

# 1 El model $k \cdot p$

L'equació d'autovalors de l'hamiltonià d'un electró en un cristall la podem escriure:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - E_n\right)\Psi_n(\mathbf{r}) = 0. \quad (1)$$

En aquesta equació el potencial és periòdic  $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \sum n_i \mathbf{a}_i)$  i li confereix simetria traslacional a l'hamiltonià i a les funcions d'ona. Si anomenem  $\hat{T}$  a l'operador de traslació, cal que el  $n$ -èsim estat  $\Psi_n$  (perquè presenta simetria traslacional) en siga propi, és a dir:  $\hat{T} \Psi_n(\mathbf{r}) = \Psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{d}) = t \Psi_n(\mathbf{r})$ .

Per a determinar el caràcter o autovalor  $t$  de manera simple, imaginarem un cristall monodimensional *circular* (que presenta simetria rotacional), i després farem que el radi es faci infinit, amb el que la simetria rotacional es transformarà en simetria traslacional.

Si hi ha  $N$  àtoms en un cercle, aleshores:  $\mathbf{r} + N\mathbf{d} \equiv \mathbf{r}$ . Per tant,

$$\hat{T}^N \Psi_n(\mathbf{r}) = \Psi_n(\mathbf{r} + N\mathbf{d}) = \Psi_n(\mathbf{r}) \quad (2)$$

Però tenim que  $\Psi_n(\mathbf{r}) = t^N \Psi_n(\mathbf{r})$ , amb la qual cosa  $t^N = 1 \Rightarrow t_m = e^{2\pi m i/N}$ ;  $m = 0, 1, 2, \dots, (N-1)$ .

Si definim el nou número quàntic  $k = m/r$ , on  $r$  és el radi del cristall circular, i anomenem  $d$  a la distància entre dos àtoms consecutius, atès que  $Nd = 2\pi r$ , podem escriure que  $Nd = 2\pi \frac{m}{k}$  i, aleshores,  $t_k = e^{ikd}$ .

En tres dimensions,  $d$  és un vector i  $t_k$  passa a poder escriure's  $t_k = e^{i\mathbf{k}\mathbf{d}}$ . Fixem-nos que a més a més de  $n$ , que representa el números quàntics associats a l'hamiltonià, la funció d'ona també és pròpia de  $\hat{T}$  amb valor propi  $t_k$  que es calcula a partir del numero quàntic  $k$ , el qual passarà a etiquetar també l'esmentada funció. Escriurem, doncs,  $\Psi_{nk}(\mathbf{r})$ .

L'equació de valors propis de  $\hat{T}$  suggereix que  $\Psi_{nk}(\mathbf{r})$  pugui escriure's en la forma  $\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r})$ , on  $u_{nk}(\mathbf{r})$  és una funció periòdica:  $u_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r} + \sum n_i \mathbf{a}_i)$ .<sup>1</sup>

Si substituïm  $\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r})$  en l'equació 1, amb un poc d'àlgebra,<sup>2</sup> trobem:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} - E_{nk}\right) u_{nk}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3)$$

on  $\mathbf{p}$  representa l'operador vectorial  $-i\hbar\nabla$ .

Si ens adonem, la suma dels dos primers termes d'aquesta equació no és altra cosa que l'hamiltonià  $\hat{\mathcal{H}}$  del sistema. Reescrivem, doncs l'equació:

$$\left(\hat{\mathcal{H}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k}\mathbf{p} - E_{nk}\right) u_{nk}(\mathbf{r}) = 0. \quad (4)$$

Podem representar les solucions  $E_{nk}$  d'aquesta equació per a distints valors  $n$  en front de  $k$  (aquest paràmetre  $k$  per a un cristall real macroscòpic és un nombre quàntic quasi continu). Si ho fem així observariem *franges* d'energies permitides i *gaps* d'energies prohibides. Per a un  $n$  donat, la forma de  $E_{nk}(k)$  enfront de  $k$  és aproximadament parabòlica, com es despren de l'equació (4) si ometem el tercer terme.

<sup>1</sup>Açò constitueix l'essència de l'anomenat teorema de Bloch.

<sup>2</sup>Bàsicament calculem  $e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} (\hat{\mathcal{H}} - E) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r})$  i tenim en compte que  $\nabla[e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r})] = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} (i\mathbf{k} + \nabla) u_{nk}(\mathbf{r})$ .

Si ara fem que  $\mathbf{k} = 0$  en l'equació (4),<sup>3</sup> obtenim la base d'autofuncions  $\{u_{n0}(\mathbf{r}), n = 1, 2, 3 \dots \infty\}$  del punt  $\Gamma$ . Si ens separem d'aquest punt ( $k \neq 0$ ) sempre podem escriure les funcions pròpies en el punt  $k$ ,  $u_{nk}(\mathbf{r})$ , en la base de funcions del punt  $\Gamma$ ,

$$u_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{n'}^{\infty} c_{n,n'} u_{n'0}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

## 1.1 Representació de l'hamiltonià $k \cdot p$ en la base d'autofuncions del punt $\Gamma$

Reescrivim l'operador  $k \cdot p$ , veure equació 4, en la forma:

$$\widehat{\mathcal{H}}_{kp} = \widehat{\mathcal{H}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} = \widehat{\mathcal{H}}_{kp}(k=0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \quad (6)$$

L'element de matriu  $\langle u_{n0} | \widehat{\mathcal{H}}_{kp} | u_{n'0} \rangle$  resulta:

$$\langle u_{n0} | \widehat{\mathcal{H}}_{kp} | u_{n'0} \rangle = \left( E_{n'0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \delta_{n,n'} + \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} \cdot \mathbb{P}_{n,n'} \quad (7)$$

on  $\mathbb{P}_{n,n'} = \langle u_{n0} | \mathbf{p} | u_{n'0} \rangle$  és l'anomenat paràmetre de Kane.<sup>4</sup>

### 1.1.1 Bases de conducció i de valència en el mètode $k \cdot p$

Com hem dit abans, un electró en un cristall està descrit per un hamiltonià  $\widehat{\mathcal{H}} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V$  el qual òbviament té la simetria del cristall i, en particular, la simetria del subgrup puntual de simetria del cristall. Com que:

$$\Psi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r})$$

aleshores, en el punt  $\Gamma$  ( $k = 0$ ) tenim que:

$$\Psi_{n,0}(\mathbf{r}) = u_{n,0}(\mathbf{r}),$$

cosa que vol dir que les  $u_{n,0}(\mathbf{r})$  seran base de les irreps del grup puntual del cristall<sup>5</sup>. En el cas d'un cristall Zinc-Blenda el grup puntual és  $T_d$  (en el cas del diamant és  $O_h$ ). Les funcions  $u_{n,0}(\mathbf{r})$  són bases d'irreps de  $T_d$  (d' $O_h$  en el diamant). La simetria particular del punt  $\Gamma$  de cada banda (la del fons de conducció, la del sostre de valència, etc.) és pot determinar experimentalment (per exemple amb mesures espectroscòpiques sobre un cristall sotmés a pertorbacions, com ara camps elèctrics i magnètics, i observant com es trenquen les degeneracions). Després d'un treball exhaustiu s'ha determinat que en el cas de ZincBlenda, la simetria de la primera banda de conducció és  $A_1$  ( $\Gamma_1$  en notació d'estat sòlid) i la de la darrera de valència  $T_2$  ( $\Gamma_5$  en notació d'estat sòlid). Atenent a que els orbitals atòmics  $s, p_x, p_y, p_z$  són bases d'aquestes mateixes irreps, se solen etiquetar aquestes funcions de Bloch en la forma  $|S\rangle, |X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle$ , i parlem de banda de conducció  $s$  i bandes de valència o bandes  $p$ .

Podem aplegar a aquest mateix resultat pensant microscòpicament si utilitem en cada punt de la xarxa cristal·lina una base orbitalica  $\{\chi_n, n = 1, 2, 3, 4\} = \{s, p_x, p_y, p_z\}$ . Transformem aquesta base i obtenim les funcions de Bloch:

$$u_{n,k}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \chi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$$

<sup>3</sup>Aquest punt en l'espai on està definit  $\mathbf{k}$ , que anomenem espai recíproc, és el punt  $\Gamma$ .

<sup>4</sup>Realment, l'anomenat paràmetre de Kane és exactament  $P = -\frac{i}{m} \langle S | P_x | X \rangle = -\frac{i}{m} \langle S | P_y | Y \rangle = -\frac{i}{m} \langle S | P_z | Z \rangle$ , on  $|S\rangle, |X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle$  són les autofuncions de conducció i valència, com veurem més endavant.

<sup>5</sup>Cal aclarir que fora del punt  $\Gamma$  les funcions  $u_{n,k}(\mathbf{r})$  amb  $\mathbf{k} \neq 0$ , que són funcions pròpies de l'hamiltonià  $k \cdot p$  (hamiltonià amb menys simetria que  $\widehat{\mathcal{H}}$ ), no ho són de l'hamiltonià  $\widehat{\mathcal{H}}$  del cristall i aleshores no són bases d'irreps del grup puntual del cristall. Per això, fora del punt  $\Gamma$  es mesclen les funcions,  $u_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_n c_{n,k} u_{n,0}(\mathbf{r})$ , i es trenca la degeneració que presenten les bandes en el punt  $\Gamma$ .

en particular  $u_{n,0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \chi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$  veiem que té la mateixa simetria que  $\chi_n(\mathbf{r})$ .

Si el terme d'espín-orbita és important, aleshores no és possible la separació espai-espín i caldrà utilitzar la base amb espín:  $\{|s, \uparrow\rangle, |s, \downarrow\rangle, \dots, |p_z, \downarrow\rangle\}$ . Aquesta base no és pròpia de l'hamiltonià que conté el terme d'interacció espín-orbital. Com veurem més en davant, podem fer combinacions que si que en siguin pròpies si adaptem la base al moment angular total  $|J^2, J_z\rangle$ . En aquesta base l'hamiltonià (o més específicament, l'hamiltonià  $k \cdot p$  en  $\mathbf{k} = 0$ ) és diagonal.

### 1.1.2 Model d'una banda

El model d'una banda s'utilitza habitualment per a descriure en primera aproximació els electrons de la banda de conducció i consisteix a seleccionar una única funció, de la base infinita d'autofuncions del punt  $\Gamma$ , per a efectuar la representació matricial de l'operador  $k \cdot p$ . Per tant, aproximem variacionalment la representació exacta de l'operador  $k \cdot p$ , que és una matriu d'infinites dimensions, per una matriu 1x1 intentant descriure la banda de conducció. Obtenim que:

$$\langle u_{n0} | \hat{\mathcal{H}}_{kp} | u_{n0} \rangle = E_{n0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (8)$$

perquè  $\langle u_{n0} | \mathbf{p} | u_{n0} \rangle = 0$ , per ser  $\mathbf{p}$  senar. L'energia així obtinguda és perfectament parabòlica en  $k$ .

### 1.1.3 Millora pertorbativa del model d'una banda

Si anomenem  $\hat{\mathcal{H}}_0 = \hat{\mathcal{H}}$  i  $\hat{\mathcal{H}}' = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ , escrivim l'hamiltonià  $k \cdot p$  en la forma  $\hat{\mathcal{H}}_{kp} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{H}}'$ , podem aproximar pertorbacionalment les solucions de  $\hat{\mathcal{H}}_{kp}$  a partir de les autofuncions de  $\hat{\mathcal{H}}_0$ .

Energies a ordre zero:  $E_{nk}^{(0)} = E_{n0}$

Energies a primer ordre:  $E_{nk}^{(1)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , perquè, per raons de simetria,  $\mathbb{P}_{n,n} = 0$ .

Energies a segon ordre:

$$E_{nk}^{(2)} = - \sum_{n'} \frac{|\langle u_{n0} | \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | u_{n'0} \rangle|^2}{E_{n'0} - E_{n0}} = \sum_{n'} \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} \cdot \mathbb{P}_{n,n'}|^2}{m^2 (E_{n0} - E_{n'0})} = \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{n'} \frac{\hbar^2 k_\alpha^2 \cdot |\mathbb{P}_{n,n'}^\alpha|^2}{m^2 (E_{n0} - E_{n'0})} \quad (9)$$

Fixem-nos que no apareixen termes creuats  $k_\alpha k_\beta$  perquè la base orbital de la conducció és  $|S\rangle$ . Per tant, les úniques integrals que no són zero són tipus  $\langle S | p_x | X \rangle$ ,  $\langle S | p_y | Y \rangle$ , mentre que les altres, com ara  $\langle S | p_x | Y \rangle$ , són zero. Aleshores fins a segon ordre tenim que:

$$\begin{aligned} E_{nk} &= E_{n0} + \sum_{\alpha=x,y,z} \hbar^2 k_\alpha^2 \left\{ \frac{1}{2m} + \frac{1}{m^2} \sum_{n'} \frac{|\mathbb{P}_{n,n'}^\alpha|^2}{E_{n0} - E_{n'0}} \right\} \\ &= E_{n0} + \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{\hbar^2 k_\alpha^2}{2} \left\{ \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{n'} \frac{|\mathbb{P}_{n,n'}^\alpha|^2}{E_{n0} - E_{n'0}} \right\} \\ &= E_{n0} + \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{\hbar^2 k_\alpha^2}{2} \frac{1}{m_\alpha^*} \end{aligned} \quad (10)$$

on  $m_\alpha^*$  és l'anomenada massa efectiva de l'electró, que com veiem pot ser anisòtropa si  $m_i^* \neq m_j^*$ ,  $i, j = x, y, z$  o isotròpica si les masses efectives en les diferents direccions són iguals.

## 1.2 Inclusió de la interacció espín-òrbita. Model de vuit bandes.

El terme d'interacció espín-òrbita és un terme menor en estructura electrònica dels àtoms i molècules. En el cas del sòlid semiconductor, la massa efectiva  $m^*$  substitueix la massa de l'electró lliure, eq. 10, i com aquesta massa efectiva és més petita que la massa de l'electró lliure, el terme espín-òrbita té una contribució més important per a semiconductors que per a àtoms i molècules. Considerem doncs la inclusió del terme espín-òrbita,  $\mathcal{H}_{SOC} = \frac{\hbar}{4mc^2}(\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma}$ ,<sup>6</sup> en l'hamiltonià. Aleshores, l'equació (3) es converteix en:<sup>7</sup>

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4mc^2}(\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} \cdot \left( \mathbf{p} + \frac{\hbar}{4mc^2} \boldsymbol{\sigma} \times \nabla V \right) - E_{nk} \right\} u_{nk}(\mathbf{r}) = 0 \quad (11)$$

En el punt  $\Gamma$  ( $\mathbf{k} = 0$ ) obtenim l'equació d'autovalors de l'hamiltonià inicial:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{4mc^2}(\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} - E_{n0} \right\} u_{n0}(\mathbf{r}) = 0 \quad (12)$$

Podem usar ara les solucions del punt  $\Gamma$  per a calcular pertorbacionalment les energies  $E_{nk}$  a segon ordre. L'element de matriu  $\langle u_{n0} | \hat{\mathcal{H}}_{kp} | u_{n'0} \rangle$  és idèntic al calculat en l'equació (7), excepte la forma del paràmetre de Kane:

$$\langle u_{n0} | \hat{\mathcal{H}}_{kp} | u_{n'0} \rangle = \left( E_{n'0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \delta_{n,n'} + \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} \cdot \boldsymbol{\Pi}_{n,n'} \quad (13)$$

on  $\boldsymbol{\Pi}_{n,n'}$  és el paràmetre de Kane incloent-hi l'espín-òrbita.

De les dues contribucions de l'espín-òrbita que trobem en l'equació (11) la segona és generalment molt més petita que la primera (la qual com veurem proporciona correccions ja a primer ordre de pertorbació) i per això de vegades s'ignora.<sup>8</sup> De fet, s'inclou d'alguna manera en ajustar el paràmetre de Kane.

Cal afegir que, degut al terme espín-òrbita, que podem reescriure  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \frac{1}{2}(\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)$ , els autovectors de l'equació (12) corresponent al punt  $\Gamma$  no són propis del moment angular orbital ( $\mathbf{L}^2$ ,  $\mathbf{L}_z$ ) sinó del moment angular total ( $\mathbf{J}$ ,  $\mathbf{J}_z$ ). És per això que, en lloc de considerar una base orbital  $|S\rangle$  per a la conducció i  $\{|X\rangle, |Y\rangle, |Z\rangle\}$  per a la valència, es convenient usar una base adaptada al moment angular total.<sup>9</sup> En el cas de la conducció, com el moment angular orbital és zero, el moment angular total és 1/2 i la base adaptada és simplement  $\{|S \uparrow\rangle, |S \downarrow\rangle\}$ . En el cas de la valència tenim que com  $L = 1$  i  $S = 1/2$ , el moment angular total  $J$  pot ser 3/2 i 1/2. La construcció de la base adaptada a  $J$ , que ve detallada a

<sup>6</sup>En el cas d'un potencial central  $V = \frac{1}{r}$ , tenim que  $\nabla \frac{1}{r} = -\frac{1}{r^3} \mathbf{r}$ , de manera que  $\nabla V \times \mathbf{p} = \frac{1}{r^3} \mathbf{r} \times \mathbf{p} = \frac{1}{r^3} \mathbf{L}$ , amb la qual cosa  $\mathcal{H}_{SOC} = \frac{\hbar}{2m^2 c^2 r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \xi(r) \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ , on  $\mathbf{S} = 2\boldsymbol{\sigma}$ .

<sup>7</sup>Tenim en compte que  $(\nabla V \times \mathbf{p}) \cdot \boldsymbol{\sigma} = (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V) \cdot \mathbf{p} = \mathbb{R} \cdot \mathbf{p}$ . Aleshores considerem com abans l'acció de  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  sobre la funció  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r})$ , amb la qual cosa obtenim l'eq. (11).

<sup>8</sup>Veure e.g. Lok C. Lew Yan Voon and Morten Willatzen, *The k · p Method*, Springer, 2009, p.32

<sup>9</sup>Podem pensar que, en absència d'espín-òrbita, hem usat la base  $\{|S \uparrow\rangle, |X \uparrow\rangle, |Y \uparrow\rangle, |Z \uparrow\rangle, |S \downarrow\rangle, |X \downarrow\rangle, |Y \downarrow\rangle, |Z \downarrow\rangle\}$ , però que l'absència de coordenada d'espín en l'hamiltonià permet factoritzar la matriu 8x8 en dos blocs idèntics 4x4 i integrar l'espín, de manera que tot és equivalent a expandir en una base purament orbital i constuir així una matriu 4x4. En presència d'espín-òrbita, adaptem a  $\mathbf{J}$ ,  $\mathbf{J}_z$ ,  $|JM_J(L, S)\rangle = \sum_{M_L, M_S} C(J, M_J; L, S, M_L, M_S) |LM_L\rangle |SM_S\rangle$ , no podem integrar l'espín i per tant no podem factoritzar la matriu 8x8.

l'apèndix, dóna lloc a:

$$\begin{aligned}
|3/2, 3/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|X + iY\rangle|\uparrow\rangle \\
|3/2, 1/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}|X + iY\rangle|\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|Z\rangle|\uparrow\rangle \\
|3/2, -1/2\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{6}}|X - iY\rangle|\uparrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|Z\rangle|\downarrow\rangle \\
|3/2, -3/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|X - iY\rangle|\downarrow\rangle \\
|1/2, 1/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|X + iY\rangle|\downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|Z\rangle|\uparrow\rangle \\
|1/2, -1/2\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}}|X - iY\rangle|\uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|Z\rangle|\downarrow\rangle
\end{aligned} \tag{14}$$

Si representem l'hamiltonià  $k \cdot p$  en aquesta base obtenim elements de matriu del tipus:

$$\langle J_1 M_1 | \hat{\mathcal{H}}_0 + \xi \hat{L} \cdot \hat{S} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p} | J_2 M_2 \rangle. \tag{15}$$

A l'hora de calcular-los cal tenir present que  $\langle S | \mathbf{p} | S \rangle = 0$ ,  $\langle S | p_x | X \rangle = \langle S | p_y | Y \rangle = \langle S | p_z | Z \rangle = i m P$ , que anomenem  $E_c = \langle S \sigma | \hat{\mathcal{H}}_0 | S \sigma \rangle$ ,  $E_v = \langle 3/2 M | \hat{\mathcal{H}}_0 | 3/2 M \rangle$ , que  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)/2$  (i que per tant,  $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$  val zero en la conducció ( $L = 0, J = S = 1/2$ ),  $1/2$  en la valència  $|3/2 M\rangle$  ( $L = 1, S = 1/2, J = 3/2$ ) i  $-1$  en la valència  $|1/2 M\rangle$  ( $L = 1, S = 1/2, J = 1/2$ ). Que, en conseqüència,  $|3/2 M\rangle$  està separat energèticament de  $|1/2 M\rangle$  una quantitat  $\Delta = \frac{3}{2} \langle \xi \rangle$  i que, finalment, l'origen d'energies es fixa en la posició energètica de la conducció en el punt  $\Gamma$  ( $k = 0$ ), cosa que fa que la conducció estiga separada energèticament de la valència una quantitat que anomenem  $\epsilon_0 = E_c - E_v$  i la tercera banda  $|1/2 M\rangle$  estiga separada una quantitat  $\Delta$  addicional.

Si particularitzen el cas  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{J} \parallel z$  trobem que la representació matricial està bloquejada amb dos blocs idèntics. Un dels blocs correspon a la base amb component  $z$  positiva,  $\{|S \uparrow\rangle, |3/2, 3/2\rangle, |3/2, 1/2\rangle, |1/2, 1/2\rangle\}$ , i l'altre amb les components negatives. El bloc que resulta és:

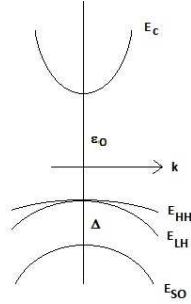
	$ S \uparrow\rangle$	$ 3/2, 3/2\rangle$	$ 3/2, 1/2\rangle$	$ 1/2, 1/2\rangle$
$ S \uparrow\rangle$	$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$	0	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P \hbar k$	$\frac{1}{\sqrt{3}} P \hbar k$
$ 3/2, 3/2\rangle$	0	$-\epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$	0	0
$ 3/2, 1/2\rangle$	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P \hbar k$	0	$-\epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$	0
$ 1/2, 1/2\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{3}} P \hbar k$	0	0	$-\epsilon_0 - \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

(16)

Ara caldria doncs diagonalitzar la matriu i posteriorment incloure pertorbacionalment la interacció d'aquestes bandes amb la resta de bandes que conjuntament s'anomenen bades remotes. Però amb la finalitat de tenir una visió qualitativa simple, no considerarem de moment l'acció de les bades remotes i procedirem a una diagonalització aproximada de la matriu (16) fins a segon ordre de pertorbació. És a dir, considerarem l'acció dels elements extradiagonals de la matriu sobre els seus elements diagonals de manera pertorbacional a segon ordre:  $E^{(2)} = - \sum \frac{|H_{mn}|^2}{E_m - E_n}$ . Obtenim:

$$\begin{aligned}
|S\sigma\rangle(\text{Conducció}) \quad E^{(2)} &= \frac{2}{3} \frac{P^2 \hbar^2 k^2}{\epsilon_0} + \frac{1}{3} \frac{P^2 \hbar^2 k^2}{\epsilon_0 + \Delta} & E &= \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m} + \frac{4}{3} \frac{P^2}{\epsilon_0} + \frac{2}{3} \frac{P^2}{\epsilon_0 + \Delta} \right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} \\
|3/2, \pm 3/2\rangle (HH) \quad E^{(2)} &= 0 & E &= -\epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m} \right) \\
|3/2, \pm 1/2\rangle (LH) \quad E^{(2)} &= -\frac{2}{3} \frac{P^2 \hbar^2 k^2}{\epsilon_0} & E &= -\epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m} - \frac{2}{3} \frac{P^2}{\epsilon_0} \right) \\
|1/2, \pm 1/2\rangle (SO) \quad E^{(2)} &= -\frac{1}{3} \frac{P^2 \hbar^2 k^2}{\epsilon_0 + \Delta} & E &= -\epsilon_0 - \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m} - \frac{1}{3} \frac{P^2}{\epsilon_0 + \Delta} \right)
\end{aligned} \tag{17}$$

La diagonalització completa i la consideració de les bandes remotes canvia el valor de les masses efectives, però ja a aquest primer nivell podem veure que les masses són, en general menor que la de l'electró lliure, que la massa del forat pesant (HH) és major que la del lleuger (LH), que la massa de l'electró és la més lleugera de totes i que les masses de la valència poden ser negatives. Tots aquest fets són confirmats si incorporem tots els efectes que en aquesta aproximació elemental hem omittit. De manera qualitativa i d'acord amb que que acabem de dir, a representació de l'energia de les quatre bandes enfront del vector  $k$  ve representat en la figura adjunta.



### 1.3 Appèndix

Partim de  $|3/2, 3/2\rangle$  que volem construir com a producte de funcions orbitals amb  $L = 1$  i funcions d'espín amb  $S = 1/2$ . Si volem obtenir  $J_z = 3/2$  necessàriament hem de considerar les components  $M = 1$  i  $S = 1/2$ . Per tant aquest funció no pot ser altra que  $\frac{1}{\sqrt{2}}|X + iY\rangle|\uparrow\rangle$ , on  $\frac{1}{\sqrt{2}}|X + iY\rangle = -|1, 1\rangle$  és la funció orbital amb  $L = 1$ ,  $M = 1$ .<sup>10</sup>

Tot seguit obtenim la funció  $|3/2, 1/2\rangle$  aplicant l'operador d'aniquilació  $J_- = J_-^{(1)} + J_-^{(1/2)}$  on, en a.u.,

$$J_-|JM\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M-1)}|JM-1\rangle.$$

Aleshores,  $J_-^{(1)}|11\rangle = \sqrt{2}|1, 0\rangle = \sqrt{2}|Z\rangle$  i  $J_-^{(1/2)}|\uparrow\rangle = |\downarrow\rangle$ . Per tant,

$$J_-|3/2, 3/2\rangle = (J_-^{(1)} + J_-^{(1/2)})(-|11\rangle|\uparrow\rangle) = -\sqrt{2}|10\rangle|\uparrow\rangle - |11\rangle|\downarrow\rangle = -\sqrt{2}|Z\rangle|\uparrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|X + iY\rangle|\downarrow\rangle$$

que després de normalitzar queda  $\frac{1}{\sqrt{6}}|X + iY\rangle|\downarrow\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|Z\rangle|\uparrow\rangle$ , que coincideix amb le funció  $|3/2, 1/2\rangle$  de l'equació (14).

<sup>10</sup>D'acord amb la fase de Condon-Shortley  $|\ell, m\rangle = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[ \frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!} \right]^{1/2} e^{im\phi} P_\ell^{(|m|)}(\cos\theta)$ . Per tant, tenint en compte que  $e^{\pm i\phi} = \cos\phi \pm i\sin\phi \equiv X \pm iY$ , trobem que  $\frac{1}{\sqrt{2}}|X + iY\rangle = -|1, 1\rangle$  i  $\frac{1}{\sqrt{2}}|X - iY\rangle = |1, -1\rangle$ . La component  $z$  correspon a  $m = 0$ :  $|Z\rangle = |1, 0\rangle$ .

Mitjançant aplicació successiva de l'operador  $J_-$  obtenim la resta de funcions fins  $|3/2, -3/2\rangle$ . Finalment, la funció  $|1/2, 1/2\rangle$  la construïm ortogonal a  $|3/2, 1/2\rangle$  a partir de  $a|X + iY\rangle|\downarrow\rangle + b|Z\rangle|\uparrow\rangle$  i la  $|1/2, -1/2\rangle$  amb el corresponent aniquilador (o de manera similar, obligant-la a ser ortogonal a  $|3/2, -1/2\rangle$ ).

## 1.4 Nota

Per tal de determinar la simetria de l'hamiltonià  $k \cdot p$ , eq. 3, tindrem en compte que tant l'operador  $\nabla^2$  com el potencial periòdic  $V(\mathbf{r})$  són totalment simètrics sota totes les operacions de simetria puntual del cristall. Per tant, la transformació de coordenades que suposa aplicar una operació  $\mathcal{R}$  sobre l'hamiltonià  $k \cdot p$  deixa invariants tots els seus termes, excepte el terme  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ . Tanmateix,  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  i  $\mathbf{r}$  presenten les mateixes propietats de transformació. Podem escriure que  $\mathcal{R}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}) = \mathbf{k} \cdot \mathcal{R}^{-1}\mathbf{p} = \mathcal{R}\mathbf{k} \cdot \mathcal{R}\mathcal{R}^{-1}\mathbf{p} = \mathcal{R}\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ . Aleshores, la simetria de l'hamiltonià  $k \cdot p$  ve limitada per la simetria del vector  $\mathbf{k}$ . Si  $\mathbf{k} = 0$  (i.e., en l'anomenat punt  $\Gamma$ ) la simetria de l'hamiltonià  $k \cdot p$  és la mateixa que la de l'hamiltonià, atès que totes les operacions deixen invariant el vector nul. Si considerem un vector  $\mathbf{k}$  al llarg de l'eix  $x$ ,  $k_x$ , la simetria inicial  $T_d$  d'un material Zinc-Blenda queda reduïda al grup  $C_{4v}$  que conté els vuit elements  $\{E, C_2, 2C_4, 2\sigma_v, 2\sigma_d\}$  que deixen invariant  $k_x$ . Aquest grup presenta representacions unidimensionals i una bidimensional. Per tant, la màxima degeneració és doble, de manera que estats tipus  $p$  de simetria  $T_{1u}$  en  $\mathbf{k} = 0$  trenquen la degeneració si  $\mathbf{k} \neq 0$  ( $T_{1u} \rightarrow A_1 \oplus E$ ). Ara be, conseqüència de la simetria periòdica de l'espai recíproc, en el moment que  $k_x$  té una longitud tal que arriba a la frontera de la cel·la unitat, hi ha un creixement de simetria i, més enllà, quan aplega a un punt equivalent al punt  $\Gamma$ , es recupera tota la simetria. Com representem les bandes vs. el vector  $\mathbf{k}$ , les variacions de simetria esmentades determinen variacions en les degeneracions (és a dir, hi ha punts  $\mathbf{k}$  en que dues bandes tenen la mateixa energia i altres  $\mathbf{k}'$  en que no). Aleshores, diem que hem trencat la degeneració en anar des de  $\mathbf{k}$  fins  $\mathbf{k}'$ .