

# Polytypes

Josep Planelles

April 10, 2016

## 1 Introducció

És conegut que l'estructura cristal·lina d'un nanowire crescut en direcció  $[111]$  pot presentar canvis (espontànis) d'estructura cristal·lina entre ZB i WZ.[1] El motiu d'aquest politipisme *polytypism* radica en l'escassa diferència energètica entre els empaquetaments hexagonal (WZ) i cúbic (ZB). Hi ha tanmateix una gran similitud entre el creixement ZB  $[111]$  i WZ  $[0001]$ . Com mostra la Figura F1.A, la ZB presenta tres capes d'àtoms ABCABC... que van repetint-se en el creixement mentre que la WZ en té dos: ABABAB.... Aquesta semblança també es pot observar en comparar les corresponents primeres zones de Brillouin (Figura F1.B). Si identifiquem els punts  $\Gamma$  i fem correspondre al punt A de la WZ el punt L de la ZB, tot i no ser iguals, les cel·les unitat de la xarxa recíproca (primera zona de Brillouin) són molt paregudes.

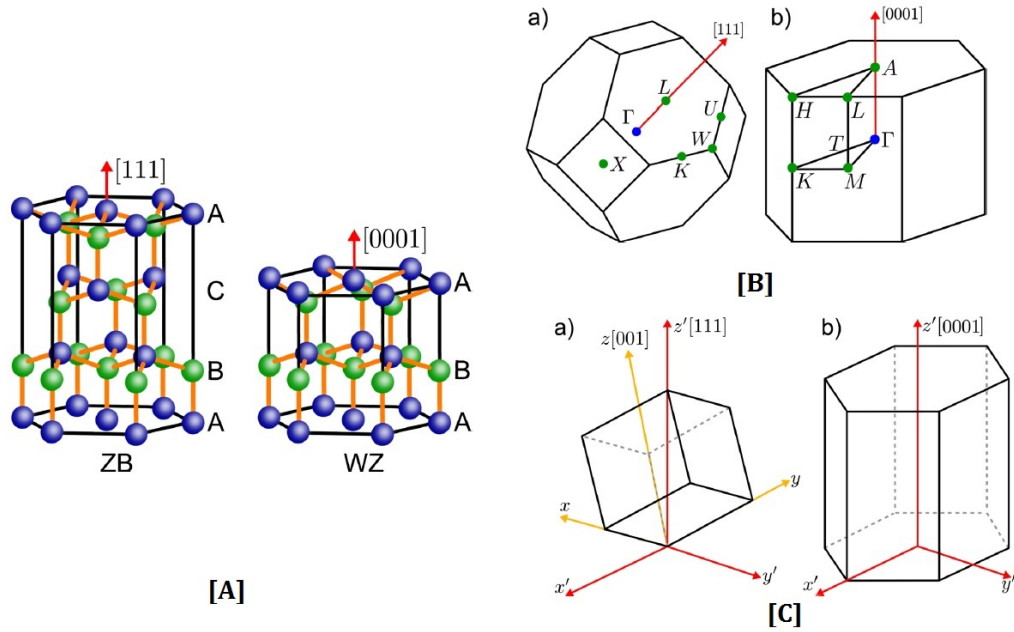


Figure 1: Estructures de ZB  $[111]$  i WZ  $[0001]$ . Figures extretes de Faria et al. [4]

Per a passar dels eixos naturals de la ZB (direcció de creixement  $[001]$ ) a la direcció de creixement  $[111]$  –Figura 1.C– cal efectuar una rotació al voltant de l'eix  $z_0$  original d'angle  $\phi = 45^\circ$  i tot seguit una rotació al voltant del nou eix  $y_1$  d'angle  $\theta = 54.7^\circ$  (per entendre el valor d'aquest angle cal adonar-se que els tres cosenous directores de la direcció  $[111]$  respecte dels eixos són iguals entre si i la suma dels quadrats dels cosenous directores val la unitat, per tant, en aquest cas,  $3 \cos^2 \theta = 1$ . En conseqüència,  $\cos \theta = 1/\sqrt{3}$ ,  $\sin \theta = \sqrt{2/3}$  i  $\theta = 54.7^\circ$ ).

La matriu  $\mathbb{R}$  que efectua les dues rotacions és,  $\mathbb{R} = \mathbb{R}(\theta = 54.7^\circ, y_1) \mathbb{R}(\phi = 45^\circ, z_0)$ , i.e.,

$$\mathbb{R} = \mathbb{R}(\theta = 54.7^\circ, y_1)\mathbb{R}(\phi = 45^\circ, z_0) = \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & -\sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & -\sqrt{2/3} \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Aquesta matriu permet el pas  $\mathbf{r}' = \mathbb{R}\mathbf{r}$ . Cal dir però que a l'hora de calcular farem ús de la trasposta. En efecte, si pensem en termes d'invariants, comencem considerant l'Hamiltonià en la direcció [001] en termes de  $k_i$  i  $\mathbb{J}_i$ . Aleshores, substituïm  $k_i$  i  $\mathbb{J}_i$  referides als eixos originals per les coordenades  $k'_i$  i  $\mathbb{J}'_i$  referides als nous eixos:  $\mathbf{k} = \mathbb{R}^t \mathbf{k}'$ ,  $\mathbb{J} = \mathbb{R}^t \mathbb{J}'$ . Una volta obtenim la nova matriu Hamiltoniana, eliminem la prima –per qüestió de claredat en la notació– tenint present però que ara  $k_i$  i  $\mathbb{J}_i$  són les components en els eixos rotats.

En la pàgina 328 del llibre de Bir-Pikus[2] aquest troba que en aplicar la rotació anterior,<sup>1</sup> eq. (1), a l'Hamiltonià de Luttinger-Kohn (de simetria cúbica,  $T_d$ ) i transformar-lo en les noves coordenades, en les que  $z'$  va en la direcció [111], l'Hamiltonià resultant és molt paregut a l'Hamiltonià de WZ en la direcció standard [0001]. Si partim de l'Hamiltonià de WZ i fem les següents aproximacions (veure Bir-Pikus[2] pag. 329, Chuang & Chang[3]):

1.  $\Delta_2 = \Delta_3 \equiv \frac{1}{3} \Delta$
2. Els sis paràmetres  $A_i$  de la WZ passen a ser linealment depenents. Cal que a partir de tres d'ells se puguin determinar la resta (atès que l'estructura ZB depèn de tan sols de tres paràmetres, els tres paràmetres de Luttinger). Per exemple, Chuang & Chang[3] agafa com independents  $A_1$ ,  $A_2$  i  $A_5$  i defineix la resta:  $A_3 = A_2 - A_1$ ,  $A_4 = -A_3/2$  i  $A_6 = (A_3 + 4A_5)/\sqrt{2}$ .

aleshores, els dos Hamiltonians presenten *quasi* la mateixa representació matricial.<sup>2</sup> Açò podem concretar-ho més, seguint Faria & Sipahi,[4] dient que per a descriure el cristall de ZB en la direcció [111] amb la matriu de l'Hamiltonià WZ [0001] cal que els paràmetres de ZB siguin (veure també Bir-Pikus[2] pag. 239):

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= 0 \\ \Delta_2 &= \Delta_3 = \Delta_{SO}/3 \\ A_1 &= -\gamma_1 - 4\gamma_3 \\ A_2 &= -\gamma_1 + 2\gamma_3 \\ A_3 &= 6\gamma_3 \\ A_4 &= -3\gamma_3 \\ A_5 &= -\gamma_2 - 2\gamma_3 \\ A_6 &= -\sqrt{2}(2\gamma_2 + \gamma_3) \end{aligned}$$

Realment, per a que la descripció del ZB siga exacta cal afegir un paràmetre extra  $A_z = \gamma_2 - \gamma_3$  (el qual seria zero en la WZ) en els elements de matriu  $H$  i  $K$  (compareu l'eq. (6) de Faria & Sipahi,[4] amb l'eq. (34) de Chuang & Chang[3]) de manera que:

$$\begin{aligned} \Delta K_{ZB} &= 2\sqrt{2}A_z k_- k_z \\ \Delta H_{ZB} &= A_z k_-^2 \end{aligned}$$

Fórmules similars per als paràmetres de strain venen en l'eq. (8) de Faria & Sipahi.[4]

En altres paraules, considerem la ZB[111] com una WZ[0001] sense *crystal field splitting* i recuperant la isotropia original de la ZB a través del paràmetre  $A_z$  en el termes  $H$  i  $K$ .

En l'article de Faria & Sipahi[4] estudien *quantum wells* i utilitzen la representació matricial de WZ amb massa constant, tot i que permeten que els paràmetres siguin diferents en la regió WZ[0001] i ZB[111]. Tenen en compte el strain i la polarització dielèctrica, factors aquests molt importants, sobre el que tornarem més endavant.

<sup>1</sup>L'apliquem de la manera comentada en la paràgraf anterior.

<sup>2</sup>Açò és realment cert si addicionalment fem un canvi a la base de Bloch emprada en wurtzita (vegeu apèndix), que és funció pròpia de  $J_z$  però no de  $J^2$  com (també) ho és la de la zinc-blenda.

Podríem tenir una millor descripció si considerem el polytip com un QD WZ en un a matriu WZ i considerem l'Hamiltonià WZ amb paràmetres massics depenent de la posició. Aquesta consideració fa aparèixer nous paràmetres. En la secció següent abordarem la seua determinació maximitzant l'el·lipticitat de l'operador Hamiltonià (que afecta també  $A_z$ ) – veure Veprek[5], Zhou[6] etc.–

## 2 WZ: Paràmetres massics depenents de la posició a partir dels de massa constant. El·lipticitat.

L'Hamiltonià  $k_p$ , tant per a ZB com per a WZ, pot ser escrit en la forma,

$$\mathbb{H} = \sum_{ij} \mathbb{H}_{ij}^{(2)} k_i k_j + \sum_i \mathbb{H}_i^{(1)} k_i + \mathbb{H}^{(0)} \quad (2)$$

Si els paràmetres massics són despenent de la posició, aleshores caldria tenir en compte la no commutació  $[\mathbb{H}_i^{(j)}, k_i] \neq 0$  i escriure:[5]

$$\mathbb{H} = \sum_{ij} k_i \mathbb{H}_{ij}^{(2)} k_j + \sum_i \left( \mathbb{H}_{i,L}^{(1)} k_i + k_i \mathbb{H}_{i,R}^{(1)} \right) + \mathbb{H}^{(0)} \quad (3)$$

Cal afegir que la restricció, generalment utilitzada, d'incloure únicament el terme de segon ordre amb una ordenació  $k_i \mathbb{H}_{ij}^{(2)} k_j$  –tipus Ben Daniel-Duke–, ometen termes  $k_i k_j \mathbb{H}_{ij}^{(2)}$  i  $\mathbb{H}_{ij}^{(2)} k_i k_j$ , no pot ser justificada plenament.[7] No obstant això, aquesta restricció ha estat generalment acceptada i utilitzada perquè entre altres coses evita l'aparició d'un nombre creixent de paràmetres desconeguts.

La particularització de l'equació (3) per a massa constant evidencia que:

$$\mathbb{H}_i^{(1)} = \mathbb{H}_{i,L}^{(1)} + \mathbb{H}_{i,R}^{(1)} \quad (4)$$

En el cas ZB[5] la massa variable per a la valència ens fa passar de tres  $(L, M, N)$  a quatre paràmetres massics  $(L, M, N_1, N_2)$ , amb  $N = N_1 + N_2$ . Els paràmetres  $L, M, N$  poden ser escrits en termes dels tres paràmetres  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  de Luttinger.

Si en l'Hamiltonià incloem la banda de conducció en presència d'espín-òrbita, aleshores apareixen paràmetres addicionals ... i de vegades també s'observa l'aparició de solucions espúries altament oscil·lants, ubicades energèticament en el gap d'energies prohibides (veure e.g. Lassen,[8] White,[9] Schuurmans,[10] etc.). S'han aportat algunes solucions per a fer desaparèixer aquests estats indesitjables com ara afegir paràmetres, imposar condicions de contorn especials o simplement filtrant aquestes solucions (e.g. veure refs 25, 30 i 31 en Veprek[5] ).

Veprek troba un paral·lisme entre l'aparició de solucions espúries i la no el·lipticitat de l'operador Hamiltonià. Aleshores, observa que canviant els valors dels paràmetres fins a recuperar l'el·lipticitat fa desaparèixer aquestes solucions. I a l'inrevés, agafant Hamiltonians de valència desacoblats de la conducció, on no s'havien observat solucions espúries, és capaç de trobar aquests estats indesitjables utilitzant jocs de paràmetres que fan perdre l'el·lipticitat a l'Hamiltonià. Aleshores, proposa aquest criteri d'el·lipticitat en la determinació dels paràmetres per a massa variable. Abans però d'entrar en matèria farem un repàs d'equacions diferencials.

## 3 Classificació de les equacions diferencials de segon ordre

Considerem una equació diferencial de segon ordre,

$$a(x_1, x_2) \frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + b(x_1, x_2) \frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial x_2} + c(x_1, x_2) \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + d(x_1, x_2) \frac{\partial u}{\partial x_1} + e(x_1, x_2) \frac{\partial u}{\partial x_2} + f(x_1, x_2) u = g(x_1, x_2) \quad (5)$$

Aleshores ens fixem en els coeficients de segon ordre:

$$D = \begin{bmatrix} a & b/2 \\ b/2 & c \end{bmatrix} \quad (6)$$

Si aquests coeficients foren constants les derivades segones podrien ser escrites en la forma:

$$(\partial x_1 \quad \partial x_2) \begin{bmatrix} a & b/2 \\ b/2 & c \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \partial x_1 \\ \partial x_2 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

El determinant  $\|D\|$ , eq. (6), pot ser menor que zero (aleshores diem que l'equació diferencial és el·líptica), major que zero (aleshores diem que l'equació diferencial és hiperbòlica) o igual a zero (aleshores diem que l'equació diferencial és parabòlica). Per tal d'entendre l'origen dels noms recordem que les formes quadràtiques,

$$ax^2 + bxy + cy^2 + dx + ey + f = 0 \quad (8)$$

es corresponen a talls amb un plànol d'una superfície cònica. Talls que com es veu a la Figura F2 segons la inclinació es generen el·lipses (circumferències com a cas particular), paràboles i hipèrboles. Aquestes figures geomètriques venen descrites per formes quadràtiques, eq. (8), amb les següents restriccions:

1. si  $b^2 > 4ac$  tenim una hipèrbola.
2. si  $b^2 = 4ac$  tenim una paràbola.
3. si  $b^2 < 4ac$  tenim una el·lipse.

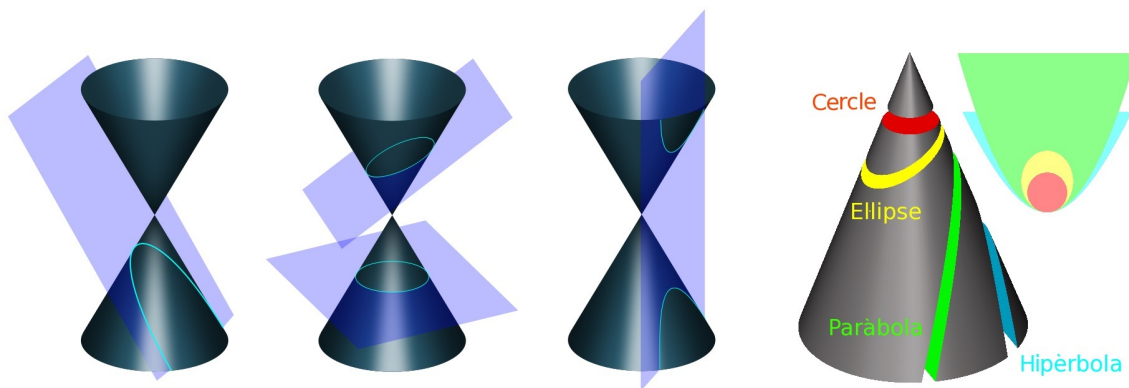


Figure 2: Còniques

Si considerem la matriu  $D$ , eq.(6), i calculem el seu determinant trobem que  $\|D\| = ac - b^2/4$ . Si  $b^2 > 4ac$  aleshores  $\|D\| < 0$  (hipèrbola), si  $b^2 = 4ac$  aleshores  $\|D\| = 0$  (paràbola) i finalment, si  $b^2 < 4ac$  aleshores  $\|D\| > 0$  (el·lipse). Des del punt de vista dels autovalors (el determinant no és més que el producte dels autovalors) tenim que si  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  tenen el mateix signe ( $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  estan relacionats amb els radis de corbatura) tenim una el·lipse. Si tenen signes contraris tenim una hipèrbola. I si un dels autovalors val zero tenim una paràbola.

De la mateixa manera ocorre amb les equacions diferencials. Tanmateix és interessant constatar que de la mateixa manera que amb les còniques, les equacions diferencials el·líptiques, hiperbòliques i parabòliques tenen propietats molt diferents. Així, les hiperbòliques són les típiques equacions que descriuen els fenòmens de propagació d'ones, la suavitat de les solucions de la qual ve condicionada per la suavitat en les condicions inicials, són típicament oscil·lants, etc. En contrast, les el·líptiques presenten solucions suaus fins i tot si les condicions inicials o les condicions frontera són abruptes. A més, les condicions de contorn de qualsevol punt afecta la solució en tots els punts del domini (importància clau de les condicions frontera). Finalment, les equacions diferencials parabòliques representen típicament processos de difusió, tenen solucions suaus, però poden presentar singularitats.

Aquesta classificació perdura quan en lloc d'una equació diferencial tenim un conjunt d'equacions diferencials de segon ordre acoblades. Per exemple, l'Hamiltonià  $kp$  de valència sense espín (eq. 2 en el apunts *Hamiltonià de valència amb massa variable* de 18 de juliol de 2014) pot ser re-escrit en la forma:

$$\mathbb{H} = \begin{bmatrix} H_{XX} & H_{XY} & H_{XZ} \\ H_{YX} & H_{YY} & H_{YZ} \\ H_{ZX} & H_{ZY} & H_{ZZ} \end{bmatrix} \quad (9)$$

amb  $H_{XX} = k_x L k_x + k_y M k_y + k_z M k_z$ ,  $H_{XY} = k_x N_1 k_y + k_y N_2 k_x$ , etc. Ens convé però representar aquest elements de matriu en la forma:

$$H_{XX} = (k_x \quad k_y \quad k_z) \begin{bmatrix} L & 0 & 0 \\ 0 & M & 0 \\ 0 & 0 & M \end{bmatrix} \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix}, \quad (10)$$

$$H_{XY} = (k_x \quad k_y \quad k_z) \begin{bmatrix} 0 & N_1 & 0 \\ N_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix}, \quad (11)$$

etc. Aleshores, la gran matriu:

$$(H_{ij}^{kl}) = \left( \begin{array}{ccc|ccc|ccc} L & 0 & 0 & 0 & N_1 & 0 & 0 & 0 & N_1 \\ 0 & M & 0 & N_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & M & 0 & 0 & 0 & N_2 & 0 & 0 \\ \hline 0 & N_2 & 0 & M & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ N_1 & 0 & 0 & 0 & L & 0 & 0 & 0 & N_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & M & 0 & N_2 & 0 \\ \hline 0 & 0 & N_2 & 0 & 0 & 0 & M & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & N_2 & 0 & M & 0 \\ N_1 & 0 & 0 & 0 & N_1 & 0 & 0 & 0 & L \end{array} \right) \quad (12)$$

defineix la topologia del sistema d'equacions diferencials. Diem que  $(H_{ij}^{kl})$  és convexa si està definida positiva,<sup>3</sup> i.e., si tots els seus autovalors  $\lambda_i$  són majors que zero,  $\lambda_i > 0$  (o, alternativament, si tots els autovalors són estrictament negatius  $\lambda_i < 0$ ). Les matrius  $(H_{ij}^{kl})$  convexes es corresponen amb operadors Hamiltonians el·líptics.

## 4 Solucions espúries i el·lipticitat

Com havíem indicat abans, Veprek et al.[5] havien detectat que els jocs de paràmetres que generaven solucions espúries en l'Hamiltonià ZB de vuit bandes generaven simultàniament una matriu  $(H_{ij}^{kl})$  no convexa.

Cal puntualitzar que la convexitat d'un Hamiltonià no acotat, el qual per definició presenta autovalors positius (conducció) i negatius (valència) no és immediata. Per analitzar la convexitat en aquest cas, Veprek desacobla conducció i valència (argumenta l'acoblament conducció-valència no presenta termes de segon ordre en  $k_i$ , sinó de primer ordre, els quals no afecten la convexitat). Amb aquest desacoblament obté dues matrius, una  $2 \times 2$  i una  $6 \times 6$ . Aleshores diu que l'Hamiltonià  $8 \times 8$  és convex si ho són les dues submatrius de coeficients  $(H_{ij}^{kl})$  –una amb tots els autovalors positius i l'altra amb tots negatius– corresponents a les matrius  $2 \times 2$  i  $6 \times 6$ .

Aleshores defineix el paràmetre  $\rho$  de falta de convexitat,<sup>4</sup>

$$\rho = \left| \frac{\sum_{(i, \lambda_i > 0)} \lambda_i}{\sum_{(j, \lambda_j < 0)} \lambda_j} \right| \quad (13)$$

En un sistema el·líptic d'equacions diferencials acoblades  $\rho = 0$ .

<sup>3</sup>Cal dir que, per definició, una matriu és definida positiva si  $\langle v|H|v \rangle > 0$  cas que  $\langle v|v \rangle \neq 0$ , cosa que implica que tots els autovalors són positius  $\lambda_i > 0$ .

<sup>4</sup>La definició eq. (13) aplica a la valència. En el cas  $8 \times 8$  cal adequar aquesta definició per a tenir en compte que els autovalors  $\lambda_i > 0$  en la conducció tenen el mateix paper que els  $\lambda_i < 0$  de la valència.

## 5 Paràmetres de massa variable i el·lepticitat en l'Hamiltonià de valència

En el cas ZB, la massa variable implica el canvi  $N \rightarrow N_1, N_2$  amb  $N = N_1 + N_2$ , mentre que  $L$  i  $M$  no canvien. La pregunta que sorgeix és la de quins valors han de tenir  $N_1$  i  $N_2$  (sota la restricció  $N = N_1 + N_2$ ). En lloc de contestar aquesta pregunta Veprek[5] calcula els autovalors de la matriu  $(H_{ij}^{kl})$ , eq. (12), i, a partir d'ells, els paràmetre de convexitat  $\rho$ , eq. (13), per a una sèrie de semiconductors (InAs, GaAs, InP, AlAs) deixant fixes els valors  $M$  i  $L$  i calculant  $\rho$  en funció de  $N_1$  i  $N_2$  (sota la restricció  $N = N_1 + N_2$ ). Açò dóna lloc a superfícies com les representades en la Figura F3,

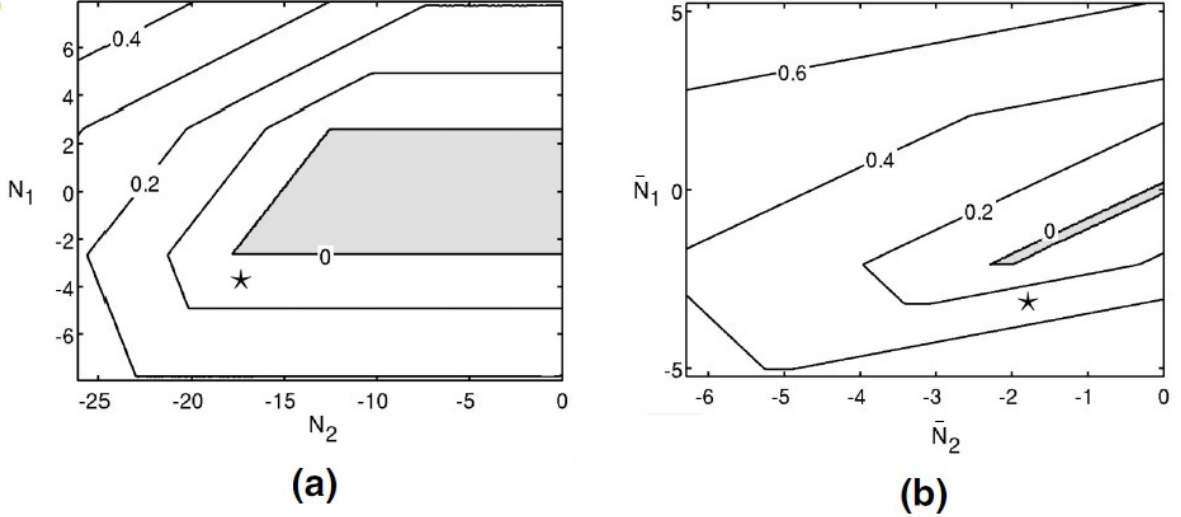


Figure 3: Superfícies  $\rho(N_1, N_2)$ . (a) Hamiltonià de valència del GaAs (b) Hamiltonià  $8 \times 8$  de l'AlAs. La estrella en la gràfica correspon a l'ordenació de Burt-Foreman usant els paràmetres de massa efectiva standard. Figures extretes de Veprek et al. [5]

La regió ombrada representa la zona el·líptica (fora d'aquesta regió l'operador és hiperbòlic). L'estrella representa els valors  $N_1, N_2$  usats en la literatura.

Podem extraure algunes conclusions. La primera és que hi ha zones hiperbòliques que no donen lloc a solucions espúries, com ara molts del joc de paràmetres de l'Hamiltonià de valència  $6 \times 6$  tabulats i usats per a diversos semiconductors (representats per una estrella en la Figura F3). La segona és que la zona el·líptica de l'Hamiltonià  $8 \times 8$  és molt petita i que l'ocurrència d'estats espuris és major.

Hi ha un argument clar que justifica l'imposició d'el·lepticitat: hom pot concloure de la teoria DFT de Kohn-Sham que l'equació exacta *single-particle* d'un sistema *many-body* que inclou potencials no locals<sup>5</sup> i que és un funcional de la densitat, és un problema el·líptic. Aleshores, qualsevol aproximació hauria de conservar aquesta propietat i no canviar un problema el·líptic d'autovalors en un problema hiperbòlic.

Si tornem sobre l'equació (12), aquesta presenta el següents autovalors:

$$\lambda_1 = M - N_2 \quad (\text{triple}) \quad \lambda_2 = M + N_2 \quad (\text{triple}) \quad \lambda_3 = L - N_1 \quad (\text{doble}) \quad \lambda_4 = L + 2N_1 \quad (\text{simple}) \quad (14)$$

Si tots els autovalors són negatius la matriu  $(H_{ij}^{kl})$ , eq. (12), i, per tant l'Hamiltonià (9), són convexos. La convexitat implica que:

$$M - N_2 < 0, \quad M + N_2 > 0, \quad L - N_1 > 0, \quad L + 2N_1 > 0 \quad (15)$$

aquestes restriccions determinen la zona ombrada de les superfícies  $\rho_{LM}(N_1, N_2)$  de la Figura F3.

<sup>5</sup>Per al càlcul de paràmetres  $k_p$  que inclouen l'efecte dels potencials no locals, generalment rebutjats, veure e.g. X.Zhou[6]

En el cas de l'Hamiltonià WZ,[11] el qual té un interès especial per als càlculs polítics, la condició de convexitat determina la partició totalment asimètrica dels dos paràmetres,  $A_5$  i  $A_6$ , que se desdoblen amb la massa variable.

L'Hamiltonià WZ amb massa variable és:[3, 11]<sup>6</sup>

$$\begin{bmatrix} F - \rho & \kappa & \xi^* & 0 & 0 & 0 \\ \kappa^* & G + \rho & -\xi & 0 & 0 & \Delta \\ \eta & -\eta^* & \lambda & 0 & \Delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F + \rho & \kappa^* & -\xi \\ 0 & 0 & \Delta & \kappa & G - \rho & \xi^* \\ 0 & \Delta & 0 & -\eta^* & \eta & \lambda \end{bmatrix} \quad (16)$$

$$F = \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda + \theta \quad (17)$$

$$G = \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda + \theta \quad (18)$$

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m_e} [k_z A_1 k_z + k_x A_2 k_x + k_y A_2 k_y] \quad (19)$$

$$\theta = \frac{\hbar^2}{2m_e} [k_z A_3 k_z + k_x A_4 k_x + k_y A_4 k_y] \quad (20)$$

$$\kappa = \frac{\hbar^2}{2m_e} [-k_x A_5 k_x + k_y A_5 k_y + i (k_x A_5 k_y + k_y A_5 k_x)] \quad (21)$$

$$\eta = \frac{\hbar^2}{2m_e} [-k_z A_6^{(+)} k_+ - k_+ A_6^{(-)} k_z] \quad (22)$$

$$\xi = \frac{\hbar^2}{2m_e} [-k_z A_6^{(-)} k_+ - k_+ A_6^{(+)} k_z] \quad (23)$$

$$\rho = \frac{\hbar^2}{2m_e} [i k_y (A_5^{(+)} - A_5^{(-)}) k_x - i k_x (A_5^{(+)} - A_5^{(-)}) k_y] \quad (24)$$

$$\Delta = \sqrt{2} \Delta_3 \quad (25)$$

amb  $A_5 = A_5^{(+)} + A_5^{(-)}$  i  $A_6 = A_6^{(+)} + A_6^{(-)}$ .

La corresponent matriu  $(H_{ij}^{kl})$ [11] la construïm a partir del bloc de l'eq. (16) que conté les segones derivades (i que és repeteix dues voltes al llarg de la diagonal):

$$M = \begin{bmatrix} F - \rho & \kappa & \xi^* \\ \kappa^* & G + \rho & -\xi \\ \eta & -\eta^* & \lambda \end{bmatrix} \quad (26)$$

Escrivim:<sup>7</sup>

$$(H_{ij}^{kl}) = \begin{bmatrix} M_{xx} & M_{xy} & M_{xz} \\ M_{yx} & M_{yy} & M_{yz} \\ M_{zx} & M_{zy} & M_{zz} \end{bmatrix} \quad (27)$$

on cada element  $M_{ij}$  és un bloc  $3 \times 3$  que inclou els paràmetres de  $M$  que contenen les segones derivades respecte  $i$  i  $j$ .<sup>8</sup> Per exemple, en la fila 1 columna 2 de  $(H_{ij}^{kl})$  trobem el bloc  $M_{xy}$  que obtenim des de l'eq. (26) considerant en  $M$  els termes  $k_x P k_y$  i extraient el coeficient  $P$  en cada element de matriu del bloc en el qual apareix:

<sup>6</sup>La matriu Hamiltoniana que usa Veprek[11] no és igual a la de Chuang[3] (probablement el motiu deriva d'una diferent definició de les funcions de Bloch emprades per Veprek i no explicitades). Faria[4] usa l'Hamiltonià de Chuang per a descriure la ZnBl [111] i Schubert[19] ho estén a vuit bandes i massa variable. En el apunts partim de l'Hamiltonià de Chuang i per això coincidim amb el bloc inferior  $6 \times 6$  de l'Hamiltonià de Schubert, el qual, per cert, presenta un error en el signe de  $H_{86}$ . Veure també Mireles & Ulloa.[12]

<sup>7</sup>Ometem el terme multiplicatiu  $\frac{\hbar^2}{2m_e}$  que no té efectes sobre l'el-lipticitat de l'equació diferencial.

<sup>8</sup>El procediment que exposem ara ací no és idèntic a l'explicat en la secció anterior i, de fet, dóna lloc a una matriu amb permutacions de files i columnes respecte de la que s'obtingria amb aquell procediment. Ara be, una matriu i un altra obtinguda mitjançant idèntica permutació en files i columnes tenen els mateixos autovalors.

$$M_{xy} = \begin{bmatrix} -i(A_5^{(-)} - A_5^{(+)}) & i(A_5^{(+)} + A_5^{(-)}) & 0 \\ -i(A_5^{(+)} + A_5^{(-)}) & i(A_5^{(-)} - A_5^{(+)}) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (28)$$

La matriu ( $H_{ij}^{kl}$ ) completa resulta:<sup>9</sup>

$$\left[ \begin{array}{ccc|ccc|cc} A_2 + A_4 & -A_5 & 0 & -i(A_5^{(-)} - A_5^{(+)}) & i(A_5^{(+)} + A_5^{(-)}) & 0 & 0 & 0 & -A_6^{(+)} \\ -A_5 & A_2 + A_4 & 0 & -i(A_5^{(+)} + A_5^{(-)}) & i(A_5^{(-)} - A_5^{(+)}) & 0 & 0 & 0 & A_6^{(+)} \\ 0 & 0 & A_2 & 0 & 0 & 0 & -A_6^{(-)} & A_6^{(-)} & 0 \\ \hline i(A_5^{(-)} - A_5^{(+)}) & i(A_5^{(+)} + A_5^{(-)}) & 0 & A_2 + A_4 & A_5^{(+)} + A_5^{(-)} & 0 & 0 & 0 & iA_6^{(+)} \\ -i(A_5^{(+)} + A_5^{(-)}) & -i(A_5^{(-)} - A_5^{(+)}) & 0 & A_5^{(+)} + A_5^{(-)} & A_2 + A_4 & 0 & 0 & 0 & iA_6^{(+)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & A_2 & -iA_6^{(-)} & -iA_6^{(-)} & 0 \\ \hline 0 & 0 & -A_6^{(-)} & 0 & 0 & iA_6^{(-)} & A_1 + A_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_6^{(-)} & 0 & 0 & iA_6^{(-)} & 0 & A_1 + A_3 & 0 \\ -A_6^{(+)} & A_6^{(+)} & 0 & -iA_6^{(+)} & -iA_6^{(+)} & 0 & 0 & 0 & A_1 \end{array} \right] \quad (29)$$

Si considerem la estructura de ZnBl en la direcció [111] com una wurtzita cal afegir, com hem dit en la primera secció, un paràmetre addicional  $A_z = \gamma_2 - \gamma_3$  (el qual seria zero en la WZ) i que, en el cas de massa constant, entra en els elements de matriu  $H$  i  $K$  (compareu l'eq. (6) de Faria & Sipahi,[4] amb l'eq. (34) de Chuang & Chang[3]). En el cas de massa variable cal tenir en compte les dues possibles ordenacions de les derivades. Per tant cal modificar els coeficients  $\xi \rightarrow \xi + \Delta\xi$ ,  $\eta \rightarrow \eta + \Delta\eta$ ,  $\kappa \rightarrow \kappa + \Delta\kappa$ :

$$\begin{aligned} \Delta\xi &= \frac{\hbar^2}{2m_e} [-(k_x - i k_y) A_z (k_x - i k_y)] \\ \Delta\eta &= \Delta\xi \\ \Delta\kappa &= -2\sqrt{2} \frac{\hbar^2}{2m_e} [(k_x + i k_y) A_z^{(+)} k_z + k_z A_z^{(-)} (k_x + i k_y)] \end{aligned} \quad (30)$$

en conseqüència cal també modificar  $M \rightarrow M + \Delta M$ , on<sup>10</sup>

$$\Delta M = \begin{bmatrix} 0 & \Delta\kappa & \Delta\xi^\dagger \\ \Delta\kappa^\dagger & 0 & -\Delta\xi \\ \Delta\eta & -\Delta\eta^\dagger & 0 \end{bmatrix} \quad (31)$$

que dóna lloc a una modificació ( $H_{ij}^{kl}$ )  $\rightarrow$  ( $H_{ij}^{kl}$ ) +  $\Delta(H_{ij}^{kl})$ , on  $\Delta(H_{ij}^{kl})$  resulta:<sup>11</sup>

$$\left[ \begin{array}{ccc|ccc|cc} 0 & 0 & -A_z & 0 & 0 & -iA_z & 0 & -2\sqrt{2}A_z^{(+)} & 0 \\ 0 & 0 & A_z & 0 & 0 & -iA_z & -2\sqrt{2}A_z^{(+)} & 0 & 0 \\ -A_z & A_z & 0 & iA_z & iA_z & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & -iA_z & 0 & 0 & A_z & 0 & -i2\sqrt{2}A_z^{(-)} & 0 \\ 0 & 0 & -iA_z & 0 & 0 & -A_z & i2\sqrt{2}A_z^{(-)} & 0 & 0 \\ iA_z & iA_z & 0 & A_z & -A_z & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & -2\sqrt{2}A_z^{(-)} & 0 & 0 & -i2\sqrt{2}A_z^{(-)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2\sqrt{2}A_z^{(-)} & 0 & 0 & i2\sqrt{2}A_z^{(-)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] \quad (32)$$

<sup>9</sup>Ací, seguint Chuang & Chang,[3] representem la transposta de l'equació 7 de Veprek,[11] la qual té exactament els mateixos autovalors que la usada per Veprek –una matriu i la seua transposta tenen els mateixos autovalors–.

<sup>10</sup>Cal adonar-se que mentre  $\Delta\xi^\dagger = \Delta\xi^*$ ,  $\Delta\eta^\dagger = \Delta\eta^*$ , és immediat comprovar que  $\Delta\kappa^\dagger = -2\sqrt{2} (k_z A_z^{(+)} k_- + k_- A_z^{(-)} k_z) \neq \Delta\kappa^*$ .

<sup>11</sup>Ometem de nou el terme multiplicatiu  $\frac{\hbar^2}{2m_e}$  que no té efectes sobre l'el·liplicitat de l'equació diferencial.



on  $A_z = A_z^{(+)} + A_z^{(-)}$ .

En la wurtzita  $A_z = A_z^{(+)} = A_z^{(-)} = 0$ . Per tant, considerem el càlcul d'autovalors de  $(H_{ij}^{kl})$ , mentre que per a la ZnBl en la direcció [111] cal calcular els autovalors de  $(H_{ij}^{kl}) + \Delta(H_{ij}^{kl})$  i tenir en compte la relació entre els paràmetres  $A_i, i = 1, \dots, 6$  de la wurtzita amb els paràmetres  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  de Luttinger, eq. (2), així com que  $A_z = \gamma_2 - \gamma_3$ , tenint en compte que  $A_i(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3) = A_i^{(+)} + A_i^{(-)}$ .

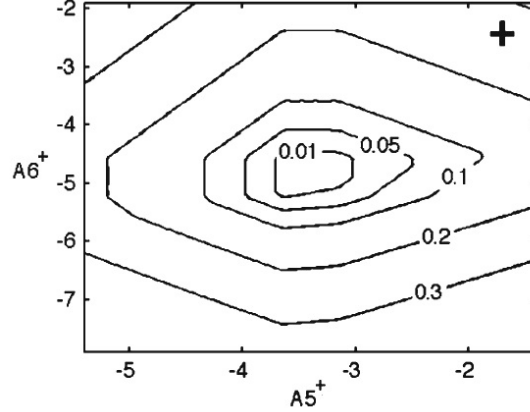


Figure 4: Superfícies  $\rho(A_5^{(+)}, A_6^{(+)})$  per al GaN ( $A_5 = -3.4, A_6 = -4.9$  i la resta de paràmetres agafats de Vurgaftman and Meyer.[13]). L'Hamiltonià és el·líptic si  $\rho = 0$ . La creu en el dibuix indica el *splitting* simètric dels paràmetres  $A_5$  i  $A_6$ . Figura extreta de Veprek et al.[11]

Els càlculs dels autovalors de  $(H_{ij}^{kl})$  i posterior càlcul del paràmetre  $\rho$  de convexitat per al cas del GaN (wurtzita) amb els paràmetres de massa constant de Vurgaftman[13] en funció de  $A_5^{(+)}$  i  $A_6^{(+)}$  dóna lloc a una superfície amb una regió molt petita on  $\rho = 0$  (zona ombrejada de la Figura F4) que evidencia que  $A_5^{(+)} \approx A_5$  ( $A_5^{(-)} \approx 0$ ) i  $A_6^{(+)} \approx A_6$  ( $A_6^{(-)} \approx 0$ ). Veprek també calcula (però no mostra) els semiconductors AlN i InN aplegant a les mateixes conclusions (veure també Zhou et al.[6]). Jo he calculat CdS i CdSe i comprovat que el centre de la zona convexa coincideix amb la màxima assimetria  $A^{(+)} \approx A$  ( $A^{(-)} \approx 0$ ).

En el GaN (ZnBl) en la direcció [111] a partir de les  $\gamma_i$  de Vurgaftman[13] i les relacions recollides en l'eq. (2), rebutjant inicialment el paràmetre  $A_z$ , dóna lloc també a una quasi total asimetria: a partir de les  $\gamma_i$  obtenim  $A_5 = -2.95, A_6 = -3.7$ . El procés d'optimització amb  $A_z = 0$  dóna lloc a  $A_5^{(+)} \approx A_5, A_6^{(+)} \approx A_6$ . Incloent  $A_z^{(+)} = A_z^{(-)} = A_z/2$  fixe i tornant a optimitzar els paràmetres, dóna lloc a un canvi imperceptible. Fixant tots els paràmetres en el seu valor òptim excepte  $A_z^{(+)}, A_z^{(-)}$  i fer variant aquests sota la restricció de suma constant, des d'un valor simètric  $A_z^{(+)} = A_z^{(-)} = A_z/2$  fins un valor totalment asimètric  $A_z^{(+)} = A_z, A_z^{(-)} = 0$ , el coeficient  $\rho$  a penes varia tot i que la situació asimètrica és lleument més el·líptica (des de 0.19961 fins 0.199603).

## 6 Hamiltonià de Strain

Obtenim l'Hamiltonià de Strain a partir de l'Hamiltonià de valència, eqs. (16) i (30), amb la substitució:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} k_i X k_j \rightarrow x \varepsilon_{ij} = x \varepsilon_{ji} \leftarrow \frac{\hbar^2}{2m_e} k_j X k_i$$

donant lloc a:

$$\begin{bmatrix} F & \kappa & \xi^* & 0 & 0 & 0 \\ \kappa^* & F & -\xi & 0 & 0 & 0 \\ \xi & -\xi^* & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & F & \kappa^* & -\xi \\ 0 & 0 & 0 & \kappa & F & \xi^* \\ 0 & 0 & 0 & -\xi^* & \xi & \lambda \end{bmatrix} \quad (33)$$

$$F = (D_1 + D_3)\varepsilon_{zz} + (D_2 + D_4)(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad (34)$$

$$\lambda = D_1\varepsilon_{zz} + D_2(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad (35)$$

$$\kappa = (-\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + 2i\varepsilon_{xy})D_5 - 2\sqrt{2}(\varepsilon_{xz} + i\varepsilon_{yz})D_z \quad (36)$$

$$\xi = -(\varepsilon_{xz} + i\varepsilon_{yz})D_6 + (-\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + 2i\varepsilon_{xy})D_z \quad (37)$$

$$(38)$$

on hem aplicat les correspondències  $\frac{\hbar^2}{2m_e} A_i = D_i$ . En el cas que el material és wurtzita, aleshores,  $D_z = 0$ . En el cas de la Zinc-Blenda hi ha les correspondències,

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2m_e} \gamma_1 &\rightarrow -a_v \\ \frac{\hbar^2}{2m_e} \gamma_2 &\rightarrow -\frac{b}{2} \\ \frac{\hbar^2}{2m_e} \gamma_3 &\rightarrow -\frac{d}{2\sqrt{3}} \end{aligned} \quad (39)$$

en conseqüència, per a Zinc-Blenda en la direcció [111] trobem les següents definicions dels paràmetres  $D_i$  en termes dels coeficients de deformació  $a_v, b, d$  de la Zinc-Blenda:

$$\begin{aligned} A_1 = -\gamma_1 - 4\gamma_3 &\rightarrow D_1 = a_v + \frac{2d}{\sqrt{3}} \\ A_2 = -\gamma_1 + 2\gamma_3 &\rightarrow D_2 = a_v - \frac{d}{\sqrt{3}} \\ A_3 = 6\gamma_3 &\rightarrow D_3 = -\sqrt{3}d \\ A_4 = -3\gamma_3 &\rightarrow D_3 = \frac{\sqrt{3}}{2}d \\ A_5 = -\gamma_2 - 2\gamma_3 &\rightarrow D_5 = \frac{b}{2} + \frac{d}{\sqrt{3}} \\ A_6 = -\sqrt{2}(2\gamma_2 + \gamma_3) &\rightarrow D_6 = \sqrt{2}\left(b + \frac{d}{2\sqrt{3}}\right) \\ A_z = \gamma_2 - \gamma_3 &\rightarrow D_z = -\frac{b}{2} + \frac{d}{2\sqrt{3}}. \end{aligned} \quad (40)$$

## 7 Band- offsets en estructures polytípiques

S'han calculat teòricament band-offsets de la valència per a un mateix material, e.g. CdS(ZB)/CdS(WZ). Muyarama[14] reportan en la taula V –segon columna– valors  $\Delta E_{VB} = E_{VB}^{WZ} - E_{VB}^{ZB}$  per a materials III-V i II-VI. Per al CdS i CdSe dóna uns valors de 19 i 30 meV, respectivament.

Pryor,[15] en la taula VI reporta també valors de  $\Delta E_{VB}$  per a diversos semiconductors III-V (cal parar atenció a que Pryor defineix  $\Delta E_{VB} = E_{VB}^{ZB} - E_{VB}^{WZ}$  per això reporta signes contraris a Muyarama[14]).

Càlculs més recents per a semiconductors II-VI el podem trobar en Wei[16] que en el cas de CdS i CdSe troben 46 i 35 meV, respectivament.

Si volem calcular offsets entre materials diferents, caldrà usar els offsets reportats en WZ entre materials diferents i, a partir de les dades de Wei,[16] Pryor,[15] etc. calcular els offsets desitjats com s'indica en les Figures F5.A i F5.B.

En la Figura F5.A el valor 0.88 eV està extret de Pandey-Guyot[17] mentre que el 0.46 eV de Wei.[16] Cal dir que per al offset CdSe/CdS (WZ) Talapin et al.[18] proporcionen el valor de 0.55 eV.

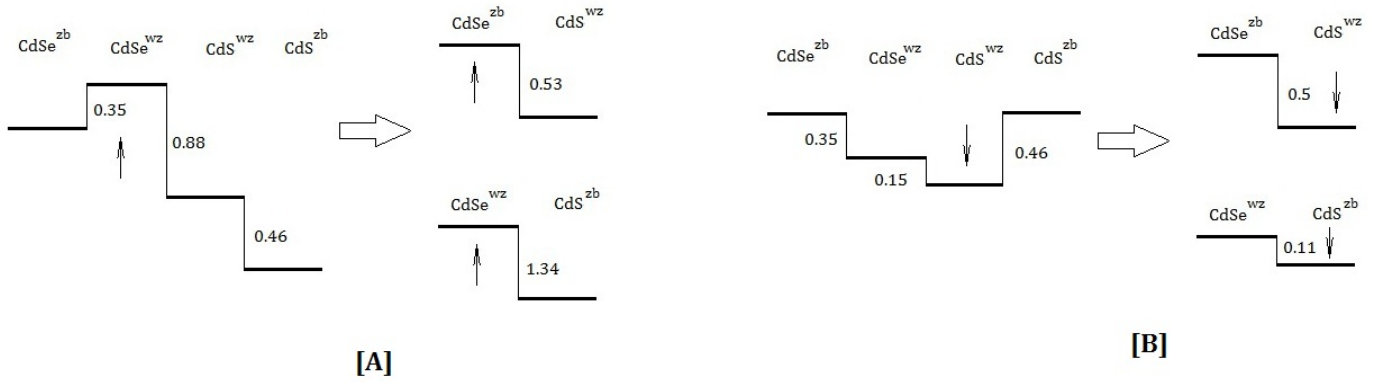


Figure 5: Offsets per a la valència [A] i la conducció [B] de CdSe i CdS. La fletxa indica el pou de potencial.

Anàlogament, en la banda de conducció, Figura F5.B, el valor 0.15 eV està extret de Pandey-Guyot[17] i els valors 0.46 i 0.35 eV de Wei.[16]

Veiem doncs que mentre el hole va al CdSe, l'electrò va al CdS (alineament tipus II).

## References

- [1] D. Spirkoska, J. Arbiol, A. Gustafsson, S. Conesa-Boj, F. Glas, I. Zardo, M. Heigoldt, M. H. Gass, A. L. Bleloch, S. Estrade, M. Kaniber, J. Rossler, F. Peiro, J. R. Morante, G. Abstreiter, L. Samuelson, and A. Fontcuberta i Morral, Phys. Rev. B 80 (2009) 245325.
- [2] G. L. Bir and G. E. Pikus, *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors*, Wiley, New York, 1974.
- [3] S. L. Chuang and C. S. Chang, Phys. Rev. B 54 (1996) 2491.
- [4] P. E. Faria Junior and G. M. Sipahi, J. Appl. Phys. 112 (2012) 103716.
- [5] Ratko G. Veprek, Sebastian Steiger, and Bernd Witzigmann, Phys. Rev. B 76 (2007) 165320.
- [6] Xiangyu Zhou, Francesco Bertazzi, Michele Goano, Giovanni Ghione and Enrico Bellotti J. Appl. Phys. 116 (2014) 033709.
- [7] B. A. Foreman, Phys. Rev. B 72 (2005) 165345; ibid 75 (2007) 235331.
- [8] B. Lassen, R. V. N. Melnik and M. Willatzen, Commun. Comput. Phys., 6 (2009) 699.
- [9] S. R. White and L. J. Sham, Phys. Rev. Lett., 47 (1981) 879.
- [10] M. F. H. Schuurmans and G. W.'t Hooft, Phys. Rev. B 31 (1985) 8041.
- [11] Ratko G. Veprek, Sebastian Steiger and Bernd Witzigmann, Opt. Quant. Electron. 40 (2008) 1169.
- [12] F. Mireles and S. Ulloa, Phys. Rev. B, 62 (2000) 2562.
- [13] I Vurgaftman and J.R. Meyer, J. Appl. Phys. 94 (2003) 3675
- [14] M. Murayama and T. Nakayama Phys. Rev. B, 49 (1994) 4710.
- [15] A. De and Craig E. Pryor, Phys. Rev. B, 81 (2010) 155210.
- [16] Su-Huai Wei and S. B. Zhang, Phys. Rev. B, 62 (2000) 6944.
- [17] Anshu Pandey and Philippe Guyot-Sionnest, J. Chem. Phys., 127 (2007) 104710.

- [18] Dmitri V. Talapin, Robert Koeppel, Stephan Goltzinger, Andreas Kornowski, John M. Lupton, Andrey L. Rogach, Oliver Benson, Jochen Feldmann, and Horst Weller Nanolett., 3 (2003) 1677.
- [19] M. F. Schubert, Phys. Rev. B, 81 (2010) 035303.
- [20] T. Cheiwchanchamnangij and W. R. L. Lambrecht, Phys. Rev. B, 84 (2011) 035203.

## 8 Apèndix: Hamiltonians ZB [111] vs. WZ [0001]

Mostrarem que els dos Hamiltonians presenten la mateixa representació matricial si fem que els paràmetres de ZB siguin:<sup>12</sup>

$$\begin{aligned}
\Delta_1 &= 0 \\
\Delta_2 &= \Delta_3 = \Delta/3 \\
A_1 &= -\gamma_1 - 4\gamma_3 \\
A_2 &= -\gamma_1 + 2\gamma_3 \\
A_3 &= 6\gamma_3 \\
A_4 &= -3\gamma_3 \\
A_5 &= -\gamma_2 - 2\gamma_3 \\
A_6 &= -\sqrt{2}(2\gamma_2 + \gamma_3)
\end{aligned} \tag{41}$$

I, a més, afegim un terme associat amb el paràmetre extra  $A_z = \gamma_2 - \gamma_3$  (el qual seria zero en la WZ) en els elements de matriu  $H$  i  $K$  de manera que:

$$\Delta K_{ZB} = 2\sqrt{2}A_z k_- k_z \ ; \ \Delta H_{ZB} = A_z k_-^2 \tag{42}$$

Mostrarem l'equivalència en el cas de massa constant (el cas de massa variable és similar). Comencem doncs per considerar l'Hamiltonià WZ expandit en la base de Bloch següent (que és la que emprava Chuang[3]):

$$\begin{aligned}
|u_1\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X + iY)\uparrow\rangle & |u_4\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|(X - iY)\downarrow\rangle \\
|u_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|(X - iY)\uparrow\rangle & |u_5\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X + iY)\downarrow\rangle \\
|u_3\rangle &= |Z\uparrow\rangle & |u_6\rangle &= |Z\downarrow\rangle
\end{aligned} \tag{43}$$

L'Hamiltonià que resulta és:[3]

$$\begin{bmatrix}
F & -K^* & -H^* & 0 & 0 & 0 \\
-K & G & H & 0 & 0 & \sqrt{2}\Delta_3 \\
-H & H^* & \lambda & 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & 0 \\
0 & 0 & 0 & F & -K & H \\
0 & 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & -K^* & G & -H^* \\
0 & \sqrt{2}\Delta_3 & 0 & H^* & -H & \lambda
\end{bmatrix} \tag{44}$$

on:<sup>13</sup>

$$\begin{aligned}
F &= \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda + \theta \\
G &= \Delta_1 - \Delta_2 + \lambda + \theta \\
\lambda &= A_1 k_z^2 + A_2 k_\perp^2 \\
\theta &= A_3 k_z^2 + A_4 k_\perp^2 \\
K &= A_5 k_+^2 + \Delta K \\
H &= A_6 k_+ k_z + \Delta H \\
\Delta K &= 2\sqrt{2}A_z k_- k_z \\
\Delta H &= A_z k_-^2
\end{aligned} \tag{45}$$

<sup>12</sup>Usem la notació  $\Delta$  per a referir-nos a l'split-off  $\Delta_{SO}$ .

<sup>13</sup>Ometem el factor  $\frac{\hbar^2}{2m_e}$  pel que han d'anar multiplicats tots els paràmetres  $A_i$ .

Si l'estructura és de ZbBl té més simetria i podríem usar de base les funcions de Bloch adaptades a  $T_d$ :

$$\begin{aligned}
|3/2, 3/2\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X + iY) \uparrow\rangle & |3/2, -3/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}|(X - iY) \downarrow\rangle \\
|3/2, 1/2\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}}|Z \uparrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|(X + iY) \downarrow\rangle & |3/2, -1/2\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}}|Z \downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|(X - iY) \uparrow\rangle \\
|1/2, 1/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|(X + iY) \downarrow\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|Z \uparrow\rangle & |1/2, -1/2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|(X - iY) \uparrow\rangle - \frac{1}{\sqrt{3}}|Z \downarrow\rangle
\end{aligned} \tag{46}$$

En particular, usant les quatre primeres funcions i la teoria d'invariants, trobarem que l'Hamiltonià ZbBl en la direcció [111] resultava:

$$\mathbb{H}_{LK} = -\frac{1}{2m_0} \begin{pmatrix} P+Q & -S & R & 0 \\ -S^\dagger & P-Q & 0 & R \\ R^\dagger & 0 & P-Q & S \\ 0 & R^\dagger & S^\dagger & P+Q \end{pmatrix} \tag{47}$$

amb

$$\begin{aligned}
P+Q &= (\gamma_1 + \gamma_3)(kx^2 + ky^2) + (\gamma_1 - 2\gamma_3)kz^2 \\
P-Q &= (\gamma_1 - \gamma_3)(kx^2 + ky^2) + (\gamma_1 + 2\gamma_3)kz^2 \\
R &= -\frac{1}{\sqrt{3}}(\gamma_2 + 2\gamma_3)k_-^2 + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}(\gamma_2 - \gamma_3)k_+kz \\
S &= -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}(\gamma_2 - \gamma_3)k_+^2 + \frac{2}{\sqrt{3}}(2\gamma_2 + \gamma_3)k_-kz
\end{aligned} \tag{48}$$

Les dues bases de Bloch emprades estan relacionades. És immediat comprovar que:

$$\begin{aligned}
|F_1\rangle &\equiv |3/2, 3/2\rangle = |u_1\rangle & |F_4\rangle &\equiv |3/2, -3/2\rangle = |u_4\rangle \\
|F_2\rangle &\equiv |3/2, 1/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|u_3\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|u_5\rangle & |F_3\rangle &\equiv |3/2, -1/2\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}|u_6\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|u_2\rangle \\
|F_5\rangle &\equiv |1/2, 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|u_3\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|u_5\rangle & |F_6\rangle &\equiv |1/2, -1/2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}|u_6\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|u_2\rangle
\end{aligned} \tag{49}$$

Aquestes relacions ens permeten calcular els elements de matriu  $\langle F_i | \hat{\mathcal{H}} | F_j \rangle$  en terme dels elements de matriu  $\langle u_k | \hat{\mathcal{H}} | u_l \rangle$ . Així trobem:

$$\begin{aligned}
\langle F_1 | \hat{\mathcal{H}} | F_1 \rangle &= \langle u_1 | \hat{\mathcal{H}} | u_1 \rangle = F \\
\langle F_1 | \hat{\mathcal{H}} | F_2 \rangle &= \langle u_1 | \hat{\mathcal{H}} \left[ \sqrt{\frac{2}{3}}|u_3\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|u_5\rangle \right] = \sqrt{\frac{2}{3}}(-H^*) + \frac{1}{\sqrt{3}}(0) = -\sqrt{\frac{2}{3}}H^* \\
\langle F_1 | \hat{\mathcal{H}} | F_3 \rangle &= \langle u_1 | \hat{\mathcal{H}} \left[ \sqrt{\frac{2}{3}}|u_6\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|u_2\rangle \right] = \sqrt{\frac{2}{3}}(0) + \frac{1}{\sqrt{3}}(-K^*) = -\frac{1}{\sqrt{3}}K^* \\
\langle F_1 | \hat{\mathcal{H}} | F_4 \rangle &= \langle u_1 | \hat{\mathcal{H}} | u_4 \rangle = 0 \\
\langle F_2 | \hat{\mathcal{H}} | F_2 \rangle &= \left[ \sqrt{\frac{2}{3}}\langle u_3 | + \frac{1}{\sqrt{3}}\langle u_5 | \right] \hat{\mathcal{H}} \left[ \sqrt{\frac{2}{3}}|u_3\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|u_5\rangle \right] = \frac{2}{3}\lambda + \frac{1}{3}G + 2\frac{\sqrt{2}}{3}(\sqrt{2}\Delta_3) = \frac{G}{3} + \frac{2\lambda}{3} + \frac{4}{3}\Delta_3 \\
\langle F_2 | \hat{\mathcal{H}} | F_3 \rangle &= \left[ \sqrt{\frac{2}{3}}\langle u_3 | + \frac{1}{\sqrt{3}}\langle u_5 | \right] \hat{\mathcal{H}} \left[ \sqrt{\frac{2}{3}}|u_6\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}}|u_2\rangle \right] = \frac{2}{3}(0) + \frac{1}{3}(0) + \frac{\sqrt{2}}{3}(H^*) + \frac{\sqrt{2}}{3}(-H^*) = 0 \\
\langle F_2 | \hat{\mathcal{H}} | F_4 \rangle &= \left[ \sqrt{\frac{2}{3}}\langle u_3 | + \frac{1}{\sqrt{3}}\langle u_5 | \right] \hat{\mathcal{H}} | u_4 \rangle = \sqrt{\frac{2}{3}}(0) + \frac{1}{\sqrt{3}}(-K^*) = -\frac{1}{\sqrt{3}}K^*
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle F_3 | \hat{\mathcal{H}} | F_3 \rangle &= \left[ \sqrt{\frac{2}{3}} \langle u_6 | + \frac{1}{\sqrt{3}} \langle u_2 | \right] \hat{\mathcal{H}} \left[ \sqrt{\frac{2}{3}} | u_6 \rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} | u_2 \rangle \right] = \frac{2}{3} \lambda + \frac{1}{3} G + 2 \frac{\sqrt{2}}{3} (\sqrt{2} \Delta_3) = \frac{G}{3} + \frac{2\lambda}{3} + \frac{4}{3} \Delta_3 \\
\langle F_3 | \hat{\mathcal{H}} | F_4 \rangle &= \left[ \sqrt{\frac{2}{3}} \langle u_6 | + \frac{1}{\sqrt{3}} \langle u_2 | \right] \hat{\mathcal{H}} | u_4 \rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} (H^*) + \frac{1}{\sqrt{3}} (0) = \sqrt{\frac{2}{3}} H^* \\
\langle F_4 | \hat{\mathcal{H}} | F_4 \rangle &= \langle u_4 | \hat{\mathcal{H}} | u_4 \rangle = F
\end{aligned} \tag{50}$$

Tot seguit, substituïm  $F, G, H$ , etc. pels seus valors, eq. (45), i a la vegada substituïm els coeficients WZ per els paràmetres massics de la ZnBl, eqs. (41,42), obtenint:<sup>14</sup>

$$\begin{aligned}
H_{11} &= \frac{\Delta}{3} + k_z^2 (A_1 + A_3) + k_{\perp}^2 (A_2 + A_4) = \frac{\Delta}{3} - k_z^2 (\gamma_1 - 2\gamma_3) - k_{\perp}^2 (\gamma_1 + \gamma_3) \\
H_{12} &= -\sqrt{\frac{2}{3}} (A_6 k_- k_z + A_z k_+^2) = \frac{2}{\sqrt{3}} (2\gamma_2 + \gamma_3) k_- k_z - \sqrt{\frac{2}{3}} (\gamma_2 - \gamma_3) k_+^2 \\
H_{13} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} (A_5 k_-^2 + 2\sqrt{2} A_z k_+ k_z) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\gamma_2 + 2\gamma_3) k_-^2 - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (\gamma_2 - \gamma_3) k_+ k_z \\
H_{14} &= 0 \\
H_{22} &= \frac{1}{3} (\Delta_1 - \frac{\Delta}{3}) + \frac{1}{3} (\lambda + \theta) + \frac{2}{3} \lambda + \frac{4}{3} \frac{\Delta}{3} = \lambda + \frac{\theta}{3} + \frac{\Delta}{3} = k_z^2 (A_1 + \frac{A_3}{3}) + k_{\perp}^2 (A_2 + \frac{A_4}{3}) + \frac{\Delta}{3} \\
&= \frac{\Delta}{3} - k_z^2 (\gamma_1 + 2\gamma_3) - k_{\perp}^2 (\gamma_1 - \gamma_3) \\
H_{23} &= 0 \\
H_{24} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} (A_5 k_-^2 + 2\sqrt{2} A_z k_+ k_z) = \frac{1}{\sqrt{3}} (\gamma_2 + 2\gamma_3) k_-^2 - \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} (\gamma_2 - \gamma_3) k_+ k_z \\
H_{33} &= H_{22} \\
H_{34} &= \sqrt{\frac{2}{3}} (A_6 k_- k_z + A_z k_+^2) = -\frac{2}{\sqrt{3}} (2\gamma_2 + \gamma_3) k_- k_z + \sqrt{\frac{2}{3}} (\gamma_2 - \gamma_3) k_+^2 \\
H_{44} &= H_{11}
\end{aligned} \tag{51}$$

que coincideix plenament amb l'eq. (47), com volíem mostrar.

Calculem tanmateix alguns altres elements:

$$\begin{aligned}
\langle F_5 | \hat{\mathcal{H}} | F_5 \rangle &= \left[ \frac{1}{\sqrt{3}} \langle u_3 | - \sqrt{\frac{2}{3}} \langle u_5 | \right] \hat{\mathcal{H}} \left[ \frac{1}{\sqrt{3}} | u_3 \rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} | u_5 \rangle \right] = \frac{2}{3} G + \frac{1}{3} \lambda - \frac{2\sqrt{2}}{3} \sqrt{2} \Delta_3 = \lambda + \frac{2}{3} \theta - \frac{2}{3} \Delta \\
\langle F_6 | \hat{\mathcal{H}} | F_6 \rangle &= \langle F_5 | \hat{\mathcal{H}} | F_5 \rangle \\
\langle F_5 | \hat{\mathcal{H}} | F_6 \rangle &= \left[ \frac{1}{\sqrt{3}} \langle u_3 | - \sqrt{\frac{2}{3}} \langle u_5 | \right] \hat{\mathcal{H}} \left[ -\frac{1}{\sqrt{3}} | u_6 \rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} | u_2 \rangle \right] = -\frac{1}{3} (0) - \frac{2}{3} (0) + \frac{\sqrt{2}}{3} H^* + \frac{\sqrt{2}}{3} (-H^*) = 0
\end{aligned} \tag{52}$$

de manera que:

$$\begin{aligned}
H_{55} &= -\frac{2\Delta}{3} + k_z^2 (A_1 + \frac{2}{3} A_3) + k_{\perp}^2 (A_2 + \frac{2}{3} A_4) = -\frac{2\Delta}{3} - k_z^2 \gamma_1 - k_{\perp}^2 \gamma_1 \\
H_{66} &= H_{55} \\
H_{56} &= 0
\end{aligned} \tag{53}$$

etc., que coincideix plenament els corresponents elements de matriu de l'Hamiltonià ZnBl  $6 \times 6$ .<sup>15</sup>

<sup>14</sup>Cal parar atenció a que, com hem dit en el peu de pàgina 12, els coeficients  $A_i$  que apareixen en les eqs. 45 els falta anar multiplicats per un factor  $\hbar^2/2m_e$ . Per tant, en les fórmules 51, 52 i 53 el coeficients  $\gamma_i$  també els falta anar multiplicats per aquest factor. En unitats atòmiques aquest factor és simplement 1/2. Per tant, en aquestes unitats hi ha prou en dividir cada  $\gamma_i$  per 2.

<sup>15</sup>Cal precisar que hi ha una diferència menor en la ubicació del zero d'energia: mentre en l'Hamiltonià ZnBl els quatre termes diagonals

## 8.1 Hamiltonians ZB [001] sota aproximació axial vs. WZ [0001]

Considerem l'Hamiltonià de ZB en la direcció de creixement [001] i apliquem l'aproximació axial (que implica substituir  $\gamma_2$  i  $\gamma_3$  per  $\bar{\gamma} = (\gamma_2 + \gamma_3)/2$  en els elements de matriu  $R$ ). Aleshores, tenim que:

$$\mathbb{H}_{LK}^{[001]} = - \begin{pmatrix} P+Q & -S & R & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}}S & \sqrt{2}R \\ -S^\dagger & P-Q & 0 & R & -\sqrt{2}Q & \sqrt{\frac{3}{2}}S \\ R^\dagger & 0 & P-Q & S & \sqrt{\frac{3}{2}}S^\dagger & \sqrt{2}Q \\ 0 & R^\dagger & S^\dagger & P+Q & -\sqrt{2}R^\dagger & -\frac{1}{\sqrt{2}}S^\dagger \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}S^\dagger & -\sqrt{2}Q & \sqrt{\frac{3}{2}}S & -\sqrt{2}R & \Delta+P & 0 \\ \sqrt{2}R^\dagger & \sqrt{\frac{3}{2}}S^\dagger & \sqrt{2}Q & -\frac{1}{\sqrt{2}}S & 0 & \Delta+P \end{pmatrix} \quad (54)$$

amb

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{2}\gamma_1 k^2 & Q &= \frac{1}{2}\gamma_2(k_\perp^2 - 2k_z^2) \\ S &= \sqrt{3}\gamma_3 k_- k_z & R &= -\frac{\sqrt{3}}{2}\bar{\gamma}k_-^2 \\ P \pm Q &= \frac{1}{2}[(\gamma_1 \pm \gamma_2)(k_x^2 + k_y^2) + (\gamma_1 \mp 2\gamma_2)k_z^2] & \Delta &= \Delta_{SOC} \end{aligned} \quad (55)$$

Tot seguit assumim els següents valors per als coeficients quasi-cúbics de la WZ,

$$\begin{aligned} \Delta_1 &= 0 \\ \Delta_2 &= \Delta_3 = \Delta/3 \\ A_1 &= -\gamma_1 - 4\gamma_2 \\ A_2 &= -\gamma_1 + 2\gamma_2 \\ A_3 &= 6\gamma_2 \\ A_4 &= -3\gamma_2 \\ A_5 &= -3\bar{\gamma} \\ A_6 &= -3\sqrt{2}\gamma_3 \\ A_z &= 0 \end{aligned} \quad (56)$$

Aleshores, podem calcular, com abans, els elements de matriu:

$$\begin{aligned} \langle F_1 | \hat{H} | F_1 \rangle &= F = \frac{\Delta}{3} + k_z^2(A_1 + A_3) + k_\perp^2(A_2 + A_4) = \frac{\Delta}{3} - k_z^2(\gamma_1 - 2\gamma_2) - k_\perp^2(\gamma_1 + \gamma_2) \\ \langle F_1 | \hat{H} | F_2 \rangle &= -\sqrt{\frac{2}{3}}H^* = -\sqrt{\frac{2}{3}}(A_6 k_- k_z + A_z k_+^2) = 2\sqrt{3}\gamma_3 k_- k_z \\ \langle F_1 | \hat{H} | F_3 \rangle &= -\sqrt{\frac{1}{3}}K^* = -\frac{1}{\sqrt{3}}(A_5 k_-^2 + 2\sqrt{2}A_z k_+ k_z) = \sqrt{3}\bar{\gamma}k_-^2 \\ \langle F_1 | \hat{H} | F_5 \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}}H^* = \sqrt{\frac{3}{2}}\gamma_3 k_- k_z \\ \langle F_1 | \hat{H} | F_6 \rangle &= -\sqrt{\frac{2}{3}}K^* = \sqrt{\frac{3}{2}}\bar{\gamma}k_-^2 \\ \langle F_2 | \hat{H} | F_5 \rangle &= -\frac{\sqrt{2}}{3}\theta = \frac{1}{\sqrt{2}}\gamma_2(k_\perp^2 - 2k_z^2) \\ \langle F_2 | \hat{H} | F_6 \rangle &= H^* = -\frac{3}{\sqrt{2}}\gamma_3 k_- k_z \\ \langle F_3 | \hat{H} | F_5 \rangle &= H = -\frac{3}{\sqrt{2}}\gamma_3 k_+ k_z \\ \langle F_3 | \hat{H} | F_6 \rangle &= \frac{\sqrt{2}}{3}\theta = -\frac{1}{\sqrt{2}}\gamma_2(k_\perp^2 - 2k_z^2) \\ \langle F_4 | \hat{H} | F_5 \rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}}K = -\sqrt{\frac{3}{2}}\bar{\gamma}k_+^2 \\ \langle F_4 | \hat{H} | F_6 \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{3}}H = \sqrt{\frac{3}{2}}\gamma_3 k_+ k_z \\ \langle F_5 | \hat{H} | F_5 \rangle &= \lambda + \frac{2}{3}\theta - 2\frac{\Delta}{3} = -\frac{1}{2}\gamma_1 k^2 - \frac{2}{3}\Delta \\ &etc. \end{aligned} \quad (57)$$

superiors no inclouen cap terme additiu constant, en l'Hamiltonià tipus WZ tenen el terme  $\frac{\Delta}{3}$ . Tanmateix, mentre en l'Hamiltonià ZnBi els dos termes diagonals inferiors inclouen un terme additiu constant  $-\Delta$  en l'Hamiltonià tipus WZ tenen el terme  $-\frac{2\Delta}{3}$ , de manera que tot es resumeix en un canvi de l'origen d'energies. Per a que la coincidència siga perfecta cal restar  $\frac{\Delta}{3}$  a tots els termes de la diagonal.

Comprovem que l'Hamiltonià ZB en la direcció [001] assumint l'aproximació axial es correspon amb l'Hamiltonià de WZ amb el joc de paràmetres recollits en l'eq. 56. En altres paraules, podem usar l'Hamiltonià WZ en aquesta aproximació quasi-cúbica amb els jocs de paràmetres que hi ha en l'eq. 56 per a descriure un compost ZB crescut en la direcció [001] sota la hipòtesi de validesa de l'aproximació axial.

## 8.2 Alineaments de bandes ZB [111]/ WZ [0001]: el band offset

Hem vist en els dos apartats anteriors que quan representem la ZB amb l'Hamiltonià de la WZ (amb els paràmetres corregits adientment, eqs. 41, 42) i considerem el punt  $\Gamma$  (i.e., on  $k_x = k_y = k_z = 0$ ) trobem que la primera banda o banda HH (en WZ banda A) i la segona o banda LH (en WZ combinació de les bandes B i C) queden una quantitat positiva d'energia  $\Delta_{SO}/3$  per damunt del zero, mentre que la banda de split-off (també combinació de les bandes B i C de la WZ) queda en una posició  $-2\Delta_{SO}/3$ . Vol dir açò que ha hagut un corriment de l'origen d'energia a valors positius (el tope de la banda de valència està  $\Delta_{SO}/3$  per damunt del zero).

Podem aplegar a la mateixa conclusió particularitzant l'Hamiltonià WZ, eqs. 44, 45, en el punt  $\Gamma$  (i.e., on  $k_x = k_y = k_z = 0$ ):

$$\begin{bmatrix} \Delta_1 + \Delta_2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta_1 - \Delta_2 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Delta_3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta_1 + \Delta_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & 0 & \Delta_1 - \Delta_2 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}\Delta_3 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (58)$$

i calculant els autovalors de la matriu resultant:

$$E_A = \Delta_1 + \Delta_2 \quad (59)$$

$$E_B = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} + \sqrt{2\Delta_3^2 + \left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}\right)^2} \quad (60)$$

$$E_C = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2} - \sqrt{2\Delta_3^2 + \left(\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2}\right)^2} \quad (61)$$

que particularitzats per a la ZB ( $\Delta_1 = 0$ ,  $\Delta_2 = \Delta_3 = \Delta_{SO}/3$ ) donen lloc (com havíem avançat adés) a:

$$E_A(HH) = \frac{1}{3}\Delta_{SO} \quad (62)$$

$$E_B(LH) = -\frac{\Delta_{SO}}{6} + \sqrt{2\frac{\Delta_{SO}^2}{9} + \frac{\Delta_{SO}^2}{4 \times 9}} = \frac{1}{3}\Delta_{SO} \quad (63)$$

$$E_C(split-off) = -\frac{\Delta_{SO}}{6} - \sqrt{2\frac{\Delta_{SO}^2}{9} + \frac{\Delta_{SO}^2}{4 \times 9}} = -\frac{2}{3}\Delta_{SO} \quad (64)$$

En una heteroestructura WZ/ZB trobem doncs un desajust que contribueix al band-offset:

$$E_{WZ} - E_{ZB} = \Delta_1^{(WZ)} + \Delta_2^{(WZ)} - \Delta_{SO}^{(ZB)}/3.$$

Per tant, si el band-offset experimental és  $V_c^{(exp)}$  i fem un càlcul polític usant l'Hamiltonià WZ amb massa variable, caldrà afegir un potencial confinant  $V_c$  de manera que  $V_c + \Delta_1^{(WZ)} + \Delta_2^{(WZ)} - \Delta_{SO}^{(ZB)}/3 = V_c^{(exp)}$ . Aleshores aquest potencial confinant  $V_c$  serà:

$$V_c = V_c^{(exp)} - \Delta_1^{(WZ)} - \Delta_2^{(WZ)} + \Delta_{SO}^{(ZB)}/3. \quad (65)$$

Per exemple, el band offset del tope de la banda de forats en GaAs(WZ)/GaAs(ZB) calculat teòricament[14] és de 0.084 eV (la ZB com a barrera) mentre que els valors calculats[20] en meV dels paràmetres  $\Delta_1, \Delta_2$  i  $\Delta_3$  són 180, 115 i 113, respectivament. El  $\Delta_{SO} = 350$  meV de la ZB[15] és aproximadament el triple de  $\Delta_2 \approx \Delta_3$ . Per tant, com aquest GaAs(WZ)/GaAs(ZB) offset ho inclou tot, el potencial confinant a afegir en l'Hamiltonià seria:  $V_c = 0.084 - 0.18 - 0.115 + 0.35/3 = -0.094$  meV (zero en WZ i 0.094 en ZB).



### 8.2.1 Origen del corriment del zero en l'Hamiltonià ZB [111] expressat en la base WZ

La sobre-estabilització o corriment  $\Delta/3$  del zero d'energia del top de la banda de valència té el seu origen en el primer terme,  $\frac{1}{3}\Delta(\sigma \cdot \mathbf{J})$ , que apareix en la suma d'invariants de l'equació 31.11 del llibre de Bir-Pikus.[2] Aquest terme és necessari com veurem per a generar els termes extradiagonals  $H_{26}$ ,  $H_{35}$ ,  $H_{53}$  i  $H_{62}$  de l'Hamiltonià però té l'efecte no desitjat d'ocasionar el corriment de l'origen d'energies (que és pot corregir fàcilment a posteriori restant  $\Delta/3 \mathbb{I}$ ). Desenvolupem en primer lloc el producte  $\sigma \cdot \mathbf{J}$  ficant èmfasi en el caràcter complex de les components dels vector que es multipliquen:

$$\sigma \cdot \mathbf{J} = \sigma_z J_z + \sigma_- J_+ + \sigma_+ J_- \quad (66)$$

Invoquem les bases emprades separant espai i espín,  $\{v_1 = -\frac{1}{\sqrt{2}}|X + iY\rangle, v_2 = |Z\rangle, v_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}|X - iY\rangle\}$ ,  $\{\uparrow, \downarrow\}$ , i calculem la representació matricial de  $J_i$  i  $\sigma_i$  en cadascuna de les bases:<sup>16</sup>

$$J_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad J_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad J_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (67)$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \sigma_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Tenint en compte eqs. 66 i 67 calculem  $\sigma \cdot \mathbf{J}$  en la base WZ que fem en els apunts ( $\{v_1 \uparrow, v_3 \uparrow, v_2 \uparrow, v_3 \downarrow, v_1 \downarrow, v_2 \downarrow\}$ ):

$$\sigma \cdot \mathbf{J} = \sigma_z J_z + \sigma_- J_+ + \sigma_+ J_- = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (68)$$

Com veiem, aconseguim els elements estradiagonals  $(\sigma \cdot \mathbf{J})_{26}$ ,  $(\sigma \cdot \mathbf{J})_{35}$ ,  $(\sigma \cdot \mathbf{J})_{53}$ ,  $(\sigma \cdot \mathbf{J})_{62}$  i també  $(\sigma \cdot \mathbf{J})_{11}$ ,  $(\sigma \cdot \mathbf{J})_{22}$ ,  $(\sigma \cdot \mathbf{J})_{44}$  i  $(\sigma \cdot \mathbf{J})_{55}$ , però aquest invariant induïx un canvi d'origen com evidenciem en les dues seccions anteriors.

## 9 Apèndix 2: Strain inicial en QDs de ZB [111] soterrats en WZ [0001]

La teoria de les inclusions de Eshelby consisteix en substituir una micro-esfera de material de la matriu M per una de material del punt quàntic QD on les distàncies inter-iòniques en el QD han sigut alterades artificialment per a que els anions i cations del QD presenten el mateix volum que el mateix nombre d'ions de la matriu M. Aleshores, es deixa el sistema que es relaxe fins assolir l'equilibri elàstic.

Si el material de M i del QD presenten la mateixa estructura cristal·lina, per a efectuar el càlcul de la deformació (o strain) inicial que apliquem al QD per a poder soterrar-lo en la matriu M,<sup>17</sup> podem comparar les dimensions de les cel·les unitat de M i QD (que tenen la mateixa forma qualitativa però diferents dimensions quantitatives) a través de la comparació dels vectors  $v_i^X$  ( $X = M$  o QD,  $i = 1, 2, 3$ ) que les defineixen:

$$\epsilon_{QD_i}^0 = \frac{v_i^M - v_i^{QD}}{v_i^M}$$

La cosa es complica si el QD i M tenen diferent estructura cristal·lina. En el cas que M siga WZ [0001] i el QD siga ZB[111] podem veure en la Figura 1A que la cel·la de la ZB conté 9 cations i 9 anions ( $12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 6$ ,  $3 + 3 + 1 + 6 \times \frac{1}{3}$ ) i presenta una alçada de tres "tetraedres" (de vèrtex boles blaves i cor de bola verda), mentre que la base és igual a la cel·la de la WZ. Pel seu costat, la WZ presenta una alçada de dos "tetraedres" i conté 6 cations i 6 anions ( $12 \times \frac{1}{6} + 3 + 2 \times \frac{1}{2}$ ,  $3 + 1 + 6 \times \frac{1}{3}$ ). Per tant, si fiquem 3 cel·les de WZ apilades ( $3 \times 6 = 18$ ) vs. 2 de ZB ( $2 \times 9 = 18$ ) tindrem el mateix nombre de cations i anions. En aquest cas, si el material de M i QD és el mateix (per exemple un QD de GaAs ZB[111] soterrat en una matriu de GaAs WZ [0001]) i considerem el cas ideal iònic (en que la distància anió-catió és

<sup>16</sup>Cal remarcar que usem, d'acord amb Chuang[3] –apèndix A– les definicions  $J_{\pm} = \frac{1}{2}(J_x \pm iJ_y)$  i  $\sigma_{\pm} = \frac{1}{2}(\sigma_x \pm i\sigma_y)$ .

<sup>17</sup>Cal parar atenció que la matriu no la deformem, i.e., la deformació o strain inicial de la matriu és zero.

la suma dels radis de l'anió més el del catió) aleshores tenim que la base de les dues super-cel·les que comparem és la mateixa. En quant a l'alçada tenim que en el cas ZB hi ha 2 cel·les d'alçada 3 "tetraedres" vs la WZ en que tenim 3 cel·les d'alçada 2 "tetraedres". És a dir, presenten també la mateixa alçada. Tenen la mateixa àrea de la base i, per tant, mateix volum, amb la qual cosa no hi ha strain. Des d'un punt de vista físic podem entendre el resultat tenint en compte que tant en ZB com en WZ els cations (de radi iònic menor) ocupen forats tetraèdrics que deixen els anions. Per tant, sota la hipòtesi dels ions com boles rígides, el canvi d'ordenació no hauria de provocar forces de tensió-deformació.

En cas que els materials siguin diferents considerarem el QD ZB[111] com si fos WZ[0001] a efectes de càlcul de la deformació o strain inicial (és a dir usarem les constants de cel·la de la forma polimòrfica WZ), mentre que considerarem les constants elàstiques i piezoelèctriques de la ZB rotades des de [001] fins [111] en a la resta del càlcul.

## 9.1 Algunes consideracions geomètriques

En una ZB perfecta la suma dels radis de l'anió i el catió veïns  $d = r_- + r_+$  està relacionat amb la constant de cel·la  $a_{ZB}$  per la relació  $d = \frac{\sqrt{3}}{4} a_{ZB}$ . En el cas d'una WZ perfecta la ratio  $\frac{c_{WZ}}{a_{WZ}} = \sqrt{\frac{8}{3}}$ , la suma dels radis de l'anió i el catió veïns  $d = r_- + r_+$  està relacionat amb la constant de cel·la  $a_{WZ}$  per la relació  $d = \sqrt{\frac{3}{8}} a_{WZ}$ . Finalment, en una ZB i WZ perfectes  $a_{WZ} = a_{ZB}/\sqrt{2}$ .

Dades per a GaAs WZ  $a = 3.99$   $c = 6.53$  (Baretin et al. JSTQENSOD 2013) i per a GaAs ZB  $a = 5.65$  (wikipedia). Comprovem que en WZ  $c/a = 1.637$  a comparar amb  $\sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ , la distància d'enllaç  $d$  en WZ resulta 2.443 mentre que en ZB 2.448. Finalment la ratio  $a_{ZB}/a_{WZ} = 1.416$  a comparar amb  $\sqrt{2} = 1.4142$ .

## 10 Apèndix 3: Polarització espontània

En el cas de la WZ, fins i tot en el cas d'una ratio  $a/c$  ideal que fa iguals les longituds i angles d'enllaç, la distància al segon veí al llarg de l'eix  $c$  és de l'ordre del 13% més curta que als altres segons veïns, cosa que no passa amb el cas de la ZB (vegeu la figura 6 A). Açò dóna lloc a una polarització espontània que la no idealitat dels tetraedres (formats per un ió central envoltat de quatre contra-ions) encara amplifica més (vegeu la figura 6 B). Finalment, l'strain superposa una deformació addicional que genera l'anomenat potencial piezoelèctric:

$$\mathbf{P}_{WZ} = \mathbf{P}_{sp} + \mathbf{P}_{piezo} \quad \text{amb} \quad \mathbf{P}_{sp} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ P_{sp} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P}_{piezo} = \begin{pmatrix} 2e_{15}\epsilon_{xz} \\ 2e_{15}\epsilon_{yz} \\ e_{31}(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) + e_{33}\epsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (69)$$

En el cas de la WZ, fins i tot si no hi ha strain, i per tant la piezoelectricitat és zero, sempre queda la polarització espontània, una polarització per unitat de volum  $\mathbf{P}$  que ocasiona un potencial elèctric en un cada punt  $\mathbf{r}$  de l'espai:

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} dv' \quad (70)$$

Tenint en compte que  $\nabla(1/r) = \mathbf{r}/r^3$  i rebutjant l'efecte que en  $\mathbf{r}$  provoca la superfície llunyana del material trobem:<sup>18</sup>

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{-\nabla' \cdot \mathbf{P} dv'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (71)$$

Per tant, la divergència de la polarització actua com una distribució volumètrica de càrrega,  $\rho(\mathbf{r}) = -\nabla \cdot \mathbf{P}$ , que genera un potencial elèctric. Si tenim un material uniform, aleshores  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  és constant per la qual cosa la seua divergència és zero,  $\rho(\mathbf{r})$  és zero i el potencial que genera també. Però si hi ha un inclusió d'un material amb un polarització diferent (vegeu Figura 7) la divergència de  $\mathbf{P}$  no és zero en els volums que inclouen la interfase i, a més, són de signe contrari en una i altra interfase. Cosa que equival a generar en  $S_1$  i  $S_2$  càrregues de signe diferent que generen el potencial en forma de  $Z$  rotada que ve representat a la dreta de la figura.

<sup>18</sup>Vegeu e.g. J.R. Reitz and F.J. Milford, Fundamentos de teoria electromagnètica, UTEHA Mexico 1969, p. 73 ss.

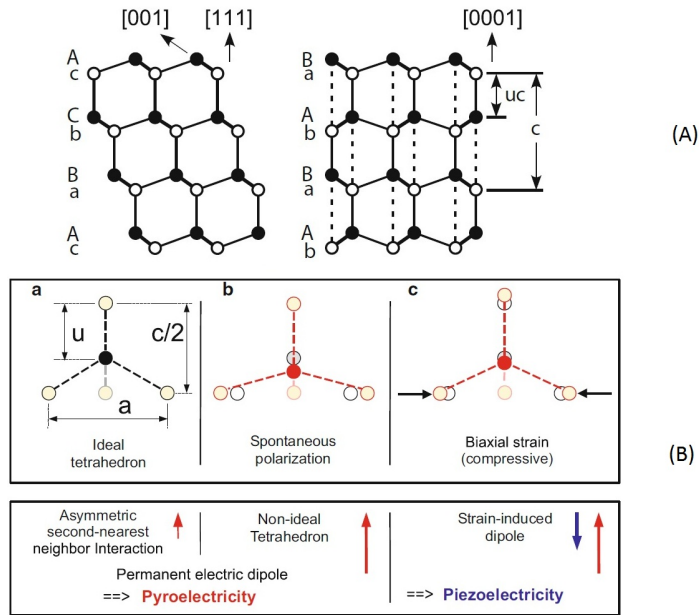


Figure 6: (A) Estructures de ZB [111] i WZ [0001]: Distàncies entre segons veïns. (B) Polarització espontània i polarització conseqüència de la deformació.

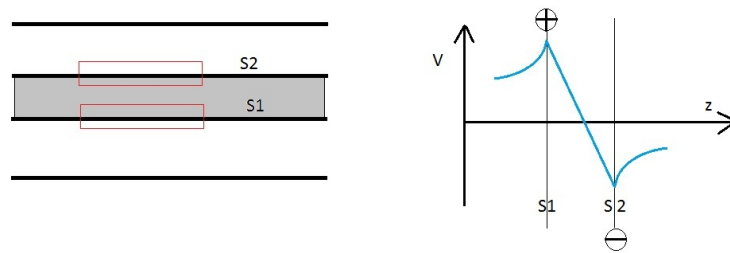


Figure 7: Inclusió amb diferent Polarització. Esquerra: volums amb divergència de polarització no nul·la. Dreta: càrregues efectives i potencial originat.

## 11 Apèndix 4: Polarització piezoelèctrica

En materials en contacte amb diferent constant de xarxa es produeix strain. Sobre tot en la zona de la interfase, en acomodar-se un material sobre l'altre, els àtoms o ions es troben desplaçats de les posicions originals que tenien en el material pur. Si el material no és covalent (com ho és típicament el silici en estructura cúbica) es produeixen dipols que generen un camp elèctric (piezoelèctric). En la part esquerra de la Figura 8 mostrem la cèl·lula unitat del GaAs en estructura ZB creixuda en la direcció [001]. Si ens fixem e.g. en les boles verdes, que representen un dels dos ions del GaAs, ens adonem que la deformació provocaria alteracions, sobre tot, de les posicions dels dos ions que hi ha en una de les diagonals (mentre que en l'altra direcció diagonal es d'esperar la deformació contrària). A més a més, si en passar del substrat al QD hi ha deformació en un sentit, en passar del QD al substrat hi haurà la deformació contrària. Això fa que el potencial elèctric damunt i davall del QD tinga signes contraris i que també els tinga en les dues diagonals, com mostra la Figura 9.

La ZB creixuda en la direcció [111] presenta similituds amb la WZ [0001] com es mostra en la part dreta de la Figura 8, cosa que es tradueix en potencials piezoelèctrics similars com es mostra en la Figura 9.

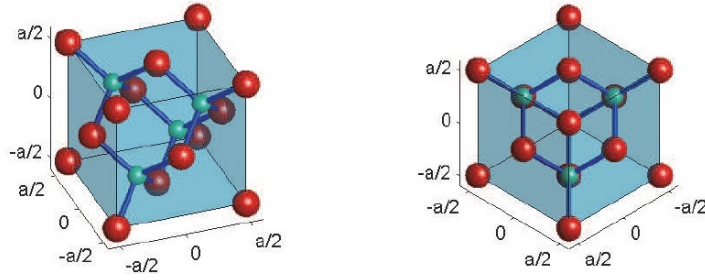
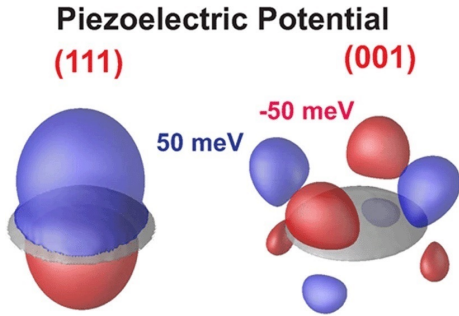


Fig. 8 The zincblende unit cell observed from two different angles. The colors represent the respective atom as e.g. Ga and As for GaAs. Due to ionic bonding they possess different charges. Note that the unit cell to the right has an appearance resembling a hexagonal structure. Indeed we will show that this crystal orientation exhibits piezoelectric properties resembling those of wurtzite



Comparison of the piezoelectric potentials for lens-shaped QDs (gray) grown on (111) substrate to those grown on (001). Isosurfaces are shown for values of 50 meV (blue) and -50 meV (red), respectively.

Bimberg et al., IEEE Photonics Journal 1 (2009) 58

Figure 9: Potencials piezoelèctrics de WZ [0001] i ZB [001] i [111].

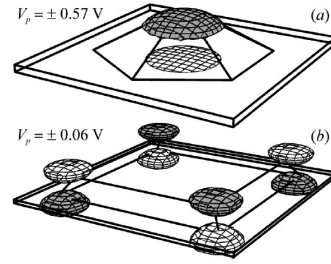


FIG. 2. Piezoelectric potential in WZ GaN/AlN (a) and ZB GaN/AlN (b) QDs with height 3 nm. Light and dark surfaces represent positive and negative values of the piezoelectric potential, correspondingly.

V. A. Fonoberov and A. A. Balandin, J. Appl. Phys., 94 (2003) 7178

## 12 Apèndix 5: Polytypes: Forats pesants a una Banda

L'element  $H_{11}$  de l'Hamiltonià de WZ corresponent a la funció de Bloch  $|u_1\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X + iY) \uparrow\rangle$  (que és la mateixa funció de Bloch que la associada amb l'element  $H_{11}$  de la ZB:  $|3/2, 3/2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}|(X + iY) \uparrow\rangle$ ) és:<sup>19</sup>

$$F = \Delta_1 + \Delta_2 + \lambda + \theta$$

amb

$$\lambda = \frac{\hbar^2}{2m_e}(A_1 k_z^2 + A_2 k_{\perp}^2)$$

$$\theta = \frac{\hbar^2}{2m_e}(A_3 k_z^2 + A_4 k_{\perp}^2)$$

Per tant

$$H_{11} = \Delta_1 + \Delta_2 + \frac{\hbar^2}{2m_e}[k_z^2(A_1 + A_3) + k_{\perp}^2(A_2 + A_4)] \quad (72)$$

D'acord amb Bir-Pikus[2], Chuang-Chang,[3] etc. els Hamiltonians ZB[111] i WZ[0001] presenten la mateixa representació matricial si fem que els paràmetres de ZB tinguin una determinada relació amb els de Wz. En particular, en allò que té

<sup>19</sup>Fixem-nos que no ometem el factor  $\frac{\hbar^2}{2m_e}$  que multipliquen els paràmetres d'energia cinètica  $A_i$ .

a veure amb l'element  $H_{11}$  tenim:

$$\begin{aligned}
\Delta_1 &= 0 \\
\Delta_2 &= \Delta_3 = \Delta_{soc}/3 \\
A_1 &= -\gamma_1 - 4\gamma_3 \\
A_2 &= -\gamma_1 + 2\gamma_3 \\
A_3 &= 6\gamma_3 \\
A_4 &= -3\gamma_3
\end{aligned} \tag{73}$$

Si substituïm trobem que<sup>20</sup>

$$H_{11} = \frac{\Delta_{SOC}}{3} - \frac{\hbar^2}{2m_e} [k_z^2(\gamma_1 - 2\gamma_3) - k_\perp^2(\gamma_1 + \gamma_3)] \tag{74}$$

Si comparem aquest resultat amb l'element  $H_{11}$  de la ZB trobem que hi ha un factor  $\frac{\Delta_{SOC}}{3}$  que no hauria d'estar, per tant, restarem aquest coeficient quan estiguem en la ZB descrivint-la com WZ.

Si volem descriure el problema d'una banda amb major exactitud ajustarem els factors massics d'una banda per tal de reproduir el mateix resultat per al heavy hole HH fonamental que el model de 6 bandes. Proponem el càlcul del HH fonamental (separadament, tant per a la WZ com per a la ZB) d'un cub de material confinat per parets infinites (farem el càlcul per a diversos amb aresta creixent i volun similar als QD que volem estudiar) amb el model de 6 bandes i una banda, ajustant les masses ( $m_z$  i  $m_\perp$ ) per a reproduir la mateixa energia (els valors de partida per a l'ajust seran òbviament  $m_z = A_1 + A_3$  i  $m_\perp = A_2 + A_4$ ).

---

<sup>20</sup>Fixem-nos que no ometem el factor  $\frac{\hbar^2}{2m_e}$  que multipliquen els paràmetres d'energia cinètica. Per tant els coeficients  $\gamma_i$  no ha d'anar multiplicats per aquest factor, que unitats atòmiques és simplement 1/2.