

1 Heterostructures de sals de plomb amb inversió

1.1 Envelope Function Approximation EFA

La hipòtesi implícita en EFA és que els materials A i B que formen l'heteroestructura tenen una interfase que encaixa perfectament i també que tenen la mateixa estructura cristal·lina. Concretament, hi ha dues hipòtesis. La primera que dins de cada material la funció d'ona s'expandeix en termes de funcions de Bloch:

$$\psi(r) = \sum_i f_i^{(A)}(r) u_{i,k_0}^{(A)}(r) \quad (1)$$

si r està en el material A i

$$\psi(r) = \sum_i f_i^{(B)}(r) u_{i,k_0}^{(B)}(r) \quad (2)$$

si r està en el material B. En les eqs. anteriors k_0 és el punt central de la primera zona de Brillouin, a partir del qual es basteixen els estats de l'heteroestructura.

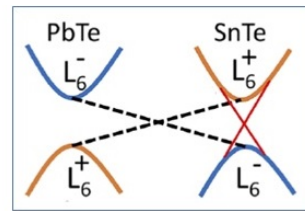
La segon de les hipòtesis és que la funció de Bloch en els dos materials, $u_{i,k_0}^{(A)}(r)$, $u_{i,k_0}^{(B)}(r)$, se consideren idèntiques (les funcions de base u_i han de tindre la mateixa forma a través de tota l'heteroestructura, independentment de la composició del material local, atès que d'altra manera no serien periòdiques, que és la base del desenvolupament de la funció d'ona en termes de funcions de Bloch), de manera que la funció d'ona de l'heteroestructura s'escriu:

$$\psi(r) = \sum_i f_i^{(A,B)}(r) u_{i,k_0}(r) \quad (3)$$

i per tant, quan integrem la part periòdica per quedar-nos amb l'equació diferencial de la funció envolupant, la identitat de funcions de Bloch $u_{i,k_0}^{(A)}$, $u_{i,k_0}^{(B)}$ implica que els elements de matriu interbanda $\langle S|p_x|X \rangle$ siguin idèntics en tots dos materials, convertint-se aquesta integral d'acoblament entre bandes en un paràmetre P efectiu. Aleshores, surt la pregunta que si el paràmetres d'acoblament entre bandes han de tenir el mateix valor en tota l'heteroestructura. Jo opine que la resposta és que no necessàriament, atès que el gap en el material A és diferent del gap del material B i, per tant, l'acció de bandes remotes pot modificar aquest paràmetre de manera diferent en un i altre material.

1.2 Heterostructures PbTe|SnTe

L'estructura de bandes al voltant del nivell de Fermi d'aquests materials, que és la zona més important per a un semiconductor, ve ben descrit amb l'hamiltonià k.p a quatre bandes introduït en 1964 per Dimmock and Wright.[2] En particular, el SnTe presenta inversió de bandes, i.e. un gap negatiu:



Per tant, atès que la funció de Bloch ha de tindre la mateixa forma a través de tota l'heteroestructura, caldrà efectuar una rotació de la base de Bloch del SnTe abans d'escriure l'hamiltonià de tota l'heteroestructura.

De manera esquemàtica¹, si escrivim l'hamiltonià $k.p$ per a cada material,

$$\begin{array}{c|cc}
 PbTe & L_6^- & L_6^+ \\
 \hline
 L_6^- & \frac{E_g}{2} + \frac{k_z^2}{2m^-} & Pk_z \\
 L_6^+ & Pk_z & -\frac{E_g}{2} - \frac{k_z^2}{2m^+}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c|cc}
 SnTe & L_6^+ & L_6^- \\
 \hline
 L_6^+ & \frac{E_g}{2} + \frac{k_z^2}{2m^-} & Pk_z \\
 L_6^- & Pk_z & -\frac{E_g}{2} - \frac{k_z^2}{2m^+}
 \end{array}
 \quad (4)$$

efectuarem una rotació de la base de Bloch del SnTe (la matriu de rotació en aquest cas és trivial: $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$), obtenint:

$$\begin{array}{c|cc}
 SnTe & L_6^- & L_6^+ \\
 \hline
 L_6^- & -\frac{E_g}{2} - \frac{k_z^2}{2m^+} & Pk_z \\
 L_6^+ & Pk_z & \frac{E_g}{2} + \frac{k_z^2}{2m^-}
 \end{array}
 \quad (5)$$

Aleshores, considerant l'Hamiltonià patró,

$$\begin{bmatrix} \frac{E_g}{2} + \frac{k_z^2}{2m^-} + V & Pk_z \\ Pk_z & -\frac{E_g}{2} - \frac{k_z^2}{2m^+} + V \end{bmatrix}
 \quad (6)$$

on V representa el desalineament de les bandes, si trobem en la literatura que els paràmetres d'aquests semiconductors són[3]

	<i>PbTe</i>	<i>SnTe</i>
E_g	0.41	-0.19
m_0/m_t^-	1.9	9.12
m_0/m_t^+	2.7	5.36
$2P_t^2/m_0$	3.0	5.6

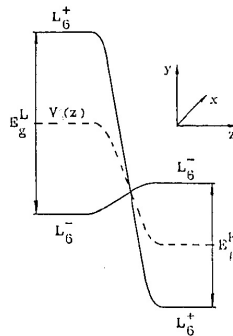
(7)

caldrà introduir-los considerant que hem fet la rotació, és a dir:

	<i>PbTe</i>	<i>SnTe</i>
E_g	0.41	+0.19
m_0/m_t^-	1.9	-5.36
m_0/m_t^+	2.7	-9.12
$2P_t^2/m_0$	3.0	5.6

(8)

i adequar V per a sintonitzar el nivell de Fermi, d'acord amb el desalineament de bandes entre aquests semiconductors.



¹Considerarem tan sols una dimensió, encara que el sistema ha de ser tridimensional.

Voldria afegir un petit comentari abundant en el que acabem de fer. Encara que l'Hamiltonià model esmentat, introduït per Dimmock and Wright[2] en 1964, o el de Pidgeon and Brown de sis bandes[4] funcionaven molt bé, van entropessar en pedra a l'hora d'interpretar les dades experimentals del *bulk* de HgTe. L'absència de gap òptic i una massa electrònica efectiva finita eren dues propietats simultàniament controvertides. Aleshores, Pidgeon et al.[5] van introduir *formalment* el concepte de band-gap negatiu ($E_g < 0$). Aquesta modificació aplicada a l'Hamiltonià de Dimmock and Wright trasllada la banda que típicament descriu el fons de la conducció davall de la que descriu el top de la valència (vegeu figura al principi de la subsecció 1.2) i, addicionalment, canvia la curvatura (és a dir canvia el signe de les masses efectives). La distància entre les dues bandes –la distància sempre està definida positiva– és el band-gap en positiu. Aquest és el fil conductor de l'adequació de paràmetres que hem fet adés per descriure l'heteroestructura PbTe|SnTe amb una matriu Hamiltoniana comuna. Des d'un punt de vista microscòpic ho podem entendre de la següent manera: en el cas del Pb, que és un àtom molt pesant, en alterar-se la posició energètica relativa dels orbitals s i p per efecte espín-òrbita, passant l'orbital s a ser més estable que el p (l'estabilització relativista de l'orbital s fa que en lloc de trobar-nos amb un orbital s buit formant part de la conducció, com succeeix en els cations Zn^{+2} , Cd^{+2} , aquest orbital està ocupat en el top de la banda de valència en el cas de les sals de plom–veure apunts *sals de plom*). Aleshores, la vacància (i.e., l'electró) és de simetria p en el metall, mentre que l'ocupació (i.e. el forat) és de simetria s . Amb els orbitals s del Pb (i altres orbitals de l'anió de la sal) fem una funció de Bloch en el punt L de simetria L_6^- (banda de conducció) i amb els orbitals p_z del Pb (i altres orbitals de l'anió de la sal) fem una funció de Bloch en el punt L de simetria L_6^+ (banda de valència). En el cas de la sal del metall menys pesant tenim una estructura de bandes invertida respecte d'aquesta, com exemplifiquen les dues figures d'aquesta subsecció. En resum, en el cas del PbTe l'electró està en la banda còncava superior de simetria L_6^- (massa efectiva positiva) i el forat o hole en la convexa inferior de simetria L_6^+ (massa efectiva negativa). En el cas invertit respecte d'aquest, SnTe, la banda convexa inferior (massa efectiva negativa) és la que té simetria L_6^- i la còncava superior (massa efectiva positiva) la que té simetria L_6^+ . Compareu les matrius 4a i 4b. Per això, en l'heteroestructura, amb la finalitat de sintonitzar les bandes de la mateixa simetria efectuem la permuta que transforma el *anòmal* gap negatiu en positiu, a la vegada que canvia el signe de les masses.

I un darrer detall de notació que cal aclarir: si acudim e.g. a la taula 1 de la referència [3], on se recullen les masses i paràmetres de Kane de diverses sals II-IV, amb m^- fan referència, en tots el casos –inclòs el cas de gap negatiu–, a l'electró i amb m^+ al hole. Per això escrivim així l'eq. 4b.

1.3 Les bases

La funció d'ona d'un electró en una estructura cristal·lina és:

$$\psi(r) = \sum_i f_i(r) u_i(r) \quad (9)$$

on, en el cas de les sals de plom, la base u_i és $\{Z \uparrow, Z \downarrow, -iR \uparrow, R \downarrow\}$, on R és invariant sota el grup de simetria de les operacions en el punt L . En el cas de Zinc-Blenda tenim en conducció $\{S \uparrow, S \downarrow\}$, i en valència HH-LH $\{\frac{1}{\sqrt{2}}(X + iY) \uparrow, \frac{1}{\sqrt{6}}(X + iY) \downarrow - \sqrt{\frac{2}{3}}Z \uparrow, -\frac{1}{\sqrt{6}}(X - iY) \uparrow - \sqrt{\frac{2}{3}}Z \downarrow, \frac{1}{\sqrt{2}}(X - iY) \downarrow\}$. De vegades la valència se completa amb la banda de *split-off* $\{\frac{1}{\sqrt{3}}(X + iY) \downarrow + \frac{1}{\sqrt{3}}Z \uparrow, -\frac{1}{\sqrt{3}}(X - iY) \uparrow + \frac{1}{\sqrt{3}}Z \downarrow\}$.

Si tenim dos materials, la manera de poder escriure la $\psi(r)$ en tot el sistema és considerar $f_i(r)$ com un coeficient de l'expansió de la $\psi(r)$ en la base u_i (i usar la mateixa base ens els dos materials). És clar, si els materials tenen bases diferents hauré de rotar una de les bases per a poder escriure l'eq. 9 *en la mateixa base*

per a tot el material. Si les bases de Bloch d'un i altre material tenen diferent dimensió, hauré d'ampliar la base del més curt (en aquest cas el PbS, afegint una banda més. Estrictament, hauria d'usar 6 bandes per a forats de la ZnBl i fer créixer en dues bandes el PbS, per a que una rotació identifiqui exactament les bases en els dos materials, cosa que comportarà mesclades dels coeficients (d'envolupants), generant nous envolupants que multiplicaran les funcions de base de Bloch comunes).

Un darrer comentari sobre l'hipòtesi, que assumeix l'esquema EFA (Envelope Function Approximation), que les funcions de Bloch de la zona centre (valor $k = k_0$ on es tria i centra la base de funcions $u_{i,k}(r)$) és el mateix en els diferents materials ($u_{i,k_0}^{(A)}(r) = u_{i,k_0}^{(B)}(r)$). Aquesta afirmació, per suposat, no és exactament certa, però és molt raonable en vista de la constància del paràmetre de Kane $\langle S|p_x|X \rangle$ al llarg de la família de semiconductors III-V i II-VI.[6] Val a dir que Smith i Mailhiot[7] van desenvolupar un esquema de funció envolupant que no exigeix explícitament la identitat $u_i^{(A)} = u_i^{(B)}$. La diferència amb les energies de les heteroestructures calculades amb EFA sota l'hipòtesi d'igualtat de funcions u_i és molt petita.[6] Tornant al problema del paràgraf anterior, com la funció $|R\rangle$ centrada el el punt L de la cel·la unitat de la rock-salt se comporta com la funció $|S\rangle$ centrada en el punt Γ de la cel·la unitat de la zinc-blenda (funcions totalment simètriques), podríem assumir que són aproximadament iguals.

Referències

- [1] Bastard G., *Wave Mechanics applied to semiconductor heterostructures*, Les éditions de Physique, Halsted Press, John Wiley and Sons, Les Ulis Cedex, 1988.
- [2] Dimmock J.O. and Wright G.B. Phys. Rev. 135 (1964) A821.
- [3] Vaxenburg R., Boercker J.E., Woodall D.L., Ellis, Ch.T., Hellberg C.S., Efros A.L. and . Tischler J.G., J. Phys. Chem. C 123 (2019) 11974-11981.
- [4] Pidgeon, C.R., Brown, R.N., Phys. Rev. 146 (1966) 575.
- [5] Groves, S.H., Brown, R.N., Pidgeon, C.R., Phys. Rev. 161 (1967) 779.
- [6] Bastard G., Brum J.A. and Ferreira R., Sol. State Phys. 44 (1991) 229.
- [7] Smith D.L. and Mailhiot C., Phys. Rev B 33 (1986) 8360.