, val -1.5, -0.49 i 0.22 per al segon. Per tant assumir que en el dos casos la ratio val 2 pot no ser raonable. Si considerem que la ratio és 2 (mateix signe) i 0.5 (signe contrari), aleshores per al CdSe $D_1 = -0.76$ mentre que $D_2 = 2.5$, que semblaria un joc més raonable...Una altra cosa que trobem en aquests nitrurs és que l'aproximació cúbica $D_1 - D_2 = -D_3$ funciona molt be en Ga i In (menys be en Al). Si assumim $C_1^{(c)} = 2C_1^{(v)}$, cosa que implica $D_1 = C_1$ i assumim que $D_1 - D_2 = -D_3$ trobem per al CdSe $D_1 = -0.76$ i $D_2 = D_1 + D_3 = 3.2$. Per al CdS trobem $D_1 = -2.8$ però $D_2 = D_1 + D_3 = -1.5$.

	ZnO	CdS	CdSe
Δ_1	36.3	28.4	68.8
Δ_2	1.9	20.9	138.0
Δ_3	7.4	20.7	150.7
j	5.6	2.5	0.4
j^*	5.9	2.3	0.8
C_1	- 3.8	- 2.8	- 0.76
C_2	- 3.8	- 4.5	- 3.7
C_3	- 0.8	- 1.3	- 4.0
C_4	1.4	2.9	2.2
C_5	- 1.2	- 1.5	1.2
(C_6)	2.0	2.4	3.0

Proposta: en front d'aquest caos, seguim Zunger (mateix signe i un el doble que l'altre) per a D_1 , mentre que calculem $D_2 = D_1 + D_3$, cosa que per al compost *clau* CdSe dóna coses raonables. La justificació seria que (i) no tenim informació en aquests compostos (ii) en els nitrurs D_1 i D_2 tenen signes contraris ($D_1 < 0$ i $D_2 > 0$), per tant allò que Zunger obté assumint estructura cúbica no pot ser vàlid simultàniament per D_1 i D_2 (iii) en nitrurs el fet que la conducció siga, amb el mateix signe, més gran que la valència és cert per a D_1 però no per a D_2 (perquè d'entrada D_2 té signe contrari) i finalment (iv) qualitativament l'aproximació cúbica $D_1 - D_2 = -D_3$ es raonable per als nitrurs.... Açò suposa:

	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6	$a_1^{(c)}$	$a_2^{(c)}$
CdSe	-0.76	3.24	4.0	-2.2	1.2	1.5	-1.52	-0.46
CdS	-2.8	-1.5	1.3	-2.9	-1.5	1.2	-5.6	-6.0

3 Quins paràmetres usar per a la fase cúbica?

Per a la b sens dubte els experimentals $b = -4.7$ i $b = -0.8$ eV per a CdS[15] i CdSe[10] respectivament. Del paràmetre d no hi ha valors, per tant, basant-nos en la taula 8.4 del llibre de Sadao Adachi[11] assumiria $d = -4.4$ eV. Finalment, el paràmetre a_v agafaria els de Zunger,[14] canviant-los el signe i.e. 1.51 i 1.81 per a CdS i CdSe, respectivament. Podem ficar que usem els paràmetres de Zunger fent notar que en el nostre paper hem canviat el signe per a que amb el nostre Hamiltonià una compressió inestabilitze els forats. O simplement podem usar el signe de Zunger i dir que contra el *common believe* i seguint Zunger la compressió estabilitza els forats.

Referències

- [1] D.W. Langer et al. Phys. Rev. B 2 (1970) 4005
- [2] Magloire Tchouankeu, Olivier Briot, Bernard Gil,a) Jean Paul Alexis, and Roger-Louis Aulombard, J. Appl. Phys. 80 (1996) 5352

- [3] S. L. Chuang and C. S. Chang, Phys. Rev. B 54 (1996) 2491
- [4] S.-H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B 60 (1999) 5404
- [5] Qimin Yan, Patrick Rinke, Anderson Janotti, Matthias Scheffler, and Chris G. Van de Walle, PHYSICAL REVIEW B 90, 125118 (2014)
- [6] T. Hanada, *Basic Properties of ZnO, GaN, and Related Materials* Chapter 1 in *Oxide and Nitride Semiconductors, Processing, Properties, and Applications*, T. Yao and S.-K. Hong Eds., Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [7] G.L. Bir, G.E. Pikus, *Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors*, Wiley, 1974.
- [8] S.L.Chuang, *Physics of Photonic devices* Wiley 2009
- [9] Gindele, F.; Woggon, Ulrike; Langbein, Wolfgang Werner; Hvam, Jørn Marcher; Leonhardi, K.; Hommel, D.; Selke, H., Phys. Rev. B 60 (1999) 8773
- [10] H. J. Lozykowski and V. K. Shastri, J. Appl. Phys. 69 (1991) 3235
- [11] Sadao Adachi, *Properties of Group - IV, III Ũ V and II Ũ VI Semiconductors* John Wiley and Sons, Chichester, 2005
- [12] I. Vurgaftman, J. R. Meyer and L. R. Ram-Mohan J. Appl. Phys. 89 (2001) 5815.
- [13] F. Rajadell, M. Royo and J. Planelles J. Appl. Phys. 111 (2012) 014303
- [14] S.-H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B 60 (1999) 5404
- [15] D. W. Nilas and H. Höchst, Phys. Rev. B 44, 10965 (1991).

Càlcul concret

Dades experimentals:

	ZnO	CdS	CdSe
Δ_1	36.3	28.4	68.8
Δ_2	1.9	20.9	138.0
Δ_3	7.4	20.7	150.7
j	5.6	2.5	0.4
j^*	5.9	2.3	0.8
C_1	- 3.8	- 2.8	- 0.76
C_2	- 3.8	- 4.5	- 3.7
C_3	- 0.8	- 1.3	- 4.0
C_4	1.4	2.9	2.2
C_5	- 1.2	- 1.5	1.2
(C_6)	2.0	2.4	3.0

Relació notacions:

C_1	C_2	$-C_3$	$-C_4$	C_5	$\frac{C_6}{2}$
a_1	a_2	D_3	D_4	D_5	D_6

amb $a_1 = a_z^c - D_1$ i $a_2 = a_{\perp}^c - D_2$.

Aproximacions:

(1) de Zunger per a a_1 : $a_z^c = 2D_1$. Per tant, des de $a_1 = a_z^c - D_1 = 2D_1 - D_1$
 $\rightarrow D_1 = a_1$

(2) cúbica per a D_2 : $D_2 = D_1 + D_3$. Per tant, des de $a_2 = a_{\perp}^c - D_2 \rightarrow$
 $a_{\perp}^c = a_2 + D_2$. En resum:

CdSe	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
	-0.76	-3.7	-4.0	2.2	1.2	3.0
	a_1	a_2	D_3	D_4	D_5	D_6
	-0.76	-3.7	4.0	-2.2	1.2	1.5
	D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	D_6
	-0.76	3.24	4.0	-2.2	1.2	1.5

Respecte de la conducció:

	$a_z^c = 2D_1$	$a_{\perp}^c = a_2 + D_2$
CdSe	-1.52	-0.46