

Pb salts

Josep Planelles

November 28, 2017

1 Introducció

Les primeres sals de plom que van suscitar interès per les possibles aplicacions en laser de diode[1], conversió termovoltàica[2] etc. fóren els calcogenurs (PbS, PbSe, PbTe). Aquests presenten una estructura de *rocksalt* (com el NaCl, cúbica centrada en les cares). En la Figura 1 mostrem la xarxa directa i la xarxa recíproca d'aquestes sals.

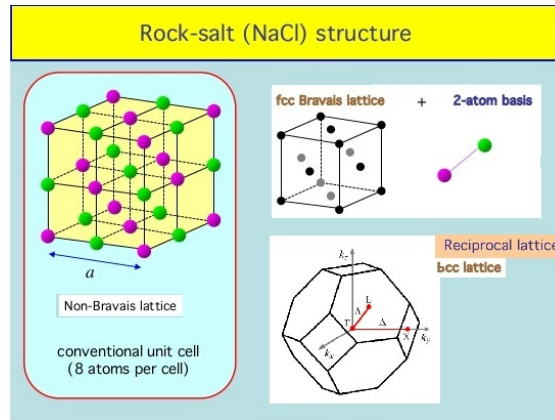


Figure 1: Estructura i xarxa de NaCl.

Recentment, les perovskites híbrides, especialment les metil o etil-amòniques ANH_3PbX_3 ($X = I, Br, Cl$; $A = CH_3, CH_3CH_2$), han emergit com una nova classe de materials eficients low-cost per a cel·les solars.[3] Aquestes i les estructures inorgàniques relacionades, com ara el $CsPbX_3$, presenten estructura cúbica simple,[11] com mostrem en la Figura 2.

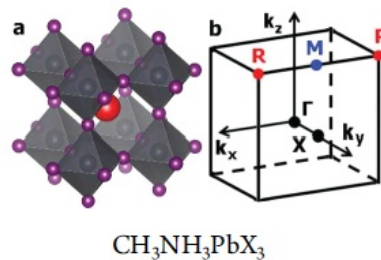


Figure 2:

Uns i altres compostos presenten una estructura electrònica peculiar. La cosa més cridanera pot ser que tot i ser semiconductors de gap directe, el màxim de la banda de valència i el mínim de la banda de conducció estan situats al

punt L en el cas d'estructures de rocksalt (la Figura 1 mostra la ubicació del punt L en la xarxa recíproca) o en el punt R en el cas d'estructures cúbiques simples (vegeu ubicació del punt R en la Figura 2), en lloc de situar-se en el punt Γ com la majoria de semiconductors II-VI o III-V. En la Figura 3 ho mostrem en el cas de l'estructura de bandes d'alguns calcogenurs de plom.[4]

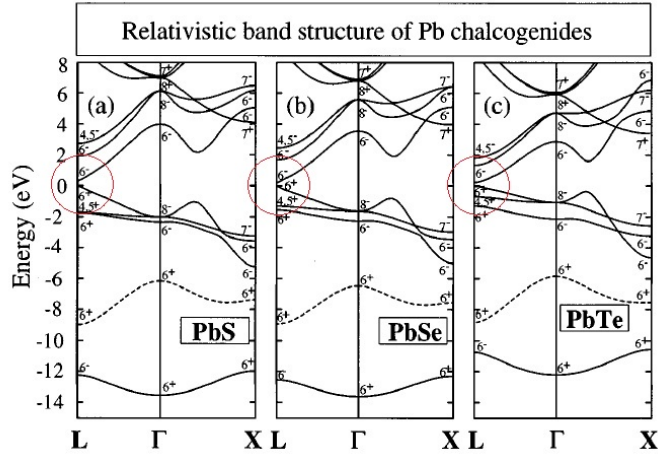
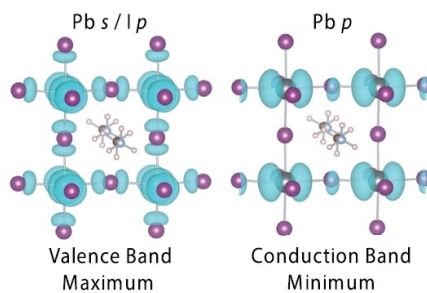


Figure 3: From S-H. Wei and A. Zunger[4]a.

Una segona característica peculiar d'aquests compostos, que deriva de l'elevat número atòmic del catió Pb^{+2} , és el fet que els efectes relativistes localitzen l'orbital $6s$ de valència fent-lo químicament inactiu, transformant la típica configuració s^2p^2 de la IV-columna en una pseudo-configuració p^2 , donant lloc a compostos amb els dels metalls divalents (Zn, Cd, etc). A més, 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.[4, 5] En la Figura 4 mostrem les isosuperfícies de densitat electrònica auto-consistent associat amb les funcions d'ona dft de Kohn-Sham del top de la banda de valència i bottom de la conducció d'una perovskita híbrida de metil-amoní $MAPbI_3$. [5] Podem observar l'orbital s del Pb formant part de la valència (juntament amb l'orbitals p del Iode) mentre que els seus orbitals p formen part de la conducció.



Isosurface plot of the self-consistent electron density associated with the PBEsol Kohn-Sham wavefunctions of the upper valence and lower conduction bands of (MA)PbI₃.

Figure 4: From F. Brivio et al. [5].

Si no fem intervindre l'espín, l'estructura electrònica tant dels calcogenurs com de les altres sals de plom amb estructura cúbica s'assemblen a l'estructura de bandes típica del semiconductors III-V però invertida.[3, 6] En la Figura 5 mostrem com la conducció inclou tres estats degenerats –similar al que passa en la valència dels semiconductors III-V– mentre que

la valència presenta un estat no degenerat –com la conducció dels III-V–.

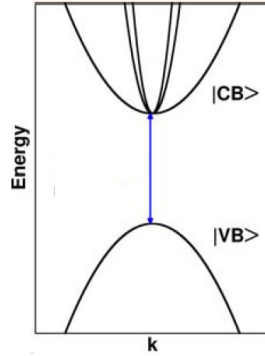


Figure 5: From J. Even et al.[3].

Les coses són però un poc més complicades que la simple inversió o imatge especular de l'estructura de bandes dels III-V. En primer lloc és imprescindible incloure l'espín-òrbita (a causa elevat nombre atòmic d'alguns dels àtoms que intervenen). En fer intervenir l'espín-òrbita, i amb una certa analogia amb la imatge especular dels semiconductors III-V, la conducció inicialment triplement degenerada –el doble de degeneració si contem l'espín– separa quatre estats $J = 3/2$ i dos estats $J = 1/2$, com es mostra en la Figura 6.

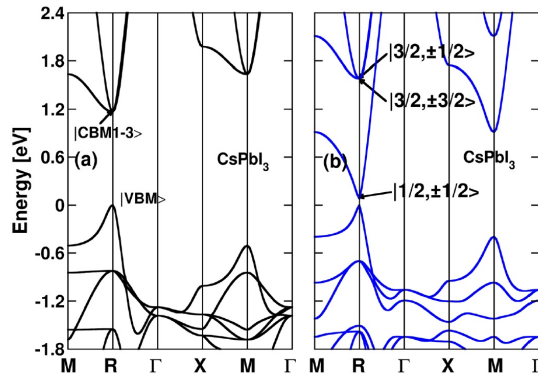


Figure 6: Estructura de bandes del $CsPbI_3$. Esquerra/dreta, sense/amb espín-òrbita. From Jacky Even et al.[6]

En la figura 6 veiem que l'espín-òrbita estabilitza la banda $J = 1/2$ fent-la aproximar-se molt a la banda, també $J = 1/2$, del top de la banda de valència, generant així un semiconductor de gap estret (narrow gap semiconductor).

A l'hora de trobar un Hamiltonià adient per a descriure l'estructura de bandes al voltant del punt L (o R en cúbica simple) podríem pensar en un model de vuit bandes, atès que cal incloure valència i conducció, per la forta no parabolicitat de les bandes que origina la seua interacció (vegeu Figura 6). Ara bé, com els estats amb $J = 3/2$ estan altament inestabilitzats i, per tant separats dels $J = 1/2$, hi haurà prou amb un model de 4 bandes, l'obtenció del qual podríem derivar-la de la *imatge especular* del model de 8 bandes dels III-V que esquematitzem en la Figura 7.

En realitat, no hi ha prou en partir de l'Hamiltonià de 8 bandes dels III-V, eliminar les files i columnes corresponents a $J = 3/2$ i canviar el signe per a invertir valència i conducció. En primer lloc, la zona d'interès és el punt L en el calcogenurs[4, 7, 8, 9, 10] o el punt R per a les perovskites.[12, 11] Açò comporta l'existència de múltiples valls degenerats. Afortunadament, l'acoblament entre valls pot ser rebutjat a l'hora de considerar càlculs k.p.[13] També succeeix que les bandes són altament anisotròpiques i, com hem apuntat abans, no parabòliques. La inclusió de conducció i valència en un únic Hamiltonià salva la no parabolicitat i l'ús de masses no isotròpies l'anisotropia. A més el models sempre adopten

	u_{12}^c	u_{-12}^c	$u_{3,3/2}^s$	$u_{2,1/2}^s$	$u_{3,-1/2}^s$	$u_{2,-3/2}^s$	$u_{12,1/2}^s$	$u_{12,-1/2}^s$
u_{12}^c	$E_g + \frac{\alpha}{2m_0} p^2$	0	$\frac{i}{\sqrt{2}} V p_+$	$\frac{\sqrt{3}}{3} V p_z$	$\frac{i}{\sqrt{6}} V p_-$	0	$\frac{i}{\sqrt{3}} V p_z$	$\frac{1}{\sqrt{3}} V p_-$
u_{-12}^c	0	$E_g + \frac{\alpha}{2m_0} p^2$	0	$-\frac{1}{\sqrt{6}} V p_+$	$i \frac{\sqrt{3}}{3} V p_z$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} V p_-$	$\frac{i}{\sqrt{3}} V p_+$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} V p_z$
$u_{3,3/2}^s$	$\frac{i}{\sqrt{2}} V p_-$	0	$-(P-Q)$	$-L$	$-L$	0	$i \frac{\sqrt{3}}{2} L^*$	$i \sqrt{2} M$
$u_{2,1/2}^s$	$\frac{\sqrt{2}}{3} V p_z$	$\frac{1}{\sqrt{6}} V p_-$	$-L^*$	$-(P-Q)$	0	L	$i \sqrt{2} Q$	$i \frac{\sqrt{3}}{2} L$
$u_{3,-1/2}^s$	$\frac{i}{\sqrt{6}} V p_+$	$\frac{\sqrt{2}}{3} V p_z$	L^*	0	$-(P-Q)$	L	$i \frac{\sqrt{3}}{2} L^*$	$i \sqrt{2} Q$
$u_{2,-3/2}^s$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}} V p_+$	0	$-L^*$	L	0	$i \sqrt{2} M^*$	$i \frac{\sqrt{3}}{2} L^*$
$u_{12,1/2}^s$	$-\frac{i}{\sqrt{3}} V p_z$	$-\frac{i}{\sqrt{3}} V p_-$	$i \sqrt{\frac{1}{2}} L^*$	$-i \sqrt{2} Q$	$-i \sqrt{\frac{3}{2}} L$	$-i \sqrt{2} M$	$-\Delta - P$	0
$u_{12,-1/2}^s$	$\frac{1}{\sqrt{3}} V p_+$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} V p_z$	$-i \sqrt{2} M^*$	$i \sqrt{\frac{1}{2}} L^*$	$-i \sqrt{2} Q$	$-i \sqrt{\frac{3}{2}} L$	0	$-\Delta - P$

Figure 7: Hamiltonià 8 x 8

els eixos z,x,y en les direccions $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}2]$ i $[1\bar{1}0]$ respectivament. Possiblement mostren millor l'anisotropia (axial) de la xarxa recíproca. De qualsevol forma, cal tenir present que estem expandint l'Hamiltonià k·p al voltant del punt L (o R en perovskites). Per tant, les funcions de Bloch no són les del punt Γ . Lin i Kleinman[10] han proporcionat bases de Bloch per al punt L . D. L. Mitchell and R. F. Wailis[8] indiquen que Dimmock and Wright han obtingut els sis estats que hi ha al voltant del nivell de Fermi en la aproximació de l'electró lliure, sense considerar la interacció espín-orbital. Tres d'aquests estats són senars i se transformen com $Z(L_2^-)$ o $X \pm iY(L_3^-)$. Els altres tres són parells i se transformen com $R(L_1^+)$ or $S_x \pm iS_y(L_3^+)$, on R és invariant sota el grup de simetria de les operacions en el punt L , mentre que S_x i S_y se transformen com X i Y , excepte que no canvien de signe sota la inversió. Amb la inclusió de la interacció espín-orbital els estats del punt L tenen simetries L_6^\pm o $L_{4,5}^\pm$. En el peu de Taula 1, Mitchell and Wailis aporten, en particular, que $L_6^+(L_1^+) \uparrow, \downarrow = -iR \uparrow, iR \downarrow$ i $L_6^-(L_2^-) \uparrow, \downarrow = Z \uparrow, \downarrow$. Kang and Wise[9] indiquen que els estats del fons de la banda de conducció de les sals de plom (PbS, PbSe, i PbTe) tenen simetria L_6^- (i se comporten com la funció p_z) mentre que el top de la de valència tenen simetria L_6^+ (i se comporten com la funció s). Per tant, es corresponen a les funcions $L_6^- \uparrow, \downarrow = Z \uparrow, \downarrow$ en conducció i $L_6^+ \uparrow, \downarrow = -iR \uparrow, iR \downarrow$ en valència. Per la seua banda, Dimmock i Wright[7] calculen el paràmetre de Kane que acobla conducció i valència, eq. (4) en la referència [7], aproximant les funcions de Bloch per la seua component d'ona plana (vegeu Figura 8), i mostren que el paràmetre de Kane és anisòtrop ($P_{\parallel} \neq P_{\perp}$).

For the empty lattice approximation, the general solution for the Bloch function is

$$\psi_{\mathbf{k}\mathbf{n}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}\mathbf{n}}(\mathbf{r})$$

where

$$u_{\mathbf{k}\mathbf{n}} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (10-65a)$$

and $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b}$. As has been seen before, the reciprocal lattice vector \mathbf{K} plays the role of the band index. When \mathbf{k} -values are brought back into the first Brillouin zone by the appropriate \mathbf{K} -vectors, higher bands are formed.

Figure 8: Captura pantalla de Solid State Physics de Burns[15]

En resum, per estudiar sals cúbiques de plom, tant per estructures rocksalt (cúbic fcc) com perovskita (cúbic simple), usarem l'Hamiltonià de Dimmock (Figura 9) que té en compte la interacció conducció-valència i les anisotropies presents en els sistemes. Val a dir, que de vegades s'usa aquest Hamiltonià en l'anomenada aproximació esfèrica[16, 17] que usen masses efectives i el paràmetre de Kane isotrops.

En la següent subsecció calcularem l'Hamiltonià 4 x 4 de Dimmock, expandint l'Hamiltonià diferencial en la base de conducció-valència $\{Z \uparrow, Z \downarrow, -iR \uparrow, R \downarrow\}$.

$$H = \begin{bmatrix} |L_0^{\uparrow}\rangle & |L_0^{\downarrow}\rangle & |L_0^{\uparrow}\rangle & |L_0^{\downarrow}\rangle \\ \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_i^+} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_i^-} & 0 & \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_l (k_x - ik_y) \\ 0 & \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_i^+} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_i^-} & \frac{\hbar}{m} P_l (k_x + ik_y) & -\frac{\hbar}{m} P_l k_z \\ \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_l (k_x - ik_y) & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_i^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_i^-} & 0 \\ \frac{\hbar}{m} P_l (k_x + ik_y) & -\frac{\hbar}{m} P_l k_z & 0 & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_i^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_i^-} \end{bmatrix}$$

Figure 9: Hamiltonià 4 x 4 de Dimmock, com apareix en Kang and Wise.[9]

1.1 Hamiltonià 4 x 4 de Dimmock

L'equació mono-electrònica de Schrödinger, $\hat{H}_0 \Psi = \epsilon \Psi$, que cal resoldre és:

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\sigma \times \nabla V) \cdot \hat{p} \right] \Psi(r) = \epsilon \Psi(r) \quad (1)$$

on $V(r)$ és el potencial periòdic. Les autofuncions d'aquest Hamiltonià són: $\Psi_{nk}(r) = N u_{nk}(r) e^{ikr}$, on $u_{nk}(r)$ és una funció periòdica.

Calculem l'acció de $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ i \hat{p}^2 sobre aquesta funció:

$$\begin{aligned} \hat{p} u_{nk}(r) e^{ikr} &= -i\hbar (u_{nk} \nabla e^{ikr} + e^{ikr} \nabla u_{nk}) \\ &= -i\hbar e^{ikr} (ik + \nabla) u_{nk} \\ &= e^{ikr} (\hbar k + \hat{p}) u_{nk} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{p}^2 u_{nk}(r) e^{ikr} &= -i\hbar \nabla [e^{ikr} (\hbar k + \hat{p}) u_{nk}] \\ &= e^{ikr} [\hbar k (\hbar k + \hat{p}) u_{nk} + \hat{p} (\hbar k + \hat{p}) u_{nk}] \\ &= e^{ikr} (\hbar k + \hat{p})^2 u_{nk} \end{aligned}$$

Per tant tenim que:

$$e^{-ikr} \hat{H}_0 u_{nk}(r) e^{ikr} = \left[\frac{1}{2m} (\hbar k + \hat{p})^2 + V(r) + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\sigma \times \nabla V) (\hbar k + \hat{p}) \right] u_{nk}(r) = \epsilon u_{nk}(r) \quad (2)$$

Per tant,

$$\underbrace{\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(r) + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\sigma \times \nabla V) \cdot \hat{p} \right]}_{\hat{H}_0} + \underbrace{\left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar k}{m} \cdot \hat{p} + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} (\sigma \times \nabla V) \cdot k \right]}_{\hat{H}_{kp}} u_{nk}(r) = \epsilon u_{nk}(r) \quad (3)$$

En $k = 0$ tenim que $\hat{H}_0 u_{n0}(r) = \epsilon_n^{(0)} u_{n0}(r)$. L'acció de l'Hamiltonià total sobre $u_{n0}(r)$ és:

$$\begin{aligned} \hat{H} u_{n0} &= (\hat{H}_0 + \hat{H}_{kp}) u_{n0} = \left\{ \epsilon_n^{(0)} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar k}{m} \cdot [\hat{p} + \frac{\hbar}{4mc^2} (\sigma \times \nabla V)] \right\} u_{n0} \\ &= \left\{ \epsilon_n^{(0)} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar k}{m} \cdot [\hat{p} + \hat{p}'] \right\} u_{n0} \end{aligned} \quad (4)$$

Tenim que \hat{H}_0 és diagonal en la base $\{u_{n0}\}$, que $\epsilon_c^{(0)} = \frac{E_g}{2}$, $\epsilon_v^{(0)} = -\frac{E_g}{2}$ i, finalment, si incloem l'acció de les bandes remotes en els termes diagonals, aleshores $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ es converteix en $\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_i^+} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_i^-}$ per a la conducció i, anàlogament passa en

la valència.

La interacció espín-òrbita, per contenir les matrius de Pauli σ , permet que estats amb espín up interaccionen amb estats amb espín down. Recordem que:¹

$$\begin{aligned} \sigma_x \uparrow &= \downarrow & \sigma_y \uparrow &= i \downarrow & \sigma_z \uparrow &= \uparrow \\ \sigma_x \downarrow &= \uparrow & \sigma_y \downarrow &= -i \uparrow & \sigma_z \downarrow &= -\downarrow \end{aligned} \quad (5)$$

Si anomenem $W_i = \frac{\hbar}{4mc^2} \nabla V_i$ amb $\nabla V_i = \partial_i V$, el moment \hat{p}' el podem escriure:

$$\hat{p}' = (W_z \sigma_y - W_y \sigma_z) \vec{i} + (W_x \sigma_z - W_z \sigma_x) \vec{j} + (W_y \sigma_x - W_x \sigma_y) \vec{k} \quad (6)$$

L'acció de \hat{p}' sobre les funcions d'espín és doncs:

$$\begin{aligned} \hat{p}'_x \uparrow &= i W_z \downarrow - W_y \uparrow & \hat{p}'_y \uparrow &= W_x \uparrow - W_z \downarrow & \hat{p}'_z \uparrow &= W_y \downarrow - i W_x \downarrow \\ \hat{p}'_x \downarrow &= -i W_z \uparrow + W_y \downarrow & \hat{p}'_y \downarrow &= -W_x \downarrow - W_z \uparrow & \hat{p}'_z \downarrow &= W_y \uparrow + i W_x \uparrow \end{aligned}$$

Les funcions d'espín actuen com una constant sota l'acció de \hat{p} perquè aquest operador no conté coordenades d'espín. Ja estem doncs en disposició de construir la matriu Hamiltoniana en la base de conducció-valència $\{Z \uparrow, Z \downarrow, -iR \uparrow, R \downarrow\}$. Abans, però introduïm una certa nomenclatura. Anomenem $P_z = \langle R | -i\hbar \partial / \partial z | Z \rangle$. Atès que $|R\rangle$ i $|Z\rangle$ es comporten sota les operacions de simetria com els orbitals atòmics reals s i p_z , aleshores, P_z és un número imaginari pur negatiu. Aleshores $i P_z \equiv P_\ell$ és un nombre real positiu. Anàlogament, definim $P'_z = \langle R | W_z | Z \rangle$, amb $W_z = \frac{\hbar}{4mc^2} (\frac{\partial V}{\partial z})$. Per tant, $P'_z \equiv P_t$ és un número real.

Ja estem en disposició de contruir la matriu 4×4 de l'Hamiltoniana \hat{H} en la base de conducció-valència. Sense considerar el seu tercer terme, $\frac{\hbar k}{m} \cdot (\hat{p} + \hat{p}')$, (veure eq. 4), aquest operador és diagonal, atès que els dos primer termes són purament números multiplicants. Per una altra banda, les integrals $\langle Z | \hat{p} | Z \rangle$, $\langle Z | \hat{p}' | Z \rangle$, $\langle R | \hat{p} | R \rangle$, $\langle R | \hat{p}' | R \rangle$ són zero per simetria (calculem el valor expectació d'un operador senar). Per tant, queda per calcular els elements de matriu H_{31} , H_{41} , H_{32} , H_{42} , H_{13} , H_{14} , H_{23} , H_{24} . Calculem H_{31} :

$$\begin{aligned} H_{31} &= i \frac{\hbar}{m} k \cdot \langle R \uparrow | (\hat{p} + \hat{p}') | Z \uparrow \rangle = i \frac{\hbar}{m} k \cdot (\langle R \uparrow | \hat{p} | Z \uparrow \rangle + \langle R \uparrow | \hat{p}' | Z \uparrow \rangle) \\ &= i \frac{\hbar}{m} (k_z P_z + 0) = \frac{\hbar}{m} k_z P_\ell \end{aligned} \quad (7)$$

Per tant, $H_{13} = H_{31}^* = \frac{\hbar}{m} k_z P_\ell$. Calculem la resta d'elements de matriu:

$$\begin{aligned} H_{32} &= i \frac{\hbar}{m} k \cdot \langle R \uparrow | (\hat{p} + \hat{p}') | Z \downarrow \rangle = i \frac{\hbar}{m} k \cdot (\langle R \uparrow | \hat{p} | Z \downarrow \rangle + \langle R \uparrow | \hat{p}' | Z \downarrow \rangle) \\ &= i \frac{\hbar}{m} (0 + k_x \langle R | -iW_z | Z \rangle + k_y \langle R | -W_z | Z \rangle) = \frac{\hbar}{m} (k_x - ik_y) P'_z = \frac{\hbar}{m} (k_x - ik_y) P_t \end{aligned} \quad (8)$$

Ara, $H_{23} = H_{32}^* = \frac{\hbar}{m} (k_x + ik_y) P_t$.

$$\begin{aligned} H_{41} &= -i \frac{\hbar}{m} k \cdot \langle R \downarrow | (\hat{p} + \hat{p}') | Z \uparrow \rangle = -i \frac{\hbar}{m} k \cdot \langle R \downarrow | \hat{p}' | Z \uparrow \rangle \\ &= -i \frac{\hbar}{m} (k_x \langle R | iW_z | Z \rangle + k_y \langle R | -W_z | Z \rangle) = -i \frac{\hbar}{m} (ik_x - k_y) P'_z = \frac{\hbar}{m} (k_x + ik_y) P_t \end{aligned} \quad (9)$$

Ara, $H_{14} = H_{41}^* = \frac{\hbar}{m} (k_x - ik_y) P_t$.

¹Per exemple $\sigma_x \uparrow = \downarrow$ representa $\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$, $\sigma_y \uparrow = i \downarrow$ representa $\begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = i \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$, etc.

$$\begin{aligned}
H_{42} &= -i\frac{\hbar}{m}k \cdot \langle R \downarrow | (\hat{p} + \hat{p}') | Z \downarrow \rangle = -i\frac{\hbar}{m}k \cdot \langle R \downarrow | \hat{p} | Z \downarrow \rangle \\
&= -i\frac{\hbar}{m}k_z P_z = -\frac{\hbar}{m}k_z P_\ell
\end{aligned} \tag{10}$$

Ara, $H_{24} = H_{42}^* = -\frac{\hbar}{m}k_z P_\ell$. Hem reproduït doncs la matriu representada en la figura 9.

1.2 Coses a tenir en compte

Podem doncs començar a calcular QDs de plom ... ara sols falta trobar els paràmetres.

Coses a tenir en compte:

1. Cal parar especial atenció a les estructures no esfèriques (e.g. un nanorod: cal tenir cura de rotar l'hamiltonià si el nanorod no creix en la direcció [111]. Veure e.g. [18].
2. La singular estructura de bandes fa que siga difícil poder construir un Hamiltonià per al sistema QD-perovskite (problema de Ivan Mora) a no ser que el QD continga plom o algun àtom semblant que permeta descriure el sistema amb un hamiltonià de 4 bandes, similar al de Dimmock.
3. Una cosa bona és la alta constant dielèctrica que amorteix els efecte de Coulomb, però que contràriament en col·loïdals, el mismatch dielèctric pot tenir efectes en absolut rebutjables.
4. Caldria calcular les regles de selecció

1.3 Regles de selecció

Bàsicament consisteix a calcular el valor de la integral $\langle \Psi_1 | A \cdot \hat{p} | \Psi_2 \rangle = A \cdot \langle \Psi_1 | \hat{p} | \Psi_2 \rangle$, on $\Psi_k = \sum_i F_i^{(k)} u_i$. Tenim,

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_1 | \hat{p} | \Psi_2 \rangle &= \sum_{i,j} \langle F_i^{(1)} u_i | \hat{p} | F_j^{(2)} u_j \rangle \\
&= \sum_{i,j} \langle F_i^{(1)} | \hat{p} | F_j^{(2)} \rangle \langle u_i | u_j \rangle + \sum_{i,j} \langle F_i^{(1)} | F_j^{(2)} \rangle \langle u_i | \hat{p} | u_j \rangle \\
&= \sum_i \langle F_i^{(1)} | \hat{p} | F_i^{(2)} \rangle + \sum_{i,j} S_{ij}^{(1,2)} \langle u_i | \hat{p} | u_j \rangle
\end{aligned} \tag{11}$$

els únics elements $\langle u_i | \hat{p} | u_j \rangle$ no nuls s'ón $\langle u_1 | \hat{p} | u_3 \rangle = p_{13} = P_\ell$, $p_{31} = p_{13}$, $p_{24} = -p_{13}$ i $p_{42} = -p_{13}$. A mes, com $S_{ij}^{(1,2)} = S_{ji}^{(1,2)*}$, tenim que:

$$\langle \Psi_1 | \hat{p} | \Psi_2 \rangle = \sum_i \langle F_i^{(1)} | \hat{p} | F_i^{(2)} \rangle + 2P_\ell [Re(S_{13}^{(1,2)}) - Re(S_{24}^{(1,2)})] \tag{12}$$

Si estat de partida i arribada són tots dos de conducció (o de valència) –transició intrabanda– els solapaments S_{13} i S_{24} entre components majoritàries i minoritàries de les funcions d'ona seran rebutjables, de manera que bàsicament la suma d'integrals $\sum_i \langle F_i^{(1)} | \hat{p} | F_i^{(2)} \rangle$ determina la força de la transició. Per contra, en transicions interbanda aquests solapaments passen a ser grans mentre que les integrals $\langle F_i^{(1)} | \hat{p} | F_i^{(2)} \rangle$ entre component majoritària i minoritària passen a ser petites.

2 Confinament

Per implementar l'Hamiltonià de Dimmock en el cas de sistemes confinats, començarem amb el cas PbSe envoltat de PbS i un repartiment simètric del desajust o *mismatch* de les bandes (més endavant ja sintonitzarem millor l'alineament de les bandes). Usarem les dades de i l'Hamiltonià de Dimmock com el presenten Kang i Wise[9] fent el canvi $k_j \rightarrow -i \frac{\partial}{\partial x_j}$ (a.u.). La variabilitat de la massa implicarà que el terme màssic estiga entre les derivades ($\frac{\partial}{\partial x_j} \frac{1}{m} \frac{\partial}{\partial x_j}$). En el cas de primeres derivades simetritzarem: ($P \frac{\partial}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} P$) (si no ho fem hem comprovat que els autovalors presenten una petita component imaginària que no hauria d'estar. He de dir que la mateixa tècnica la vam emprar en semiconductors III-V per als termes amb primeres derivades corresponents a camp magnètic). Amb tot açò l'hamiltonià (en a.u.) que discretitzem és:²

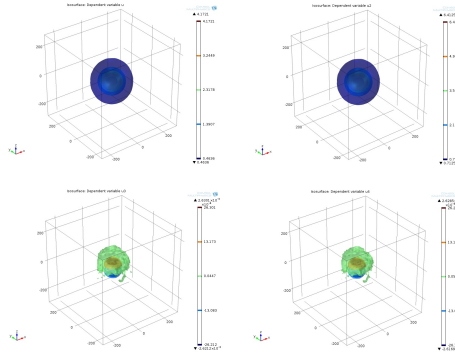
$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m_c} \frac{\partial}{\partial z} + \nabla_{\perp} \frac{1}{m_{\perp}^c} \nabla_{\perp} \right) + V_c & 0 & -\frac{i}{2} (P_{\parallel} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} P_{\parallel}) & -\frac{1}{2} [P_{\perp} (i \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}) + (i \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}) P_{\perp}] \\ 0 & -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m_c} \frac{\partial}{\partial z} + \nabla_{\perp} \frac{1}{m_{\perp}^c} \nabla_{\perp} \right) + V_c & -\frac{1}{2} [P_{\perp} (i \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y}) + (i \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y}) P_{\perp}] & \frac{i}{2} (P_{\parallel} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} P_{\parallel}) \\ -\frac{i}{2} (P_{\parallel} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} P_{\parallel}) & -\frac{1}{2} [P_{\perp} (i \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}) + (i \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y}) P_{\perp}] & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m_v} \frac{\partial}{\partial z} + \nabla_{\perp} \frac{1}{m_{\perp}^v} \nabla_{\perp} \right) + V_v & 0 \\ -\frac{1}{2} [P_{\perp} (i \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y}) + (i \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y}) P_{\perp}] & \frac{i}{2} (P_{\parallel} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} P_{\parallel}) & 0 & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{m_v} \frac{\partial}{\partial z} + \nabla_{\perp} \frac{1}{m_{\perp}^v} \nabla_{\perp} \right) + V_v \end{pmatrix}$$

Com havíem dit, agafem les dades de Kang i Wise:[9]

Table 1. Parameters of the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ Hamiltonians [Eqs. (1) and (3)] of PbS and PbSe^a

Parameters	PbS ^b	PbSe ^c
$E_g(T = 300 \text{ K})$ (eV)	0.41	0.28
m/m_i^-	1.9	4.3
m/m_l^-	3.7	3.1
m/m^-	2.5	3.9
m/m_i^+	2.7	8.7
m/m_l^+	3.7	3.3
m/m^+	3.0	6.9
$2P_c^2/m$ (eV)	3.0	3.0
$2P_l^2/m$ (eV)	1.6	1.7
$2P^2/m$ (eV)	2.5	2.6

i definim: $V_c^{(PbS)} = \frac{E_g^{(PbS)}}{2}$, $V_v^{(PbS)} = -\frac{E_g^{(PbS)}}{2}$, $V_c^{(PbSe)} = \frac{E_g^{(PbSe)}}{2}$, $V_v^{(PbSe)} = -\frac{E_g^{(PbSe)}}{2}$, de manera que l'alineament de bandes el fem simètric en conducció i valència. En aquest cas, el PbSe actua de pou per a electrons i per a forats, i l'estat fonamental de conducció i valència d'una bola de PbSe de 3 nm de radi situada en el centre d'un bloc de Pbs 30 nm de costat tenen energies de 197 i -194 meV, respectivament. Els estats són doblement degenerats i les components són les que mostra la figura per a la conducció (en la valència és semblant canviant les components majoritàries per les minoritàries)



²En sistema MKS, els termes cinètics diagonals –no els potencials– ha d'anar multiplicats per $\frac{\hbar^2}{m_0}$ i els termes extradiagonals per $\frac{\hbar}{m_0}$.

References

- [1] H. Preier, Appl. Phys. 20 (1979) 189.
- [2] T.K. Chaudhuri, Int. J. Energy Res. 16 (1992) 481.
- [3] Jacky Even, Laurent Pedesseau, Jean-Marc Jancu, and Claudine Katan, Phys. Status Solidi RRL 8 (2014) 31.
- [4] S-H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev B 55 (1997) 13605; J. M. An, A. Franceschetti, S. V. Dudy, and A. Zunger, Nano Lett., 6 (2006) 2728.
- [5] F. Brivio, A. B. Walker, and A. Walsh, APL MATERIALS 1 (2013) 042111.
- [6] Jacky Even, Laurent Pedesseau, Jean-Marc Jancu, and Claudine Katan, J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 2999.
- [7] J. O. Dimmock and G. B. Wright, Phys. Rev. 135 (1964) A821.
- [8] D. L. Mitchell and R. F. Wailis, Phys. Rev. 151 (1966) 581.
- [9] Inuk Kang and Frank W. Wise, J. Opt. Soc. Am. B 14 (1997) 1632.
- [10] P.J. Lin and L. Kleinman, Phys. Rev. 142 (1965) 478.
- [11] J. Even, J. Phys. Chem. Lett. 6 (2015) 2238.
- [12] Jacky Even, Laurent Pedesseau, Claudine Katan, Mikaël Kepenekian, Jean-Sébastien Lauret, Daniel Saponi, and Emmanuelle Deleporte, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 10161.
- [13] R. Vaxenburg and E. Lifshitz, Phys. Rev. B 85 (2012) 075304
- [14] U. Aeberhard, R. Vaxenburg, E. Lifshitz and S. Tomic, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 (2012) 16223.
- [15] G. Burns, *Solid State Physics*, Academic Press, Orlando, 1985.
- [16] S. V. Goupalov, Phys. Rev. B 79 (2009) 233305.
- [17] Gal Zohar, Roi Baer, and Eran Rabani, J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 317.
- [18] A. C. Bartnik, Al. L. Efros, W.-K. Koh, C. B. Murray, and F. W. Wise, Phys. Rev. B 82 (2010) 195313.