



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE  
SEMICONDUCTORES III-V CON ESTRUCTURA  
DE ZINCBLENDA BAJO LOS EFECTOS DE LA  
DEFORMACIÓN DE LA RED: APLICACIONES AL  
ESTUDIO DE LOS ESTADOS DE CONDUCCIÓN  
EN HETEROESTRUCTURAS CUÁNTICAS."**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS  
(FÍSICA)**

**PRESENTA**

**JOSÉ JUAN MARTÍN MOZO VARGAS**

**DIRECTORES DE TESIS**

**DR. MIGUEL EDUARDO MORA RAMOS**

**DR. ROBERTO CARTAS FUENTEVILLA**

**No. de CVU: 1007507**

**NOVIEMBRE DE 2021**

Universidad Autónoma de Puebla  
Instituto de Física “Luis Rivera Terrazas”

**Propiedades electrónicas de  
semiconductores III-V con estructura de  
zincblenda bajo los efectos de la  
deformación de la red: Aplicación al  
estudio de los estados de conducción en  
heteroestructuras cuánticas**

Tesis presentada por

**José Juan Martín Mozo Vargas**

para obtener el grado de

**Doctor en Ciencias  
(Física)**

Dirigida por

Miguel Eduardo Mora Ramos, Roberto Cartas Fuentevilla (interno)

Puebla, México

Noviembre 2021

©2021 - José Juan Martín Mozo Vargas

Derechos Reservados

# Agradecimientos

Gracias a los que hicieron posible que este aquí, en este punto del universo.

A los que me motivaron a seguir en este trabajo, que prefiero no nombrar por omitir algún nombre.

Al Dr. Javier Olvera Hernández (RIP) amigo y compañero de trabajo que siempre me rescataba.

A la BUAP en la que he hecho todos mis estudios y en la que laboro. Al personal que labora en el IFUAP por su apoyo.

A CONACYT, que me apoyó con beca para hacer la maestría y el doctorado.

Agradezco al Dr. Roberto Cartas Fuentevilla el haber aceptado ser asesor interno en el IFUAP.

Agradezco al Dr. Miguel Eduardo Mora Ramos el haber aceptado ser el asesor de esta tesis; en la que, además de haber trabajado en el material que se presenta, he aprendido que la tolerancia, la paciencia y humildad son muy importantes para poder llevar a buen término esta clase de trabajo.



*Dedicada a  
mis hijos Angela y Jesús Ernesto  
mis nietos Santiago Aratai y Sebastian Alakai*



# Resumen

En esta tesis se investiga el efecto de la deformación de la red cristalina en las propiedades electrónicas de semiconductores cúbicos III-V que se utilizan típicamente para fabricar heteroestructuras de baja dimensión. A partir de este estudio, es posible derivar la dependencia con la deformación biaxial de los principales parámetros de entrada utilizados en la evaluación teórica de los estados de la banda de conducción en pozos cuánticos deformados dentro de la aproximación de masa efectiva. En particular, nuestro interés se centra en la situación en la que las regiones activas de los pozos cuánticos están sujetas a deformación por compresión.

En primer lugar, usamos cálculos empíricos  $sp^3s^*d^5$  de enlace fuerte (tight-binding) para determinar los efectos de la deformación biaxial por compresión, perpendicular a la dirección  $[001]$ , en GaAs y InAs tipo zincblenda. Bajo este enfoque, hemos podido calcular el comportamiento de cantidades tales como la energía de la banda de valencia promedio, la banda prohibida de energía, la masa efectiva de la banda de conducción y la energía de desdoblamiento por espín-órbita, como funciones de la deformación biaxial, dentro de un rango de 0 a  $-7\%$ . Las expresiones que gobiernan estas dependencias se reportan para ambos materiales y también es posible determinar la variación del coeficiente de no parabolicidad de la banda de conducción debido a la presencia de deformación. Además, el resultado para tales cantidades nos permite evaluar el desplazamiento de la banda de valencia en las heterointerfaces de GaAs/InGaAs como consecuencia de la deformación en la red, que aparece a partir de la diferencia entre las constantes de red de los materiales involucrados. Aprovechando los resultados mencionados anteriormente, hemos realizado el cálculo de estados de banda de conducción confinada en pozos cuánticos asimétricos escalonados del tipo GaAs/ $_{In_{x1}}Ga_{1-x1}As$ / $_{In_{x2}}Ga_{1-x2}As$ /GaAs, usando un formalismo  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  que resuelve la ecuación de masa efectiva que surge a partir de una ley de dispersión bi-cuadrática (no parabólica). Como ejemplo de aplicación de la información derivada, presentamos el cálculo del coeficiente de absorción óptica relacionado con las transiciones intrabanda que involucren el nivel más bajo y los primeros niveles de energía excitados. Para ello, el estudio tiene en cuenta la variación de los anchos y composiciones de las capas.

Además, hemos investigado la influencia de la deformación biaxial compresiva y la deformación hidrostática en la estructura de la banda de los compuestos GaN y InN, con estructura de zincblenda, cerca del centro de la zona de Brillouin. Esto se hace para derivar

las expresiones que gobiernan la variación del borde inferior de la banda de conducción y los bordes superiores de las bandas de valencia ( $k = 0$ ) como resultado de la deformación de la red. Como consecuencia, es posible evaluar los cambios correspondientes en la banda prohibida, la energía del desdoblamiento por interacción espín-órbita y la masa efectiva de la banda de conducción. Todos estos parámetros son de suma importancia para determinar la alineación de la banda en heteroestructuras deformadas por InGaN/GaN (o en aquellas bajo los efectos de presión hidrostática), incluida la no parabolicidad de la banda de conducción. Esta parte del trabajo se llevó a cabo utilizando un enfoque de primeros principios dentro de la teoría del funcional de la densidad. Buscando garantizar la descripción adecuada de la banda prohibida de energía en estos semiconductores, se realizó una modificación del funcional de Hartree-Fock según Heyd-Scuseria-Ernzenhof (HSE06) para cada material. Se revela que, tanto los valores aceptados sin tensión para la banda prohibida como la masa efectiva de la banda de conducción se reproducen bien si la proporción de intercambio-correlación en el funcional híbrido se cambia a  $\alpha = 0,43$  en el caso de GaN y a  $\alpha = 0,40$  para el InN cúbico. Nuestros resultados podrían ser de interés para quienes trabajan en el estudio de las propiedades electrónicas y ópticas de heteroestructuras deformadas basadas en nitruros semiconductores cúbicos.

# Abstract

The thesis project is aimed at investigating the effect of lattice deformation on the electronic properties of III-V cubic semiconductors, which are typically used to fabricate low-dimensional heterostructures. From this study, it is possible to derive the dependence on the biaxial strain of the main input parameters used in the theoretical evaluation of conduction band states of strained quantum wells within the effective mass approximation. In particular, our interest focuses on the situation in which the quantum well active regions are subject to compressive deformation.

Firstly, we use empirical sp<sup>s</sup>d<sup>5</sup> tight-binding calculations to determine the effects of compressive biaxial lattice strain, perpendicular to the [001] crystal direction, in zincblende GaAs and InAs. Under this approach, we have been able to compute the behavior of quantities such as the average valence band energy, the energy band gap, the conduction band effective mass, and the spin-orbit split-off energy, as functions of the biaxial strain, within a range from 0 to  $-7\%$ . Expressions governing these dependencies are reported for both materials. With such information at hand, it is possible to calculate the variation of the coefficient of conduction band nonparabolicity due to the presence of strain. Also, the outcome for such quantities allows us to evaluate the valence band offset in GaAs/InGaAs heterointerfaces as a consequence of the strain appearing from the difference between the lattice constants of the involved materials. Taking advantage of the above-mentioned results, we have performed the calculation of confined conduction band states in step-like asymmetric quantum wells of the GaAs/In<sub>x1</sub>Ga<sub>1-x1</sub>As/In<sub>x2</sub>Ga<sub>1-x2</sub>As/GaAs prototype, using a  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  formalism that solves the effective mass equation arising from a bi-quadratic (nonparabolic) dispersion law. As an example of application for the information derived, we report the calculation of optical absorption coefficient related to intraband transitions that involve the ground and first excited energy levels. For that purpose, the study considers into account the variation of layer widths and compositions.

In addition, we have investigated the influence of compressive biaxial strain and hydrostatic deformation on the band structure of zincblende GaN and InN close to the center of Brillouin zone. This is done in order to derive the expressions that govern the variation of the lowest conduction and top valence band ( $k = 0$ ) edges as a result of the lattice deformation. As a consequence, it is possible to evaluate the corresponding changes in the band gap, the energy of the spin-orbit split-off, and the conduction band effective

mass. All these parameters are of the utmost importance for determining the band alignment in InGaN/GaN strained heterostructures (or in those under the effects of hydrostatic pressure), including conduction band nonparabolicity. This part of the work was carried out by using a first-principles approach within density functional theory. Looking to guarantee the suitable description of the energy band gap in these semiconductors, a modification of the Heyd-Scuseria-Ernzenhof (HSE06) Hartree-Fock functional was made for each material. It is revealed that, both -unstrained- accepted values for the band gap and conduction band effective mass are well reproduced if the exchange-correlation proportion in the hybrid function is changed to  $\alpha = 0,43$  in the case of GaN and to  $\alpha = 0,40$  for the cubic InN. Our results could be of interest for those working in the study of electronic and optical properties of strained cubic-nitride-based heterostructures.

## Publicaciones

- J. J. M. Mozo-Vargas, J. D. Correa, C. A. Duque, M. E. Mora-Ramos, “Lattice strain influence on conduction band nonparabolicity in GaAs and InAs: Application to intra-band optical absorption in InGaAs-GaAs asymmetric step quantum wells”. *Materials Science in Semiconductor Processing*, , 105490(1-9) (2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105490>



# Índice general

|                                                                                                                     |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Introducción</b>                                                                                              | <b>1</b>  |
| <b>2. Marco teórico: Cálculo de estructura de bandas</b>                                                            | <b>10</b> |
| 2.1. Aspectos generales . . . . .                                                                                   | 10        |
| 2.2. Método Tight-binding . . . . .                                                                                 | 13        |
| 2.3. Formalismo del funcional de la densidad . . . . .                                                              | 18        |
| 2.3.1. Aproximaciones . . . . .                                                                                     | 20        |
| 2.4. Densidad electrónica . . . . .                                                                                 | 23        |
| 2.4.1. Aproximación intuitiva a la teoría del funcional de la densidad . . .                                        | 25        |
| 2.5. Teoría del funcional de la densidad . . . . .                                                                  | 25        |
| 2.5.1. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .                                                                            | 27        |
| 2.5.2. La Aproximación de densidad local . . . . .                                                                  | 28        |
| 2.5.3. Acerca del uso de funcionales $XC$ híbridos . . . . .                                                        | 29        |
| <b>3. Estados de conducción en pozos cuánticos escalonados asimétricos del tipo GaAs/InGaAs</b>                     | <b>31</b> |
| 3.1. Efecto de la tensión en los parámetros de banda . . . . .                                                      | 31        |
| 3.1.1. Acerca de la evaluación de los alineamientos relativos de las bandas en las intercaras InGaAs/GaAs . . . . . | 35        |
| 3.2. Estados electrónicos en el pozo cuántico asimétrico tipo escalón. Absorción óptica . . . . .                   | 36        |
| <b>4. Efecto de la deformación compresiva sobre los estados con <math>k = 0</math> en GaN y InN zincblenda</b>      | <b>47</b> |
| 4.1. Efecto de la tensión en los parámetros de banda . . . . .                                                      | 48        |
| 4.1.1. Resultados para el GaN . . . . .                                                                             | 48        |
| 4.1.2. Resultados para el InN . . . . .                                                                             | 53        |
| 4.2. Efecto de la deformación hidrostática en los parámetros de banda . . . . .                                     | 57        |
| 4.2.1. Resultados para el GaN . . . . .                                                                             | 58        |
| 4.2.2. Resultados para el InN . . . . .                                                                             | 60        |
| 4.3. La masa efectiva de conducción y otras cantidades . . . . .                                                    | 64        |
| <b>5. Conclusiones</b>                                                                                              | <b>69</b> |

|                                                                                                                          |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>A. Modelo tight-binding empírico <math>sp^3s^*d^5</math>. Hamiltoniano general</b>                                    | <b>71</b>  |
| <b>B. Estados electrónicos en un pozo cuántico considerando nparabolicidad</b>                                           | <b>86</b>  |
| B.1. Solución de la ecuación de masa efectiva para la función envolvente incluyendo efecto de no parabolicidad . . . . . | 86         |
| B.1.1. Acerca de las condiciones de frontera en las intercaras . . . . .                                                 | 90         |
| B.2. Estados electrónicos en un ASQW . . . . .                                                                           | 91         |
| B.3. Condiciones de continuidad para las soluciones. Rango $E < V_2$ . . . . .                                           | 94         |
| B.4. Condiciones de continuidad para las soluciones. Rango $E > V_2$ . . . . .                                           | 96         |
| B.5. El pozo de potencial tipo escalón. No parabolicidad a través de la variación $m(E)$ . . . . .                       | 99         |
| <b>Bibliografía</b>                                                                                                      | <b>108</b> |

# Capítulo 1

## Introducción

No es necesario sobrevalorar a los materiales semiconductores en la vida actual. En prácticamente todas las actividades de la sociedad humana, la tecnología que los usa como elementos básicos está presente de forma más o menos determinante. En particular, los compuestos de esta clase formados por átomos de elementos químicos de los grupos III y V, se destacan por su trascendencia. Para ello basta mencionar dos hitos científicos relativamente recientes que los involucran. El otorgamiento del premio Nobel de Física a Zh. Alferov y H. Kroemer en 2000, por sus trabajos en la creación de heteroestructuras con base en arseniuros de galio, aluminio e indio; y la distinción, con el mismo reconocimiento, a los investigadores japoneses S. Nakamura, H. Amano e I. Akasaki en 2014, por su invención del diodo emisor de luz azul basado en nitruros de esos mismos tres elementos metálicos.

La noperabolicidad de la banda de conducción (NPCB) es una característica que presentan, en mayor o menor medida, muchos semiconductores. Tiene que ver con la desviación de la relación de dispersión de energía alrededor del borde más bajo de la banda de una descripción –de masa efectiva– de tipo parabólico, y ocurre debido a la interacción con las bandas energéticas de valencia ubicadas debajo de la brecha prohibida (gap) [1]. Aunque este fenómeno se revela como un efecto suficientemente fuerte en el caso de materiales de gap estrecho (como es el caso de InSb), estudios adicionales encontraron que también tiene relevancia en la descripción del espectro de energía de electrones, así como de los procesos ópticos entre bandas, en compuestos de brecha más amplia como el GaAs [2,3]. Con el advenimiento de las heteroestructuras semiconductoras de baja dimensión como las superredes y los pozos cuánticos, se produjo una extensión de la aproximación de masa efectiva (AME) dentro del formalismo de la función envolvente para describir, inicialmente de una manera

bastante intuitiva [4–7], y luego mediante una rigurosa formulación matemática [8, 9] los estados de portadores de carga en esos sistemas de baja dimensión. El tratamiento que incluye la NPCB dentro de la AME ha mantenido una presencia permanente en la literatura sobre heteroestructuras semiconductoras, bajo diferentes enfoques teóricos [10–24].

La deformación de la red cristalina siempre ha sido un elemento fundamental en la física de semiconductores. Esto fue inicialmente revelado en el artículo seminal de Bardeen y Shockley [25]. Posteriormente, en el libro de Bir y Pikus [26] aparece una descripción completa de los efectos de deformación sobre el espectro energético de portadores en los materiales de bulto. En este contexto, el crecimiento de heteroestructuras, que contienen intercaras que separan capas de materiales con valores suficientemente distintos de la constante de red, conduce directamente a la aparición de deformaciones en el sistema. Esto sucede porque los átomos de la capa semiconductora en el lado superior de la interfaz buscan acomodarse a lo largo de las posiciones de los átomos en el lado inferior, que están separados entre sí por otra distancia diferente. Esto obliga a que la constante de red de la capa superior tienda a igualarse a la del sustrato. Como consecuencia, después de alcanzado el equilibrio, una o varias monocapas del semiconductor por encima de la superficie separadora tendrán sus átomos espaciados a una distancia diferente a la constante de red del material. Por esa razón, la estructura se vuelve tensa y, como consecuencia, sus propiedades electrónicas se ven notablemente afectadas (ver, por ejemplo, las Refs. [27, 28]). Por lo tanto, la presencia de deformación puede repercutir en el diseño y el funcionamiento de dispositivos semiconductores basados en heterocapas, como se revisa exhaustivamente en la Ref. [29].

Uno de los aspectos más importantes que hay que tener en cuenta para la descripción de los estados de los portadores de carga en heteroestructuras de semiconductores tensionados es la influencia de la deformación de la red en el valor del llamado desplazamiento relativo (en inglés *band offset*) de las bandas de valencia. Esta cantidad determina la altura de las barreras de energía potencial en las intercaras. Uno de los procedimientos que ayudan a calcular dicho parámetro en el caso de materiales constituyentes de brecha directa es la llamada *teoría del sólido modelo* (TSM). Este enfoque hace uso de los cambios inducidos por deformación de los bordes de la banda de conducción y de valencia (y, por lo tanto, el cambio en el gap), así como los valores de la energía de la banda de valencia promediada (en condiciones de cero deformación) [30]. Cuando se desea trabajar con heteroestructuras tensionadas y se pretende incluir también el efecto de la neparabolicidad, se

hace necesario emplear valores de esos parámetros de entrada que sean consistentes con los cambios que se producen en el espectro de bandas producto de la deformación de la red. Una de las posibilidades que existen para determinar cuantitativamente estas dependencias funcionales es el empleo de formalismos de cálculo *microscópico*, que hagan uso de una descripción a nivel *atómico*.

Uno de tales esquemas es el conocido por método del enlace fuerte (*tight-binding*). En ese marco, en el año 1998 J.-M. Jancu y sus colaboradores presentaron una descripción empírica para este método (ETB) para las propiedades electrónicas de semiconductores del grupo IV con estructura de diamante y de compuestos III-V con estructura de zincblenda (ZB) (exceptuando a los nitruros), que reproduce cálculos *ab initio* mediante pseudopotenciales así como resultados experimentales en materiales de bulto [31]. El modelo usa una base de orbitales  $sp^3s^*d^5$ , en la aproximación de vecinos más próximos y contiene una parametrización adecuada –en términos de la deformación macroscópica– para describir el efecto de la tensión uniaxial a lo largo de la dirección cristalina [001] (deformación tetragonal) sobre los estados electrónicos de los elementos y compuestos investigados. Una extensión adicional para tratar con la deformación trigonal (deformación uniaxial orientada según la dirección [111]) apareció en la Ref. [32], pero la parametrización ETB reportada en ese caso correspondía únicamente al caso del Ge. En 2002, Boykin y sus colaboradores introdujeron una modificación de la ETB  $sp^3s^*d^5$  que desplaza los elementos diagonales de la matriz hamiltoniana debido a las desviaciones de los átomos vecinos de sus posiciones generales ideales [33]. El nuevo enfoque se desarrolló para semiconductores ZB y se empleó para calcular los estados electrónicos en GaAs y InAs bajo deformaciones hidrostáticas y uniaxiales. Aunque esa nueva descripción proporcionó una mejor explicación para los valores de los potenciales de deformación de la banda de valencia, todavía no reproducía correctamente aquellos admitidos para el potencial de cizalladura  $d_v$ . Esto fue atribuido por Niquet *et al.* a la suposición "diagonal" de tal esquema. En consecuencia, estos autores propusieron un enfoque ETB modificado que presenta acoplamientos *en sitio* fuera de la diagonal, entre los orbitales s, p y d [34]. Este modelo es capaz de reproducir los efectos de deformaciones arbitrarias sobre las propiedades electrónicas en toda la zona de Brillouin, así como una evaluación correcta de los potenciales de deformación de las bandas de valencia y de conducción. Sin embargo, la parametrización presentada se limita a Si y Ge. Poco después, Boykin y sus coautores presentaron un modelo ETB con tensión en la misma base  $sp^3s^*d^5$  a vecinos más cercanos que incluye, en forma explícita, los efectos de la deformación en

los propios orbitales y en potenciales de interacción entre vecinos más cercanos. El modelo permite calcular elementos de la matriz hamiltoniana de orbitales diferentes para un mismo átomo y proporciona un tratamiento mejorado del caso de la deformación uniaxial, a lo largo de la dirección [110] con una parametrización reportada para el caso del Si [35]. Después de esto, en la Ref. [36] se presentó un modelo de ETB transferible dependiente del medio  $sp^3s^*d^5$  para materiales y heteroestructuras de los grupos IV y III-V (excepto nitruros) sometidos a tensión arbitraria. El modelo está parametrizado con respecto a los cálculos de primeros principios basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y el empleo del funcional híbrido de Heyd, Scuseria y Ernzenhof (HSE06) [37]. En este trabajo, los efectos de deformación se contabilizan mediante una expansión multipolar del potencial local cerca de cada átomo. Vale la pena mencionar que los esfuerzos para mejorar la descripción del enfoque ETB  $sp^3s^*d^5$  para las propiedades electrónicas de los semiconductores han continuado hasta el presente. Así, el ajuste de los resultados de GW (aproximación por funciones de Green) autoconsistentes de cuasi-partículas híbridas por primeros principios permitió producir una parametrización ETB de compuestos binarios semiconductores que consisten en Al, Ga o In y de P, As o Sb [38]. Los autores afirman tratar la deformación uniaxial según las líneas de la Ref. [31], pero no se informa allí acerca de ningún parámetro ETB relacionado.

Las heteroestructuras hechas de InAs y GaAs son prototipos de aquellas bajo tensión. La diferencia de constantes reticulares entre ambos compuestos produce una deformación biaxial compresiva de  $-7\%$  en capas de InAs depositadas sobre GaAs. Los sistemas de baja dimensión basados en InAs han sido ampliamente estudiados tanto teóricamente como desde el punto de vista experimental. Han encontrado muchas aplicaciones útiles en los campos de la electrónica y la optoelectrónica. Remitimos al lector a varios trabajos de revisión sobre el tema [39–41]. Para nuestro propósito en este trabajo, hemos optado por tratar con pozos cuánticos escalonados asimétricos (ASQW) del tipo InAs/GaAs. La configuración de simetría del potencial de confinamiento en la banda de conducción de estas estructuras es particularmente adecuada para el estudio de las propiedades ópticas intrabanda, ya que no existen reglas de selección que prohíban las transiciones entre estados confinados. A lo largo de los años, ha habido muchas investigaciones diferentes relacionadas con las estructuras de ASQW. Como muestra de esos estudios, cabe citar los trabajos –incluidos algunos muy recientes– de las Refs. [42–48]. Desde el punto de vista experimental, la investigación de los nanosistemas basados en InAs/GaAs ha sido extensa. Debido

a la naturaleza tensionada del proceso de formación, el estudio de puntos cuánticos de InAs autoensamblados en sustratos de GaAs ha predominado sobre los otros tipos [49–51]. Pero, durante años, también han aparecido en la literatura un número significativo de trabajos sobre estructuras de pozos cuánticos InGaAs/GaAs con tensión [52, 53]. Muchos de ellos tienen que ver con dispositivos optoelectrónicos como láseres infrarrojos, diodos electroluminiscentes y otros emisores, y también con la emisión de radiación en el rango de los THz. A modo de ilustración, mencionamos aquí solo una muestra de los trabajos más recientes sobre el tema a través de las referencias [54–59].

En otro orden de cosas, los semiconductores de nitruros III-V han adquirido gran relevancia tecnológica tras su exitosa aplicación –principalmente en sus formas nanoestructuradas– al diseño y desarrollo de dispositivos optoelectrónicos en el rango visible a ultravioleta del espectro electromagnético, así como por su uso en la electrónica de alta frecuencia y alta potencia –dispositivos electrónicos de elevada movilidad de portadores– [60–62]. El aspecto natural de estos compuestos corresponde a una estructura cristalina de tipo wurtzita (WZ, hexagonal), que se revela como su forma alotrópica de menor entalpía. Sin embargo, la fase cúbica ZB es solo ligeramente más alta en energía, y ha sido posible obtenerla en la práctica en forma de películas delgadas, con adecuada estabilidad termodinámica [63–72]. Al contrario de la fase WZ, la ZB –como material centrosimétrico– carece de polarizaciones eléctricas internas en la celda unitaria; que han sido nombradas como la fuente de pérdida de eficiencia de emisión cuando se utilizan nitruros III-V WZ como elementos centrales de diodos emisores de luz y láseres semiconductores (ver Refs. [73, 74] y las referencias allí incluidas). Por tanto, en el caso particular de estas líneas de aplicación, se ha vuelto deseable cambiar gradualmente hacia el uso de nitruros cúbicos. Esta también es una tendencia en el caso del desarrollo de diferentes estructuras semiconductoras de baja dimensión basadas en nitruros III-V [75–81].

Debido precisamente al interés en las heteroestructuras cúbicas de GaN/InN, la cuestión de la influencia de la deformación biaxial del cristal en las propiedades ópticas y electrónicas es de suma importancia. Dado que los valores de la constante de red de ambos materiales difieren en aproximadamente un 7%, las regiones de pozos cuánticos basadas en InN se deforman por compresión. Ciertamente, este fenómeno se manifiesta principalmente cuando las capas son suficientemente delgadas debido a la aparición de defectos de dislocación en la red, que inducen la relajación de la tensión en capas más gruesas, dando lugar a un valor de espesor crítico por debajo del cual la estructura puede considerarse tensionada,

que normalmente, implica muy pocas monocapas atómicas. Sin embargo, el uso de crecimiento metamórfico permitiría producir el complejo InGaN/GaN tensionado para valores más altos de concentración de In y anchos mayores que el crítico usualmente admitido para las regiones de pozo de InGaN biaxialmente comprimido. En este punto, vale la pena mencionar un estudio reciente de Ohtake *et al.* [82] sobre el crecimiento de InAs ZB en sustrato de GaAs por el método de heteroepitaxia. Estos compuestos tienen una diferencia en las constantes de red que asciende al 7.2 %, siendo InAs el que sufre una compresión biaxial, como ya mencionamos arriba. En su trabajo experimental, los autores muestran que, aunque una capa completamente (100 %) deformada de InAs tendría solo 2 monocapas de espesor, en realidad la región de InAs mostrará sólo una relajación parcial incluso para un ancho de 100 nm. Esto indica que un proceso de crecimiento perfeccionado puede conducir a la eliminación de los defectos que relajan la tensión y la deformación en la región del material con mayor constante de red puede permanecer, al menos parcialmente, para anchos suficientemente grandes de la capa. Este resultado hace relevante la necesidad de tener en cuenta los efectos de deformación al describir la estructura energética de heteroestructuras de III-V ZB sin buen empalme de constantes de red y, posiblemente, debería extenderse al tratamiento de aquellas basadas en nitruros cúbicos. Por otro lado, es bien sabido que la tensión uniaxial juega un papel importante en el caso de los nanosistemas de nitruro WZ. Esto se ha verificado recientemente a través de una investigación experimental de pozos cuánticos de InGaN/GaN en los que se indujeron deformaciones uniaxiales e hidrostáticas [83,84]. A lo largo de los años, la investigación teórica sobre los efectos de la deformación en nitruros de ambas fases se ha llevado a cabo con el uso de enfoques microscópicos como la teoría del funcional de la densidad (DFT) y el método de pseudopotenciales empíricos [85–88,90,137].

Con respecto a los cálculos de DFT, han aparecido diferentes trabajos que informan sobre las propiedades electrónicas y estructurales de los III-nitruros, investigando tanto ZB [93–95] como WZ [96,97]. También se han utilizado funcionales híbridos de intercambio y correlación HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) [37], con estudios sobre las propiedades fundamentales de estos cristales, tanto para los nitruros semiconductores de zincblenda [98–100] como de wurtzita [98,101,102]. En particular, el informe más reciente de Tsai y Bayram informa explícitamente sobre el uso de funcionales híbridos modificados para evaluar adecuadamente las alineaciones entre bandas de compuestos de nitruros ternarios (InGaN, AlGaIn). En la Ref. [99] se dio otro tratamiento que incluye la modificación de los parámetros de HSE para tratar con estructuras de nitruros cúbicos. Este enfoque se remonta al trabajo

de Wadhera y colaboradores [103], en el que la modificación del porcentaje de intercambio de Fock exacto en el funcional híbrido permitió ajustar exactamente la banda prohibida de energía experimental de zincblenda GaAs. Entre estos trabajos, el efecto de la deformación reticular sobre las propiedades electrónicas de los nitruros se ha considerado en [102]. Ahí, los autores presentan resultados para potenciales de deformación en AlN, GaN e InN. Sin embargo, cuando se habla de deformación hidrostática, los informes acerca de los efectos de la presión sobre las propiedades de estos materiales son más abundantes en la literatura.

La presión hidrostática (PH) se ha revelado tradicionalmente como una herramienta para exponer las características de las propiedades de los electrones y fonones en los sólidos, así como para señalar la formación de nuevas fases cristalinas de un material dado. La aplicación de presión a ciertos compuestos se convirtió en un evento bastante espectacular cuando se logró la superconductividad a temperatura ambiente [91, 92]. En el caso de los semiconductores III-N de nuestro interés, las investigaciones de DFT de primeros principios sobre la influencia de PH han aparecido considerando materiales ZB [104–108] y también WZ [107, 109–111]. En este último caso, el trabajo de Duan *et al.* Ref. 109 ha incluido cálculos de HSE+GW (con efectos de muchos cuerpos, mediante la autoenergía) para determinar con mayor precisión el valor de la brecha de energía prohibida del InN. Estos autores también concluyen que la fase de wurtzita en este material es estable hasta valores bastante altos de PH [109].

El fenómeno de una transición de fase estructural inducida por presión en los nitruros III-V ha sido uno de los más tratados en lo que tiene que ver con el efecto de PH. La investigación experimental sobre el tema aparece comentada en los trabajos [112–114], mientras que se ha dedicado una literatura muy extensa a su investigación teórica (principalmente mediante el uso de enfoques basados en DFT) [115–125]. En general, se acepta que los nitruros evolucionan de las fases de wurtzita o zincblenda a una de sal gema, a valores de presión suficientemente altos.

Los nitruros cúbicos III-V GaN e InN son constituyentes adecuados para la fabricación de heteroestructuras de baja dimensión que pueden ser el núcleo de posibles dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Por esa razón, la exploración teórica de sus propiedades electrónicas bajo tensión reticular se convertiría en un dato esencial para determinar los estados de portadores de carga en dichos nanosistemas. Esto se debe, en primer lugar, a que la deformación cristalina –relacionada con la diferencia significativa en sus constantes de red– aparece en el momento de desarrollar heterocapas en base a ambos materiales o

sus aleaciones. Por otro lado, la PH se puede utilizar como una herramienta externa para influir en los estados de los portadores en el sistema, con los consiguientes cambios en las propiedades asociadas.

Como comentamos al inicio de este capítulo, la herramienta más utilizada para calcular energías y funciones de onda de electrones y huecos en pozos cuánticos (QW) y otras heteroestructuras es la teoría  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  (ver, por ejemplo, Ref. [126] en lo que respecta a las que se basan en nitruros). Este método requiere el uso de varios parámetros de entrada (brechas de energía, *band offsets*, masas efectivas, coeficientes de no parabolicidad, etc.) asociadas a cada material constituyente. Cuando se tiene en cuenta la tensión (o la presión), se requieren las variaciones correspondientes de dichos datos como funciones de la deformación cristalina para proporcionar mejores estimaciones cuantitativas. Hasta donde sabemos, esta información no está disponible actualmente para los nitruros semiconductores cúbicos. Por esa razón, aquí analizaremos los resultados de un cálculo de la estructura de bandas en el centro de la zona de Brillouin en GaN y InN con simetría ZB, enfocándonos en los estados de energía directamente arriba y debajo de la banda prohibida. El objetivo es derivar expresiones para las posiciones del borde de cada banda, la banda prohibida de energía y la masa efectiva de conducción, como funciones de dos tipos de deformaciones compresivas en la red: la *tensión biaxial* y la *presión hidrostática*. Para ello, utilizaremos los resultados del enfoque de primeros principios DFT+HSE06. En virtud de todo lo que hemos comentado anteriormente, la presente tesis se propone investigar la posibilidad de:

## Objetivos

Derivar información básica de entrada para los cálculos  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  en heteroestructuras semiconductoras de materiales III-V con simetría cristalina cúbica, teniendo en cuenta la posibilidad de que, al formarse tales sistemas, exista tensión en la red.

Esto se realizará a partir de métodos de cálculo microscópico y, entonces, se aplicarán los resultados a un diseño específico. Los objetivos específicos son:

1. Explorar de forma teórica el fenómeno de la compresión biaxial perpendicular a la dirección cristalina [001] en los materiales de bulto GaAs y InAs mediante el uso del método *tight-binding* empírico y, consecuentemente, determinar la variación de los principales parámetros de la estructura electrónica en el centro de la zona de Brillouin (banda prohibida de energía, masa efectiva, energía de separación de la órbita de espín,

posiciones de los bordes de las bandas de conducción y valencia), como funciones de la tensión.

2. Investigar la influencia de la deformación en la red cristalina sobre los estados electrónicos en pozos cuánticos asimétricos de tipo escalón del tipo InAs/GaAs, utilizando una descripción que tenga en cuenta el efecto de la neparabolicidad de la banda de conducción dentro de la aproximación de masa efectiva. Para esto, se emplearán los resultados provenientes del cálculo *tight-binding* para los principales datos de entrada, incluyendo el efecto de neparabolicidad de la banda de conducción. A manera de ejemplo, se evaluará la respuesta óptica de absorción intrabanda asociada a transiciones entre los estados calculados y se analizarán sus características.
3. Emplear un código de cálculo de primeros principios desarrollado por colaboradores de nuestro grupo en el marco de la teoría del funcional de la densidad para repetir el estudio descrito en el objetivo 1, pero esta vez para el caso de los nitruros semiconductores GaN y InN, teniendo en cuenta una modificación apropiada de la fracción de intercambio exacta en el funcional híbrido de Hartree-Fock de Heyd-Scuseria-Ernzenhoff. Esto nos permitirá escribir expresiones para el cambio de las cantidades mencionadas como resultado de las deformaciones biaxial e hidrostática en estos materiales que, posteriormente, podrían usarse en el estudio de heteroestructuras basadas en los mismos.

## Capítulo 2

# Marco teórico: Cálculo de estructura de bandas

En este capítulo presentaremos de manera resumida los principales elementos teóricos que sustentan los dos métodos de cálculo de estados electrónicos en cristales que se emplean en la tesis para determinar las dependencias con la deformación cristalina de los parámetros de banda y energías de los materiales de interés (arseniuros y nitruros III-V), en el centro de la zona de Brillouin (punto  $\Gamma$ ).

Comenzaremos comentando los fundamentos del esquema ETB, mientras que una exposición detallada del Hamiltoniano del modelo  $sp^3s^*d^5$  se presenta en el Apéndice A de la tesis. Luego, en la sección 3 del capítulo, hablaremos de aquellos correspondientes al esquema DFT. Es preciso comentar que, para el caso de la aplicación al problema de una heteroestructura de tipo pozo cuántico, que se discutirá en el siguiente capítulo, los aspectos teóricos se comentan *in situ* y se utiliza uno de los Apéndices de la tesis como guía para el proceso.

### 2.1. Aspectos generales

Si se desea estudiar las propiedades electrónicas de materiales semiconductores es necesario conocer la estructura de bandas electrónicas, la cual se conoce a través de la relación  $\varepsilon = \varepsilon(\vec{k})$ . En la aproximación de una partícula, el espectro de energía del electrón

en un cristal se puede determinar a partir de la ecuación de Schrödinger:

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m_0} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \varepsilon \psi(\vec{r}) \quad (2.1)$$

donde  $U(\vec{r})$  es el potencial cristalino el cual es periódico y actúa sobre los electrones en el cristal.

Para encontrar las funciones  $\psi(\vec{r})$  y los valores propios  $\varepsilon$  de la ecuación (2.1), es preciso, primeramente, determinar el potencial periódico  $U(\vec{r})$  y luego resolver la ecuación (2.1) para este potencial. Hasta el momento, no existe un procedimiento exacto para describir al potencial cristalino  $U(\vec{r})$ . Podemos determinarlo utilizando el método autoconsistente de Hartree-Fock. Sin embargo, existen muchas dificultades computacionales involucradas en este enfoque, por lo que se inicia tratando con cálculos aproximados. La primera aproximación propuesta por Slater [127] consiste en sustituir el operador no local para la interacción de intercambio por un determinado operador local. Las ecuaciones de Hartree-Fock para un sistema de  $n$ -electrones cuyos estados son descritos por funciones de onda de 1-electrón:

$$H_1 \phi_i(x_1) + \left[ \sum_{j=1}^n \int \frac{e^2 \phi_j^*(x_2) \phi_j(x_2) dx_2}{r_{12}} \right] \phi_i(x_1) - \sum_{j=1}^n \left[ \int \frac{e^2 \phi_j^*(x_2) \phi_i(x_2) dx_2}{r_{12}} \right] \phi_j(x_1) = \varepsilon_i \phi_i(x_1) \quad (2.2)$$

donde

- $H_1 = (-\frac{\hbar}{2m_0}) \nabla^2 + U(\vec{r}_0)$  es el hamiltoniano del electrón con coordenadas espaciales  $\vec{r}_1$  y coordenada de spin  $s_1$ .
- $\phi_k(x)$  es la función de onda del  $k$ -ésimo estado cuántico.
- $x$  representa la colección de coordenadas espaciales  $\vec{r}_1$  y de spin  $s_1$ .
- $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ .

J. C. Slater demostró que las ecuaciones de Hartree-Fock pueden considerarse como ecuaciones ordinarias de Schrödinger para el movimiento de electrones [128], cada uno de los cuales se mueve en un campo de potencial ligeramente diferente Ref. [127].

Segunda parte del problema. La idea general detrás de casi todos los métodos empleados en la práctica para el cálculo de la estructura de bandas radica en lo siguiente:

cualquier solución de la ecuación (2.1) se puede expandir en una serie de un conjunto completo de funciones que satisfacen las mismas condiciones de contorno que la solución requerida

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.3)$$

Si nos limitamos a un número finito de términos en la serie, podemos obtener una solución aproximada del problema. En la práctica, seleccionamos cierto conjunto de funciones  $\varphi_i(\vec{r})$ , no necesariamente completo, que son las más adecuadas para el problema particular y que satisfacen sus condiciones de contorno.

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{i=1}^l c_i \varphi_i(\vec{r}). \quad (2.4)$$

Habiendo dicho esto, es preciso comentar que los métodos de cálculo de la estructura de bandas pueden dividirse en dos clases, los métodos celulares y los métodos variacionales.

Los *métodos celulares*, que deben su origen a aquellos propuestos en 1933 por Wigner y Seitz (ver Ref. [129]) que utilizan, esencialmente, la propiedad de periodicidad de las funciones propias de la ecuación (2.1), que es consecuencia de la periodicidad del potencial cristalino  $U(\vec{r})$ .

Los *enfoques variacionales* reducen la solución de la ecuación diferencial (2.1) al problema variacional de encontrar el mínimo de un cierto funcional  $\Lambda$ :

$$\delta\Lambda = 0 \quad (2.5)$$

En los cálculos reales de la estructura de bandas, los siguientes métodos se emplean con mayor frecuencia:

1. El método de combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO).
2. Método de ondas planas aumentadas (APW).
3. El método de la función de Green (método de Korringa, Kohn, Rostoker o KKR).
4. Método de ondas planas ortogonalizadas (OPW).
5. El método de pseudopotenciales.

6. Diferentes esquemas de interpolación (método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , método de pseudopotenciales empíricos, etc.).

Todos los métodos de cálculo de la estructura de bandas pueden dividirse en tres grupos según la forma de determinar el potencial que forma la base de los cálculos:

1. Cálculos autoconsistentes, o cálculos a partir “de primeros principios”, que usan sólo las constantes atómicas como parámetros.
2. Métodos empíricos o fenomenológicos que utilizan datos experimentales para encontrar valores de parámetros desconocidos (integrales que contienen el potencial desconocido) que darían la mejor concordancia entre la teoría y el experimento.
3. Métodos que utilizan un potencial *ad-hoc*, es decir, un potencial especialmente elegido. La teoría entonces contiene uno o dos parámetros de ajuste independientes.

Estrictamente hablando, el método LCAO puede considerarse como perteneciente al tercer grupo porque se asume implícitamente en estos cálculos que el potencial cristalino no se diferencia mucho del potencial atómico, al menos en su efecto sobre las funciones de onda de los núcleos.

## 2.2. Método Tight-binding

Este método fue originalmente propuesto por F. Bloch [130] y usado posteriormente por Slater y Koster [128] para describir el movimiento de los electrones en los sólidos, considerando un potencial periódico. A la fecha, este esquema prevalece en el cálculo de estructura de bandas de energía electrónica. Es uno de los métodos más usados para calcular la estructura de bandas en semiconductores en bulto y de superredes. Su preferencia se debe a algunas ventajas que tiene sobre otros métodos, por ejemplo:

1. Proporciona un panorama bastante real de las interacciones que dan origen a características de los sólidos tales como, densidad de estados en la energía y estructura de bandas.
2. Es muy útil para estudiar cómo cambian las propiedades cuando la configuración electrónica es alterada.

3. Las soluciones muestran correctamente todas las propiedades de simetría de las bandas de energía.
4. Se pueden obtener soluciones de las bandas de energía en puntos arbitrarios de la zona de Brillouin.

Una desventaja que tiene el método, es la de no poderse realizar en forma exacta, dado que el número de integrales que se debe calcular es grande. Aún así, en el desarrollo del método nos daremos cuenta que podemos salvar esta desventaja, dejando estas integrales como parámetros de las cuales podemos disponer para ajustar los valores de las bandas (de valencia y de conducción) a resultados más exactos, obtenidos por otros métodos teóricos, que son más exactos en ciertos puntos de alta simetría de la zona de Brillouin, o a partir de valores experimentales.

Si comparamos el método Tight-Binding con el método de pseudopotenciales, este último parte de suponer que los electrones son casi libres y sus funciones de onda pueden ser aproximadas por ondas planas lo que lo hace un buen método para el cálculo de bandas de conducción en semiconductores. En el enfoque TB suponemos que los electrones están fuertemente ligados a su núcleo como en un átomo aislado, lo que lo hace un buen método para calcular las bandas de valencia. En forma resumida, el procedimiento consiste en: **Formar una combinación lineal de orbitales atómicos localizados sobre todos los átomos del cristal, siendo los coeficientes del desarrollo los valores de la onda plana  $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{R})$  en las diferentes posiciones  $\vec{R}$  donde están localizados los átomos.**

Una idea detrás del método es la siguiente: supongamos átomos libres, en los que los electrones están fuertemente ligados a su núcleo. Cuando juntemos todos estos átomos hasta que la separación entre ellos sea comparable a la constante de red del sólido, sus funciones de onda atómica se traslaparán. De aquí que los nombres con los cuales se suele designar este método (o aproximación), para el cálculo de la función de onda electrónica del sólido sean: Tight-binding (enlace fuerte) o combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO).

Supongamos un sistema periódico. Si iniciamos con un orbital atómico  $\phi_{i\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_i)$  localizado sobre un átomo en la posición  $\vec{R}_i$ , donde  $\alpha$  puede ser alguno de los orbitales  $s$ ,  $s^*$ ,  $p$ ,  $d$ , formamos sumas de Bloch

$$\chi_{i\alpha}(\vec{K}, \vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{\vec{R}_i} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}_i) \phi_{i\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.6)$$

donde  $N$  es el número de celdas unitarias en la región que se repite, región en la cual estamos normalizando, la suma se extiende sobre todos los átomos en posiciones equivalentes en todas las celdas unitarias del cristal. Podemos poner tales sumas de Bloch correspondiendo a cada orbital atómico de un átomo y cada átomo en una celda unitaria del cristal. Esto es, se forman tantas sumas de Bloch como orbitales atómicos se deseen considerar.

Por otra parte, los orbitales atómicos localizados en diferentes átomos no son ortogonales entre si. En 1950 Löwdin formuló un método para formar un conjunto ortogonal de uno no ortogonal preservando las propiedades de simetría del conjunto original [131]. Los elementos de este conjunto ortogonal, llamados funciones Löwdin se definen como

$$\psi_{i\alpha} = \sum_{i'\alpha'} S_{i\alpha i'\alpha'}^{-1/2} \phi_{i'\alpha'} \quad (2.7)$$

donde  $S$  es la matriz de traslape [128], la cual tiene una mayor extensión en el espacio, trayendo como consecuencia que la matriz hamiltoniana tenga elementos diferentes de cero entre átomos que son segundos o terceros vecinos.

Usando estas funciones de Löwdin, construimos las sumas de Bloch

$$\varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_i) = N^{-1/2} \sum_{R_i} \exp[i\vec{K} \cdot \vec{R}_i] \psi_{i\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (2.8)$$

y con estas  $\varphi$  construimos la función de onda electrónica, como una combinación lineal de ellas

$$\Psi(\vec{K}, \vec{r}) = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{r} - \vec{R}_i). \quad (2.9)$$

La ecuación de Schrödinger para el sistema es

$$\hat{H}\Psi_n(\vec{K}, \vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{K}, \vec{r}). \quad (2.10)$$

La cual se puede escribir como un sistema de ecuaciones lineales para los coeficientes  $\epsilon_{\alpha}$ , sistema que tendrá solución diferente de la trivial si y sólo si

$$|H_{i\alpha j\beta} - E_n(\vec{K})| = 0 \quad (2.11)$$

donde

$$H_{i\alpha j\beta} = N^{-1} \sum_{\vec{R}_i, \vec{R}_j} \exp[i\vec{K} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)] \int \varphi_{i\alpha}^*(\vec{r} - \vec{R}_i) H \varphi_{j\beta}(\vec{r} - \vec{R}_j) d\vec{r} \quad (2.12)$$

expresión que podemos simplificar si observamos que una de las dos sumas puede simplificarse con el factor  $N^{-1}$ , quedando

$$H_{i\alpha j\beta} = \sum_{R_j} \exp[i\vec{K} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)] \int \varphi_{i\alpha}^*(\vec{r} - \vec{R}_i) H \varphi_{j\beta}(\vec{r} - \vec{R}_j) d\vec{r}. \quad (2.13)$$

Observemos que, en esta última expresión cada término depende del vector  $\vec{K}$ , donde  $\vec{R}_j - \vec{R}_i$  es el vector de desplazamiento desde el átomo con orbital  $\varphi_{i\alpha}$  a otro átomo con orbital  $\varphi_{j\beta}$ , por lo que a cada término de la suma podemos identificarlo con un par de orbitales sobre átomos vecinos.

Para llegar a la expresión anterior, hemos usado el hecho de que no hay elementos de matriz fuera de la diagonal de la matriz hamiltoniana, entre dos sumas de Bloch con  $\vec{K}$  diferentes. Por otra parte, en general hay elementos de matriz diferentes de cero de la matriz hamiltoniana entre sumas de Bloch con el mismo valor de  $\vec{K}$ , correspondiendo a diferentes orbitales atómicos sobre el mismo átomo u orbitales atómicos sobre átomos diferentes en la misma celda unitaria. Algunos de estos elementos de matriz fuera de la diagonal valen cero en puntos de simetría de la zona de Brillouin o en valores especiales de  $\vec{K}$  y son estos ceros los que llevan a propiedades especiales de las bandas de energía en estos puntos de simetría.

Sin embargo, los cálculos de las integrales pueden ser muy difíciles. Primero debemos encontrar las funciones de Löwdin ortogonalizadas de los orbitales atómicos, lo cual ya es una tarea considerable. Después de haber hecho esto, cada  $\varphi_{i\alpha}$  es una combinación de orbitales atómicos sobre muchos átomos vecinos. Así, la integral puede formarse como una combinación lineal de muchas integrales de la forma

$$\int \phi_{\alpha}^* \hat{H} \phi_{\beta} d\vec{v},$$

además, como  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  donde  $\hat{V} \approx \sum_i V_i$  con  $V_i$  esfericamente simétricos bien localizados en todos los átomos del cristal. Por lo tanto la integral anterior es una combinación de integrales de un producto de una función atómica  $\phi_{\alpha}^*(\vec{r} - \vec{R}_i)$  localizada sobre el átomo en la posición  $\vec{R}_i$ , otra función atómica  $\phi_{\beta}^*(\vec{r} - \vec{R}_j)$  sobre el átomo  $\vec{R}_j$  y una función potencial esférica localizada sobre un tercer átomo. En otras palabras tenemos integrales a tres centros.

Todas estas complicaciones hacen los cálculos rigurosos para los elementos de matriz una tarea casi imposible, no sólo porque los términos individuales son difíciles de trabajar, sino porque hay muchos de ellos combinados en una forma complicada.

Podemos simplificar este proceso, transformándolo en un simple método de interpolación. Para esto reemplazamos las integrales por parámetros que dependan sólo de

la distancia internuclear  $|\vec{R}_i - \vec{R}_j|$  y de la simetría de los orbitales involucrados. El que las integrales sólo dependan de la distancia internuclear, nos lleva a una aproximación a dos centros. Por otra parte, la integral es entre dos orbitales de Löwdin, por medio del operador hamiltoniano, una parte es el potencial debido a todos los átomos en el sistema. En la aproximación a dos centros, la parte potencial del hamiltoniano se reemplaza por el potencial debido a dos átomos,  $i$  y  $j$ , sobre los cuales están localizados los átomos. Con esto las integrales sólo dependen de la forma de las funciones de Löwdin que tienen la misma simetría de los orbitales atómicos y del vector  $\vec{R}_i - \vec{R}_j$  entre los átomos.

Se han mencionado algunos aspectos generales del método TB. Considerando interacción a primeros vecinos los elementos de matriz hamiltoniana los podemos escribir como

$$H_{\alpha\beta} = \sum_j \exp[i\vec{K} \cdot \vec{d}_j] \langle \phi_\alpha(\vec{r}) | H | \phi_\beta(\vec{r} - \vec{d}_j) \rangle. \quad (2.14)$$

Estamos interesados en la estructura de bandas electrónicas de materiales semiconductores tipo zincblenda, sometidos a tensión. Estos materiales se enlazan tetraedralmente. En semiconductores enlazados tetraedralmente los electrones de valencia se encuentran en los orbitales  $s$  y  $p$ . Los primeros cálculos que se realizaron usando el método TB fueron tomando una base  $sp^3$  ( $s, p_x, p_y, p_z$ ) de cuatro orbitales atómicos sobre cada átomo en la celda unitaria. Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios, dado que no reproducían las bandas de conducción, existiendo mayor discrepancia en caso de materiales de gap indirecto. Soluciones alternativas a esta situación son: considerar interacciones a segundos vecinos o terceros. Otra podría ser agregar otro orbital. Para materiales con estructura tipo zincblenda, usando una base  $sp^3$  ( $s, p_x, p_y, p_z$ ) sobre cada átomo en la celda unitaria se necesitan 9 parámetros independientes a primeros vecinos y 23 parámetros independientes a segundos vecinos [128, 132–134]. El manejo de 23 parámetros independientes, para describir la estructura de bandas quita la sencillez del método. Queda el agregar un orbital. En 1981 P. Vogl *et al* propusieron un modelo de 5 orbitales,  $sp^3s^*$  [133]. En este modelo el orbital agregado es un orbital  $s$  (esféricamente simétrico) excitado sobre cada átomo, el cual representaron como  $s^*$ . El estado excitado  $s^*$  repele los niveles de energía más bajos desocupados del átomo vecino y, en particular, empuja la banda mínima de conducción de gap indirecto hacia abajo en la energía.

Como comentamos en la introducción, en nuestro trabajo se emplea el esquema (semi) empírico con 10 orbitales  $sp^3s^*d^5$  y la inclusión del efecto de la interacción espín-

órbita propuesto en 1998 por Jancu y coautores [31] que, en realidad es una extensión del modelo de primeros vecinos de Vogl *et al.*, con la incorporación de las contribuciones de los orbitales  $d$ , como ya habían descrito Slater and Koster. Esta extensión permite mejorar la descripción –principalmente– de las bandas de valencia de los semiconductores. En ese trabajo se reportan todos los valores necesarios de los parámetros del modelo para los elementos del grupo IV (C, Ge y Si), así como para los semiconductores III-V ZB no nitruros (arseniuros, antimoniuros y fosfuros de Al, Ga e In). Los detalles del modelo se presentan en el Apéndice A de la tesis, incluyendo los efectos de tensiones uniaxiales (biaxiales).

### 2.3. Formalismo del funcional de la densidad

En el estudio de materiales, el problema consiste en determinar las propiedades físico-químicas de cualquier compuesto. Estos compuestos están constituidos por un conjunto de electrones y núcleos interactuando entre sí. Nuevamente, dada la naturaleza del problema, la solución debe abordarse desde un punto de vista cuántico. Teniendo en cuenta esto, lo primero es plantear el Hamiltoniano del sistema constituido por:

$$K_e + K_N + V_e + V_N + V_{e-N} \quad (2.15)$$

donde:

- $K_e$  Energía cinética de los electrones.
- $K_N$  Energía cinética de los núcleos.
- $V_e$  Energía potencial de los electrones.
- $V_N$  Energía potencial de los núcleos.
- $V_{e-N}$  Energía potencial entre electrones y núcleos.

Entonces, el Hamiltoniano para este sistema de muchas partículas los podemos escribir como:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_I \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.16)
 \end{aligned}$$

Cuando empleamos la ecuación anterior para resolver el problema de la estructura electrónica de un material, se dice que estamos resolviendo el problema partiendo de *primeros principios*.

La evolución dinámica del sistema está dada por la ecuación de Schrödinger, que en el caso de estados estacionarios donde los potenciales son independientes del tiempo se puede escribir como:

$$\hat{H}\Psi = E_{Tot}\Psi \quad (2.17)$$

Una posible solución numérica a la ecuación de Schrödinger de mucho cuerpos puede ser por la técnica de diferencias finitas. Sin embargo, esto se convierte en un problema imposible de resolver. Como ejemplo, consideremos silicio en bulto. El volumen de la celda unitaria en la estructura del diamante es  $a^3/4$ , donde  $a = 5,43 \text{ \AA}$  es la constante de red del silicio. Ahora la celda unitaria tiene dos átomos de silicio y cada átomo tiene 4 electrones de valencia, entonces el número total de partículas para resolver nuestro problema es 10. Si hacemos una discretización del volumen de la celda unitaria con espaciamiento de  $0,1 \text{ \AA}$ , requerimos del orden de 40000 puntos. El número total de puntos que requerimos para representar la función de onda del sistema  $\Psi_{Si}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_8, \vec{R}_1, \vec{R}_2)$ , es  $N_{\text{puntos}}^{N_{\text{particulas}}} \rightarrow (4 \times (10)^4)^{10}$ , teniendo un problema del orden de  $10^{46}$  números complejos, lo cual es un problema sin solución. Por lo tanto, necesitamos simplificaciones que nos permitan quitar de encima esta complejidad, que se conoce como *la pared exponencial*. Así, tenemos que buscar otra manera de abordar el asunto, lo cual implica realizar aproximaciones que nos permitan resolver el problema. Para empezar, se puede simplificar la expresión (2.16). Las cantidades que deben incluirse son: la constante de Planck  $\hbar$ , la masa de los electrones  $m_e$ , las masas nucleares  $M_n$ , la carga del electrón  $e$  y la permitividad del vacío  $\epsilon_0$ . Todas estas cantidades son constantes físicas y no dependen del material en consideración. Esto nos permite reescribir la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos en el modelado de materiales por primeros principios como:

$$\left[ -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E_{Tot} \Psi \quad (2.18)$$

Esta última ecuación nos muestra que los únicos parámetros externos necesarios

en este enfoque, son los números atómicos  $Z_I$  y las masas atómicas  $M_I$ , donde la energía está dada en Hartrees y las distancias en radios de Bohr efectivos:

$$\begin{aligned} 1H_a &= 27,2114eV = 4,3597 \times 10^{-18} J, \\ 1bohr &= 0,529177 \text{ \AA} = 0,529177 \times 10^{-10} m, \\ 1u.a. &= 9,10938291 \times 10^{-31} kg \end{aligned}$$

### 2.3.1. Aproximaciones

• **Aproximación de núcleos fijos.** La ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos tal como está escrita arriba es muy general ya que describe tanto a gases, líquidos y sólidos. Podemos reducir el rango de aplicación a moléculas y sólidos. En estos casos se puede considerar que, en primera aproximación, los núcleos casi no se mueven. En la práctica, se tiene que la masa de los núcleos es muy grande comparada con la del electrón. Es decir, puede plantearse  $M_I \simeq \infty$ , de tal forma que el término de energía cinética asociada a los núcleos se puede despreciar en el hamiltoniano de muchas partículas, obteniendo:

$$-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.19)$$

Entonces la solución al problema de muchos cuerpos estará dada por la solución a la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E_{Tot}\Psi \quad (2.20)$$

Esta aproximación también nos lleva a que el potencial de los núcleos fijos es constante y podemos escribir:

$$E = E_{Tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.21)$$

de modo tal que nuestro problema de muchos cuerpos queda como:

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right) \Psi = E\Psi \quad (2.22)$$

Considerando a las coordenadas nucleares  $\vec{R}_I$  como parámetros externos, escribimos  $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ . Para simplificar más la forma de la ecuación podemos tener presente que el

potencial de Coulomb de los núcleos, experimentado por los electrones es:

$$V_n(\vec{r}) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}, \quad (2.23)$$

por lo que las coordenadas nucleares no aparecen en la ecuación:

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i V_n(\vec{r}_i) \right) \Psi = E \Psi \quad (2.24)$$

La ecuación anterior es nuestro objetivo de solución. Es la *ecuación fundamental de la teoría de la estructura electrónica*, similar a la ecuación de Schrödinger de una sola partícula. La diferencia entre ellas es que ahora tenemos varios electrones y se está tomando en cuenta la repulsión mutua entre electrones.

•**Aproximación de electrón independiente.** Esta aproximación se basa en suponer que la interacción entre los electrones es débil; es decir, procedemos a eliminar el término que describe la repulsión de Coulomb entre los electrones. Con esto estaríamos suponiendo que los electrones "no se verían entre sí".

Del hamiltoniano en la aproximación de núcleos fijos

$$-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i V_n(\vec{r}_i)$$

y de  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  podemos definir el hamiltoniano de un solo electrón:

$$\hat{H}_0(\vec{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(\vec{r}) \quad (2.25)$$

y reescribir la ecuación de Schrödinger del problema de muchos cuerpos como:

$$\left( -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\vec{r}_i) \right) \Psi = E \Psi \quad (2.26)$$

Como los electrones son independientes, es posible escribir la función de onda como un producto

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi(\vec{r}_1) \phi(\vec{r}_2) \dots \phi(\vec{r}_n). \quad (2.27)$$

Supongamos que las funciones de onda  $\phi(\vec{r}_i)$  se obtuvieron como solución de la ecuación de Schrödinger de un solo electrón:

$$\hat{H}_0(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.28)$$

siendo  $\epsilon_1$  el valor propio más pequeño y  $\epsilon_1 \leq \epsilon_2 \leq \epsilon_3 \dots \leq \epsilon_n$  y cumpliéndose que:

$$E = \sum_i^n \epsilon_i. \quad (2.29)$$

Esto significa que, en la aproximación de electrones independientes, la configuración de energía más baja del sistema se obtiene cuando llenamos los estados propios de energía más baja de la ecuación de una sola partícula con un electrón en cada estado, comenzando desde el valor propio más bajo.

**Principio de Exclusión.** La aproximación de electrones independientes escrita como

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2)\dots\phi(\vec{r}_n)$$

acarrea dos inconvenientes:

- $\Psi$  Debe cumplir el principio de exclusion de Pauli.
- El término  $\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$  eliminado, es de la misma magnitud que los otros términos.

El sistema de múltiples electrones es un sistema de fermiones (partículas de espín 1/2) que por el principio de exclusión de Pauli, no pueden ocupar el mismo estado cuántico, lo cual tiene como consecuencia que las funciones de onda del sistema deben ser antisimétricas. Por lo tanto, es necesario escribir una solución que cumpla con la condición de ser antisimétrica ante el intercambio de dos cualesquiera de las partículas en el argumento. Una solución propuesta por Slater, es escribir la función de onda de muchos cuerpos como una combinación con esas características de funciones de una partícula. Esto se consigue empleando un determinante. Por ejemplo, en el caso de un sistema de dos partículas tenemos:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) - \phi_1(\vec{r}_2)\phi_2(\vec{r}_1)) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) \end{vmatrix}. \quad (2.30)$$

•**Aproximación de campo medio.** Desde el punto de vista electrostático una distribución de carga electrónica  $n(r)$  como  $n(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2$  genera un potencial electrostático  $\varphi(r)$  a través de la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \varphi(r) = 4\pi n(r). \quad (2.31)$$

Los electrones inmersos en este potencial electrostático tiene en unidades de Hartree una energía potencial  $V_H = -\varphi(r)$  llamado potencial de Hartree. Por definición satisface:

$$\nabla^2 V_H(r) = -4\pi n(r) \quad \text{con solución} \quad V_H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} \quad (2.32)$$

Lo que significa que cada elemento de volumen  $dr'$  tiene una carga  $dQ = -n(r')dr'$  que genera un potencial de Coulomb en el punto  $\vec{r}$  dado por  $\frac{dQ}{|r - r'|}$ . Dado que cada electrón en el sistema experimenta el potencial de Hartree podemos escribir:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(r) + V_H(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.33)$$

$$n(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2.34)$$

$$\nabla^2 V_H(r) = -4\pi n(r) \quad (2.35)$$

El nombre de la aproximación se debe al hecho de que el electrón experimenta este potencial  $V_H$ . Las ecuaciones anteriores deben resolverse simultáneamente de aquí el nombre de campo autoconsistente. Hemos sustituido el problema de una ecuación diferencial de  $3N$  dimensiones a  $N$  ecuaciones tridimensionales. Del ejemplo del silicio tenemos  $N \times N_p \sim 10^5$  en lugar de  $10^{46}$

## 2.4. Densidad electrónica

Una de las cantidades necesarias para el método DFT es la densidad electrónica. En el caso de un sistema de muchas partículas, tenemos que la probabilidad de encontrar el electrón  $\vec{r}_1$  en la posición  $\vec{r}$  está dada por:

$$P(\vec{r}_1 = \vec{r}) = \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.36)$$

Tal que la densidad electrónica se define como:

$$n(\vec{r}) = P(\vec{r}_1 = \vec{r}) + P(\vec{r}_2 = \vec{r}) + \dots + P(\vec{r}_N = \vec{r}) \quad (2.37)$$

Puesto que los electrones son partículas indistinguibles cada uno de los términos de la izquierda en la ecuación anterior son iguales, por lo cual la densidad electrónica puede escribirse como:

$$n(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.38)$$

y fácilmente podemos mostrar que

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r} d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N = N \quad (2.39)$$

Para el caso de un sistema de dos electrones donde la función de onda está dada por el determinante de Slater, es posible mostrar que

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.40)$$

este resultado es intuitivo puesto que los electrones son independientes.

### Aproximación de Hartree-Fock

En este punto nosotros hemos eliminado la interacción entre los electrones y hemos definido las funciones de las partículas independientes como  $\phi_i(\vec{r})$ . Si ahora pensamos que si los electrones tienen una interacción que es débil, cuales serán las funciones de partícula independiente que cumplan con esta interacción.

Para esto consideramos que la energía de nuestro sistema es:

$$E = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \Psi^* \hat{H} \Psi \quad (2.41)$$

La idea es encontrar las  $\phi_i$ , que cumplan con dos condiciones:

$$\frac{\partial E}{\partial \phi_i^*} = 0 \quad (2.42)$$

$$\int \phi_i^* \phi_j d\vec{r} = \delta_{i,j} \quad (2.43)$$

Bajo estas condiciones encontramos las ecuaciones de Hartree-Fock, las cuales están dadas por

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) + \int d\vec{r}' V_x(\vec{r}, \vec{r}') \phi(\vec{r}') = \epsilon_i \phi(\vec{r}) \quad (2.44)$$

con

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.45)$$

$$\nabla^2 V_H(\vec{r}) = -4\pi n(\vec{r}) \quad (2.46)$$

y el potencial de intercambio y correlación es un potencial no local dado por:

$$V_X(\vec{r}, \vec{r}') = - \sum_j \frac{\phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (2.47)$$

### 2.4.1. Aproximación intuitiva a la teoría del funcional de la densidad

En este punto hemos tomado el hamiltoniano de muchos cuerpos y lo hemos aproximado a un problema de electrones independientes en el caso más simple. Para mejorar nuestra aproximación hemos introducido de nuevo la repulsión electrónica por medio de una aproximación clásica dando lugar a un potencial, llamado potencial de Hartree. Adicionalmente hemos introducido la naturaleza cuántica de los electrones por medio del principio de exclusión de Pauli que dan origen al potencial de intercambio.

Ahora, la teoría del funcional de la densidad lo que hace es retomar la última aproximación que tenemos y llevarla a una forma más práctica. Para esto Kohn y Sham simplifican el potencial de intercambio reemplazándolo por un potencial local que tenga el mismo efecto e introducen un nuevo potencial llamado potencial de correlación el cual incluye los efectos de la interacción de muchos cuerpos que no están incluidos en los demás potenciales [135]. Con estas aproximaciones las ecuaciones de electrón independiente quedan dadas por:

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + V_n + V_H + V_x + V_c \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.48)$$

Por lo cual para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, nos bastará con determinar los potenciales de intercambio y correlación.

## 2.5. Teoría del funcional de la densidad

Hasta aquí hemos discutido de forma intuitiva como podemos escribir el hamiltoniano de un sistema de muchos electrones en forma de un sistema de partículas independientes. En esta sección trataremos acerca de cómo formalizar estas aproximaciones.

Para esto podemos recordar que el hamiltoniano de un conjunto de electrones interactuantes está dado por:

$$-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_i V_n(\mathbf{r}_i) + \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.49)$$

para el cual la función de onda de muchos cuerpos tiene la forma:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.50)$$

y la energía total electrónica puede escribirse como:

$$E = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.51)$$

Aquí observamos que la energía total es independiente del hamiltoniano; es decir, el hamiltoniano, no depende del sistema que estemos considerando, por lo tanto la energía total es un funcional de la función de onda, tal que:

$$E = F[\Psi] \quad (2.52)$$

Ahora en el caso de la teoría del funcional de la densidad (DFT), el formalismo establece que la energía del *estado fundamental*, es unicamente un funcional de la densidad  $n$ , tal que podemos escribir :

$$E = F[n] \quad (2.53)$$

donde la densidad a diferencia de la función de onda de muchos cuerpos que es una función de  $3N$ , variables, sólo depende de 3 variables. Esto se establece en los teoremas fundamentales de DFT, como es el caso del conocido teorema de Hohenberg-Kohn [136]:

La energía del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica

$$E = F[n] \quad (2.54)$$

La demostración del teorema de Hohenberg-Kohn, se basa en las siguientes tres premisas:

- En el estado fundamental la densidad electrónica determina únicamente el potencial externo de los núcleos.  $n \rightarrow V_n$
- En cualquier estado cuántico, el potencial externo de los núcleos,  $V_n \rightarrow \Psi$ , determina la función de onda de muchos electrones.

- En cualquier estado cuántico, la energía total es un funcional de la función de onda de muchos cuerpos.  $\Psi \rightarrow E$

Combinando estas tres premisas, se demuestra que la energía total del estado fundamental es un funcional de la densidad.

### 2.5.1. Ecuaciones de Kohn-Sham

Con base en el teorema de Hohenberg-Kohn, podemos escribir la energía total del sistema como un funcional de la densidad:

$$F(n) = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle \quad (2.55)$$

En la ecuación anterior nosotros desconocemos la forma explícita del término  $\hat{T} + \hat{W}$ . Para resolver esto, Kohn y Sham proponen separar esta contribución para obtener una forma explícita del funcional en términos de la densidad, encontrando un funcional de la forma:

$$F[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_n(\mathbf{r}) - \sum_i \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc} \quad (2.56)$$

Ahora, el trabajo es determinar la densidad del estado fundamental, para esto lo que tenemos que hacer es minimizar el funcional de Kohn-Sham, para determinar la densidad del estado fundamental:

$$\frac{\delta F[n]}{\delta n} \Big|_{n=n_0} = 0 \quad (2.57)$$

Luego de minimizar el funcional se obtiene la ecuación que satisface las funciones de onda de las partículas independientes, que es:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.58)$$

donde el potencial de intercambio y correlación está dado por:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \quad (2.59)$$

### 2.5.2. La Aproximación de densidad local

Como punto de partida tomaremos el gas de electrones libres, donde suponemos que, los electrones no interactúan unos con otros y el potencial de los núcleos se considera como una constante, usualmente establecida como cero. Bajo estas suposiciones la autoenergía y las autofunciones están dadas por:

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{|\vec{k}|^2}{2} \quad (2.60)$$

$$\phi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (2.61)$$

Una de la características importantes del modelo de gas de electrones libres es que todas las cantidades importantes se pueden representar en términos de la densidad de estados electrónicos. Por ejemplo la energía de Fermi se define como el estado de energía más alto ocupado por un electrón, tal que

$$\varepsilon_F = \frac{k_F^2}{2}, \quad (2.62)$$

y ahora, si definimos la densidad electrónica como  $n = N/V$ , escribiremos

$$N = 2 \frac{4\pi k_f^3}{3} / \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3, \quad (2.63)$$

llegando finalmente a

$$k_f = (3\pi^2 n)^{1/3} \quad (2.64)$$

Para el gas de electrones, la energía de intercambio se puede poner como:

$$E_X = -\frac{1}{2} 2 \sum_{i,j} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{\phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}') \phi_j^*(\vec{r}') \phi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.65)$$

Para un sistema con un volumen muy grande ( $\lim_{V \rightarrow \infty}$ ), se tiene:

$$\sum_i F(k_i) = \frac{V}{(2\pi)^3} \sum_i F(k_i) \triangle \vec{k}. \quad (2.66)$$

En este limite, estas integrales se pueden evaluar y mostrar que:

$$E_X = -\frac{16\pi^3}{(2\pi)^6} (k_F)^4 V \quad (2.67)$$

La energía de intercambio y correlación del gas de electrones puede ser empleada como entrada para un material real. La aproximación consiste en suponer que localmente la energía de intercambio y correlación representa el material, tal que

$$dE_{XC}[n(\vec{r})] = \frac{E_{XC}^{HEG}}{V} d\vec{r} \quad (2.68)$$

Tal que, para el sistema no homogéneo la podemos escribir como :

$$E_{XC} = \int_V \frac{E_{XC}^{HEG}}{V} d\vec{r} \quad (2.69)$$

Una forma usual de escribir esta expresión es:

$$E_{XC} = \int_V n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{HEG} d\vec{r} \quad (2.70)$$

### 2.5.3. Acerca del uso de funcionales $XC$ híbridos

Sabemos que los cálculos DFT con (LDA o GGA) no reproducen el gap energético que se conoce experimentalmente para los materiales semiconductores. Un enfoque alternativo para una descripción precisa de la estructura de bandas basada en DFT es el empleo de potenciales de intercambio y correlación (XC) no locales y no multiplicativos, para resolver un problema de valores propios generalizado que se encuentra formalmente fuera del marco de Kohn-Sham. Especialmente, los funcionales híbridos no locales, que reemplazan alguna fracción del intercambio DFT (semi)local por la energía de intercambio de Fock (exacta) –por ejemplo, PBE (Purdue-Burnke-Ernzerhof)–, se han aplicado con bastante éxito en la teoría del estado sólido. Por lo tanto, la inclusión de una fracción de la interacción de intercambio exacto ( $\sim 25\%$ ) no solo está motivada por la observación de corregir los errores de la banda prohibida en la DFT (semi) local y la teoría de Hartree-Fock (HF), sino que también está racionalizada por consideraciones teóricas. Una clase de funcionalidades híbridos modernos y ampliamente aplicados son los propuestos por Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE), los cuales restringen la inclusión del intercambio de Fock exacto  $E_X^{HF}$  a contribuciones de corto alcance. En general, la interacción de intercambio de largo alcance (LR) y la energía de correlación  $E_c$  permanecen sin cambios con respecto al funcional  $PBE(E_X^{PBE}$  y  $E_C^{PBE})$ , por lo tanto, un funcional de tipo HSE tendrá la forma [99]

$$E_{XC}^{HSE} = \alpha_H E_X^{HF,SR}(\mu) + (1 - \alpha_H) E_X^{PBE,SR}(\mu) + E_X^{PBE,LR}(\mu) + E_C^{PBE} \quad (2.71)$$

Aquí, la separación del rango en partes de largo alcance (LR) y de corto alcance (SR) de  $E_X^{HF}$  se lleva a cabo mediante una descomposición del núcleo de interacción coulombiana según

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{\text{erfc}(\mu r)}{r}}_{SR} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\mu r)}{r}}_{LR} \quad (2.72)$$

Donde  $\text{erfc}(x)$  representa la función error complemento y  $\text{erf}(x)$  es la propia función error. El parámetro  $\alpha$  define el porcentaje de intercambio de Fock exacto. De acuerdo con las definiciones originales, nos referimos a los valores de los parámetros  $\alpha_H = 0,25$ ,  $\mu = 0,2$  como HSE06. Sin embargo, dado que una cantidad fija de intercambio exacto y un apantallamiento no variable limitan la flexibilidad del funcional HSE06, es una práctica común (especialmente para materiales con gap grande) sacrificar la esencia de la teoría *ab initio* mediante la búsqueda de valores optimizados de  $\alpha$  y  $\mu$  para cada material. Hay que decir que, el parámetro de apantallamiento  $\mu$  no se cambia en este trabajo ni, en general, en aquellos donde se busca una descripción modificada HSE06(mod) en los semiconductores.

En general, el uso de funcionales híbridas de tipo HSE ha mostrado mejoras significativas en la descripción de las brecha electrónicas prohibidas, los desplazamientos de banda, los niveles de defectos y la predicción de cruces de intervalo de banda directos e indirectos precisos. Sin embargo, la ganancia de precisión aumenta el costo computacional en dos órdenes de magnitud en comparación con la DFT (semi) local convencional [99].

Como puede entenderse, a diferencia del cálculo que emplea el método TB, que puede ser implementado de manera directa, el procedimiento dentro de la DFT implica un diseño y una implementación muy complejo a partir de la información a nivel atómico y la cantidad de elementos participantes (a pesar de la espectacular reducción del número comentada arriba). La tendencia en la actualidad es hacer uso de paquetes, ya sea comerciales o de acceso libre, implementados por un número ciertamente reducido de grupos a nivel mundial. Estos paquetes incorporan un significativo número de herramientas dentro del esquema de primeros principios, que se adaptan a múltiples propósitos, entre ellos el cálculo de propiedades estructurales, elásticas, electrónicas, ópticas y de transporte en los sólidos. En nuestro caso, los cálculos DFT se realizaron utilizando paquetes de libre acceso: Quantum Espresso+Wannier 90 y GPAW.

## Capítulo 3

# Estados de conducción en pozos cuánticos escalonados asimétricos del tipo GaAs/InGaAs

En este capítulo presentaremos, las dependencias funcionales con la tensión biaxial perpendicular a la dirección [001] de los parámetros de banda en el centro de la zona de Brillouin para los materiales semiconductores GaAs y InAs. Esta información servirá como base para el cálculo de los estados de la banda de conducción de un pozo cuántico asimétrico tipo escalón GaAs/InGaAs. Esto en la aproximación de masa efectiva bajo la suposición que los anchos de las capas permiten considerarlo una estructura tensionada y teniendo en cuenta el efecto de noperabolicidad de la banda de conducción.

### 3.1. Efecto de la tensión en los parámetros de banda

Como es habitual en el modelado teórico de las estructuras de InGaAs/GaAs con perfil de ASQW, estan presentes barreras de GaAs muy amplias, y la región del pozo cuántico se compone, en general, de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . En consecuencia, las capas que contienen InAs se tensan mientras que las regiones de GaAs permanecen relajadas y, dada su gran extensión espacial, la constante de red de equilibrio de toda la estructura tiene, precisamente, el valor de  $a_{\text{GaAs}}$ . Entonces, la deformación biaxial que aparece en las capas que contienen InAs viene dada por  $\sigma = (a_{\text{GaAs}} - a_{\text{InGaAs}})/a_{\text{InGaAs}}$ . Como la constante de red del InAs y

de la aleación es siempre mayor que la del GaAs, esta deformación es negativa (compresiva). Por lo tanto, en nuestro cálculo de ETB, nos restringimos a un rango de valores negativos de  $\sigma$  que va desde  $-7\%$  hasta cero (el caso no deformado), incluyendo así el caso límite de capas de InAs puras crecidas sobre un sustrato de GaAs.

Como ya se mencionó, realizamos el cálculo ETB de la estructura de bandas de energía de GaAs y InAs que incluye la deformación biaxial perpendicular a la dirección del cristal [001], que es la de crecimiento en el caso de la heteroestructura. Esto implica realizar la diagonalización de la matriz hamiltoniana de Slater-Koster  $20 \times 20$  (incluida la interacción espín-órbita), para cada valor de deformación biaxial considerada, siguiendo las líneas del procedimiento descrito en la Ref. [31]. Como resultado, hemos derivado expresiones ajustadas que describen la variación de las propiedades electrónicas del cristal a granel cuando el valor de la deformación  $\sigma$  varía. Estas expresiones tienen, en general, la forma:

$$E_g(\sigma) = E_g(0) + \delta E_g(\sigma), \quad (3.1)$$

$$m(\sigma) = m(0) + \delta m(\sigma), \quad (3.2)$$

$$\Delta_{so}(\sigma) = \Delta_{so}(0) + \delta \Delta_{so}(\sigma), \quad (3.3)$$

para la banda prohibida de energía, la masa efectiva de la banda de conducción y la energía de desdoblamiento por interacción espín-órbita, respectivamente. Dada la conveniencia de establecer la referencia cero para los valores de la energía en la parte superior de la banda de valencia no tensionada, el proceso también permite informar directamente la variación con la deformación de la energía promedio de la banda de valencia en el punto  $\Gamma$ , definida como  $E_{v,av} = (E_{v,hh} + E_{v,lh} + E_{v,so})/3$ , donde  $hh$ ,  $lh$ ,  $so$  son las etiquetas para la banda de huecos pesados, huecos livianos y de split-off respectivamente. Esta es una cantidad esencial dentro de la MST (model-solid theory), para determinar los alineamientos relativos de las bandas de conducción y de valencia de los materiales en la estructura. En nuestro caso, es posible escribir

$$E_{v,av}(\sigma) = E_{v,av}(0) + \delta E_{v,av}(\sigma). \quad (3.4)$$

Sobre el valor elegido de  $E_{v,av}(0)$  para los materiales de interés comentaremos más adelante. Con respecto a  $\delta E_{v,av}(\sigma)$ , vale la pena destacar que se ha evaluado considerando la referencia para los valores de energía en la parte superior de la banda de valencia para  $\sigma = 0$ . Finalmente, al restringir a un pequeño intervalo de valores del vector de onda electrónico en la vecindad cercana de  $\Gamma$  ( $\approx 3\%$  del tamaño de la zona de Brillouin a lo largo

de la dirección  $\Gamma - X$ ), también pudimos ajustar la relación de dispersión para la banda de conducción calculada a una expresión bicuadrática [2],

$$E_c(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \alpha \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 k^4, \quad (3.5)$$

y, como consecuencia, se deriva una relación  $\alpha(\sigma)$  para el coeficiente de nparabolicidad, en función de la tensión biaxial compresiva. En general, las dependencias no lineales han surgido después del procedimiento de ajuste de todas las cantidades. La mejor concordancia corresponde, en la mayoría de los casos, a una expresión polinomial de segundo orden en  $\sigma$ ; pero aparecen excepciones a ese comportamiento para  $\delta\Delta_{so}$  –con expresiones de tercer orden–, y para la corrección  $\delta E_g$  en el caso del InAs, que sólo pudo ser reproducida después de usar un polinomio de quinto orden en el ajuste.

A continuación, proporcionamos las expresiones resultantes para los parámetros principales relacionados con los estados del electrón en el centro de la zona de Brillouin, como funciones de la deformación biaxial compresiva,  $\sigma$ , perpendicular a la dirección del cristal [001] en GaAs y InAs. Además, también se informa la expresión correspondiente para el parámetro de no parabolicidad de la banda de conducción. El intervalo de valores de  $\sigma$  para el que se derivaron las siguientes relaciones es  $[-0,07, 0]$ :

### GaAs

$$\begin{aligned} \delta E_g(\sigma) &= -5,563 \sigma - 50,797 \sigma^2 & (\text{eV}), \\ \delta m(\sigma) &= -0,081 \sigma - 0,894 \sigma^2 & (m_0), \\ \delta \Delta_{so}(\sigma) &= -2,292 \sigma + 193,054 \sigma^2 + 776,202 \sigma^3 & (\text{eV}), \\ \delta E_{v,av}(\sigma) &= 1,960 \sigma - 4,533 \sigma^2 & (\text{eV}), \\ \alpha(\sigma) &= 0,564 + 1,485 \sigma + 14,923 \sigma^2 & (\text{eV}^{-1}). \end{aligned} \quad (3.6)$$

### InAs

$$\begin{aligned} \delta E_g(\sigma) &= -6,457 \sigma - 245,892 \sigma^2 - 4758,170 \sigma^3 - 48646,432 \sigma^4 - 183405,525 \sigma^5 & (\text{eV}), \\ \delta m(\sigma) &= -0,058 \sigma - 1,093 \sigma^2 & (m_0), \\ \delta \Delta_{so}(\sigma) &= -0,172 \sigma + 196,692 \sigma^2 + 749,779 \sigma^3 & (\text{eV}), \\ \delta E_{v,av}(\sigma) &= 1,254 \sigma - 2,246 \sigma^2 & (\text{eV}), \\ \alpha(\sigma) &= 1,047 + 2,598 \sigma + 25,986 \sigma^2 & (\text{eV}^{-1}). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Aquí,  $m_0$  es la masa del electrón libre. Estas expresiones son uno de los resultados principales de la tesis, tal como se declaró en los objetivos al inicio de la misma. Para el caso de una aleación de  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ , hemos optado por aplicar una ley de Vegard dada la composición  $x$  para evaluar estos parámetros dada la tensión compresiva  $\sigma$ .

Al analizar el comportamiento de los parámetros de banda ajustados arriba, la variación del gap de energía implica, en el caso de InAs, que el incremento de la magnitud de la deformación biaxial compresiva conduce a un rápido crecimiento inicial de  $E_g$  hasta un máximo de 0,526 eV ubicado en  $\sigma = -0,030$ . Luego, esta cantidad disminuye monótonamente, pero todo el tiempo permanece mayor que su valor no tensionado. El aumento con  $|\sigma|$  del gap energético del GaAs se produce hasta alcanzar el valor de 1,672 eV cuando  $\sigma = -0,054$  y, más allá, muestra una ligera reducción hasta que la deformación es igual a  $-7\%$  pero, nuevamente, permanece más grande que el valor para  $\sigma = 0$ .

Para la masa efectiva del electrón en el InAs, el cálculo ETB produce un ligero aumento hasta  $0,028m_0$  cuando  $\sigma = -0,026$  y, a partir de ese valor de deformación, la variación es completamente decreciente, siendo  $5\%$  menor que el valor sin deformación cuando  $\sigma = -0,07$ . La masa efectiva del GaAs muestra, en función de la deformación compresiva, un comportamiento creciente que termina en un máximo de  $0,0675m_0$  cuando  $\sigma = -0,045$ . Una mayor compresión provoca una disminución progresiva. Sin embargo, cuando alcanzamos su mayor magnitud considerada, el valor de  $m_{GaAs}(\sigma)$  sigue siendo mayor que el valor relajado.

Por otro lado, la energía de desdoblamiento por interacción espín-órbita exhibe una variación que aumenta monótonamente mientras aumenta la tensión de compresión. Esto sucede para ambos materiales. Para el GaAs, su valor aumenta hasta 1,183 eV cuando  $\sigma = -0,07$ , mientras que para el InAs obtenemos  $\Delta_{so}(-0,07) = 1,113$  eV.

Es posible notar que los valores calculados de  $\alpha$  en el caso deformado concuerdan con el hecho de que, al ser un material de gap más estrecho, el parámetro de noparabolicidad es mayor en el InAs ( $\alpha = 1,047 \text{ eV}^{-1}$ ). En comparación con el caso del GaAs ( $\alpha = 0,564 \text{ eV}^{-1}$ ). Según las expresiones ajustadas, una capa tensionada de InAs que crezca sobre GaAs tendrá un valor menor de  $\alpha = 0,989 \text{ eV}^{-1}$ . Además, tomando como ejemplo una capa de  $\text{In}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{As}$  tensionada, crecida sobre GaAs ( $\sigma = -0,041$ ), el parámetro de noparabolicidad es  $\alpha = 0,801 \text{ eV}^{-1}$ , mientras que el valor para una capa de  $\text{In}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$  deformada sobre GaAs ( $\sigma = -0,027$ ) será  $\alpha = 0,719 \text{ eV}^{-1}$ . Además, cuando tratamos con una capa de  $\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$  que creció tensionada sobre GaAs ( $\sigma = -0,034$ ),  $\alpha = 0,759 \text{ eV}^{-1}$ .

Cuando la capa tensada es de  $\text{In}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$  ( $\sigma = -0,021$ ), obtenemos  $\alpha = 0,679 \text{ eV}^{-1}$ .

### 3.1.1. Acerca de la evaluación de los alineamientos relativos de las bandas en las intercaras InGaAs/GaAs

Estamos al tanto de un trabajo anterior que trata sobre el efecto de la deformación biaxial sobre el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia de los semiconductores de zincblenda III-V utilizando cálculos de primeros principios. Ahí, la información de los desplazamientos relativos de la banda de valencia entre GaP y InP se presentó como ejemplo de interés [137]. Sin embargo, nosotros vamos a proceder de acuerdo con la MST. En tal contexto, el *band offset* de la banda de valencia en una interfaz de tipo I entre dos semiconductores diferentes, de gap directo, viene dado por

$$Q_v = \frac{\Delta E_v}{\Delta E_g}, \quad (3.8)$$

donde, para un semiconductor dado,  $E_v = E_{v,av} + \Delta_{so}/3$ . Además, tenemos que  $\Delta E_v = E_{v2} - E_{v1}$ , y  $\Delta E_g = E_{g1} - E_{g2}$ . En estas expresiones, el índice 1 etiqueta al material que se localiza en la parte de la "barrera de potencial" (gap de energía más grande) de la heterounión, y el índice 2 corresponde al material en la región del "pozo de potencial" (brecha más pequeña). El grado de desplazamiento relativo de la banda de conducción es, simplemente,  $Q_c = 1 - Q_v$ . En consecuencia, la profundidad del pozo cuántico formado en la banda de conducción del material 2 vendrá dada por  $Q_c (E_{g1} - E_{g2})$ , y la profundidad del pozo cuántico para los huecos en la banda de valencia será  $Q_v (E_{g1} - E_{g2})$ .

Para conocer los valores de  $E_{v,av}(0)$ , elegimos los datos sobre la alineación de la banda de valencia natural de los semiconductores III-V tensionados proporcionados por Wei y Zunger [138]. Allí, la banda de valencia superior de InAs aparece colocada en 1,52 eV, y la de GaAs en 1,46 eV. De acuerdo con esto, si calculamos  $Q_c$  para el InAs crecido sobre GaAs, y suponemos una relajación completa ( $\sigma = 0$ ), obtenemos  $Q_c = 0,709$ . Este valor concuerda bien con la relación experimental  $Q_c : Q_v$  de 70 : 30 (en porcentajes) informada en la Ref. [139] para InAs sobre GaAs.

Sin embargo, considerando como ejemplo el caso de una capa de InAs deformada, adyacente a una barrera de GaAs, el valor del *band offset* de la banda de conducción obtenido a través de la ec. (3.8), con la deformación biaxial compresiva correspondiente  $\sigma = -0,7$  y el uso de nuestros datos de entrada dependientes de la deformación calculados por ETB, es  $Q_c = 0,800$ . La diferencia con el valor mencionado anteriormente se puede

atribuir, principalmente, a la inclusión de un  $\delta E_{v,av}$  inducido por la tensión en el InAs, como aparece en la ec. (3.4). Vale la pena notar que, en nuestro enfoque, los cambios de los bordes de las bandas de conducción y de valencia aparecen como una consecuencia natural de los cambios en la estructura de bandas de energía debido a la deformación de la red, y se reflejan en la variación de  $E_g$  y  $E_v$ . Por lo tanto, no se necesita información macroscópica relacionada con las propiedades elásticas de bulto, como aparece originalmente en MST [30].

### 3.2. Estados electrónicos en el pozo cuántico asimétrico tipo escalón. Absorción óptica

El esquema del perfil de la banda de conducción para el pozo cuántico asimétrico tipo escalón de InGaAs/GaAs que nos ocupa aparece en la Fig. 3.1. La configuración es tal que en el lado izquierdo siempre tendremos un pozo más profundo, lo que significa una mayor fracción molar de In en la capa. Si se hace uso de la ec. (A.2) para describir la dispersión de la banda de conducción en la vecindad cercana del vector de onda bidimensional  $\vec{k}_\perp = 0$ , la estructura de subbandas asociada con estados confinados (etiquetada por el índice "n") en la estructura se describe por

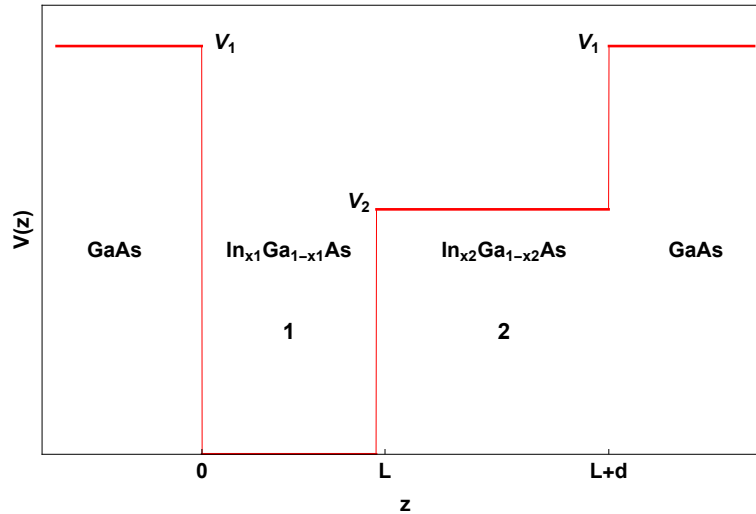


Figura 3.1: La representación esquemática del perfil de la banda de conducción en el caso de un pozo cuántico asimétrico de tipo escalón.

$$E_n(\vec{k}_\perp) = E_n + E_{k_\perp} = E_n + \frac{\hbar^2}{2m} k_\perp^2 \left( 1 - \alpha \frac{\hbar^2}{2m} k_\perp^2 \right). \quad (3.9)$$

donde  $\alpha$  es el parámetro de no parabolicidad [2]. Al resolver para  $k_\perp$  la ecuación

$E = \frac{\hbar^2}{2m} k_{\perp}^2 \left(1 - \alpha \frac{\hbar^2}{2m} k_{\perp}^2\right)$  se llega a un par de soluciones, de las cuales sólo una tiene significado físico porque reproduce correctamente el caso límite de  $\alpha \rightarrow 0$  (ver Apéndice B). Esto es

$$\frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m} = \frac{1}{2\alpha} \left(1 - \sqrt{1 - 4\alpha E}\right). \quad (3.10)$$

Para estados cercanos al centro de la zona de Brillouin, debido a la pequeñez de la cantidad  $4\alpha E$ , es posible sustituir el término de la derecha en la expresión (3.10) por el desarrollo

$$\sqrt{1 - 4\alpha E} \simeq 1 - 2\alpha E - 2\alpha^2 E^2 + \dots \quad (3.11)$$

que lleva a la relación

$$\frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m} = (1 + \alpha E)E, \quad (3.12)$$

de la cual es posible definir una ley de dispersión "parabólica" en la proximidad del fondo de la banda de conducción, con una masa efectiva dependiente de la energía:

$$E(\vec{k}_{\perp}) = \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m(E)}, \quad (3.13)$$

$$m(E) = m(1 + \alpha E). \quad (3.14)$$

Esto ha permitido proponer una descripción de los estados confinados en la banda de conducción de las heteroestructuras semiconductoras en términos de una ecuación de masa efectiva, del tipo de Schrödinger, en la cual la masa efectiva  $m$  se reemplaza por  $m(E)$ . Este es un método bastante popular de incorporar los efectos de la noparabolicidad de la banda de conducción en tales sistemas (ver, como ejemplo, la Ref. [14]). Pero, también, este procedimiento ha atraído críticas bajo el argumento de que usar una masa efectiva dependiente de la energía para determinar los estados de la misma partícula produciría soluciones energéticas cuyas funciones de onda no son, en general, ortogonales, dado que el operador hamiltoniano no es único, en ese caso, ver Ref. [140]. Vamos a recurrir a un procedimiento diferente. Se basa en suponer la aplicabilidad del teorema  $E(\vec{k}) = E(-i\nabla)$  (Wannier) en el marco de la aproximación de la función de onda envolvente –como se propuso inicialmente en [5]–, empleando la relación de dispersión de la ecuación (A.2). Dado que el movimiento en el plano  $xy$  de nuestra estructura es libre, las soluciones típicas de ondas planas con  $k_{\perp}$  surgen inmediatamente. Por otro lado, para  $k_{\perp} = 0$ , es necesario resolver una ecuación diferencial que contenga la función potencial de confinamiento  $V(z)$ , para obtener los estados permitidos para el movimiento a lo largo de la dirección  $z$ . Dado

que la masa efectiva de conducción y el coeficiente de neparabolicidad son, en realidad, diferentes para cada capa de material que compone la heteroestructura, su dependencia espacial debe incorporarse adecuadamente a través de un hamiltoniano simetrizado que garantice la hermiticidad [140]:

$$H = -\frac{\hbar^4}{4} \frac{d^2}{dz^2} \left[ \frac{\alpha(z)}{m^2(z)} \frac{d^2}{dz^2} \right] - \frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \left[ \frac{1}{m(z)} \frac{d}{dz} \right] + V(z), \quad (3.15)$$

el cual, para cada capa de la estructura considera valores constantes de  $m$  y  $\alpha$ , lo cual conduce a una ecuación diferencial de cuarto orden en cada una de esas regiones,

$$\alpha \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 \frac{d^4 \phi(z)}{dz^4} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \phi(z)}{dz^2} + [E - V(z)] \phi(z) = 0. \quad (3.16)$$

En el caso de  $V(z)$  seccionalmente constante, es posible obtener soluciones analíticas de la ecuación (3.16) en forma de funciones trigonométricas y exponenciales. Las condiciones de contorno en cada intercara deben ser la continuidad de  $\phi(z)$  y la continuidad de una combinación de derivadas de primer y tercer orden de la función de onda envolvente [140] (ver Apéndice B para los detalles). Sin embargo todo este proceso conlleva una desventaja implícita. El rango de valores de la energía,  $E$ , que nos permite obtener soluciones con significado físico correcto está restringido por la condición  $1 - 4\alpha E \geq 0$ , la cual mantiene el vector de onda cuantificado a lo largo de la dirección  $z$  como un número real, garantizando así la naturaleza espacialmente acotada del estado confinado (ver la ecuación (3.10)). Eso significa que en muchos casos, como aquellos en donde hay capas suficientemente delgadas, el enfoque elegido solo permite describir correctamente los dos niveles de energía más bajos en la heteroestructura. No obstante, esta limitación no afectará nuestros propósitos aquí. La razón es que nuestro objetivo es investigar únicamente la respuesta de absorción óptica que involucra transiciones de electrones entre el estado básico y el primer estado excitado en la banda de conducción de la heteroestructura bajo estudio. Para tal objetivo, usaremos la siguiente expresión para el coeficiente de absorción óptica (CAO) [141]:

$$\beta(\omega) = \omega \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon_r}} \frac{\rho |M_{12}|^2 \gamma_{21}}{(E_{21} - \hbar\omega)^2 + \gamma_{21}^2}. \quad (3.17)$$

En esta ecuación,  $\omega$  es la frecuencia de la luz incidente,  $\mu$  es la permeabilidad magnética del vacío y  $E_{21} = E_2 - E_1$  es la diferencia de energía de transición. Además,  $\gamma_{21}$  es una energía de decaimiento fenomenológica, asociada con la transición, y caracteriza el ancho de la función lorentziana (aquí se supone que tiene un valor fijo de 0,010 eV). Esto reflejaría, por ejemplo, la influencia proveniente de mecanismos de dispersión como la interacción

electrón-fonón o la interacción electrón-impureza (defecto) sobre el tiempo de vida de los electrones en la subbanda de electrones y el tiempo de transición inter-subbanda. Además,  $|M_{12}|^2$  representa el módulo cuadrado del elemento de matriz del momento dipolar eléctrico entre los estados involucrados. Aquí, asumimos una polarización lineal de la luz incidente a lo largo de la dirección  $z$ . Por lo tanto,  $M_{12} = \langle \phi_2 | ez | \phi_1 \rangle$ , donde  $e$  es la carga elemental.

Hemos nombrado  $\epsilon_r$  a la permitividad dieléctrica efectiva asociada a la región activa del pozo cuántico. El ancho de esta región es, aproximadamente, la del intervalo en el que la densidad de probabilidad del primer estado excitado,  $|\phi_2(z)|^2$ , difiere significativamente de cero. Dado que cada capa tiene un valor diferente de la constante dieléctrica, hemos optado por aproximar esta cantidad en términos de un promedio ponderado de la forma

$$w(p) = \frac{p_1 L + p_2 d + p_b (L + d)/2}{\bar{L}}, \quad (3.18)$$

donde  $L$  y  $d$  son los anchos de las capas InGaAs en el sistema (ver Fig. 3.1).  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_b$  son, respectivamente, los valores de la cantidad a promediar en las capas 1 (pozo de la izquierda), 2 (pozo de la derecha) y la barrera de GaAs. El factor  $\bar{L} = 1,5 (L + d)$  en el denominador representa nuestra estimación del ancho de la región activa. De acuerdo con esto, nuestra permitividad dieléctrica efectiva será  $\epsilon_r = w(\epsilon)$ .

La última cantidad sobre la que tenemos que comentar es  $\rho$ . Ésta no es otra que la densidad de electrones por unidad de volumen involucrada en la transición. En el límite de temperatura muy baja ( $T \sim 0$ ), asumimos que solo se ha excitado un electrón hacia la banda de conducción. En consecuencia, la densidad de electrones será [141]:

$$\rho = \frac{m_r}{\pi \hbar^2 \bar{L}} E_{21}, \quad (3.19)$$

donde  $m_r = w(m)$  es el valor ponderado de la masa efectiva en la región activa arriba definida.

Como ya hemos mencionado, la información derivada con el uso del ETB para los principales parámetros de entrada, tanto del enfoque MST como en la aproximación de masa efectiva-función envolvente, permite calcular el espectro de subbandas de conducción en el sistema de interés. A lo largo de los años, la investigación sobre las transiciones intrabanda de electrones en heterosistemas semiconductores basados en InAs/GaAs se ha mantenido como una constante (ver, por ejemplo Refs. [49, 50]). Normalmente, trabajar con pozos cuánticos de InGaAs/GaAs deformados implica el uso de valores bajos de la fracción molar de In, para lograr que el ancho de los pozos de InGaAs sea relativamente grande [52]. Por

ejemplo, en los trabajos recientes de Han *et al.* [56] y Vinoslavskii *et al.* [58], los autores eligieron  $x(\text{In}) = 0,1$ . En el trabajo de Podoshkin y sus colaboradores [54,55], dicho valor se ha establecido en 0,28. Sin embargo, en el trabajo de Chernov *et al.* se fabricaron emisores de  $\text{InAs}(\text{Sb})/\text{In}(\text{Ga,Al})\text{As}/\text{GaAs}$ , en el infrarrojo medio, con una guía de ondas de superred con altos contenidos de In, jugando con una distribución de tensiones de elongación y de compresión en la estructura.

Es bien sabido que la fabricación de capas de InAs deformadas sobre sustratos de GaAs está limitada en el número de monocapas atómicas que pueden crecer en forma 2D. La aparición de dislocaciones de cristales desencadena un proceso de relajación reticular. En condiciones típicas, existe un valor crítico de espesor de capa de InAs en el que se favorece el crecimiento 3D, y tienden a formarse islas de InAs (puntos cuánticos). Este valor de inicio de la relajación de la deformación se puede determinar teóricamente [144, 145], o experimentalmente, como en la Ref. [146]. Sin embargo, algunos autores han señalado que las propiedades del sustrato y el tipo particular de proceso de crecimiento utilizado pueden hacer que la relajación completa de la red no se llegue a realizar, incluso para valores bastante grandes del ancho del InAs y, como consecuencia, una fracción de deformación –en forma de un diferencia constante del parámetro de red– permanecerá en la capa [82,147,148]. En particular, Chen *et al.* comentan acerca de que hablar de un grosor crítico simple para generar una falta de empalme en la red es insuficiente para describir la relajación de la deformación de inicio en los puntos cuánticos de InAs, lo que indica que la interdifusión In/Ga juega un papel clave, en el asunto de la falta de emplame de las redes [148]. Mucho más dramáticas son las conclusiones extraídas del reciente trabajo experimental de Ohtake y colaboradores. Según sus conclusiones, el inicio de la relajación de InAs sobre GaAs(111) es de 2 monocapas, pero la tensión no se elimina por completo incluso cuando hay 50 monocapas en la película. Se muestra que la deformación por compresión en el plano en el InAs sobre GaAs se relajó gradualmente a medida que avanza el crecimiento, pero la deformación no se relaja completamente incluso si la película de InAs es de 100 nm de espesor [82].

Hemos tenido en cuenta estas características para proponer el tipo de heteroestructuras tensionadas de pozo cuántico asimétrico escalonado de InGaAs/GaAs que consideraremos, ejemplificando el uso de los parámetros dependientes de la deformación derivados previamente. Así, hemos optado por evaluar las longitudes relacionadas con la dirección  $z$  en unidades de las constantes de red que corresponden a cada capa semiconductora en la

estructura. De acuerdo con esto, el ancho del pozo cuántico de la izquierda ( $L$ ) será un

Cuadro 3.1: Resultados del cálculo de las energías, elementos de matriz intersubbanda y densidades electrónicas para pozos cuánticos escalonados asimétricos de GaAs/In<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>As/In<sub>0,4</sub>Ga<sub>0,6</sub>As/GaAs con ancho fijo de la región del escalón de potencial y diferentes valores del ancho del pozo de la izquierda. Las alturas de las barreras son  $V_1 = 570$  meV y  $V_2 = 167$  meV. La máxima energía permitida por el modelo no parabólico es  $E_m = 311$  meV. Estos datos se corresponden con los resultados de la Fig. 3.2.

|             | $E_1$ (meV) | $E_2$ (meV) | $E_{21}$ (meV) | $ M_{12} ^2$ (m <sup>2</sup> ) | $\rho$ (m <sup>-3</sup> ) |
|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------------------------|---------------------------|
| $d = 10a_2$ |             |             |                |                                |                           |
| $L = 4a_1$  | 178         | 310         | 132            | $3.95 \times 10^{-18}$         | $2.47 \times 10^{24}$     |
| $L = 6a_1$  | 136         | 280         | 144            | $3.91 \times 10^{-18}$         | $2.31 \times 10^{24}$     |
| $d = 8a_2$  |             |             |                |                                |                           |
| $L = 6a_1$  | 139         | 302         | 163            | $3.50 \times 10^{-18}$         | $3.00 \times 10^{24}$     |

múltiplo entero de  $a_1$ , mientras que el ancho de la región del pozo de la derecha ( $d$ ) será un múltiplo entero de  $a_2$ . La cantidad de estos múltiplos se selecciona, en cada caso, siguiendo los resultados para el espesor crítico del InGaAs que aparecen en las Refs. [145, 146].

Como propiedad de sondeo, elegimos evaluar el coeficiente de absorción óptica asociado con la transición directa entre las subbandas pertenecientes al estado básico y al primer estado excitado. Para comenzar a presentar los resultados obtenidos, mostramos en la Fig. 3.2 el CAO asociado con las transiciones entre subbandas en pozos con fracciones molares de 0,6 y 0,4 en el pozo izquierdo y derecho, respectivamente. Esta cantidad aparece graficada como una función de la energía de la luz incidente, para distintas configuraciones de anchos de pozo a la izquierda y a la derecha. Al fijar  $L$ , el resultado de aumentar  $d$  se refleja en un corrimiento al rojo de la respuesta óptica, mientras que fijar  $d$  y aumentar  $L$  conduce a un ligero desplazamiento hacia el azul de la respuesta, relacionado con la disminución más rápida del estado fundamental con  $L$ , en comparación con el estado excitado, ya que este nivel se localiza por debajo de  $V_2$  y el superior se ubica por encima de  $V_2$ . Obsérvese que, en este caso, para permanecer por debajo de los espesores críticos en las capas de InGaAs y garantizar al menos dos estados confinados por debajo de  $E_m = 1/4\alpha_1$  (la energía máxima alcanzable por debajo de  $V_1$ ), sólo un par de diferentes configuraciones son posibles. En ambos casos, los valores de ancho fijo corresponden a los múltiplos más grandes posibles de las constantes de red involucradas. El Cuadro 3.1 contiene los datos numéricos utilizados para generar las curvas del coeficiente de absorción.

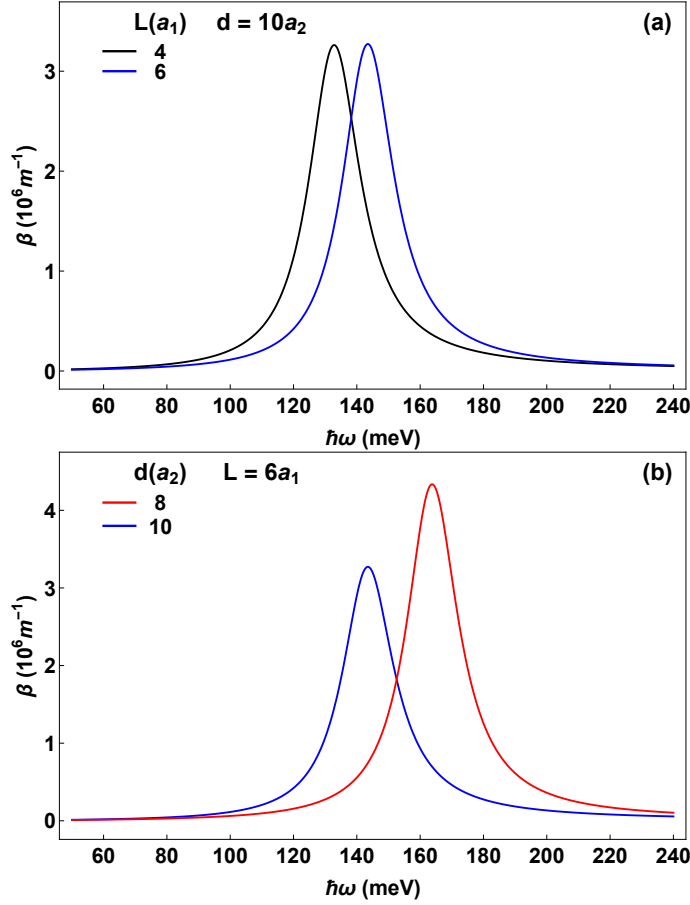


Figura 3.2: Coeficiente de absorción óptica calculado como función de la energía de la luz incidente, para un pozo cuántico escalonado asimétrico de GaAs/In<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>As/In<sub>0,4</sub>Ga<sub>0,6</sub>As/GaAs para ciertos valores del ancho del pozo a la izquierda ( $L$ , en unidades de la constante de red del In<sub>0,6</sub>Ga<sub>0,4</sub>As,  $a_1$ ), y del ancho del pozo a la derecha ( $d$ , en unidades de la constante de red del In<sub>0,4</sub>Ga<sub>0,6</sub>As,  $a_2$ ); incluyendo la noparabolicidad de la banda de conducción según la ec. (3.16). (a) para  $d$  fijo y variando  $L$ . (b) para  $L$  fijo y variando  $d$ .

Disminuir la fracción molar de In en las capas permite incluir valores mayores de sus anchos debido al incremento del espesor crítico [145, 146]. Entonces, para un pozo de GaAs/In<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>As/In<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As, la Fig. 3.3 muestra el CAO intersubbanda asociado con la transición  $E_1 \rightarrow E_2$ . Los datos numéricos que respaldan los resultados de la Fig. 3.3(a) se compilan en el Cuadro 3.2. Además, el Cuadro 3.3 muestra los relacionados con el cálculo de  $\beta(\omega)$  representado en la Fig. 3.3(b). Cabe comentar que tanto en la Figura 3.2 como en la Figura 3.3 la diferencia observada en la altura de la cola de las distintas curvas (altas energías) del CAO tiene que ver, entre otras cosas, con el valor no uniforme de la densidad

Cuadro 3.2: Igual que en la tabla 3.1 pero para el caso de un pozo cuántico escalonado asimétrico GaAs/In<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>As/In<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As/GaAs fijando el ancho de la región del pozo a la derecha. La alturas de las barreras de potencial son  $V_1 = 490$  meV y  $V_2 = 180$  meV. El valor máximo de energía permitido para trabajar en nuestro modelo no parabólico es  $Em = 329$  meV. Estos datos corresponden a los resultados de absorción óptica que aparecen en la Fig. 3.3(a).

| $d = 12a_2$ | $E_1$ (meV) | $E_2$ (meV) | $E_{21}$ (meV) | $ M_{12} ^2$ (m <sup>2</sup> ) | $\rho$ (m <sup>-3</sup> ) |
|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------------------------|---------------------------|
| $L = 2a_1$  | 213         | 324         | 111            | $4.79 \times 10^{-18}$         | $2.22 \times 10^{24}$     |
| $L = 4a_1$  | 175         | 283         | 108            | $4.29 \times 10^{-18}$         | $1.87 \times 10^{24}$     |
| $L = 6a_1$  | 133         | 260         | 127            | $3.82 \times 10^{-18}$         | $1.92 \times 10^{24}$     |
| $L = 8a_1$  | 102         | 243         | 141            | $3.89 \times 10^{-18}$         | $1.91 \times 10^{24}$     |

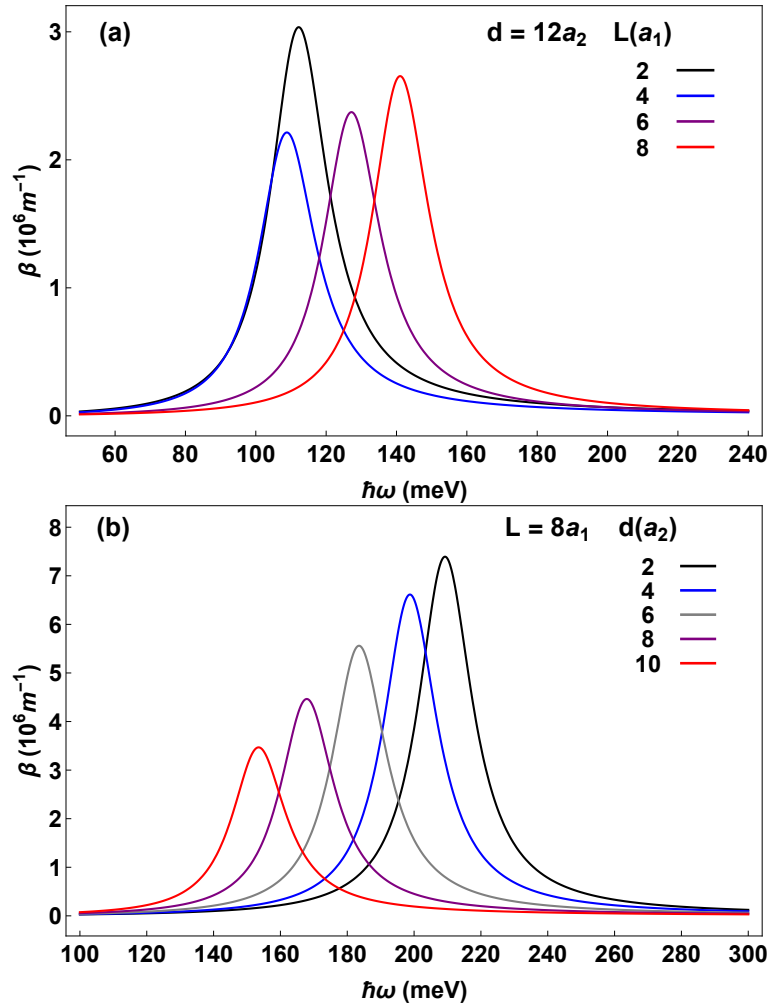


Figura 3.3: Igual que en la Fig. 3.2 pero para el caso de un pozo cuántico asimétrico escalonado del tipo GaAs/In<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>As/In<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As/GaAs.

de volumen electrónica incluido en la ec. (17) y calculado con el uso de la expresión (19); dado que diferentes anchos efectivos y energías de transición modifican este factor. Aquí, vale la pena comentar, de nuevo, el ligero desplazamiento al rojo observado en la figura 2(a) cuando  $L$  aumenta de 2 nm a 4 nm. De hecho, como se observa en el Cuadro 3.2, cuando el ancho del pozo del lado izquierdo comienza a aumentar desde un valor inicial –muy estrecho–, el primer estado excitado sufre un descenso más fuerte, en comparación con el estado fundamental. Luego, para valores mayores de  $L$ , esta tendencia se invierte y la energía del estado fundamental cae rápidamente mientras que  $E_2$  disminuye a una tasa mucho menor. La combinación de la frecuencia de resonancia desplazada al rojo y la caída tanto en  $\rho$  como en  $|M_{12}|^2$  conduce a la disminución de la amplitud máxima, que se recupera siempre que  $L$  se reduce al mínimo, debido principalmente al desplazamiento hacia el azul de  $\omega_{21}$ .

Cuadro 3.3: Igual que en la tabla 3.2 pero para el caso de un pozo cuántico escalonado asimétrico del tipo GaAs/In<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>As/In<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As/GaAs manteniendo fijo el ancho del pozo de la izquierda. Estos datos se corresponden con el cálculo del coeficiente de absorción de luz presentado en la Fig. 3.3(b).

| $L = 8a_1$  | $E_1$ (meV) | $E_2$ (meV) | $E_{21}$ (meV) | $ M_{12} ^2$ (m <sup>2</sup> ) | $\rho$ (m <sup>-3</sup> ) |
|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------------------------|---------------------------|
| $d = 2a_2$  | 116         | 325         | 209            | $2.57 \times 10^{-18}$         | $5.45 \times 10^{24}$     |
| $d = 4a_2$  | 109         | 307         | 198            | $3.01 \times 10^{-18}$         | $4.37 \times 10^{24}$     |
| $d = 6a_2$  | 105         | 288         | 183            | $3.43 \times 10^{-18}$         | $3.41 \times 10^{24}$     |
| $d = 8a_2$  | 104         | 271         | 167            | $3.73 \times 10^{-18}$         | $2.82 \times 10^{24}$     |
| $d = 10a_2$ | 103         | 256         | 153            | $3.88 \times 10^{-18}$         | $2.30 \times 10^{24}$     |

Al analizar el Cuadro 3.3 y la Fig. 3.3(b), se puede notar que la consecuencia de ensanchar la región del pozo de la derecha es la reducción de la energía principal de transición entre subbandas. Esto se debe a la pérdida de confinamiento espacial que sufren los estados permitidos de los electrones. Este incremento en el ancho, junto con el de  $E_{21}$ , produce una reducción en la densidad volumétrica efectiva del electrón. Estos dos elementos combinados predominan sobre la mejora en el valor del cuadrado del elemento de matriz no diagonal (la polarización no permanente crece junto con el aumento de  $L$  ya que se produce una mayor superposición espacial de  $\phi_1(z)$  y  $\phi_2(z)$ , proveniente del mayor grado de localización de electrones dentro de la región del pozo de la izquierda) y, por consiguiente, hay una reducción general de la amplitud del pico resonante del CAO. En consecuencia, desde el punto de vista de la absorción óptica es más conveniente tratar con heteroestructuras más estrechas.

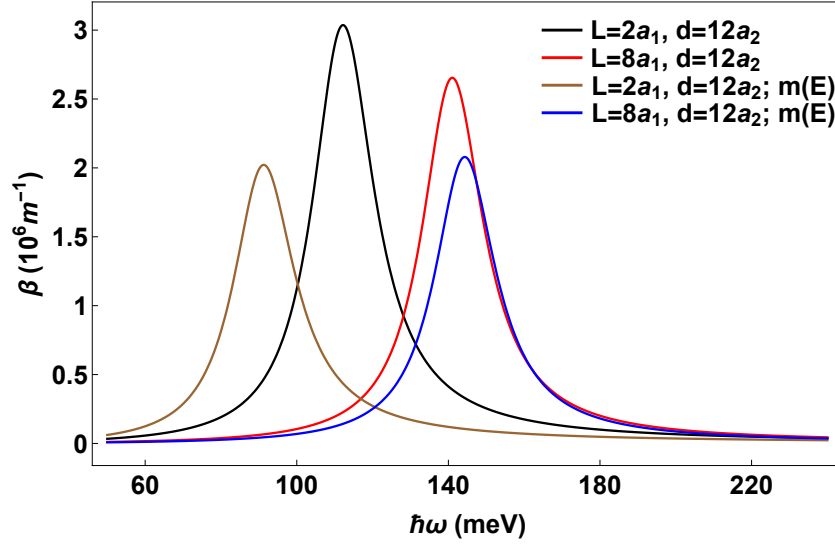


Figura 3.4: El coeficiente de absorción óptica calculado para un pozo cuántico escalonado asimétrico del tipo GaAs/In<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>As/In<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As/GaAs como función de la energía del fotón incidente para dos combinaciones distintas de los anchos de los pozos. Estos resultados corresponden al empleo de una masa efectiva dependiente de la energía como forma de incorporar el efecto de noparabolicidad de la banda ec.(3.13) (valores menores de las amplitudes de los picos resonantes), y aquellos que se obtienen empleando nuestra descripción eq. 3.15 se muestran por comparación.

Vale la pena comparar el efecto de aplicar diferentes tratamientos para describir la noparabolicidad sobre la respuesta óptica del sistema en estudio. Para ese propósito, hemos calculado  $\beta(\omega)$  para dos diseños geométricos distintos de la heteroestructura GaAs/In<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>As/In<sub>0,3</sub>Ga<sub>0,7</sub>As/GaAs, según el enfoque descrito por las ecs. (3.15-3.16) y el que resuelve una ecuación diferencial de segundo orden para la función de onda envolvente, con masa efectiva dependiente de la energía, de acuerdo con la ec. (3.13). Los resultados correspondientes se muestran en la Fig. 3.4, y los valores numéricos relevantes relacionados con el cálculo basado en  $m(E)$  aparecen en el Cuadro 3.4 a continuación. El primer aspecto a comentar es la diferencia en las posiciones de los picos resonantes en cada una de las configuraciones elegidas. Resulta claro que, cuando el pozo de la izquierda es más estrecho, aparece un desplazamiento al rojo notable al usar la descripción de la no parabolicidad a través de una masa efectiva dependiente de la energía. De hecho, bajo este enfoque, tanto el nivel básico como el primer nivel excitado se desplazan hacia abajo, pero este último tiene una disminución más rápida. En este punto, no se debe olvidar que, dentro de este enfoque, hay una contribución al valor de la masa efectiva del electrón, que es adicional a su aumen-

to inducido por deformación; y es bien sabido que el espectro intrabanda de un portador "más pesado" se desplaza hacia energías menores. Entonces, resulta que, en nuestro caso, la energía de transición entre subbandas es menor y se produce un corrimiento al rojo del CAO, en comparación con el calculado mediante el esquema de la ec. (3.16). Cuando el ancho de la región de pozo de la izquierda aumenta a  $L = 8a_1$ , permanece el mismo fenómeno de descenso general del espectro de niveles, pero la tasa de disminución de las energías  $E_1$  y  $E_2$  es lo suficientemente diferente como para mejorar la diferencia  $E_{21}$ , como se indica en el Cuadro 3.4, y la posición del pico de CAO aparece ligeramente desplazada hacia el azul en el caso de considerar  $m(E)$ . Es decir, recurrir a un modelo de neparabolicidad con masa efectiva dependiente de la energía produce diferencias significativas en los valores de las energías permitidas en el sistema.

Cuadro 3.4: igual que en la cuadro 3.2 pero para sólo un par de configuraciones, calculadas bajo la descripción neparabólica que usa una masa efectiva dependiente de la posición. Estos datos se emplean para obtener los resultados de absorción óptica en la Fig. 4.

| $d = 12a_2$ | $E_1$ (meV) | $E_2$ (meV) | $E_{21}$ (meV) | $ M_{12} ^2$ (m <sup>2</sup> ) | $\rho$ (m <sup>-3</sup> ) |
|-------------|-------------|-------------|----------------|--------------------------------|---------------------------|
| $L = 2a_1$  | 188         | 278         | 90             | $4.83 \times 10^{-18}$         | $1.81 \times 10^{24}$     |
| $L = 8a_1$  | 67          | 210         | 143            | $2.91 \times 10^{-18}$         | $1.95 \times 10^{24}$     |

La comparación de las amplitudes de los picos del CAO muestra una reducción cuando la neparabolicidad se trata mediante  $m(E)$ . Independientemente de la contribución proveniente de la frecuencia de resonancia, de acuerdo con los cambios de la energía de transición discutidos (que también determinan los valores de la densidad de volumen,  $\rho$ ), el uso de tal enfoque también afecta la polarización eléctrica no permanente inducida por la luz. Aunque los valores de  $|M_{12}|^2$  en la configuración ( $L = 2a_1, d = 12a_2$ ) son muy similares en las dos descripciones de neparabolicidad utilizadas, cuando  $L$  aumenta a  $8a_1$ , el valor obtenido con  $m(E)$  es significativamente menor. Por lo tanto, se registra otra diferencia notable entre las descripciones de neparabolicidad de la banda comparadas. En nuestra opinión, este ejemplo constituye evidencia suficiente y confiable de la necesidad de tratar con cuidado el fenómeno de neparabolicidad de la banda de conducción en las heteroestructuras semiconductoras.

## Capítulo 4

# Efecto de la deformación compresiva sobre los estados con $k = 0$ en GaN y InN zincblenda

Aquí vamos a presentar el ajuste realizado a los datos provenientes del cálculo por primeros principios DFT+HSE06(mod) de los estados electrónicos de los nitruros cúbicos GaN y InN en el centro de la zona de Brillouin, afectados por la presencia de tensión biaxial compresiva perpendicular a la dirección cristalina [001], la cual se manifiesta al fabricar heteroestructuras de ZB InGaN sobre ZB GaN. Al mismo tiempo, como elemento complementario reportamos el efecto de la deformación hidrostática sobre los mismo estados.

Es preciso hacer notar que, en este caso, no fuimos los desarrolladores de los códigos de primeros principios para trabajar en las plataformas *Quantum Espresso* y *GPAW*, que fueron las empleadas. Nuestro trabajo consistió en investigar, usando esos códigos, la modificación adecuada del parámetro  $\alpha_H$  dentro del funcional híbrido HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) hasta reproducir lo más cercanamente posible los resultados experimentales de la constante de red, el gap energético y la masa de conducción para ambos materiales en condiciones de deformación cero. Entonces, con los valores de  $\alpha_H$  así obtenidos, se pasó a realizar el cálculo considerando deformación en la constante de red: i) en las direcciones  $x$ ,  $y$  para el caso de tensión biaxial y ii) en las tres direcciones para el caso hidrostático.

Entonces, como primer resultado a presentar aquí, está el hecho de que, con las plataformas mencionadas, el cálculo DFT+HSE06 reproduce correctamente los valores de

los gaps y masas de conducción de los materiales sin deformar cuando se toma  $\alpha_H = 0,40$  en el caso del InN y  $\alpha_H = 0,43$  en el caso del GaN, a diferencia del valor por defecto del formalismo,  $\alpha_H = 0,25$ . Por esa razón, llamamos a nuestro esquema DFT+HSE06(mod).

El procedimiento dentro de la DFT inicia con el cálculo LDA+GGA para reproducir la estructura de la celda elemental *fcc* para determinar la constante de red en equilibrio,  $a$ , de los compuestos bajo estudio. Posteriormente, de manera expresa se hace cambiar el valor de dicho parámetro. Para los materiales sin deformación los resultados obtenidos para esta cantidad son:  $a_{GaN} = 4,55 \text{ \AA}$ , y  $a_{InN} = 5,03 \text{ \AA}$ . Si comparamos estos resultados con los que se reportan como aceptados en la referencia [150] ( $a_{GaN} = 4,50 \text{ \AA}$ , y  $a_{InN} = 4,98 \text{ \AA}$ ), vemos que existe una coincidencia favorable.

En el caso de la tensión biaxial compresiva, a medida que se hace disminuir el valor de  $a_{xy}$ , se incrementa  $a_z$  de manera que, en todo momento se conserve el volumen de la celda elemental. Cuando se trata de la deformación hidrostática,  $a$  disminuye en las tres direcciones espaciales y por consiguiente, se reduce –homogéneamente– el volumen de la celda. Entonces, en primer lugar, vamos a presentar y comentar los resultados de las energías características, todas evaluadas en  $k = 0$ , tanto para el caso de la deformación compresiva biaxial como para la deformación compresiva hidrostática. Dejaremos para el final del capítulo el análisis y presentación de los resultados para la masa efectiva de la banda de conducción.

## 4.1. Efecto de la tensión en los parámetros de banda

En el caso de la deformación compresiva biaxial, estaremos reportando los resultados del cálculo como funciones de  $\sigma = \delta a/a$ , donde  $\delta a = a_{def} - a$ , donde  $a_{def}$  corresponde a la constante de red –comprimida– en el plano  $xy$ . Por consiguiente, los valores de la deformación relativa son negativos y así aparecerán reportados en el eje horizontal de las figuras y fueron tenidos en cuenta a la hora de derivar las expresiones ajustadas que les corresponden.

### 4.1.1. Resultados para el GaN

En esta subsección se presentan los resultados del cálculo de primeros principios DFT+HSE06(mod) para los principales parámetros de banda en el centro de la zona de Brillouin del GaN con simetría cristalina de zincblenda.

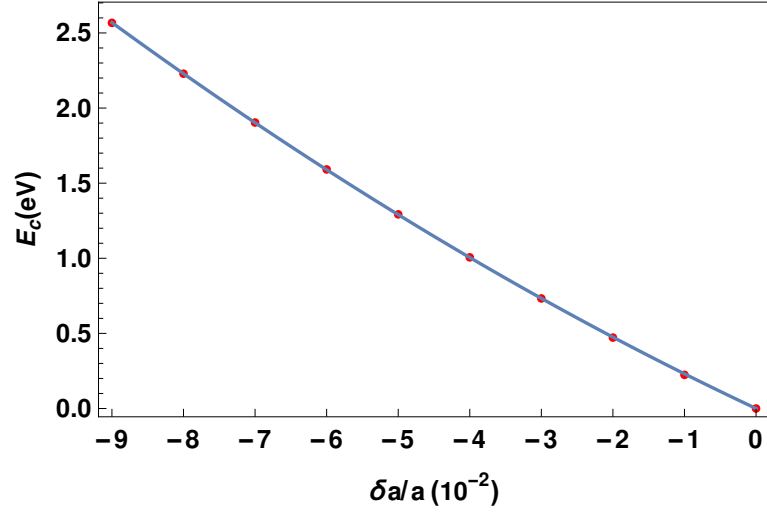


Figura 4.1: Corrección a la energía del borde inferior de la banda de conducción del GaN zincblenda como función de la tensión compresiva biaxial, a partir del valor en ausencia de deformación.

Entonces, las figuras 4.1 a 4.6 contienen, en ese orden, la variación con la deformación biaxial compresiva del borde inferior de la banda de conducción ( $E_c$ ), del borde superior de la banda de huecos pesados ( $E_{v1}$ ), del borde superior de la banda de huecos livianos ( $E_{v2}$ ), del borde superior de la banda de desdoblamiento por espín-órbita (split-off,  $E_{v3}$ ), de la energía de dicho desdoblamiento ( $\Delta_{so}$ ), y del ancho de la brecha prohibida directa ( $E_g$ ).

$$\delta E_c(\sigma) = -22,3888 * \sigma + 68,4106 * \sigma^2; \quad (4.1)$$

$$\delta E_{v1}(\sigma) = -19,3336 * \sigma + 63,5519 * \sigma^2; \quad (4.2)$$

$$E_g(\sigma) = 3,3326 - 1,8074 * \sigma + 50,2412 * \sigma^2 + 366,6924 \sigma^3. \quad (4.3)$$

Puede observarse que para los casos de los bordes de las bandas en  $k = 0$ , el incremento en la magnitud de la tensión compresiva ocasiona el corrimiento hacia valores más altos de la energía. Claramente, este crecimiento no es homogéneo para todas las bandas y, por consiguiente, el gap energético presenta el incremento mencionado arriba. Las ecuaciones (4.1) y (4.2) contienen el resultado del ajuste de los valores calculados a expresiones polinomiales de segundo orden en  $\sigma$  para  $E_c$  y  $E_{v1}$ . En cambio, el mejor ajuste

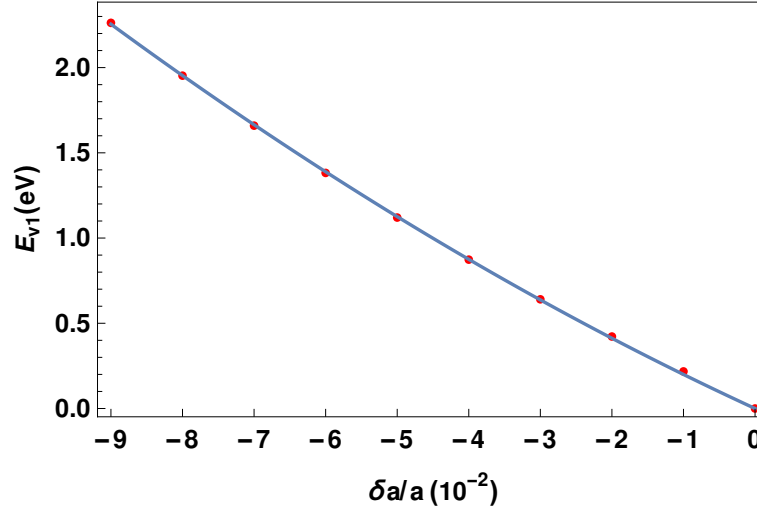


Figura 4.2: Corrección a la energía del borde superior de la banda de huecos pesados ( $v_1$ ) del GaN zincblenda como función de la tensión compresiva biaxial, a partir del valor en ausencia de deformación (el cero de energías en este caso).

$$\delta E_{v2} = -18,7573 * \sigma + 69,2850 * \sigma^2; \quad (4.4)$$

$$E_{v3} = -0,0251 - 12,1188 * \sigma - 40,40337 * \sigma^2 - 428,8620\sigma^3; \quad (4.5)$$

$$\Delta_{so} = 0,0251 - 8,7513 * \sigma + 49,5061 * \sigma^2; \quad (4.6)$$

para  $E_g$  se consigue con una expresión de tercer orden. Es conveniente decir que estos ajustes, salvo aquellos para  $E_g$ ,  $E_{v3}$ , y  $\Delta_{so}$  que incluyen *ex profeso* el valor a tensión cero, son para la variación de las correspondientes cantidades sin deformación, como resultado de la deformación. Claramente, tomando el cero de las energías en el borde superior de la banda de valencia sin deformar, se tiene que  $E_{v1}(0) = E_{v2} = 0$ . Así mismo, el valor de  $E_c(0)$  coincide con el del gap sin deformación que es, en nuestro caso  $E_g(0) = 3,3326 \text{ eV}$  (directo). Este resultado está en muy buen acuerdo con el aceptado experimentalmente que aparece en [150].

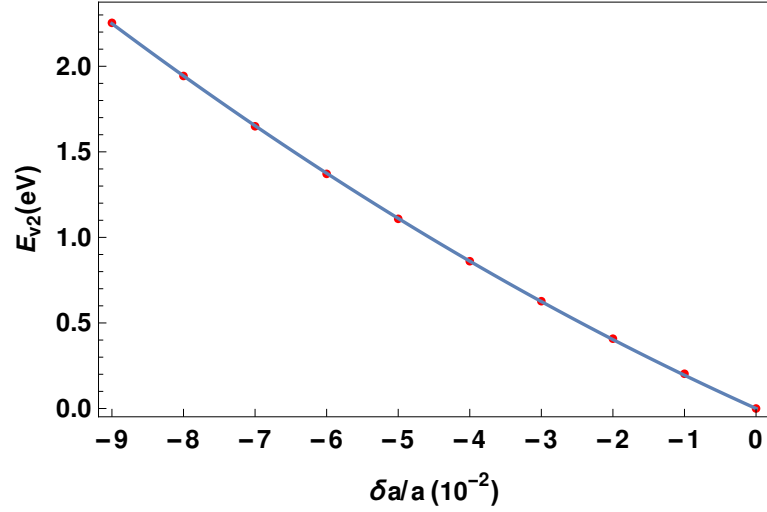


Figura 4.3: Corrección a la energía del borde superior de la banda de huecos livianos ( $v_2$ ) del GaN zincblenda como función de la tensión compresiva biaxial, a partir del valor en ausencia de deformación (el cero de energías en este caso).

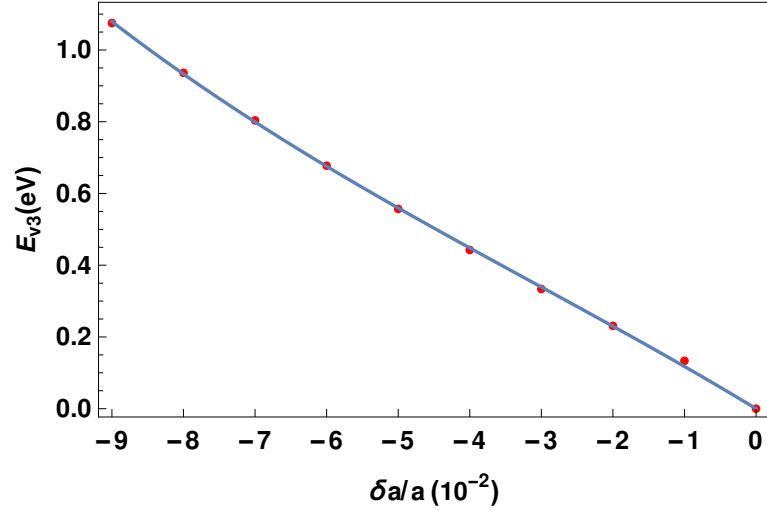


Figura 4.4: Corrección a la energía del borde superior de la banda de *split-off* ( $v_3$ ) del GaN zincblenda como función de la tensión compresiva biaxial, a partir del valor en ausencia de deformación ( $\Delta_{so}(0)$ ).

En cambio, nuestro resultado para  $\Delta_{so}(0) = 0,0251 \text{ eV}$  resulta ser significativamente mayor que el que suele aceptarse para el GaN cúbico. Por ejemplo, en el artículo de Rinke *et al.* no se presenta ninguna evaluación específica de esta cantidad [150] y se habla de los valores aceptados que aparecen en la compilación de Vurgaftman y Meyer de 2003 [151]. En este caso, se presenta el valor de  $0,017 \text{ eV}$ . En otro trabajo, dedicado específicamente a calcular esta energía en los nitruros III-V, Cardona y Christensen reportan la cantidad

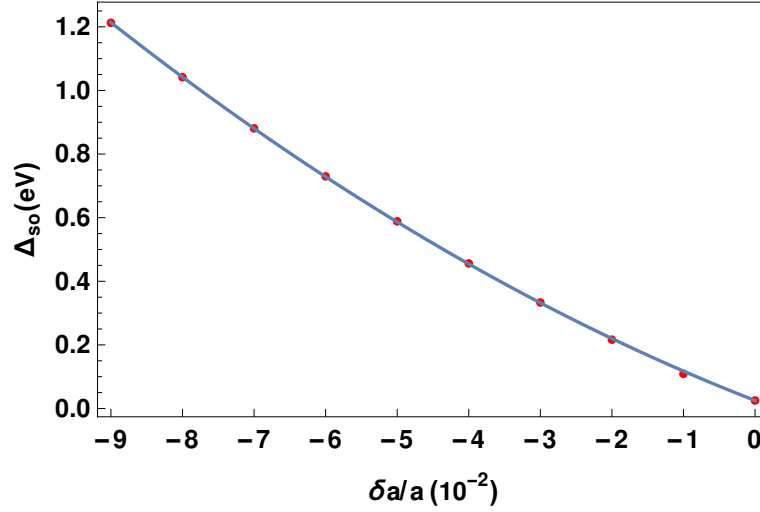


Figura 4.5: Energía de desdoblamiento por interacción espín-órbita del GaN zincblenda como función de la tensión compresiva biaxial.

$\Delta_{so}(0) = 0,0185 \text{ eV}$  [152]. Más recientemente, el artículo de Bechstedt *et al.* sobre la estructura electrónica de los politipos de los semiconductores III-V contiene el resultado  $\Delta_{so}(0) = 0,015 \text{ eV}$  [153]. Eso quiere decir que nuestro cálculo sobreestima la energía de desdoblamiento por la interacción espín-órbita en 7 – 10 meV aproximadamente. De todas formas, ésta sigue siendo notablemente pequeña (comparada, por ejemplo, con  $E_g$ ), lo cual está de acuerdo con los resultados conocidos. Lo que resulta significativo es el considerable aumento en  $\Delta_{so}$  como función de la tensión, dado que su valor supera el de 1 eV para las

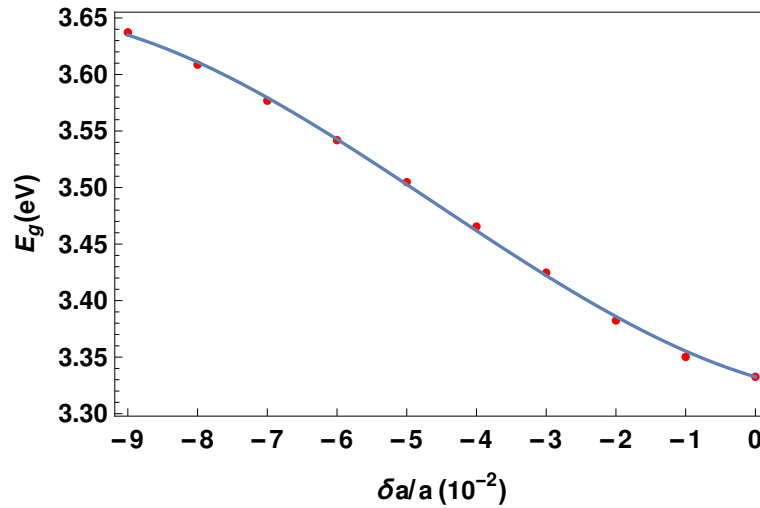


Figura 4.6: Variación del ancho de la brecha prohibida (*band gap*) del GaN zincblenda como función de la tensión compresiva biaxial.

deformaciones compresivas del orden o mayores al 8 %.

Con respecto al comportamiento del *band gap* en el ZB-GaN, estamos obteniendo un incremento de aproximadamente 0,3 eV como resultado de la compresión biaxial máxima considerada. Comparado con el valor original de esta cantidad, estamos algo por debajo del 10 % de variación. Dada la magnitud del cambio pensamos que el carácter directo del gap ha de estar conservándose en este caso. Se conoce que las deformaciones de la red pueden inducir —al tiempo que el ascenso de la posición del borde inferior de la banda de conducción en  $\Gamma$ — el descenso del borde inferior de dicha banda en otros mínimos ( $L$ ,  $X$ ), pudiendo entonces causar la transición a una configuración de gap indirecto. Un fenómeno como el mencionado tiene lugar cuando se aplica presión hidrostática al GaAs [154]. En ese sentido, la limitación de nuestro enfoque radica, precisamente, en centrarnos en  $k = 0$ . Se hace necesario ampliar el presente estudio a toda la primera zona de Brillouin para poder concluir acerca de este problema, pero sobre eso hablaremos debajo.

#### 4.1.2. Resultados para el InN

De manera análoga a como se hizo anteriormente para el c-GaN, en esta subsección comentaremos acerca del resultado del cálculo DFT+HSE06(mod) para determinar el efecto de una compresión biaxial en la red cristalina sobre los estados electrónicos del InN de zincblenda en  $k = 0$ .

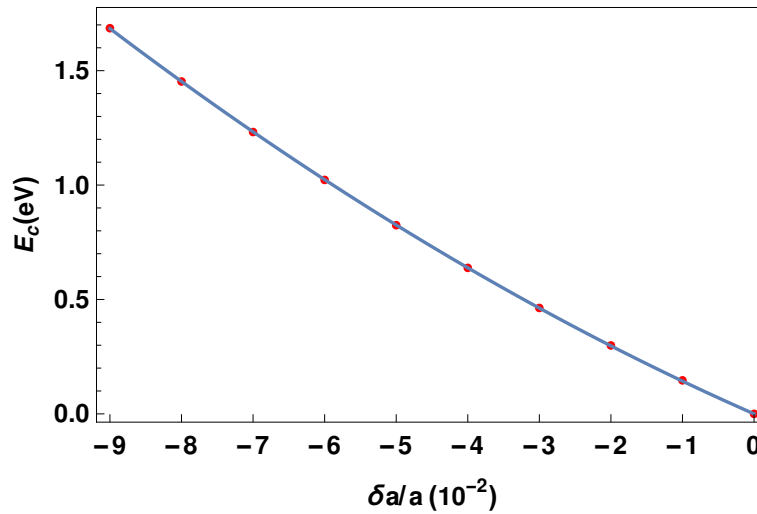


Figura 4.7: Corrección a la energía del borde inferior de la banda de conducción del InN zincblenda como función de la tensión compresiva biaxial, a partir del valor en ausencia de deformación.

En este sentido, las figuras 4.7 a 4.12 contienen, respectivamente, el comportamiento con la deformación biaxial compresiva del borde inferior de la banda de conducción ( $E_c$ ), del borde superior de la banda de huecos pesados ( $E_{v1}$ ), del borde superior de la banda de huecos livianos ( $E_{v2}$ ), del borde superior de la banda de desdoblamiento por espín-órbita (split-off,  $E_{v3}$ ), de la energía de dicho desdoblamiento ( $\Delta_{so}$ ), y del ancho de la brecha prohibida directa ( $E_g$ ), en el caso del compuesto InN ZB. A continuación presentamos los resultados de las interpolaciones de ajuste realizadas. La referencia energética es la misma explicada en la subsección anterior para el caso del GaN ZB.

$$\delta E_c = -13,7587 * \sigma + 55,0448 * \sigma^2; \quad (4.7)$$

$$\delta E_{v1} = -13,5745 * \sigma + 63,8986 * \sigma^2; \quad (4.8)$$

$$\delta E_{v2} = -12,9940 * \sigma + 70,6977 * \sigma^2. \quad (4.9)$$

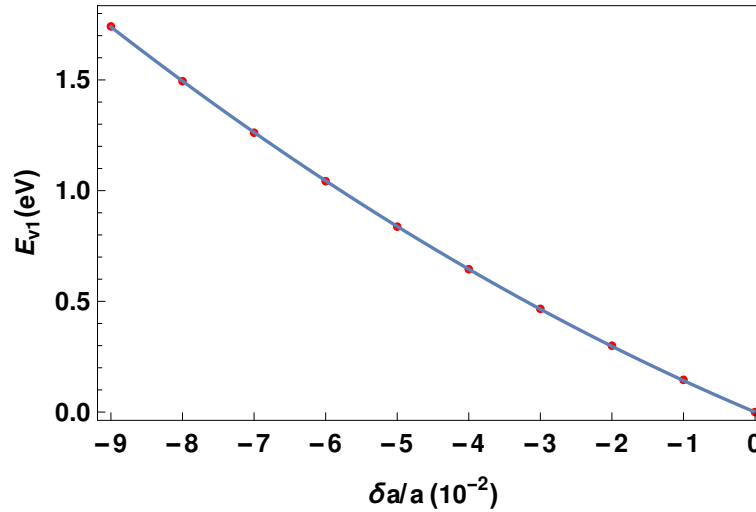


Figura 4.8: Corrección a la energía del borde superior de la banda de huecos pesados ( $v_1$ ) del InN zincblenda como función de la tensión compresiva biaxial, a partir del valor en ausencia de deformación (el cero de energías en este caso).

$$E_{v3} = -0,0326 - 6,4651 * \sigma - 11,9560 * \sigma^2 - 246,3008\sigma^3; \quad (4.10)$$

$$\Delta_{so} = 0,0326 - 7,9847 * \sigma + 44,8859 * \sigma^2; \quad (4.11)$$

$$E_g = 0,6052 - 0,1842 * \sigma - 8,8538 * \sigma^2 + 366,6924\sigma^3. \quad (4.12)$$

Hay que destacar que los resultados de nuestras interpolaciones, en la forma de expresiones polinomiales de segundo o tercer orden en la tensión biaxial, coinciden en esa

característica con las presentadas para los principales parámetros de las bandas en  $\Gamma$  por Kent, Hart y Zunger [137] en el caso de varios semiconductores III-V, incluyendo al propio GaN.

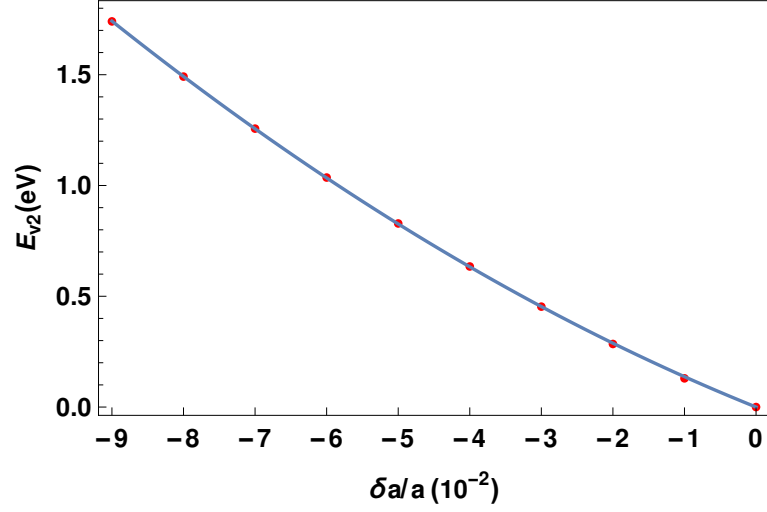


Figura 4.9: Corrección a la energía del borde superior de la banda de huecos livianos ( $v_2$ ) del InN zincblenda como función de la tensión compresiva biaxial, a partir del valor en ausencia de deformación (el cero de energías en este caso).

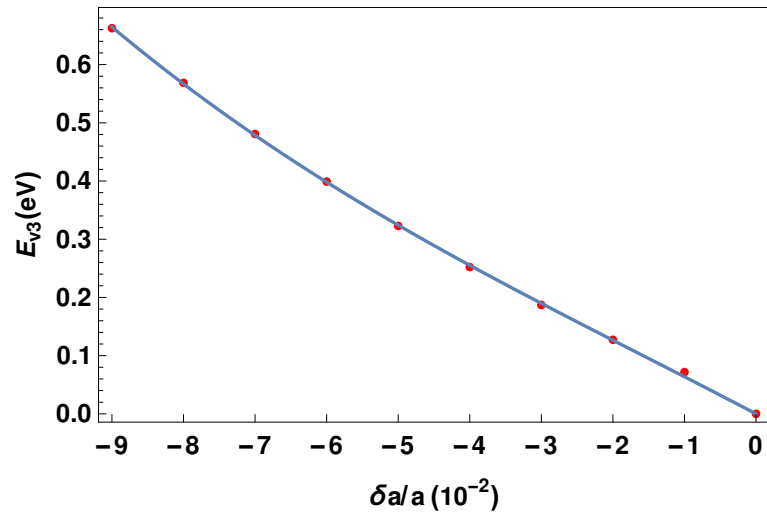


Figura 4.10: Corrección a la energía del borde superior de la banda de *split-off* ( $v_3$ ) del InN zincblenda como función de la tensión compresiva biaxial, a partir del valor en ausencia de deformación ( $\Delta_{so}(0)$ ).

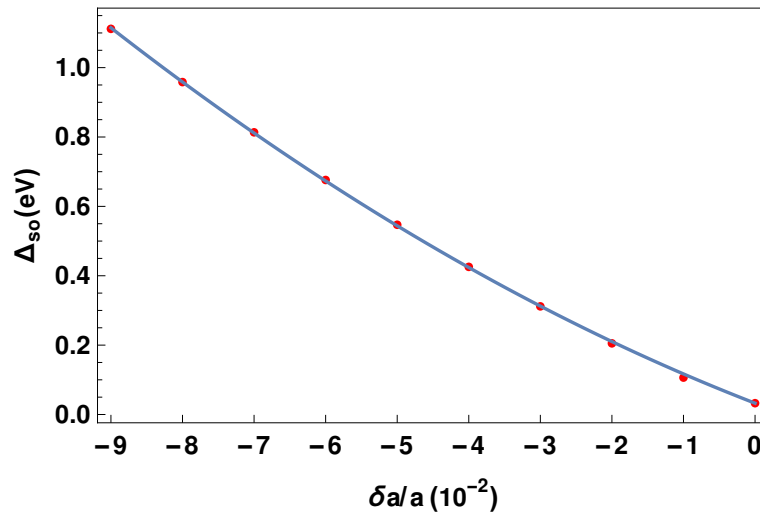


Figura 4.11: Energía de desdoblamiento por interacción espín-órbita del InN zincblenda como función de la tensión compresiva biaxial.

Nuevamente, podemos darnos cuenta de que la tensión biaxial compresiva induce el corrimiento al azul de los bordes de las bandas de conducción y de valencia, lo que también ocasiona un significativo aumento de la energía de desdoblamiento por efecto espín-órbita, como ya vimos también en el GaN. El valor que obtenemos para  $\Delta_{so}(0) = 0,032 \text{ eV}$  es notablemente superior a los reportados en [151] ( $0,005 \text{ eV}$ ) y en [152] ( $0,0126 \text{ eV}$ ). Sin embargo, solamente dista 11 meV del –bastante más reciente– resultado de Bechstedt y colaboradores [153] que es  $\Delta_{so}(0) = 0,021 \text{ eV}$ . Nótese que, en ese trabajo, por primera vez

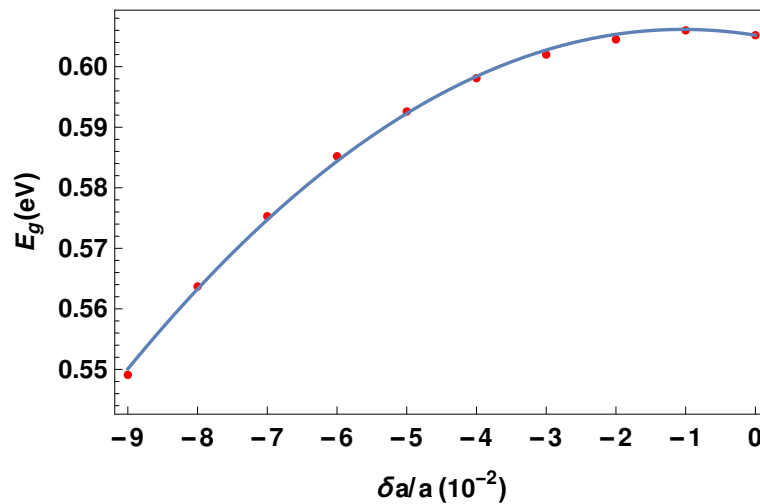


Figura 4.12: Variación del ancho de la brecha prohibida (*band gap*) del InN zincblenda como función de la tensión compresiva biaxial.

aparece que esta energía de desdoblamiento es mayor en el InN-ZB que en el GaN-ZB, cosa que también ocurre con lo que nosotros obtenemos.

Finalmente, en lo que respecta a los cambios aparejados a la deformación compresiva biaxial, vamos a referirnos a lo que ocurre con la energía de la brecha prohibida en este material. Hay que comentar que, en este caso, aún no hay un resultado definitivo acerca del verdadero valor de  $E_g$  en el c-InN. Se pueden encontrar valores que van desde 0,52 eV (que se considera el aceptado en [150]) y 0,533 eV de [153], hasta valores como 0,78 eV (recomendado por Vurgaftman y Meyer [151]). Ciertamente, para nuestra evaluación, nosotros elegimos tratar de reproducir el resultado  $E_g(0) = 0,61$  eV, a bajas temperaturas, reportado experimentalmente por Schörmann *et al.* en c-InN de alta pureza [70]. Lo que parece ocurrir para este material es que su obtención en forma pura es bastante difícil. Además, en muchos casos, el material se crece con una concentración extrínseca de electrones suficientemente alta como para modificar el gap "óptico". De tal manera que lo que se llega a medir, es el resultado de transiciones desde la banda de valencia a estados vacíos de la banda de conducción que están notablemente por encima del borde inferior de la misma, dado que los estados con energías inferiores ya están ocupados por los electrones liberados de las impurezas. Esto es lo que se conoce como efecto Moss-Burstein. De esta forma, nuestro cálculo DFT+HSE06(mod) con  $\alpha_H = 0,40$  arroja  $E_g = 0,6052$  eV, en excelente concordancia con el valor experimental mencionado.

Es importante destacar que, como puede observarse en la Fig. 4.12, la tendencia de variación de  $E_g$  con la tensión es opuesta al caso del GaN. En efecto, aquí se produce un descenso del gap que acumula aproximadamente 55 meV al máximo valor de  $|\sigma|$  considerado, luego de un ligero incremento inicial a partir del valor sin deformación. Nuevamente, esto equivale a menos de un 10 % del valor para el cristal relajado.

## 4.2. Efecto de la deformación hidrostática en los parámetros de banda

En el caso de la deformación -compresiva- hidrostática, los resultados de los ajustes se reportan como funciones del valor absoluto de la variación relativa homogénea de la constante de red  $\varepsilon = |\delta a/a|$  en las tres direcciones espaciales. Es decir, la compresión implica una variación relativa del volumen de la celda elemental en  $\delta V/V = (a - \delta a)^3/a^3$ .

Dado que esta clase de deformación no altera la geometría cúbica de la celda elemental, la degeneración en  $\Gamma$  de las dos bandas superiores de valencia (huecos pesados y huecos livianos) se mantiene. De esta manera, nuestro reporte para  $E_v(\epsilon)$ , medido a partir del valor sin deformación (el cero de energías) es, realmente el de ambos bordes  $E_{v1}$  y  $E_{v2}$ , como les llamamos arriba (la tensión biaxial rompe la degeneración desde el principio), que se desplazan juntos. Por esto, no presentamos tampoco la posición del borde superior de la banda que se separa por efecto espín-órbita, dado que la posición de ese borde coincide con  $\Delta_{so}$ .

#### 4.2.1. Resultados para el GaN

Las figuras 4.13 a 4.16 presentan, respectivamente, la variación con respecto a la magnitud de la deformación hidrostática, de la posición energética del borde superior de la banda de valencia ( $E_v$ ), el borde inferior de la banda de conducción ( $E_c$ ), el ancho de la brecha prohibida ( $E_g$ ), y la energía del desdoblamiento *split-off* ( $\Delta_{so}$ ), para el c-GaN. Los correspondientes ajustes son, todos, de tipo cuadrático.

$$\delta E_v = 45,7465 * \epsilon + 132,9261\epsilon^2; \quad (4.13)$$

$$\delta E_c = 69,3474 * \epsilon + 131,7822 * \epsilon^2; \quad (4.14)$$

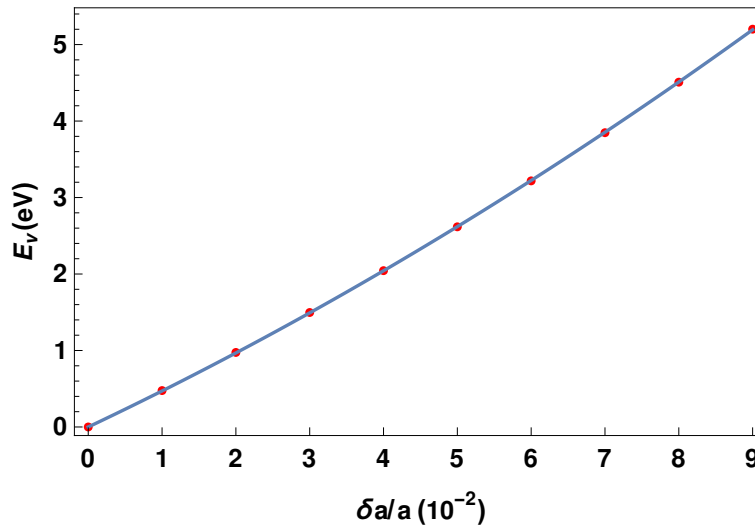


Figura 4.13: Variación del borde superior de la banda de valencia del GaN zincblenda como función de la magnitud de la deformación hidrostática, a partir del valor no deformado (cero de las energías).

$$E_g = 3,3326 + 26,6001 * \varepsilon - 1,1439 * \varepsilon^2; \quad (4.15)$$

$$\Delta_{so} = 0,0251 - 0,1602 * \varepsilon - 0,5694 * \varepsilon^2. \quad (4.16)$$

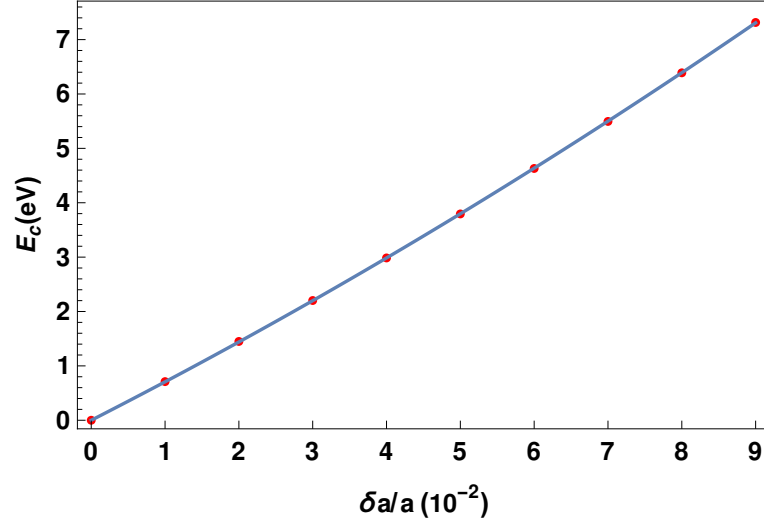


Figura 4.14: Variación del borde inferior de la banda de conducción del GaN zincblenda como función de la magnitud de la deformación hidrostática, a partir del valor no deformado.

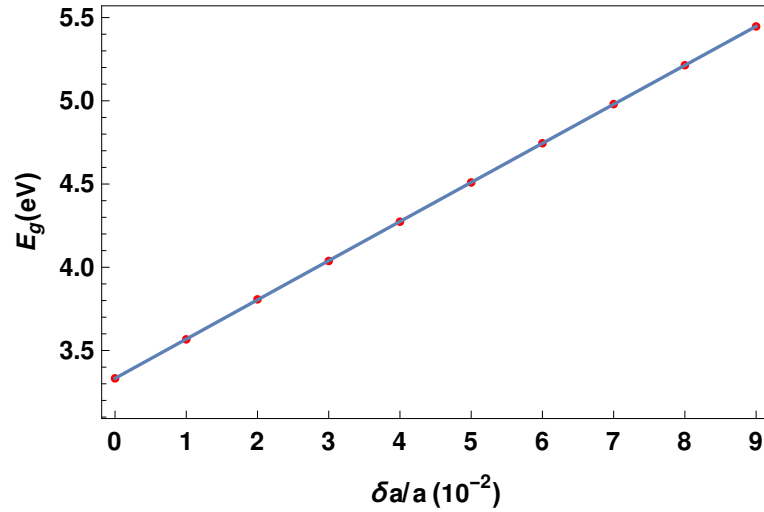


Figura 4.15: Variación del ancho de la brecha prohibida (*band gap*) del GaN zincblenda como función de la magnitud de la deformación hidrostática.

Puede observarse que, nuevamente, la deformación causa el desplazamiento al azul de los bordes y, también, el incremento del gap energético. Este último experimenta un significativo incremento de aproximadamente 2 eV, equivalente a 1,6 veces el valor sin de-

formación, como resultado de aplicar una compresión hidrostática que cambia en 9 % el valor del lado de la celda elemental. Esto contrasta con el valor inferior al 10 % de variación obtenido como resultado de la tensión biaxial, lo cual revela de forma convincente la diferente naturaleza de ambos tipos de deformaciones.

Aparte de eso, resulta que la deformación hidrostática actúa también de manera muy distinta en lo que tiene que ver con su efecto sobre  $\Delta_{so}$ . Como se nota de la figura 4.16, esta cantidad tiene un comportamiento decreciente con la deformación y su cambio cuantitativo es mucho menos pronunciado, comparado con el inducido por la tensión, con una tendencia a reducirse que comentaremos un poco más extensamente debajo.

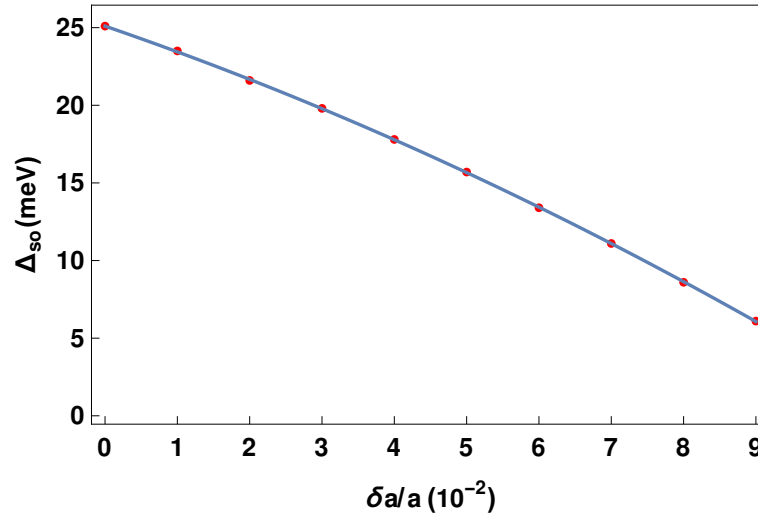


Figura 4.16: Energía de desdoblamiento por interacción espín-órbita del GaN zincblenda como función de la magnitud de la deformación hidrostática.

#### 4.2.2. Resultados para el InN

En lo que toca a este material, c-InN, las figuras 4.17 a 4.20(a) contienen, respectivamente, la variación con respecto a la magnitud de la deformación hidrostática, de la posición energética del borde superior de la banda de valencia ( $E_v$ ), el borde inferior de la banda de conducción ( $E_c$ ), el ancho de la brecha prohibida ( $E_g$ ), y la energía del desdoblamiento *split-off* ( $\Delta_{so}$ ). Las expresiones correspondientes a los ajustes son:

$$\delta E_v = 43,6766 * \varepsilon + 135,8102 * \varepsilon^2; \quad (4.17)$$

$$\delta E_c = 56,4843 * \varepsilon + 107,4913 * \varepsilon^2; \quad (4.18)$$

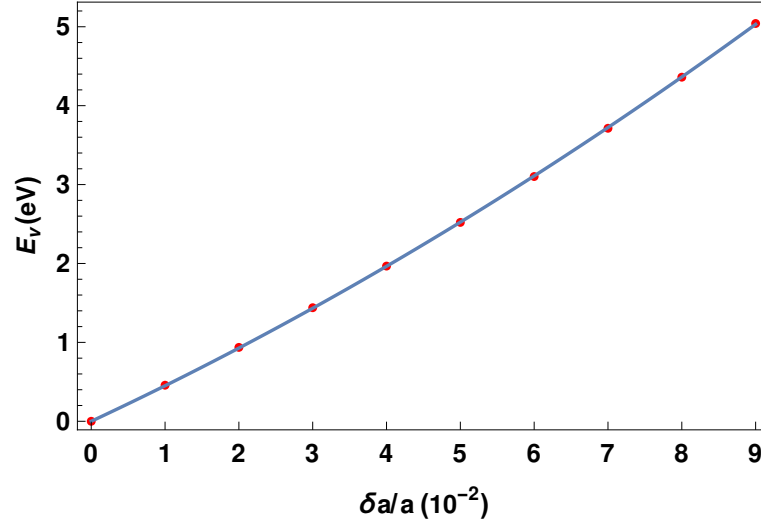


Figura 4.17: Variación del borde superior de la banda de valencia del InN zincblenda como función de la magnitud de la deformación hidrostática, a partir del valor no deformado (cero de las energías).

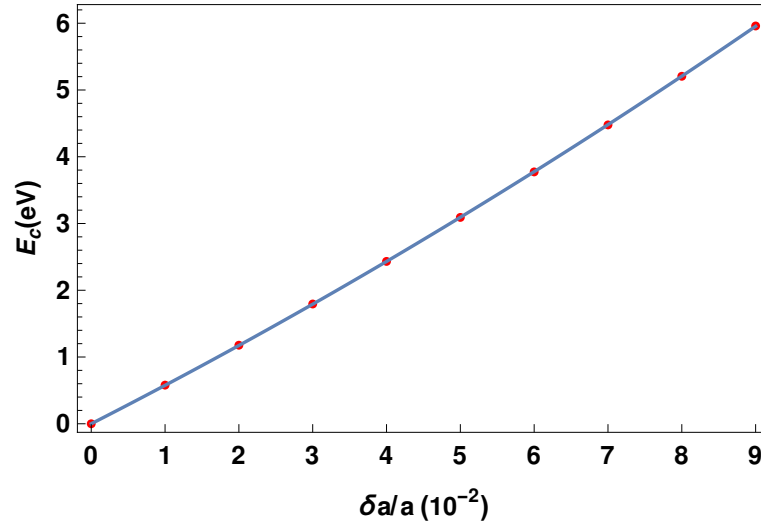


Figura 4.18: Variación del borde inferior de la banda de conducción del InN zincblenda como función de la magnitud de la deformación hidrostática, a partir del valor no deformado.

$$E_g = 0,6052 + 12,8078 * \varepsilon - 28,3190 * \varepsilon^2; \quad (4.19)$$

$$\Delta_{so} = 0,0326 - 0,3532 * \varepsilon - 3,5581 * \varepsilon^2 + 29,8964 * \varepsilon^3. \quad (4.20)$$

Nuevamente, puede observarse que hay un corrimiento al azul de los bordes de las bandas de conducción y valencia en  $k = 0$ , junto con el aumento del valor de la brecha

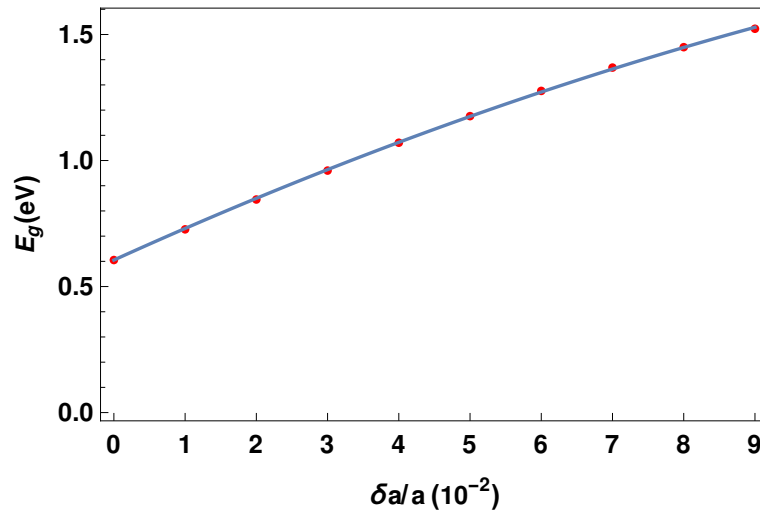


Figura 4.19: Variación del ancho de la brecha prohibida (*band gap*) del InN zincblenda como función de la magnitud de la deformación hidrostática.

prohibida, como resultado de la deformación hidrostática. El cambio de  $E_g$ , en este caso, implica un incremento de casi 2.5 veces sobre el gap en el material sin compresión y, también, contrasta de forma notable con la ligera disminución producida por la tensión biaxial discutida anteriormente.

Mención especial ha de recibir el fenómeno de la variación de la energía de *split-off*. En realidad, la expresión de ajuste de tercer orden en  $\epsilon$  de la ecuación (4.20) se ha derivado solamente hasta una magnitud de la deformación hidrostática equivalente al 7 % del valor original, como puede observarse en la línea continua de la figura 4.20(a). Para los valores superiores de deformación, el comportamiento decreciente de  $\Delta_{so}$  se revierte.

En ese sentido, vale la pena observar lo que sucede con el desplazamiento de los bordes de las bandas de valencia y, en consecuencia, presentamos la figura 4.20(b). En la misma se dibuja la distancia energética en el punto  $\Gamma$  entre la segunda y tercera bandas de valencia (líneas 1 y 3 en la figura), con respecto a la posición de la primera como función de la magnitud de la deformación. Hasta  $\epsilon = 0,06$  los bordes superiores de las bandas de huecos livianos y la de huecos pesados ( $E_{v1}$ ) coinciden y, claramente, la diferencia de energía con ese valor es nula. En tanto, la separación de la banda de *split-off* y  $E_{v2}$  se va reduciendo y, para  $\epsilon = 0,07$  ambas bandas se han unido y continúan evolucionando juntas en la medida que crece la deformación, al tiempo que comienzan a separarse de  $E_{v1}$ , en lo que podríamos llamar el "desdoblamiento por espín-órbita" (línea 2), y que corresponde con los puntos no

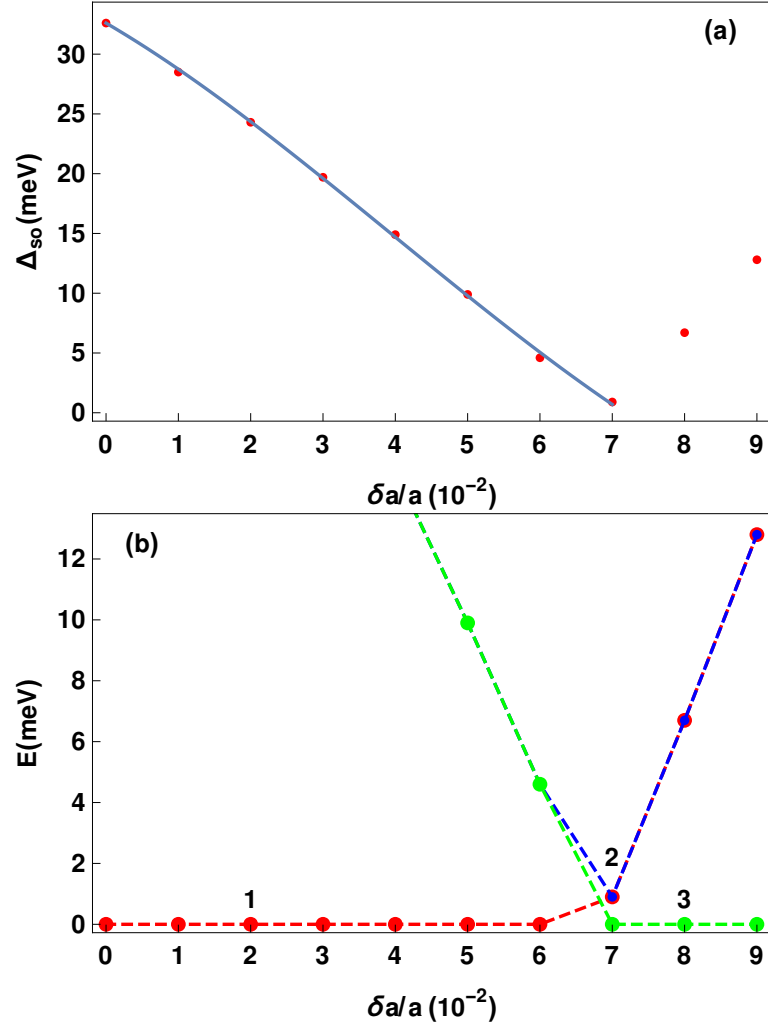


Figura 4.20: (a) Energía de desdoblamiento por interacción espín-órbita del InN zincblenda como función de la magnitud de la deformación hidrostática. (b) Comparación de las variaciones de los bordes de la segunda y tercera bandas de valencia (huecos livianos y *split-off*)

unidos por la línea continua en la figura 4.20(a).

Nuestra propuesta para explicar esta situación radica en la ya mencionada transición de fase estructural asociada a la aplicación de presión hidrostática (ver por ejemplo [115]- [125]), que se presenta en los nitruros WZ y ZB. Esa transición implica el cambio de la estructura del sólido a la conocida como de sal gema [rocksalt (RS), NaCl], que pertenece al sistema cúbico (estructura *fcc* con 4 cationes y cuatro aniones por celda). Dado que nuestro cálculo no incluye el análisis estructural del material, para justificar esta explicación nos remitimos a hechos análogos en la literatura. Por ejemplo, en el estudio de Segura y

colaboradores sobre el comportamiento de la fase RS del ZnO bajo presión, se observa que una vez aplicada la deformación la banda de valencia se separa en dos para  $k = 0$ : Una banda superior que correspondería a nuestra  $E_{v1}$  y una segunda banda desdoblada única. Ésta es la que correspondería a nuestra banda doblemente degenerada  $E_{v2,3}$ .

Otro elemento a comentar aquí es que la transición a la fase RS parece implicar una configuración de bandas con gap indirecto, como es el caso arriba mencionado del ZnO, y tal y como se muestra en el reciente trabajo de Kumar y Roy [156] en que investigan seis distintas fases cristalinas del InN. En el caso de la RS, estos autores reportan que la brecha principal tiene lugar entre los puntos  $L$  (en la banda de valencia) y  $\Gamma$  (en la banda de conducción). A diferencia del nuestro, ese trabajo emplea un esquema DFT GGA+PBE (haciendo uso, igualmente, del código *Quantum Espresso*) y, por esa razón la brecha directa del material en la fases WZ y ZB les da igual a cero. Esto contradice los experimentos y es un elemento más que justifica la descripción HSE06(mod) introducida por nosotros.

Entonces, en virtud de lo comentado, debemos considerar que el efecto de la deformación hidrostática sobre la estructura energética en el centro de la zona de Brillouin del InN-ZB debe entenderse hasta una magnitud de entre el 6% y el 7% de la variación del parámetro de red. valores mayores ya no estarían describiendo el comportamiento de esos estados en el compuesto de nuestro interés. Sin embargo, nuestro estudio indica que para el caso del GaN-ZB los resultados pueden considerarse adecuados en todo el rango de deformaciones incluido.

### 4.3. La masa efectiva de conducción y otras cantidades

Hemos dejado para discutir por separado el asunto del cálculo de la masa efectiva en el mínimo de la banda de conducción. Esto tiene que ver con algunos inconvenientes que hemos detectado en el procedimiento que emplea el uso combinado de los códigos *Quantum Espresso* y *Wannier 90* para el trazado de las bandas de energía. El problema se presenta al incluir la interacción espín-órbita en el cálculo, y hace que no sea posible dibujar de forma correcta las bandas, fundamentalmente las de valencia, a lo largo de la primera zona de Brillouin en todos los casos. En esto incide también la pequeñez de  $\Delta_{so}$ , que atenta contra la posibilidad de discernir claramente la evolución de estas bandas más allá de  $k = 0$ , dado que se precisa tener algo de esa información para poder evaluar la segunda derivada de la relación de dispersión en ese punto. La dificultad es más pronunciada en el caso de la

Cuadro 4.1: Masas efectivas de conducción de los compuestos GaN e InN con estructura de zincblenda, como funciones de la magnitud de las deformaciones biaxial e hidrostática.

| $ \delta a/a $ | Biaxial           |                   | Hidroestática     |                   |
|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                | GaN ( $m^*/m_o$ ) | InN ( $m^*/m_o$ ) | GaN ( $m^*/m_o$ ) | InN ( $m^*/m_o$ ) |
| 0              | 0,1920            | 0,0500            | 0,1920            | 0,0500            |
| 0,01           | 0,1970            | 0,0510            | 0,1948            | 0,0569            |
| 0,02           | 0,1971            | 0,0580            | 0,2014            | 0,0679            |
| 0,03           | 0,1947            | 0,0671            | 0,2141            | 0,0750            |
| 0,04           | 0,1917            | 0,0664            | 0,2312            | 0,0950            |
| 0,05           | 0,1912            | 0,0588            | 0,2468            | 0,1044            |
| 0,06           | 0,1910            | 0,0513            | 0,2498            | 0,0944            |
| 0,07           | 0,1890            |                   | 0,2475            |                   |

deformación biaxial dado que por causa de la misma se rompe la simetría cúbica original de la celda, transicionando hacia una de tipo tetragonal y aumenta al incrementarse la magnitud de la deformación.

Este inconveniente complica el reporte de las masas efectivas y nos limita a intentar únicamente la determinación de los valores de la correspondiente al borde inferior de la banda de conducción en  $\Gamma$  y sólo hasta un máximo de deformación del 7 %. El Cuadro 4.1 contiene, entonces, los resultados del cálculo de esta cantidad hasta donde se pudo trabajar. Además, en las figuras 4.21 y 4.22 los presentamos junto con intentos más exitosos de ajuste polinomial, en cada caso, que como puede notarse no resultan con la misma coincidencia que los que presentan arriba para las energías. Estos ajustes conducen, en el mejor de los casos a un polinomio de orden 4 ( $m_{GaN}^*(\epsilon)$ ), pero son polinomios de orden 8 tanto para  $m_{GaN}^*(\sigma)$  como  $m_{InN}^*(\sigma)$ , cuando se trata de la variación con la tensión biaxial.

Algo que sí se pudo hacer sin problemas fue el cálculo del valor de  $m^*/m_o$  para deformación cero. En esas circunstancias obtenemos  $m^*/m_o = 0,1920$  para el GaN-ZB y  $m^*/m_o = 0,0500$  para el InN-ZB. Estos valores están muy próximos al 0,1930 y 0,054, respectivamente, que se reportan como los aceptados para estos materiales en el trabajo de Rinke y colaboradores [150]. Hay que mencionar, que esa coincidencia sirve para validar la pertinencia de las modificaciones realizadas al parámetro  $\alpha_H$  del esquema HSE06 para cada material. Se debe tener en cuenta que tal cambio se orienta principalmente a reproducir el ancho de la brecha prohibida. El hecho de que también se puedan reproducir las masas efectivas de conducción sirve como un elemento para ratificar nuestro enfoque.

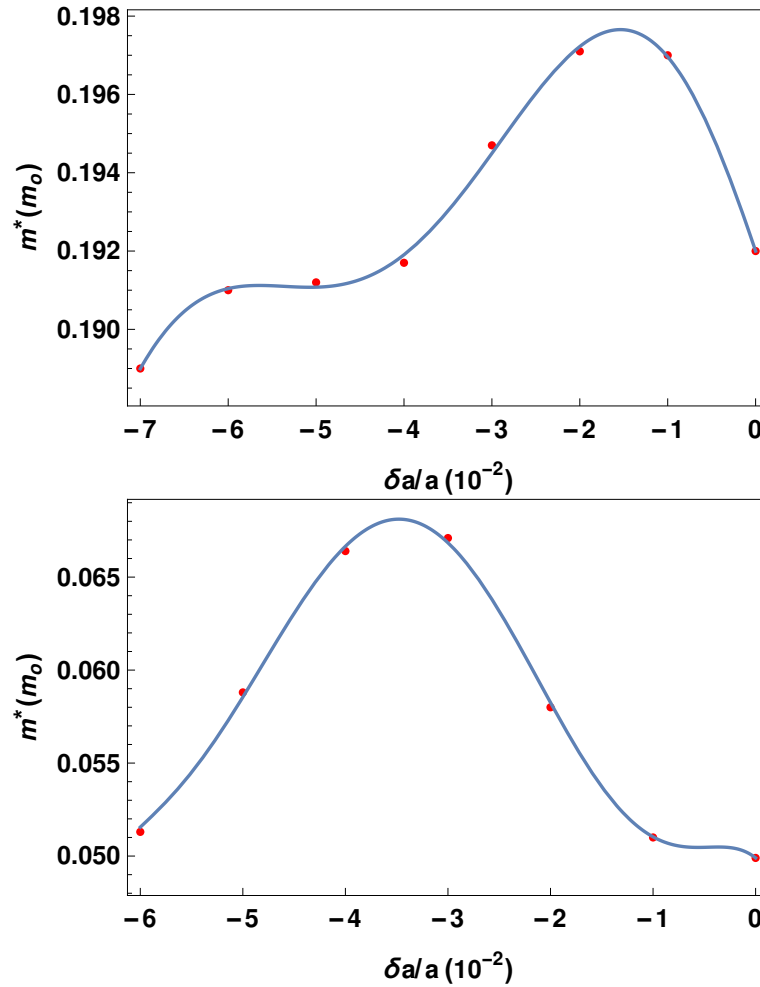


Figura 4.21: Masa efectiva de conducción como función de la deformación biaxial compresiva: Caso del GaN-zincblenda (panel superior) y caso del InN-zincblenda (panel inferior).

En general, se observa que la deformación induce un incremento inicial de la masa efectiva de los electrones en la banda de conducción y, luego de un determinado valor de su magnitud, esta cantidad decrece. La misma clase de comportamiento está contenido en las expresiones para  $\delta m(\sigma)$  en las ecuaciones (3.6) y (3.7) del capítulo anterior, derivadas dentro del esquema TB. Es decir, en el caso del GaAs-Zb y del InAs-ZB, la tensión biaxial induce un crecimiento inicial de la masa efectiva de conducción, que luego disminuye cuando se agranda la deformación. Debe notarse también que las tendencias para ambos nitruros cúbicos son muy similares en caso hidrostático, con una mayor regularidad en la variación que hace pensar que el paquete de cómputo tiene menos problemas cuando se conserva la simetría cúbica de la celda.

Otro elemento a mencionar tiene que ver con el fenómeno de la posible transición de fase al tipo RS en el c-InN. Nótese que nos limitamos a reportar la variación de la masa con la deformación hidrostática hasta una deformación del 6 %, que sería el límite para mantener la geometría ZB. Sucede que pudimos evaluar este parámetro para deformaciones de hasta 9 % y se obtiene que éste da  $0,0993 m_o$  cuando  $\epsilon = 0,07$ ;  $0,1291 m_o$  cuando  $\epsilon = 0,08$ ; y  $0,1505 m_o$  cuando  $\epsilon = 0,09$ . Es decir, se produce un cambio completo en la tendencia de variación con relación al comportamiento cuando se supone que la geometría original de la celda se preserva. Además, el incremento es notablemente pronunciado. Este es otro elemento a considerar dentro de la hipótesis del cambio de fase inducido por la compresión

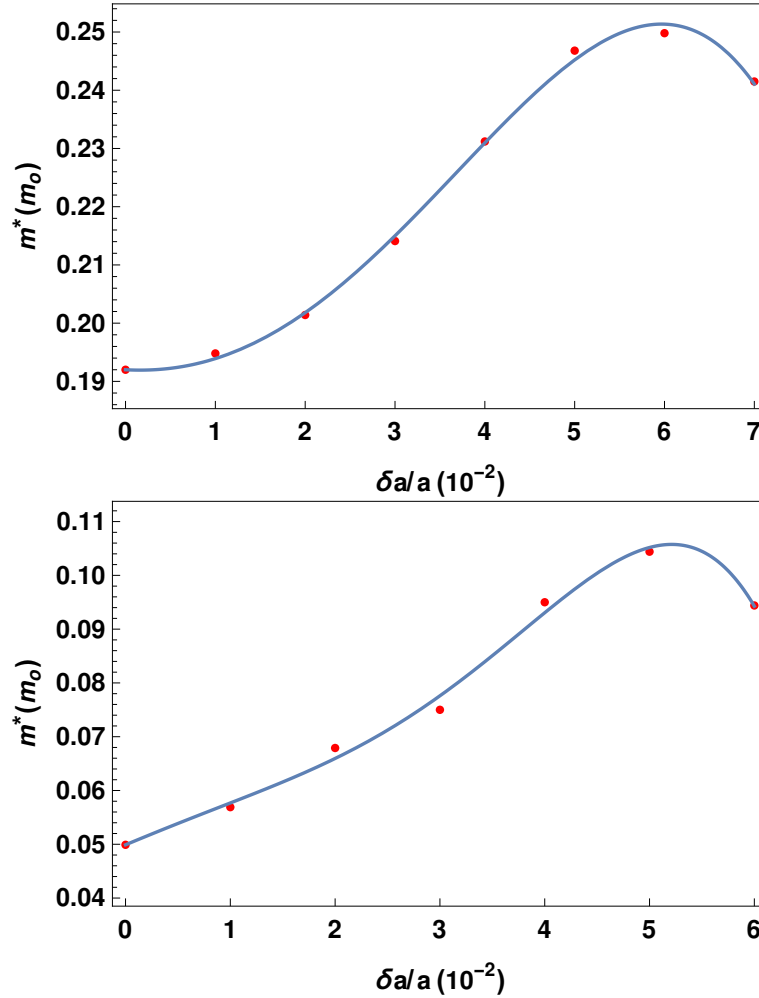


Figura 4.22: Masa efectiva de conducción como función de la magnitud de la deformación hidrostática compresiva: Caso del GaN-zincblenda (panel superior) y caso del InN-zincblenda (panel inferior).

hidrostática.

Hemos mencionado la dificultad para obtener la relación de dispersión para valores distintos de  $k = 0$ . Esto hace casi impracticable intentar determinar el parámetro  $\alpha$  de no parabolicidad directamente de la banda de conducción. Sin embargo, éste podría evaluarse a partir de la expresión derivada por Vreken [2]

$$\alpha = \left(1 - \frac{m^*}{m_o}\right)^2 \frac{3E_g + 4\Delta_{so} + 2\Delta_{so}^2/E_g}{(E_g + \Delta_{so})(3E_g + \Delta_{so})},$$

derivada dentro del esquema  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  propuesto por Kane [1]. Hablando precisamente de este modelo, nuestros resultados también permitirán determinar la llamada energía de Kane  $E_P = 2m_o P^2/\hbar^2$ , donde  $P = -i(\hbar/m_o)\langle s|\hat{p}_z|z\rangle$  es una cantidad real proporcional al elemento de matriz de una de las componentes del operador momentum lineal entre estados de la banda de conducción ( $|s\rangle$ ) y estados de la banda de valencia ( $|z\rangle$ ). Este es un parámetro desconocido en el modelo, que debe determinarse ya sea por vía experimental o mediante cálculos de primeros principios como el que nos ocupa. Entonces, con la información ya derivada y empleando la fórmula de Kane

$$\frac{m_o}{m^*} = 1 + \frac{E_g + \frac{2}{3}\Delta_{so}}{E_g(E_g + \Delta_{so})} E_P,$$

podemos ser capaces de encontrar cómo varía esa cantidad con las deformaciones investigadas, para los materiales de interés. Por último, pensando en la ulterior aplicación de todos estos resultados al estudio de los estados de conducción en heteroestructuras a capas basadas en el sistema GaN-InGaN tipo ZB, el parámetro  $E_{v,av}$  del MST se puede evaluar sin problemas a partir de nuestros resultados para las bandas de valencia en la forma  $E_{v,av} = (E_{v1} + E_{v2} + E_{v3})/3$  para  $k = 0$ .

## Capítulo 5

# Conclusiones

Para concluir con la presente tesis, vamos a repasar el cumplimiento de los objetivos planteados al inicio. Entonces, podemos decir que:

- Hemos investigado el problema del efecto de la compresión biaxial sobre las propiedades electrónicas de materiales semiconductores III-V con simetría de zincblenda, derivando expresiones para su cambio como resultado de la deformación que no se encontraba disponibles en la literatura acerca de estos compuestos. Hicimos esto en el caso del GaAs y del InAs mediante el cálculo de la estructura de bandas en el entorno del centro de la zona de Brillouin usando el método tight-binding  $sp^3s^*d^5$  y, en el caso del GaN y el InN, aplicamos la teoría del funcional densidad dentro de un esquema de funcional híbrido modificado de Heyd-Scuseria-Ernzenhof. En este último caso, se logran reproducir adecuadamente los valores de los gaps energéticos y las masas efectivas de conducción aceptadas para los materiales de bulto sin deformar.
- Estudiamos la influencia de la compresión de carácter hidrostático sobre los estados de energía electrónicos en el centro de la zona de Brillouin de los nitruros de galio e indio con simetría cúbica. En este sentido, las variaciones de los bordes de las bandas, la energía de la brecha prohibida y la del desdoblamiento en la banda de valencia por efecto de la interacción espín-órbita, se reportan como funciones de la deformación de la constante de la red cristalina. También proporcionamos resultados plausibles para la masa efectiva de la banda de conducción.
- Los resultados en el caso de los arseniuros III-V se aplicaron al estudio de los estados de conducción en una heteroestructura del tipo GaAs-InGaAs con perfil de pozo

cuántico asimétrico escalonado, considerando el efecto de tensión biaxial de las capas con contenido de In, debida a la diferencia de los valores de la constante de la red con respecto a la del sustrato de GaAs. En este caso, tal información entró a formar parte como datos básicos de entrada para el cálculo en la aproximación de masa efectiva con influencia de la no parabolicidad de la banda.

- Como ejemplo particular de la aplicación de esta información básica a una heteroestructura cuántica, se evaluó el coeficiente de absorción óptica intrabanda en el tipo de pozo cuántico considerado, teniendo en cuenta distintas configuraciones de espesor de las capas activas de InGaAs. Este resultado nos permite pronosticar la utilidad de esa información en el estudio de diferentes propiedades óptica y electrónicas en heteroestructuras como la considerada y en otras basadas en los mismos semiconductores.
- Por último, nuestros resultados de primeros principios para el GaN y el InN cúbicos abren la posibilidad de realizar la misma clase de estudios acerca de los estados electrónicos en sistemas nanoscópicos compuestos por estos materiales, sometidos a tensión biaxial o hidrostática.

## Apéndice A

# Modelo tight-binding empírico $sp^3s^*d^5$ . Hamiltoniano general

El modelo TB semiempírico  $sp^3s^*d^5$  a primeros vecinos, para los semiconductores del grupo IV y compuestos III-V es el propuesto por Jancu *et al.* en 1998 [31]. En la base de orbitales  $sp^3s^*d^5$  están involucrados un total de 10 orbitales atómicos. Entonces la matriz hamiltoniana tiene una representación  $20 \times 20$  de la forma

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}_{AA} & \mathbf{H}_{AC} \\ \mathbf{H}_{CA} & \mathbf{H}_{CC} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.1})$$

donde cada submatriz es de orden  $10 \times 10$ . Cuando se tiene en cuenta la interacción spin-órbita la matriz hamiltoniana pasa a escribirse como una matriz  $40 \times 40$ . Para construir esta matriz vamos a expresar al hamiltoniano total del sistema, considerando el acoplamiento spin-órbita, en la forma:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{so}, \quad (\text{A.2})$$

donde  $\mathbf{H}_0$  está dado por A.1 y  $\mathbf{H}_{so}$  es

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{so} &= \left( \frac{\hbar}{4m^4c^2} \right) [\nabla V \times \vec{p}] \cdot \vec{\sigma} \\ &= \frac{1}{2} \xi (L_x \sigma_x + L_y \sigma_y + L_z \sigma_z), \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

y  $V$  es el potencial que siente el electrón y  $\vec{\sigma}$  es el vector de matrices de Pauli. Además

$$\xi = \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr},$$

en tanto  $L_j$   $j = x, y, z$  son las componentes del operador del momentum angular:

$$L_x = \frac{\hbar}{i} \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad L_y = \frac{\hbar}{i} \left( z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad L_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right).$$

Si definimos  $L_{\pm} = L_x \pm L_y$ , el hamiltoniano total se puede escribir en la forma:

$$H = H_0 + H_{so} = \begin{pmatrix} H_0 + \frac{1}{2}\xi L_z & \frac{1}{2}\xi L_- \\ \frac{1}{2}\xi L_+ & H_0 - \frac{1}{2}\xi L_z \end{pmatrix}. \quad (A.4)$$

que, en una notación extendida, se puede escribir como la siguiente matriz de bloques  $10 \times 10$ :

$$H = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{AA} + \lambda_a \mathbf{L}_z & \mathbf{H}_{AC} & \lambda_a \mathbf{L}_- & 0 \\ \mathbf{H}_{AC}^\dagger & \mathbf{H}_{CC} + \lambda_c \mathbf{L}_z & 0 & \lambda_c \mathbf{L}_- \\ \lambda_a \mathbf{L}_+ & 0 & \mathbf{H}_{AA} - \lambda_a \mathbf{L}_z & \mathbf{H}_{AC} \\ 0 & \lambda_c \mathbf{L}_+ & \mathbf{H}_{AC}^\dagger & \mathbf{H}_{CC} - \lambda_c \mathbf{L}_z \end{pmatrix} \quad (A.5)$$

Dada la simetría de los orbitales involucrados, los únicos elementos de matriz del hamiltoniano espín-órbita que no son nulos son los asociados a los orbitales  $\mathbf{p}$ . Este acoplamiento ocurre sobre el mismo átomo, de modo que solamente las componentes  $\mathbf{AA}$  y  $\mathbf{CC}$  del hamiltoniano TB van a contener tales elementos. Estos tienen la forma general

$$\langle \phi_n^i | H_{so} | \phi_m^i \rangle = \lambda_i, \quad i = A, C, \quad (A.6)$$

donde  $\lambda_A = \Delta_a/3$  y  $\lambda_C = \Delta_c/3$ , siendo  $\Delta_{a,c}$  los desdoblamientos de espín-órbita atómicos, renormalizados, de los estados  $\mathbf{p}$  del anión y el catión respectivamente. Esta renormalización es necesaria para poder obtener correctamente los desdoblamientos espín-órbita de las bandas de valencia en el cristal. Entonces, para estos elementos de matriz vamos a tener:

$$\langle \mathbf{p}_i \uparrow | \frac{1}{2}\xi L_z | \mathbf{p}_j \uparrow \rangle, \quad \langle \mathbf{p}_i \downarrow | \frac{1}{2}\xi L_z | \mathbf{p}_j \downarrow \rangle, \quad (A.7)$$

para elementos con igual orientación de espín y

$$\langle \mathbf{p}_i \uparrow | \frac{1}{2}\xi L_- | \mathbf{p}_j \downarrow \rangle, \quad \langle \mathbf{p}_i \downarrow | \frac{1}{2}\xi L_+ | \mathbf{p}_j \uparrow \rangle, \quad (A.8)$$

para aquellos con orientaciones antiparalelas de los espines, con  $i, j = x, y, z$ . Además, teniendo en cuenta la propia simetría de los orbitales  $\mathbf{p}$ , los únicos elementos distintos de cero son:

$$\begin{aligned}
 \langle p_x^a \uparrow | \frac{1}{2} \xi L_z | p_y^a \uparrow \rangle &= -i\lambda_a, & \langle p_y^a \uparrow | \frac{1}{2} \xi L_z | p_x^a \uparrow \rangle &= i\lambda_a, & \langle p_x^a \downarrow | -\frac{1}{2} \xi L_z | p_y^a \downarrow \rangle &= i\lambda_a, \\
 \langle p_y^a \downarrow | -\frac{1}{2} \xi L_z | p_x^a \downarrow \rangle &= -i\lambda_a, & \langle p_x^a \uparrow | \frac{1}{2} \xi L_- | p_z^a \downarrow \rangle &= \lambda_a, & \langle p_y^a \uparrow | \frac{1}{2} \xi L_+ | p_x^a \downarrow \rangle &= -i\lambda_a, \\
 \langle p_z^a \uparrow | \frac{1}{2} \xi L_- | p_x^a \downarrow \rangle &= -i\lambda_a, & \langle p_x^a \uparrow | \frac{1}{2} \xi L_- | p_y^a \downarrow \rangle &= i\lambda_a, & \langle p_x^a \downarrow | \frac{1}{2} \xi L_+ | p_z^a \uparrow \rangle &= -i\lambda_a, \\
 \langle p_y^a \downarrow | \frac{1}{2} \xi L_+ | p_z^a \uparrow \rangle &= -i\lambda_a, & \langle p_z^a \downarrow | \frac{1}{2} \xi L_+ | p_x^a \uparrow \rangle &= \lambda_a, & \langle p_z^a \downarrow | \frac{1}{2} \xi L_+ | p_x^a \uparrow \rangle &= i\lambda_a,
 \end{aligned}$$

y de manera completamente similar se obtienen los elementos de matriz en el caso del catión, cambiando  $\lambda_a$  por  $\lambda_c$ .

Pasemos a expresar de forma explícita los elementos de las componentes de la matriz hamiltoniana. Para simplificar, vamos a identificar los distintos orbitales involucrados siguiendo la notación:

$$\begin{aligned}
 1 &\rightarrow s \\
 2 &\rightarrow p_x \\
 3 &\rightarrow p_y \\
 4 &\rightarrow p_z \\
 5 &\rightarrow s^* \\
 6 &\rightarrow d_{xy} \\
 7 &\rightarrow d_{yz} \\
 8 &\rightarrow d_{zx} \\
 9 &\rightarrow d_{x^2-y^2} \\
 10 &\rightarrow d_{3z^2-r^2}
 \end{aligned}$$

En el caso de las submatrices  $H_{AA}$  y  $H_{CC}$ , estas son diagonales. Los correspondientes elementos en la diagonal principal son:

$$\begin{aligned}
 H_{AA}(1, 1) &= E_s^a, \\
 H_{AA}(2, 2) &= H_{AA}(3, 3) = H_{AA}(4, 4) = E_p^a, \\
 H_{AA}(5, 5) &= E_{s^*}^a, \\
 H_{AA}(6, 6) &= H_{AA}(7, 7) = H_{AA}(8, 8) = H_{AA}(9, 9) = H_{AA}(10, 10) = E_d^a;
 \end{aligned}$$

$$H_{CC}(1,1) = E_s^c,$$

$$H_{CC}(2,2) = H_{CC}(3,3) = H_{CC}(4,4) = E_p^c,$$

$$H_{CC}(5,5) = E_{s^*}^c,$$

$$H_{CC}(6,6) = H_{CC}(7,7) = H_{CC}(8,8) = H_{CC}(9,9) = H_{CC}(10,10) = E_d^c.$$

Por otra parte, los elementos no nulos de las matrices del acoplamiento spin-órbita son los siguientes:

$$L_z(2,3) = -i,$$

$$L_z(3,2) = i;$$

$$L_+(2,4) = -1,$$

$$L_+(3,4) = -i,$$

$$L_+(4,2) = 1,$$

$$L_+(4,2) = i;$$

$$L_-(2,4) = 1,$$

$$L_-(3,4) = -i,$$

$$L_-(4,2) = -1,$$

$$L_-(4,2) = i,$$

multiplicando, en cada caso, por  $\lambda_a$  o  $\lambda_c$ , según se requiera.

Presentemos ahora la forma general que tiene la parte de la interacción anión-cación del hamiltoniano tight-binding en la aproximación de primeros vecinos, considerando una base de orbitales  $sp^3s^*d^5$ . Se asume la presencia de una tensión uniaxial aplicada en la dirección [ijk] -arbitraria-, así como el aporte de la deformación interna. La notación empleada es la de Slater y Koster

En las expresiones que vienen a continuación, los  $f_j^{rsk}$  son los factores de escala asociados con las leyes empíricas introducidas por W. A. Harrison para la modificación de las longitudes de enlace obtenidas en la parametrización empleada para cada una de las interacciones entre orbitales involucradas:

$$V_{rsk}(d) = f^{rsk} V_{rsk}(d_0) = \left( \frac{d_0}{d} \right)^{n_{rsk}},$$

donde  $d_0$  es la longitud de enlace sin deformación.

Por otra parte,

$$\eta_j = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{d}_{rt}^{(j)}]$$

son los correspondientes factores de fase exponenciales que contienen las bases vectoriales rotadas y deformadas. Las cantidades  $\{l_j, m_j, n_j\}$  son los cosenos directores del vector  $\vec{d}_{rt}^{(j)}$ . Por simplicidad, se han renombrado los potenciales  $V_{papc\sigma} = V_{pp\sigma}$ ,  $V_{papc\pi} = V_{pp\pi}$ ,  $V_{padc\sigma} = V_{pd\sigma}$ ,  $V_{padc\pi} = V_{pd\pi}$ ,  $V_{pcda\sigma} = V_{pd\sigma}$ ,  $V_{pcda\pi} = V_{dp\pi}$ . Hay que recordar además que los exponentes de escalamiento de Harrison  $n_{ss^*\sigma}$  y  $n_{s^*s^*\sigma}$  se toman como ceros en la referencia [31].

Entonces, los elementos de matriz tight-binding en el caso general son:

$$\begin{aligned} H_{AC}(1, 1) &= V_{sasc\sigma} \sum_{j=1}^4 f_j^{ss\sigma} \eta_j \\ H_{AC}(1, 2) &= V_{sapc\sigma} \sum_{j=1}^4 l_j f_j^{sp\sigma} \eta_j \\ H_{AC}(1, 3) &= V_{sapc\sigma} \sum_{j=1}^4 m_j f_j^{sp\sigma} \eta_j \\ H_{AC}(1, 4) &= V_{sapc\sigma} \sum_{j=1}^4 n_j f_j^{sp\sigma} \eta_j \\ H_{AC}(1, 5) &= V_{sas^*c\sigma} \sum_{j=1}^4 f_j^{ss^*\sigma} \eta_j \\ H_{AC}(1, 6) &= \sqrt{3} V_{sadc\sigma} \sum_{j=1}^4 l_j m_j f_j^{sd\sigma} \eta_j \\ H_{AC}(1, 7) &= \sqrt{3} V_{sadc\sigma} \sum_{j=1}^4 m_j n_j f_j^{sd\sigma} \eta_j \\ H_{AC}(1, 8) &= \sqrt{3} V_{sadc\sigma} \sum_{j=1}^4 n_j l_j f_j^{sd\sigma} \eta_j \\ H_{AC}(1, 9) &= \frac{\sqrt{3}}{2} V_{sasc\sigma} \sum_{j=1}^4 (l_j^2 - m_j^2) f_j^{sd\sigma} \eta_j \\ H_{AC}(1, 10) &= V_{sadc\sigma} \sum_{j=1}^4 [n_j^2 - \frac{1}{2}(l_j^2 - m_j^2)] f_j^{sd\sigma} \eta_j \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{AC}(2, 1) &= V_{scpa\sigma} \sum_{j=1}^4 l_j f_j^{sp\sigma} \eta_j \\
H_{AC}(2, 2) &= \sum_{j=1}^4 [l_j^2 f_j^{pp\sigma} V_{pp\sigma} + (1 - l_j^2) f_j^{pp\pi} V_{pp\pi}] \eta_j \\
H_{AC}(2, 3) &= \sum_{j=1}^4 l_j m_j [f_j^{pp\sigma} V_{pp\sigma} + f_j^{pp\pi} V_{pp\pi}] \eta_j \\
H_{AC}(2, 4) &= \sum_{j=1}^4 l_j n_j [f_j^{pp\sigma} V_{pp\sigma} - f_j^{pp\pi} V_{pp\pi}] \eta_j \\
H_{AC}(2, 5) &= V_{s^*cpa\sigma} \sum_{j=1}^4 l_j f_j^{s^*p\sigma} \eta_j \\
H_{AC}(2, 6) &= \sum_{j=1}^4 m_j [\sqrt{3} l_j^2 f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} + (1 - 2l_j^2) f_j^{pd\pi} V_{pd\pi}] \eta_j \\
H_{AC}(2, 7) &= \sum_{j=1}^4 l_j m_j n_j [\sqrt{3} f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} - 2 f_j^{pd\pi} V_{pd\pi}] \eta_j \\
H_{AC}(2, 8) &= \sum_{j=1}^4 n_j [\sqrt{3} l_j^2 f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} + (1 - 2l_j^2) f_j^{pd\pi} V_{pd\pi}] \eta_j \\
H_{AC}(2, 9) &= \sum_{j=1}^4 l_j \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} (l_j^2 - m_j^2) f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} + (1 - l_j^2 + m_j^2) f_j^{pd\pi} V_{pd\pi} \right] \eta_j \\
H_{AC}(2, 10) &= \sum_{j=1}^4 l_j \left\{ [n_j^2 - \frac{1}{2} (l_j^2 - m_j^2)] f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} - \sqrt{3} n_j^2 f_j^{pd\pi} V_{pd\pi} \right\} \eta_j \\
H_{AC}(3, 1) &= V_{scpa\sigma} \sum_{j=1}^4 m_j f_j^{sp\sigma} \eta_j \\
H_{AC}(3, 2) &= \sum_{j=1}^4 m_j l_j [f_j^{pp\sigma} V_{pp\sigma} - f_j^{pp\pi} V_{pp\pi}] \eta_j \\
H_{AC}(3, 3) &= \sum_{j=1}^4 [m_j^2 f_j^{pp\sigma} V_{pp\sigma} + (1 - m_j^2) f_j^{pp\pi} V_{pp\pi}] \eta_j \\
H_{AC}(3, 4) &= \sum_{j=1}^4 m_j n_j [f_j^{pp\sigma} V_{pp\sigma} - f_j^{pp\pi} V_{pp\pi}] \eta_j \\
H_{AC}(3, 5) &= V_{s^*cpa\sigma} \sum_{j=1}^4 m_j f_j^{s^*p\sigma} \eta_j
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_{AC}(3, 6) &= \sum_{j=1}^4 l_j [\sqrt{3} m_j^2 f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} + (1 - 2m_j^2) f_j^{pd\pi} V_{pd\pi}] \eta_j \\
 H_{AC}(3, 7) &= \sum_{j=1}^4 n_j [\sqrt{3} m_j^2 f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} + (1 - 2m_j^2) f_j^{pd\pi} V_{pd\pi}] \eta_j \\
 H_{AC}(3, 8) &= \sum_{j=1}^4 l_j m_j n_j [\sqrt{3} f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} - 2 f_j^{pd\pi} V_{pd\pi}] \eta_j \\
 H_{AC}(3, 9) &= \sum_{j=1}^4 m_j \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} (l_j^2 - m_j^2) f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} - (1 + l_j^2 - m_j^2) f_j^{pd\pi} V_{pd\pi} \right] \eta_j \\
 H_{AC}(3, 10) &= \sum_{j=1}^4 m_j \left\{ [n_j^2 - \frac{1}{2} (l_j^2 + m_j^2)] f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} - \sqrt{3} n_j^2 f_j^{pd\pi} V_{pd\pi} \right\} \eta_j \\
 H_{AC}(4, 1) &= V_{scpa\sigma} \sum_{j=1}^4 n_j f_j^{sp\sigma} \eta_j \\
 H_{AC}(4, 2) &= \sum_{j=1}^4 l_j n_j [f_j^{pp\sigma} V_{pp\sigma} - f_j^{pp\pi} V_{pp\pi}] \eta_j \\
 H_{AC}(4, 3) &= \sum_{j=1}^4 m_j n_j [f_j^{pp\sigma} V_{pp\sigma} - f_j^{pp\pi} V_{pp\pi}] \eta_j \\
 H_{AC}(4, 4) &= \sum_{j=1}^4 [n_j^2 f_j^{pp\sigma} V_{pp\sigma} + (1 - n_j^2) f_j^{pp\pi} V_{pp\pi}] \eta_j \\
 H_{AC}(4, 5) &= V_{s^*cpa\sigma} \sum_{j=1}^4 n_j f_j^{s^*p\sigma} \eta_j \\
 H_{AC}(4, 6) &= \sum_{j=1}^4 l_j m_j n_j [\sqrt{3} f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} - 2 f_j^{pd\pi} V_{pd\pi}] \eta_j \\
 H_{AC}(4, 7) &= \sum_{j=1}^4 m_j [\sqrt{3} n_j^2 f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} + (1 - 2n_j^2) f_j^{pd\pi} V_{pd\pi}] \eta_j \\
 H_{AC}(4, 8) &= \sum_{j=1}^4 l_j [\sqrt{3} n_j^2 f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} + (1 - 2n_j^2) f_j^{pd\pi} V_{pd\pi}] \eta_j \\
 H_{AC}(4, 9) &= \sum_{j=1}^4 n_j (l_j^2 - m_j^2) \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} - f_j^{pd\pi} V_{pd\pi} \right] \eta_j \\
 H_{AC}(4, 10) &= \sum_{j=1}^4 n_j \left\{ [n_j^2 - \frac{1}{2} (l_j^2 + m_j^2)] f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} + \sqrt{3} (l_j^2 + m_j^2) f_j^{pd\pi} V_{pd\pi} \right\} \eta_j
 \end{aligned}$$

$$H_{AC}(5, 1) = V_{s^*asc\sigma} \sum_{j=1}^4 f_j^{s^*s\sigma} \eta_j$$

$$H_{AC}(5, 2) = V_{s^*apc\sigma} \sum_{j=1}^4 l_j f_j^{s^*p\sigma} \eta_j$$

$$H_{AC}(5, 3) = V_{s^*apc\sigma} \sum_{j=1}^4 m_j f_j^{s^*p\sigma} \eta_j$$

$$H_{AC}(5, 4) = V_{s^*apc\sigma} \sum_{j=1}^4 n_j f_j^{s^*p\sigma} \eta_j$$

$$H_{AC}(5, 5) = V_{s^*asc\sigma} \sum_{j=1}^4 f_j^{s^*s^*\sigma} \eta_j$$

$$H_{AC}(5, 6) = \sqrt{3}V_{s^*adc\sigma} \sum_{j=1}^4 l_j m_j f_j^{s^*d\sigma} \eta_j$$

$$H_{AC}(5, 7) = \sqrt{3}V_{s^*adc\sigma} \sum_{j=1}^4 m_j n_j f_j^{s^*d\sigma} \eta_j$$

$$H_{AC}(5, 8) = \sqrt{3}V_{s^*adc\sigma} \sum_{j=1}^4 n_j l_j f_j^{s^*d\sigma} \eta_j$$

$$H_{AC}(5, 9) = \frac{\sqrt{3}}{2} V_{s^*asc\sigma} \sum_{j=1}^4 (l_j^2 - m_j^2) f_j^{s^*d\sigma} \eta_j$$

$$H_{AC}(5, 10) = V_{s^*adc\sigma} \sum_{j=1}^4 [n_j^2 - \frac{1}{2}(l_j^2 - m_j^2)] f_j^{s^*d\sigma} \eta_j$$

$$H_{AC}(6, 1) = \sqrt{3}V_{scdac\sigma} \sum_{j=1}^4 l_j m_j f_j^{s^*d\sigma} \eta_j$$

$$H_{AC}(6, 2) = \sum_{j=1}^4 m_j [\sqrt{3}l_j^2 f_j^{pd\sigma} V_{dp\sigma} + (1 - 2l_j^2) f_j^{pd\pi} V_{dp\pi}] \eta_j$$

$$H_{AC}(6, 3) = \sum_{j=1}^4 l_j [\sqrt{3}m_j^2 f_j^{pd\sigma} V_{dp\sigma} + (1 - 2m_j^2) f_j^{pd\pi} V_{dp\pi}] \eta_j$$

$$H_{AC}(6, 4) = \sum_{j=1}^4 l_j m_j n_j [\sqrt{3}f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} - 2f_j^{pd\pi} V_{pd\pi}] \eta_j$$

$$H_{AC}(6, 5) = \sqrt{3}V_{s^*cda\sigma} \sum_{j=1}^4 l_j m_j f_j^{s^*d\sigma} \eta_j$$

$$H_{AC}(6, 6) = \sum_{j=1}^4 \{3l_j^2 m_j^2 V_{dd\sigma} + [l_j^2 + m_j^2 - 4l_j^2 m_j^2] f_j^{dd\pi} + (n_j^2 + l_j^2 m_j^2) f_j^{dd\delta}\} \eta_j$$

$$\begin{aligned}
 H_{AC}(6, 7) &= \sum_{j=1}^4 l_j n_j [3m_j^2 V_{dd\sigma} + (1 - 4m_j^2) V_{dd\pi} + (m_j^2 - 1) V_{dd\delta}] \eta_j \\
 H_{AC}(6, 8) &= \sum_{j=1}^4 m_j n_j [3l_j^2 V_{dd\sigma} + (1 - 4l_j^2) V_{dd\pi} + (l_j^2 - 1) V_{dd\delta}] \eta_j \\
 H_{AC}(6, 9) &= \sum_{j=1}^4 l_j m_j [\frac{3}{2} f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} - 2f_j^{dd\pi} + \frac{1}{2} f_j^{dd\delta} V_{dd\delta}] \eta_j \\
 H_{AC}(6, 10) &= \sqrt{3} \sum_{j=1}^4 l_j m_j \{ [n_j^2 - \frac{1}{2}(l_j^2 + m_j^2)] V_{dd\sigma} - 2n_j^2 V_{dd\pi} + \frac{1}{2} V_{dd\delta} \} \eta_j \\
 H_{AC}(7, 1) &= \sqrt{3} V_{scda\sigma} \sum_{j=1}^4 m_j n_j f_j^{sd\sigma} \eta_j \\
 H_{AC}(7, 2) &= \sum_{j=1}^4 l_j m_j n_j [\sqrt{3} f_j^{pd\sigma} V_{dp\sigma} - 2f_j^{pd\pi} V_{dp\pi}] \eta_j \\
 H_{AC}(7, 3) &= \sum_{j=1}^4 n_j [\sqrt{3} m_j^2 f_j^{pd\sigma} V_{dp\sigma} + (1 - 2m_j^2) f_j^{pd\pi} V_{dp\pi}] \eta_j \\
 H_{AC}(7, 4) &= \sum_{j=1}^4 m_j [\sqrt{3} n_j^2 f_j^{pd\sigma} V_{dp\sigma} + (1 - 2n_j^2) f_j^{pd\pi} V_{dp\pi}] \eta_j \\
 H_{AC}(7, 5) &= \sqrt{3} V_{s^*cda\sigma} \sum_{j=1}^4 m_j n_j f_j^{s^*d\sigma} \eta_j \\
 H_{AC}(7, 6) &= \sum_{j=1}^4 n_j l_j [3m_j^2 f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} + (1 - 4m_j^2) f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} + (m_j^2 - 1) f_j^{dd\delta} V_{dd\delta}] \eta_j \\
 H_{AC}(7, 7) &= \sum_{j=1}^4 \{ 3m_j^2 n_j^2 f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} + [m_j^2 + n_j^2 - 4m_j^2 n_j^2] f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} \\
 &\quad + [l_j^2 + n_j^2 + m_j^2 n_j^2] f_j^{dd\delta} V_{dd\delta} \} \eta_j \\
 H_{AC}(7, 8) &= \sum_{j=1}^4 l_j m_j [3n_j^2 f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} + (1 - 4n_j^2) f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} + (n_j^2 - 1) f_j^{dd\delta} V_{dd\delta}] \eta_j \\
 H_{AC}(7, 9) &= \sum_{j=1}^4 m_j n_j \{ \frac{3}{2} (l_j^2 - m_j^2) f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} - [1 + 2(l_j^2 - m_j^2)] f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} \\
 &\quad + [1 + \frac{1}{2} (l_j^2 - m_j^2)] f_j^{dd\delta} V_{dd\delta} \} \eta_j \\
 H_{AC}(7, 10) &= \sum_{j=1}^4 \sqrt{3} m_j n_j \{ [n_j^2 - \frac{1}{2}(l_j^2 + m_j^2)] f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} + (l_j^2 + m_j^2 - n_j^2) f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} \\
 &\quad - \frac{1}{2} (l_j^2 + m_j^2) f_j^{dd\delta} V_{dd\delta} \} \eta_j
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{AC}(8, 1) &= \sqrt{3}V_{scda\sigma} \sum_{j=1}^4 l_j n_j f_j^{sd\sigma} \eta_j \\
H_{AC}(8, 2) &= \sum_{j=1}^4 n_j [\sqrt{3}l_j^2 f_j^{pd\sigma} V_{dp\sigma} + (1 - 2l_j^2) f_j^{pd\pi} V_{dp\pi}] \eta_j \\
H_{AC}(8, 3) &= \sum_{j=1}^4 l_j m_j n_j [\sqrt{3}f_j^{pd\sigma} V_{dp\sigma} - 2f_j^{pd\pi} V_{dp\pi}] \eta_j \\
H_{AC}(8, 4) &= \sum_{j=1}^4 l_j [\sqrt{3}n_j^2 f_j^{pd\sigma} V_{dp\sigma} + (1 - 2n_j^2) f_j^{pd\pi} V_{dp\pi}] \eta_j \\
H_{AC}(8, 5) &= \sqrt{3}V_{s^*cda\sigma} \sum_{j=1}^4 l_j n_j f_j^{s^*d\sigma} \eta_j \\
H_{AC}(8, 6) &= \sum_{j=1}^4 m_j n_j [3l_j^2 f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} + (1 - 4l_j^2) f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} + (l_j^2 - 1) f_j^{dd\delta} V_{dd\delta}] \eta_j \\
H_{AC}(8, 7) &= \sum_{j=1}^4 l_j m_j [3n_j^2 f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} + (1 - 4n_j^2) f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} + (n_j^2 - 1) f_j^{dd\delta} V_{dd\delta}] \eta_j \\
H_{AC}(8, 8) &= \sum_{j=1}^4 \{3l_j^2 n_j^2 f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} + [n_j^2 + l_j^2 - 4l_j^2 n_j^2] f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} \\
&\quad + [m_j^2 + n_j^2 + l_j^2 n_j^2] f_j^{dd\delta} V_{dd\delta}\} \eta_j \\
H_{AC}(8, 9) &= \sum_{j=1}^4 l_j n_j \left\{ \frac{3}{2} (l_j^2 - m_j^2) f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} + [1 - 2(l_j^2 - m_j^2)] f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} \right. \\
&\quad \left. - [1 - \frac{1}{2}(l_j^2 - m_j^2)] f_j^{dd\delta} V_{dd\delta} \right\} \eta_j \\
H_{AC}(8, 10) &= \sum_{j=1}^4 \sqrt{3} l_j n_j \left\{ [n_j^2 - \frac{1}{2}(l_j^2 + m_j^2)] f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} + (l_j^2 + m_j^2 - n_j^2) f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2}(l_j^2 + m_j^2) f_j^{dd\delta} V_{dd\delta} \right\} \eta_j \\
H_{AC}(9, 1) &= \frac{1}{2} \sqrt{3} V_{scda\sigma} \sum_{j=1}^4 (l_j^2 - m_j^2) f_j^{sd\sigma} \eta_j \\
H_{AC}(9, 2) &= \sum_{j=1}^4 l_j \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} (l_j^2 - m_j^2) f_j^{dp\sigma} V_{dp\sigma} + (1 - l_j^2 + m_j^2) f_j^{dp\pi} V_{dp\pi} \right] \eta_j \\
H_{AC}(9, 3) &= \sum_{j=1}^4 m_j \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} (l_j^2 - m_j^2) f_j^{dp\sigma} V_{dp\sigma} - (1 + l_j^2 - m_j^2) f_j^{dp\pi} V_{dp\pi} \right] \eta_j
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H_{AC}(9, 4) &= \sum_{j=1}^4 n_j (l_j^2 - m_j^2) \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} f_j^{dp\sigma} V_{dp\sigma} - f_j^{dp\pi} V_{dp\pi} \right] \eta_j \\
 H_{AC}(9, 5) &= \frac{1}{2} \sqrt{3} V_{s^*cda\sigma} \sum_{j=1}^4 (l_j^2 - m_j^2) f_j^{s^*d\sigma} \eta_j \\
 H_{AC}(9, 6) &= \sum_{j=1}^4 l_j m_j (l_j^2 - m_j^2) \left[ \frac{3}{2} f_j^{dp\sigma} V_{dp\sigma} - 2 f_j^{dp\pi} V_{dp\pi} + \frac{1}{2} f_j^{dp\delta} V_{dp\delta} \right] \eta_j \\
 H_{AC}(9, 7) &= \sum_{j=1}^4 m_j n_j \left\{ \frac{3}{2} (l_j^2 - m_j^2) f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} - [1 + 2(l_j^2 - m_j^2)] f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} \right. \\
 &\quad \left. + [1 + \frac{1}{2}(l_j^2 - m_j^2)] f_j^{dd\delta} V_{dd\delta} \right\} \eta_j \\
 H_{AC}(9, 8) &= \sum_{j=1}^4 l_j n_j \left\{ \frac{3}{2} (l_j^2 - m_j^2) f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} + [1 - 2(l_j^2 - m_j^2)] f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} \right. \\
 &\quad \left. - [1 - \frac{1}{2}(l_j^2 - m_j^2)] f_j^{dd\delta} V_{dd\delta} \right\} \eta_j \\
 H_{AC}(9, 9) &= \sum_{j=1}^4 \left\{ \frac{3}{4} (l_j^2 - m_j^2)^2 f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} + [l_j^2 + m_j^2 - (l_j^2 - m_j^2)^2] f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} \right. \\
 &\quad \left. + [n_j^2 + \frac{1}{4}(l_j^2 - m_j^2)^2] f_j^{dd\delta} V_{dd\delta} \right\} \eta_j \\
 H_{AC}(9, 10) &= \sum_{j=1}^4 \sqrt{3} (l_j^2 - m_j^2) \left\{ \frac{1}{2} [n_j^2 - \frac{1}{2}(l_j^2 + m_j^2)] f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} - m_j^2 f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{4} (1 + n_j^2) f_j^{dd\delta} V_{dd\delta} \right\} \\
 H_{AC}(10, 1) &= \sum_{j=1}^4 [n_j^2 - \frac{1}{2}(l_j^2 + m_j^2)] f_j^{sd\sigma} V_{sd\sigma} \\
 H_{AC}(10, 2) &= \sum_{j=1}^4 l_j \left\{ [n_j^2 - \frac{1}{2}(l_j^2 + m_j^2)] f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} - \sqrt{3} n_j^2 f_j^{pd\pi} V_{pd\pi} \right\} \\
 H_{AC}(10, 3) &= \sum_{j=1}^4 m_j \left\{ [n_j^2 - \frac{1}{2}(l_j^2 + m_j^2)] f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} - \sqrt{3} n_j^2 f_j^{pd\pi} V_{pd\pi} \right\} \\
 H_{AC}(10, 4) &= \sum_{j=1}^4 n_j \left\{ [n_j^2 - \frac{1}{2}(l_j^2 + m_j^2)] f_j^{pd\sigma} V_{pd\sigma} + \sqrt{3} (l_j^2 + m_j^2) f_j^{pd\pi} V_{pd\pi} \right\} \\
 H_{AC}(10, 5) &= \sum_{j=1}^4 [n_j^2 - \frac{1}{2}(l_j^2 + m_j^2)] f_j^{s^*d\sigma} V_{s^*d\sigma}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
H_{AC}(10, 6) &= \sum_{j=1}^4 \sqrt{3} l_j m_j \left\{ \left[ n_j^2 - \frac{1}{2} (l_j^2 + m_j^2) \right] f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} - 2n_j^2 f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} (1 + n_j^2) f_j^{dd\delta} V_{dd\delta} \right\} \\
H_{AC}(10, 7) &= \sum_{j=1}^4 \sqrt{3} m_j n_j \left\{ \left[ n_j^2 - \frac{1}{2} (l_j^2 + m_j^2) \right] f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} + (l_j^2 + m_j^2 - n_j^2) f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} (l_j^2 + m_j^2) f_j^{dd\delta} V_{dd\delta} \right\} \\
H_{AC}(10, 8) &= \sum_{j=1}^4 \sqrt{3} l_j n_j \left\{ \left[ n_j^2 - \frac{1}{2} (l_j^2 + m_j^2) \right] f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} + (l_j^2 + m_j^2 - n_j^2) f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} (l_j^2 + m_j^2) f_j^{dd\delta} V_{dd\delta} \right\} \\
H_{AC}(10, 9) &= \sum_{j=1}^4 \sqrt{3} (l_j^2 - m_j^2) \left\{ \frac{1}{2} \left[ n_j^2 - \frac{1}{2} (l_j^2 + m_j^2) \right] f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} - n_j^2 f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4} (1 + n_j^2) f_j^{dd\delta} V_{dd\delta} \right\} \\
H_{AC}(10, 10) &= \sum_{j=1}^4 \left[ n_j^2 - \frac{1}{2} (l_j^2 + m_j^2) \right] f_j^{dd\sigma} V_{dd\sigma} + 3n_j^2 (l_j^2 + m_j^2) f_j^{dd\pi} V_{dd\pi} \\
&\quad + \frac{3}{4} (l_j^2 + m_j^2) f_j^{dd\delta} V_{dd\delta}
\end{aligned}$$

La situación particular de la matriz hamiltoniana correspondiente a un semiconductor de bulto III-V con una tensión uniaxial orientada en la dirección cristalográfica [111] se obtendría, en primer lugar, sustituyendo los vectores y cosenos directores presentados en la segunda parte de estas notas. En segundo lugar, como demostraron Jancu y Voisin, en dependencia de la dirección de la tensión es necesario realizar una modificación en los elementos de la matriz hamiltoniana [31]. Veamos esto con un poco más de detalle.

### Tensión a lo largo de la dirección [001]

En la misma referencia de 1998, Jancu y colaboradores mencionan la modificación que sufriría la matriz hamiltoniana TB  $sp^3s^*d^5$  cuando el material experimenta una tensión uniaxial a lo largo de la dirección [001]. De acuerdo con este trabajo, esta tensión provoca un campo cristalino tetragonal que rompe la degeneración de los niveles atómicos  $xy$  (a lo

largo de  $z$ ) y  $xz$ ,  $yz$  (en el plano  $(x, y)$ ). Por conveniencia, a la hora de tener en cuenta esta tensión, se limitan a considerar únicamente las energías *on-site* de estos estados  $d$ , suponiendo que existirá una dependencia lineal entre estas energías y las componentes del tensor de tensiones  $\epsilon$ :

$$\begin{aligned} E_{xy} &= E_d[1 + 2b_d(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})], \\ E_{xz} = E_{yz} &= E_d[1 - b_d(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})], \end{aligned}$$

donde  $b_d$  es el parámetro de cizalladura de los estados  $d$  que se ajusta para reproducir el potencial de deformación correspondiente para el borde de la banda de valencia. Entonces, el cambio de la matriz hamiltoniana sería, solamente, la modificación de los elementos diagonales

$$\begin{aligned} E_{xy} &= E_d[1 + 2b_d(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})], \\ E_{xz} = E_{yz} &= E_d[1 - b_d(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})], \end{aligned}$$

por los elementos diagonales

$$\begin{aligned} H_{AA}(6, 6) &= E_d^a[1 + 2b_{001}(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})], \\ H_{AA}(7, 7) &= H_{AA}(8, 8) = E_d^a[1 - b_{001}(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})], \\ H_{AA}(9, 9) &= H_{AA}(10, 10) = E_d^a, \\ H_{CC}(6, 6) &= E_d^c[1 + 2b_{001}(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})], \\ H_{CC}(7, 7) &= H_{CC}(8, 8) = E_d^c[1 - b_{001}(\epsilon_{zz} - \epsilon_{xx})], \\ H_{CC}(9, 9) &= H_{CC}(10, 10) = E_d^c. \end{aligned}$$

En el trabajo de la ref. [31], el parámetro  $b_{001}$  aparece reportado para los materiales IV y ZB III-V (no nitruros).

### Tensión a lo largo de la dirección [111]

Más adelante, Jancu and Voisin [32], relaboraron el tratamiento de las deformaciones tetragonales y trigonales en semiconductores de zinc-blenda. La discusión dada en ese trabajo ilustra adecuadamente la filosofía de modificación de los modelos TB semiempíricos para incorporar las deformaciones asociadas a la tensión y remitimos al lector a ese trabajo.

A diferencia del caso [001], la tensión uniaxial a lo largo de la dirección [111] rompe también la degeneración de los orbitales  $d$ . Si se elige una nueva base de vectores en

la que la dirección  $z$  coincide con la orientación  $[111]$  (ver segunda parte de estas notas) las energías *on-site* que se modifican son:

$$\begin{aligned} E_{d_{xz}} &= E_{d_{yz}} = E_d[1 + \delta_{111}(\bar{\epsilon}_z - \bar{\epsilon}_x)], \\ E_{d_{xy}} &= E_{d_{z^2-y^2}} = E_d, \\ E_{d_{3z^2-r^2}} &= E_d[1 - 2\delta_{111}(\bar{\epsilon}_z - \bar{\epsilon}_x)], \\ \bar{\epsilon}_z - \bar{\epsilon}_x &= \frac{8}{3}(1 - \zeta)\epsilon_{xy}, \end{aligned}$$

entendiendo ahora que las direcciones  $x, y, z$  se refieren a la base rotada mencionada en el párrafo anterior pero la componente de deformación por cizalladura del tensor de tensiones  $\epsilon_{xy}$  está referida a la base original sin los ejes rotados.  $\zeta$  es el llamado parámetro de deformación interna o parámetro de Kleinman y de él vamos también a hablar en la segunda parte de las notas.

Con esto, en las submatrices  $H_{AA}$  y  $H_{CC}$  deberán realizarse las siguientes modificaciones:

Sustituir los elementos diagonales

$$\begin{aligned} H_{AA}(6, 6) &= H_{AA}(7, 7) = H_{AA}(8, 8) = H_{AA}(9, 9) = H_{AA}(10, 10) = E_d^a, \\ H_{CC}(6, 6) &= H_{CC}(7, 7) = H_{CC}(8, 8) = H_{CC}(9, 9) = H_{CC}(10, 10) = E_d^c, \end{aligned}$$

por los elementos diagonales

$$\begin{aligned} H_{AA}(6, 6) &= H_{AA}(9, 9) = E_d^a, \\ H_{AA}(7, 7) &= H_{AA}(8, 8) = E_d^a[1 + \delta_{111}(\bar{\epsilon}_z - \bar{\epsilon}_x)], \\ H_{AA}(10, 10) &= E_d^a[1 - 2\delta_{111}(\bar{\epsilon}_z - \bar{\epsilon}_x)], \\ H_{CC}(6, 6) &= H_{CC}(9, 9) = E_d^c, \\ H_{CC}(7, 7) &= H_{CC}(8, 8) = E_d^c[1 + \delta_{111}(\bar{\epsilon}_z - \bar{\epsilon}_x)], \\ H_{CC}(10, 10) &= E_d^c[1 - 2\delta_{111}(\bar{\epsilon}_z - \bar{\epsilon}_x)], \end{aligned}$$

Por otra parte, los autores discuten que en el caso de la tensión uniaxial también es necesario modificar las energías *on-site* asociadas a los orbitales  $p$ . En este sentido se propone modificar las energías *on-site* (usando nuevamente la base  $(111)$ ) de los orbitales  $p$  según

$$\begin{aligned} E_{p_x} &= E_{p_y} = E_p[1 + \pi_{111}(\bar{\epsilon}_z - \bar{\epsilon}_x)], \\ E_{p_z} &= E_p[1 - 2\pi_{111}(\bar{\epsilon}_z - \bar{\epsilon}_x)], \end{aligned}$$

de modo que habrá que realizar la sustitución de los elementos diagonales

$$H_{AA}(2,2) = H_{AA}(3,3) = H_{AA}(4,4) = E_p^a,$$

$$H_{AA}(2,2) = H_{AA}(3,3) = H_{AA}(4,4) = E_p^a,$$

por los nuevos elementos

$$H_{AA}(2,2) = H_{AA}(3,3) = E_p^a[1 + \pi_{111}(\bar{\epsilon}_z - \bar{\epsilon}_x)],$$

$$H_{AA}(4,4) = E_p^a[1 - 2\pi_{111}(\bar{\epsilon}_z - \bar{\epsilon}_x)],$$

$$H_{CC}(2,2) = H_{CC}(3,3) = E_p^c[1 + \pi_{111}(\bar{\epsilon}_z - \bar{\epsilon}_x)],$$

$$H_{CC}(4,4) = E_p^c[1 - 2\pi_{111}(\bar{\epsilon}_z - \bar{\epsilon}_x)].$$

En la referencia [32] la parametrización TB que incluye los valores de los coeficientes  $b_{001}$ ,  $\delta_{111}$ ,  $\pi_{111}$  solamente aparece reportada para el Ge. Así que por el momento no parece estar disponible para los semiconductores de zinc-blenda.

**Nota1:** Los valores de los parámetros TB necesarios aparecen en la Ref. [31] para los elementos C, Si y Ge y los semiconductores III-V (no nitruros).

**Nota 2:** Es preciso mencionar que la inclusión de la tensión en un modelo semi-empírico  $sp^3s^*d^5$  a través de la modificación de los parámetros *on-site* ha sido tratada de una manera diferente por Niquet *et al* [34].

## Apéndice B

# Estados electrónicos en un pozo cuántico considerando noparabolicidad

### B.1. Solución de la ecuación de masa efectiva para la función envolvente incluyendo efecto de no parabolicidad

En forma general, la ecuación diferencial tiene la forma:

$$-\hbar^4 a_4 \psi^{IV}(z) - \hbar^2 a_2 \psi''(z) + V(z)\psi(z) = E\psi(z) \quad (\text{B.1})$$

En un problema , donde  $V(z)$  es seccionalmente constante tenemos las siguientes situaciones

- a) Cuando  $E > V$  en algunas secciones,
- b) Cuando  $E < V$  en algunas secciones.

---

Analicemos el caso a)  $E > V$ . Si proponemos la solución en la forma  $\psi(z) \sim e^{ik}$ , la ecuación secular resultante es:

$$\hbar^4 a_4 k^4 - \hbar^2 a_2 k^2 + (E - V) = 0,$$

que tiene las soluciones:

$$k^2 = \frac{\hbar^2 a_2}{2\hbar^4 a_4} \pm \frac{\sqrt{\hbar^4 a_2^4 - 4\hbar^4 a_4(E - V)}}{2\hbar^4 a_4}$$

$$k^2 = \frac{a_2}{2\hbar^2 a_4} \left[ 1 \pm \left( 1 - \frac{4(E - V)a_4}{a_2^2} \right)^{1/2} \right]$$

Entonces, hay cuatro valores posibles para  $k$  :

$$k_1 = \left[ \frac{a_2}{2\hbar^2 a_4} \left[ 1 + \left( 1 - \frac{4(E - V)a_4}{a_2^2} \right)^{1/2} \right] \right]^{1/2},$$

$$k_2 = - \left[ \frac{a_2}{2\hbar^2 a_4} \left[ 1 + \left( 1 - \frac{4(E - V)a_4}{a_2^2} \right)^{1/2} \right] \right]^{1/2},$$

$$k_3 = \left[ \frac{a_2}{2\hbar^2 a_4} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{4(E - V)a_4}{a_2^2} \right)^{1/2} \right] \right]^{1/2},$$

$$k_4 = - \left[ \frac{a_2}{2\hbar^2 a_4} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{4(E - V)a_4}{a_2^2} \right)^{1/2} \right] \right]^{1/2}.$$

Resulta importante analizar estos valores en el límite cuando  $a_4 \rightarrow 0$  (límite parabólico).

Tenemos:

$$\sqrt{1 - \frac{4a_4}{a_2^2}(E - V)} \approx 1 - \frac{2a_4}{a_2^2}(E - V) + \dots$$

demodo que cuando  $a_4$  es muy pequeño, el comportamiento de

$$1 + \sqrt{1 - \frac{4a_4}{a_2^2}(E - V)} \approx 2 - \frac{2a_4}{a_2^2}(E - V) + \dots$$

y

$$1 - \sqrt{1 - \frac{4a_4}{a_2^2}(E - V)} \approx \frac{2a_4}{a_2^2}(E - V) + \dots,$$

por lo que, al despreciar los términos de orden superior en  $\mathbf{a}_4$ , vemos que:

$$\begin{aligned} k_1 &\simeq \left[ \frac{a_2}{a_4 \hbar^2} - \frac{1}{a_2 \hbar^2} (E - V) \right]^{1/2} \longrightarrow \infty \text{ cuando } \mathbf{a}_4 \rightarrow \mathbf{0} \\ k_3 &\simeq \left[ \frac{1}{a_2 \hbar^2} (E - V) \right]^{1/2} \longrightarrow \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - V)} \text{ si, tomamos } \mathbf{a}_2 = \frac{1}{2m} \end{aligned}$$

Por lo tanto se recuperan las soluciones del caso parabólico de tipo Schrödinger. Es decir las soluciones  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$  no reproducen correctamente el límite parabólico, mientras que las soluciones  $\mathbf{k}_3$  y  $\mathbf{k}_4$  sí lo hacen y son las que vamos a conservar.

Llamaremos

$$k = \left[ \frac{a_2}{2a_4 \hbar^2} \left[ 1 - \left( \frac{4a_4}{a_2^2} (E - V) \right)^{1/2} \right] \right]^{1/2}$$

y con esta, escribimos la solución general –con sentido físico– para la ecuación de cuarto orden como:

$$\psi(z) = A \cos kz + B \sin kz$$

Caso  $E < V$ . Este es conocido como *clásicamente prohibido*. Por esa razón, si la sección donde  $E < V$  se extiende infinitamente (y relacionamos, como es usual, a  $\psi(z)$  con la probabilidad de localización de la partícula) debe satisfacerse que  $|\psi(z)|^2 \rightarrow \mathbf{0}$  cuando  $|z| \rightarrow \infty$ . Entonces, proponemos la solución de la forma  $e^{\kappa z}$  y al sustituir en la ecuación diferencial tenemos:

$$-\hbar^4 a_4 \kappa^4 - \hbar^2 a_2 \kappa^2 + (V - E) = 0$$

y encontramos que:

$$\kappa^2 = \frac{a_2}{2a_4 \hbar^2} \left[ -1 \pm \sqrt{1 + \frac{4(V - E)}{a_2^2} a_4} \right]$$

Ahora, como  $\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_4, (V - E) > \mathbf{0}$ , la solución con el signo  $+$  será siempre positiva;

$$\kappa^2 = \frac{a_2}{2a_4 \hbar^2} \left[ \sqrt{1 + \frac{4(V - E)}{a_2^2} a_4} - 1 \right] > 0,$$

mientras que la solución con el signo  $-$  será siempre negativa:

$$\kappa^2 = -\frac{a_2}{2a_4\hbar^2} \left[ 1 + \sqrt{1 + \frac{4(V-E)}{a_2^2}a_4 + 1} \right] < 0.$$

Con esto, las cuatro soluciones para  $\kappa$  van a ser:

$$\begin{aligned}\kappa_1 &= \left[ \frac{a_2}{2a_4\hbar^2} \left[ \sqrt{1 + \frac{4(V-E)}{a_2^2}a_4} - 1 \right] \right]^{1/2}, \\ \kappa_2 &= - \left[ \frac{a_2}{2a_4\hbar^2} \left[ \sqrt{1 + \frac{4(V-E)}{a_2^2}a_4} - 1 \right] \right]^{1/2}, \\ \kappa_3 &= i \left[ \frac{a_2}{2a_4\hbar^2} \left[ \sqrt{1 + \frac{4(V-E)}{a_2^2}a_4 + 1} \right] \right]^{1/2}, \\ \kappa_4 &= -i \left[ \frac{a_2}{2a_4\hbar^2} \left[ \sqrt{1 + \frac{4(V-E)}{a_2^2}a_4 + 1} \right] \right]^{1/2}.\end{aligned}$$

Las soluciones reales con  $\kappa_1$  y  $\kappa_2$  son las que pueden dar cuenta del tipo de movimiento adecuado en la región clásicamente prohibida. Pero queda por ver si las mismas describen correctamente el límite parabólico cuando  $a_4 \rightarrow 0$ .

Podemos verificar que para  $a_4$  pequeña se puede escribir:

$$\sqrt{1 + \frac{4a_4}{a_2^2}(V-E)} \approx 1 + \frac{2a_4}{a_2^2}(V-E) + o(a^4),$$

y se tiene entonces que:

$$\begin{aligned}\sqrt{1 + \frac{4a_4}{a_2^2}(V-E)} - 1 &\approx \frac{2a_4}{a_2^2}(V-E) + o(a^4) \\ \sqrt{1 + \frac{4a_4}{a_2^2}(V-E)} + 1 &\approx 2 + \frac{2a_4}{a_2^2}(V-E) + o(a^4)\end{aligned}$$

por lo que, al despreciar los terminos de orden superior en  $a_4 [o(a^4)]$  vemos que:

$$\begin{aligned}\kappa_{1,2} &\simeq \pm \left[ \frac{a_2}{2a_4\hbar^2} \frac{2a_4(V-E)}{a_2^2} \right]^{1/2} = \pm \sqrt{\frac{V-E}{a_2\hbar^2}} = \pm \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V-E)} \\ \kappa_{3,4} &\simeq \pm i \left[ \frac{V-E}{a_2\hbar^2} + \frac{a_2}{a_4\hbar^2} \right]^{1/2} \longrightarrow \pm i\infty \quad \text{cuando} \quad a_4 \rightarrow 0.\end{aligned}$$

donde en la primera de las expresiones usamos  $a_2 = \frac{1}{2m}$ .

Por consiguiente, las soluciones reales de  $\kappa$  reproducen correctamente la forma del número de onda en el límite parabólico. Así, en estas regiones espaciales, será posible escribir (si  $\kappa = \left[ \frac{a_2}{2a_4\hbar^2} \left[ 1 + \frac{4a_4(V-E)}{a_2^2} \right]^{1/2} - 1 \right]^{1/2}$ )

$$\psi(z) = Ce^{\kappa z} + De^{-\kappa z} \quad \text{o} \quad \psi(z) = C \sinh \kappa z + D \cosh \kappa z$$

si la región donde  $E < V$  es finita en extensión, o

$$\begin{aligned}\psi(z) &= Ce^{\kappa z}, \quad \text{si la región} \longrightarrow -\infty \\ \psi(z) &= De^{-\kappa z}, \quad \text{si la región} \longrightarrow +\infty\end{aligned}$$

### B.1.1. Acerca de las condiciones de frontera en las intercaras

Cuando los parámetros básicos del sistema ( $a_2, a_4$ ) varían con la posición la ec (1) debe modificarse como:

$$-\hbar^4 \frac{d^2}{dz^2} \left[ a_4(z) \frac{d^2}{dz^2} \right] \psi(z) - \hbar^2 \frac{d}{dz} \left[ a_2(z) \frac{d}{dz} \right] \psi(z) + V(z) \psi(z) = E \psi(z) \quad (\text{B.2})$$

que es una manera de asegurar la hermiticidad del operador lineal de la energía. En un problema real con intercaras, la energía potencial  $V(z)$  tiene naturaleza continua (el campo eléctrico a través de la intercara, al ocurrir el reacomodo de cargas en el equilibrio, es continuo). Además, por hipotesis básica, la función de onda envolvente  $\psi$  es, también, una función continua. Entonces, si en  $z = z_0$  existe una intercara y calculamos:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{z_0-\epsilon}^{z_0+\epsilon} \left[ -\hbar^4 \frac{d^2}{dz^2} \left[ a_4(z) \frac{d^2}{dz^2} \right] + \hbar^2 \frac{d}{dz} \left[ a_2(z) \frac{d}{dz} \right] + (E - V) \right] \psi(z) dz = 0$$

$$\begin{aligned}
& \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \hbar^4 \left[ \frac{d}{dz} \left[ a_4(z) \frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} \right] \right]_{z_0+\epsilon} - \frac{d}{dz} \left[ a_4(z) \frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} \right]_{z_0-\epsilon} \Bigg] + \\
& + \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \hbar^2 \left[ a_2(z) \frac{d\psi(z)}{dz} \right]_{z_0+\epsilon} - a_2(z) \frac{d\psi(z)}{dz} \Bigg|_{z_0-\epsilon} \Bigg] + \\
& + \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{z_0-\epsilon}^{z_0+\epsilon} (E - V(z)) \psi(z) dz = 0
\end{aligned}$$

Pero la continuidad de  $\psi(z)$  y de  $V(z)$  implica que:  $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{z_0-\epsilon}^{z_0+\epsilon} (E - V(z)) \psi(z) dz$  se anula cuando  $\epsilon \rightarrow 0$ . Por tanto, nos vamos a quedar con:

$$\begin{aligned}
a_2(z_{0+}) \psi'(z_{0+}) + \hbar^2 \left[ a_4'(z_{0+}) \psi''(z_{0+}) + a_4(z_{0+}) \psi'''(z_{0+}) \right] = \\
a_2(z_{0-}) \psi'(z_{0-}) + \hbar^2 \left[ a_4'(z_{0-}) \psi''(z_{0-}) + a_4(z_{0-}) \psi'''(z_{0-}) \right]
\end{aligned}$$

Ahora, si la variación de los coeficientes  $a_2(z)$  y  $a_4(z)$  con la posición es del tipo seccionalmente constante –constantes pero no iguales a ambos lados de las intercaras– vamos a tener que  $a_2'(z) = a_4'(z) \equiv 0$  en cada capa y las condiciones de empalme para  $\psi(z)$  en  $z = z_0$  serán:

$$i) \psi(z_{0-}) = \psi(z_{0+})$$

$$ii) a_2(z_{0+}) \psi'(z_{0+}) + \hbar^2 a_4(z_{0+}) \psi'''(z_{0+}) = a_2(z_{0-}) \psi'(z_{0-}) + \hbar^2 a_4(z_{0-}) \psi'''(z_{0-})$$

En el caso de no parabolicidad en que el movimiento libre tiene una energía de la forma

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \left( 1 - \alpha \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right),$$

tenemos que  $a_2(z) = \frac{1}{2m^*(z)}$ ;  $a_4(z) = \frac{\alpha(z)}{4m^{*2}(z)}$ . Entonces, la condición *ii)* se escribe como:

$$ii) \frac{1}{m^*(z_{0-})} \psi'(z_{0-}) + \frac{\hbar^2 \alpha(z_{0-})}{2m^{*2}(z_{0-})} \psi'''(z_{0-}) = \frac{1}{m^*(z_{0+})} \psi'(z_{0+}) + \frac{\hbar^2 \alpha(z_{0+})}{2m^{*2}(z_{0+})} \psi'''(z_{0+})$$

## B.2. Estados electrónicos en un ASQW

El operador de Hamilton para el problema de una banda de energía no-parabólica es:

$$\hat{H}_{NP} = -\frac{\hbar^4}{4} \frac{d^2}{dz^2} \left[ \frac{\alpha(z)}{m^2(z)} \frac{d^2}{dz^2} \right] - \frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \left[ \frac{1}{m(z)} \frac{d}{dz} \right] + V(z) \quad (B.3)$$

donde se supone que la masa efectiva  $m$  es una función seccionalmente constante de  $z$ , al igual que el parámetro de no-parabolicidad  $\alpha$ . Si usamos un esquema de perfil de potencial que corresponde a un pozo cuántico asimétrico escalonado (tanto por composición como por geometría) encerrado en barreras de igual altura:

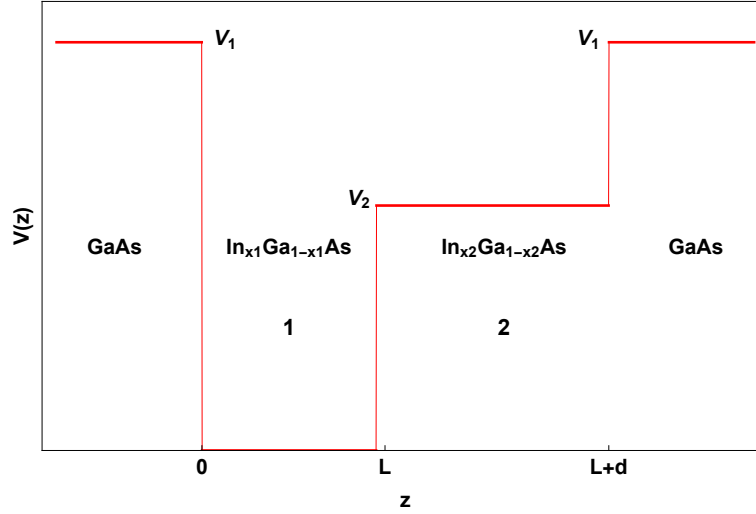


Figura B.1: La representación esquemática del perfil de la banda de conducción en el caso de un pozo cuántico asimétrico de tipo escalón.

Definimos unidades atómicas con la información del GaAs. El radio de Bohr efectivo es

$$a_1^* = \frac{4\phi\hbar^2}{e^2} \frac{\epsilon_1}{m_1}$$

y las longitudes se definen como  $z = a_1 y$ . De esta, forma los términos diferenciales:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2}{dz^2} &\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m_1 a_1^2} \frac{d^2}{dy^2} \\ -\frac{\hbar^4}{(2m_1)^2} \frac{d^4}{dz^4} &\rightarrow -\left(\frac{\hbar^2}{2m_1 a_1^2}\right)^2 \frac{d^4}{dy^4} \end{aligned}$$

pero, en esta unidades, la cantidad  $\frac{\hbar^2}{2m_1 a_1^2}$  es igual a un Ridberg efectivo ( $R^* y$ ), de modo que en las regiones tipo I la ecuación (1) se rescribe como:

$$\left[ -\alpha_1 \frac{d^4}{dy^4} - \frac{d^2}{dy^2} + V_1 \right] \psi_I(y) = E \psi_I(y), \quad (\text{B.4})$$

donde tanto  $V_1$  como  $E$  deben considerarse como múltiplos de  $1R_y^*$  y el coeficiente de

no-parabolicidad, que se define como

$$\alpha_1 = \left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right)^2 \frac{1}{(E_{g1} + \Delta_1)(3E_{g1} + \Delta_1)} \left(3E_{g1} + 4\Delta_1 + 2\frac{\Delta_1^2}{E_{g1}}\right),$$

que tiene unidades de inverso de energía, debe escribirse como un múltiplo de  $\mathbf{1}R_y^{*-1}$ . Para eso, en la expresión anterior, tanto la energía del gap  $E_{g1}$  como la de desdoblamiento por spin-orbita,  $\Delta_1$ , del material de la barrera, deben darse como múltiplos de  $\mathbf{1}R_y^*$ . Debemos aclarar aquí, que en el cálculo que condujo a los resultados del capítulo 3, nosotros derivamos directamente el parámetro de no parabolicidad del perfil calculado para la banda de conducción en cada material. Sin embargo, en el marco de la teoría  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , la expresión anterior es la usualmente empleada.

De acuerdo con esto, las expresiones para la ecuación de masa efectiva en las regiones II y III son:

$$\left[-\alpha_2 \gamma_2^2 \frac{d^4}{dy^4} - \gamma_2 \frac{d^2}{dy^2} + V_2\right] \psi_{II}(y) = E \psi_{II}(y) \quad (\text{B.5})$$

$$\left[-\alpha_3 \gamma_3^2 \frac{d^4}{dy^4} - \gamma_3 \frac{d^2}{dy^2} + V_3\right] \psi_{III}(y) = E \psi_{III}(y) \quad (\text{B.6})$$

donde  $\gamma_2 = \frac{m_1}{m_2}$ ;  $\gamma_3 = \frac{m_1}{m_3}$ .

Primero resolvemos para  $E < V_2$ . Para las regiones **I** tenemos:

$$\psi_I(\zeta) = \begin{cases} A e^{\kappa_1 \zeta}; & \zeta < 0 \\ F e^{-\kappa_1 \zeta}; & \zeta > L + d \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

Para las regiones **II**, **III** tenemos:

$$\psi_{II}(\zeta) = B \sin k_2 \zeta + C \cos k_2 \zeta \quad (\text{B.8})$$

$$\psi_{III}(\zeta) = D e^{\kappa_{III} \zeta} + E e^{-\kappa_{III} \zeta} \quad (\text{B.9})$$

con:

$$\kappa_1 = \left[ \frac{1}{2\alpha_1} \left[ \sqrt{1 + 4\alpha_1(V_1 - E)} - 1 \right] \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.10})$$

$$k_2 = \left[ \frac{1}{2\alpha_2 \gamma_2} \left[ 1 - \sqrt{1 - 4\alpha_2 E} \right] \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.11})$$

$$\kappa_3 = \left[ \frac{1}{2\alpha_3 \gamma_3} \left[ \sqrt{1 + 4\alpha_3(V_2 - E)} - 1 \right] \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.12})$$

Para regiones donde  $V_2 < E < V_1$ , tenemos la misma forma para  $\psi_I(\zeta)$  y  $\psi_{II}(\zeta)$ , pero en la región **III**:

$$\psi_{III}(\zeta) = D \sin k_3 \zeta + E \cos k_3 \zeta \quad (\text{B.13})$$

$$\text{con} \quad k_3 = \left[ \frac{1}{2\alpha_3\gamma_3} \left[ 1 - \sqrt{1 - 4\alpha_3(E - V_2)} \right] \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.14})$$

Vamos con las condiciones de frontera, que para este caso son las siguientes:

$$\psi(\zeta_-) = \psi(\zeta_+) \quad (\text{B.15})$$

$$\gamma_- \psi'(\zeta_-) + \alpha_- \gamma_-^2 \psi'''(\zeta_-) = \gamma_+ \psi'(\zeta_+) + \alpha_+ \gamma_+^2 \psi'''(\zeta_+) \quad (\text{B.16})$$

Donde  $\zeta_-$  y  $\zeta_+$  están en lados alternados, inmediatos a la interface y  $\alpha_{\pm}, \gamma_{\pm}$  son los correspondientes valores de los parámetros de estos lados (no olvidar que  $\gamma_1 = 1$ ). Ahora las condiciones de frontera incluyen derivadas de tercer orden.

### B.3. Condiciones de continuidad para las soluciones. Rango $E < V_2$

**Caso  $\zeta = 0$ :** mediante las condiciones de frontera en el origen, vamos a conectar la solución en la región **I** (GaAs), con parámetros  $\alpha_1, \gamma_1$  y  $\varkappa_1$ , con la solución en la región **II** (cuyo material es  $\text{In}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}\text{As}$ ), de parámetros  $\alpha_2, \gamma_2$  y  $k_2$ :

$$A = C$$

$$\varkappa_1(1 + \alpha_1 \varkappa_1^2)A = \gamma_2 k_2(1 - \alpha_2 \gamma_2 k_2^2)B \quad (\text{B.17})$$

e introduzcamos las notaciones:

$$\sigma_1 = \varkappa_1(1 + \alpha_1 \varkappa_1^2)$$

$$\sigma_2 = \gamma_2 k_2(1 - \alpha_2 \gamma_2 k_2^2) \quad (\text{B.18})$$

Entonces

$$\sigma_1 A = \sigma_2 B \quad \therefore \quad B = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} A \quad (\text{B.19})$$

**Caso  $\zeta = L$ .** Aquí tenemos que conectar las soluciones de las regiones **II** y **III** (donde está el escalón de  $\text{In}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}\text{As}$ ):

$$B \sin k_2 L + C \cos k_2 L = D e^{\varkappa_3 L} + E e^{\varkappa_3 L};$$

$$\begin{aligned} \gamma_2 k_2 (1 - \alpha_2 \gamma_2 k_2^2) B \cos k_2 L - \gamma_2 k_2 (1 - \alpha_2 \gamma_2 k_2^2) C \sin k_2 L = \\ = \gamma_3 \varkappa_3 (1 + \alpha_3 \gamma_3 \varkappa_3^2) D e^{\varkappa_3^2 L} - \gamma_3 \varkappa_3 (1 + \alpha_3 \gamma_3 \varkappa_3^2) E e^{-\varkappa_3^2 L} \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$

y llamando

$$\sigma_3 = \gamma_3 \varkappa_3 (1 + \alpha_3 \gamma_3 \varkappa_3^2) \quad (\text{B.21})$$

entonces

$$\sigma_2 B \cos k_2 L - \sigma_2 C \sin k_2 L = \sigma_3 D e^{\varkappa_3^2 L} - \sigma_3 E e^{-\varkappa_3^2 L} \quad (\text{B.22})$$

Entonces, combinando las ecuaciones anteriores llegamos a:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} A \sin k_2 L + A \sin k_2 L = D e^{\varkappa_3 L} + E e^{-\varkappa_3 L}; \quad (\text{B.23})$$

$$\sigma_1 A \cos k_2 L - \sigma_2 A \sin k_2 L = \sigma_3 D e^{\varkappa_3 L} - \sigma_3 E e^{-\varkappa_3 L}, \quad (\text{B.24})$$

de donde, podemos derivar las expresiones para escribir las constantes  $D$  y  $E$  en términos de la constante  $A$ :

$$D = \frac{1}{2} \left[ \left(1 + \frac{\sigma_1}{\sigma_3}\right) \cos k_2 L + \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} - \frac{\sigma_2}{\sigma_3}\right) \sin k_2 L \right] e^{-\varkappa_3 L} A; \quad (\text{B.25})$$

$$E = \frac{1}{2} \left[ \left(1 - \frac{\sigma_1}{\sigma_3}\right) \cos k_2 L + \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_3}\right) \sin k_2 L \right] A e^{\varkappa_3 L}. \quad (\text{B.26})$$

**Caso  $\zeta = L + d$ :** En este punto, aplicamos las condiciones de frontera para el empalme de las soluciones de las regiones **III** y **I** (barrera de la derecha, donde, nuevamente está el GaAs):

$$D e^{\varkappa_3(L+d)} + E e^{-\varkappa_3(L+d)} = F e^{-\varkappa_1(L+d)} \quad (\text{B.27})$$

$$\sigma_3 D e^{\varkappa_3(L+d)} - \sigma_3 E e^{-\varkappa_3(L+d)} = -\sigma_3 F e^{-\varkappa_1(L+d)} \quad (\text{B.28})$$

En este caso, la relación de  $F$  con  $A$  se obtiene a través de:

$$F = \left[ D e^{\varkappa_3(L+d)} + E e^{-\varkappa_3(L+d)} \right] e^{\varkappa_1(L+d)} \quad (\text{B.29})$$

Sustituyendo las expresiones para  $D$  y  $E$  derivadas más arriba llegamos a:

$$\begin{aligned} F = \frac{1}{2} \left[ \left[ \left(1 + \frac{\sigma_1}{\sigma_3}\right) \cos k_2 L + \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} - \frac{\sigma_2}{\sigma_3}\right) \sin k_2 L \right] e^{\varkappa_3 d} + \right. \\ \left. + \left[ \left(1 - \frac{\sigma_1}{\sigma_3}\right) \cos k_2 L + \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} + \frac{\sigma_2}{\sigma_3}\right) \sin k_2 L \right] e^{-\varkappa_3 d} \right] e^{\varkappa_1(L+d)} A. \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

El sistema de ecuaciones asociado a las condiciones de frontera para la función de onda y la combinación de sus derivadas primera y tercera, para  $E < V_2$  es:

$$A + 0B - C + 0D + 0E + 0F = 0$$

$$\sigma_1 A - \sigma_2 B + 0C + 0D + 0E + F = 0$$

$$0A + (\sin k_2 L)B + (\cos k_2 L)C - e^{\varkappa_3 L}D - e^{-\varkappa_3 L}E + 0F = 0$$

$$0A + \sigma_2(\cos k_2 L)B - \sigma_2(\sin k_2 L)C - \sigma_3 e^{\varkappa_3 L}D + \sigma_3 e^{-\varkappa_3 L}E + 0F = 0$$

$$0A + 0B + 0C + e^{\varkappa_3(L+d)}D + e^{-\varkappa_3(L+d)}E - e^{-\varkappa_1(L+d)}F = 0$$

$$0A + 0B + 0C + \sigma_3 e^{\varkappa_3(L+d)}D - \sigma_3 e^{-\varkappa_3(L+d)}E + \sigma_1 e^{-\varkappa_1(L+d)}F = 0$$

Una vez determinadas las constantes de integración  $B, C, D, E, F$ , en términos de la constante de normalización  $A$ , necesitamos encontrar cuáles son las energías permitidas en el sistema para el rango considerado. Las mismas se obtienen a partir de anular el determinante característico:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ \sigma_1 & -\sigma_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sin k_2 L & \cos k_2 L & -e^{\varkappa_3 L} & -e^{-\varkappa_3 L} & 0 \\ 0 & \sigma_2 \cos k_2 L & -\sigma_2 \sin k_2 L & -\sigma_3 e^{\varkappa_3 L} & \sigma_3 e^{-\varkappa_3 L} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{\varkappa_3(L+d)} & e^{-\varkappa_3(L+d)} & -e^{-\varkappa_1(L+d)} \\ 0 & 0 & 0 & \sigma_3 e^{\varkappa_3(L+d)} & -\sigma_3 e^{-\varkappa_3(L+d)} & \sigma_1 e^{-\varkappa_1(L+d)} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{B.31})$$

recordando que

$$\sigma_1 = \varkappa_1(1 + \alpha_1 \varkappa_1^2).$$

$$\sigma_2 = \gamma_2 k_2(1 - \alpha_2 \gamma_2 k_2^2).$$

$$\sigma_3 = \gamma_3 \varkappa_3(1 + \alpha_3 \gamma_3 \varkappa_3^2).$$

#### B.4. Condiciones de continuidad para las soluciones. Rango $E > V_2$

Caso  $\zeta = 0$ , ( $\gamma_1 = 1$ ). En esta situación tenemos:

$$A = C \quad (\text{B.32})$$

$$\begin{aligned} \varkappa_1(1 + \varkappa_1^2)A &= \gamma_2 k_2(1 - \alpha_2 \gamma_2 k_2^2)B \\ \sigma_1 A &= \sigma_2 B \quad \therefore \quad B = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \end{aligned} \quad (\text{B.33})$$

Caso  $\zeta = L$ . Aquí tenemos:

$$\begin{aligned} B \sin k_2 L + C \cos k_2 L &= D \sin k_3 L + E \cos k_3 L \\ \sigma_2 B \cos k_2 L - \sigma_2 C \sin k_2 L &= \xi_3 D \cos k_3 L - \xi_3 E \sin k_3 L \end{aligned}$$

donde

$$\xi_3 = \gamma_2 k_3 (1 - \alpha_3 \gamma_3^2) \quad (\text{B.34})$$

Sustituyendo  $C$  y  $B$  de las expresiones de arriba:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} A \sin k_2 L + A \cos k_2 L = D \sin k_3 L + E \cos k_3 L \quad (\text{B.35})$$

$$\sigma_1 A \cos k_2 L - \sigma_2 A \sin k_2 L = \xi_3 D \cos k_3 L - \xi_3 E \sin k_3 L \quad (\text{B.36})$$

la manipulación de estas ecuaciones nos permite escribir las constantes  $D$  y  $E$  como:

$$D = \left[ (\cos k_2 L + \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \sin k_2 L) \sin k_3 L + (\frac{\sigma_1}{\xi_3} \cos k_2 L - \frac{\sigma_2}{\xi_3} \sin k_2 L) \cos k_3 L \right] A \quad (\text{B.37})$$

$$E = \left[ (\cos k_2 L + \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \sin k_2 L) \cos k_3 L + (\frac{\sigma_2}{\xi_3} \sin k_2 L - \frac{\sigma_1}{\xi_3} \cos k_2 L) \sin k_3 L \right] A \quad (\text{B.38})$$

Caso  $\zeta = L + d$ . En este punto, las condiciones de continuidad resultan en el empalme

$$\begin{aligned} D \sin k_3 (L + d) + E \cos k_3 (L + d) &= F e^{-\varkappa_1 (L+d)} \\ \xi_3 D \cos k_3 (L + d) - \xi_3 E \sin k_3 (L + d) &= -\sigma_1 F e^{-\varkappa_1 (L+d)} \end{aligned}$$

Para determinar  $F$  como función de la constante de normalización basta con usar la primera de estas dos ecuaciones y sustituir  $D$  y  $E$  dados por (B.35-36). Llamemos;

$$\begin{aligned} F_1 &= (\cos k_2 L + \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \sin k_2 L) \sin k_3 L + (\frac{\sigma_1}{\xi_3} \cos k_2 L - \frac{\sigma_2}{\xi_3} \sin k_2 L) \cos k_3 L \\ F_2 &= (\cos k_2 L + \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \sin k_2 L) \cos k_3 L + (\frac{\sigma_2}{\xi_3} \sin k_2 L - \frac{\sigma_1}{\xi_3} \cos k_2 L) \sin k_3 L \end{aligned}$$

y, con esto escribimos

$$F = F_1 \sin k_3 (L + d) e^{\varkappa_1 (L+d)} A + F_2 \cos k_3 (L + d) e^{\varkappa_1 (L+d)} A \quad (\text{B.39})$$

El sistema de ecuaciones algebraicas para las constantes de integración de la ecuación diferencial:

$$A + 0B - C + 0D + 0E + 0F = 0$$

$$\sigma_1 A - \sigma_2 B + 0C + 0D + 0E + 0F = 0$$

$$0A + (\sin k_2 L)B + (\cos k_2 L)C - (\sin_3 L)D - (\cos_3 L)E + 0F = 0$$

$$0A + \sigma_2 (\cos k_2 L)B - \sigma_2 (\sin k_2 L)C - \xi_3 (\cos k_3 L)D + \xi_3 (\sin k_3 L)E + 0F = 0$$

$$0A + 0B + 0C + \sin k_3 (L + d)D + \cos_3 (L + d)E - e^{-\varkappa_1 (L+d)} F = 0$$

$$0A + 0B + 0C + \xi_3 \cos k_3 (L + d)D - \xi_3 \sin k_3 (L + d)E + \sigma_1 e^{-\varkappa_1 (L+d)} F = 0$$

Las ecuaciones para las constantes de integración  $B, C, D, E, F$ , en términos de la constante de normalización  $A$ , obtenidas a partir de las condiciones de contorno en las intercaras son, CASO  $E > V_2$

$$B = \frac{\sigma_1}{\sigma_2} A;$$

$$C = A;$$

$$D = \left[ (\cos k_2 L + \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \sin k_2 L) \sin k_3 L + (\frac{\sigma_1}{\xi_3} \cos k_2 L - \frac{\sigma_2}{\xi_3} \sin k_2 L) \cos k_3 L \right] A$$

$$E = \left[ (\cos k_2 L + \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \sin k_2 L) \cos k_3 L + (\frac{\sigma_2}{\xi_3} \sin k_2 L - \frac{\sigma_1}{\xi_3} \cos k_2 L) \sin k_3 L \right] A$$

$$F = \left[ (\cos k_2 L + \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \sin k_2 L) \sin k_3 L + (\frac{\sigma_1}{\xi_3} \cos k_2 L - \frac{\sigma_2}{\xi_3} \sin k_2 L) \cos k_3 L \right]$$

$$\sin k_3 (L + d) e^{\varkappa_1 (L+d)} A$$

$$+ \left[ (\cos k_2 L + \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \sin k_2 L) \cos k_3 L + (\frac{\sigma_2}{\xi_3} \sin k_2 L - \frac{\sigma_1}{\xi_3} \cos k_2 L) \sin k_3 L \right]$$

$$\cos_3 (L + d) e^{\varkappa_1 (L+d)} A$$

El determinante característico es:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ \sigma_1 & -\sigma_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sin k_2 L & \cos k_2 L & -\sin k_3 L & -\cos k_3 L & 0 \\ 0 & \sigma_2 \cos k_2 L & -\sigma_2 \sin k_2 L & -\xi_3 \cos k_3 L & \xi_3 \sin k_3 L & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sin k_3 (L + d) & \cos k_3 (L + d) & -e^{-\varkappa_1 (L+d)} \\ 0 & 0 & 0 & \xi_3 \cos k_3 (L + d) & -\xi_3 \sin k_3 (L + d) & \sigma_1 e^{-\varkappa_1 (L+d)} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{B.40})$$

con

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= \varkappa_1(1 + \alpha_1 \varkappa_1^2). \\ \sigma_2 &= \gamma_2 k_2(1 - \alpha_2 \gamma_2 k_2^2). \\ \xi_3 &= \gamma_3 k_3(1 - \alpha_3 \gamma_3 k_3^2).\end{aligned}$$

## B.5. El pozo de potencial tipo escalón. No parabolicidad a través de la variación $m(E)$

En esta sección vamos a dar detalles del cálculo de los estados electrónicos en la banda de conducción de un ASQW incluyendo el efecto de la no parabolicidad de la banda a través de la dependencia de la masa efectiva con la energía, como fue discutido en el capítulo 3 de la tesis.

La ecuación de masa efectiva de la función envolvente en las regiones de las barreras de potencial tendrá la forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1(E)} \frac{d^2}{dz^2} \psi_1(z) + (V_0 - E) \psi_1(z) = 0 \quad (\text{B.41})$$

donde

$$m_1(E) = m_b^* \left[ 1 + \gamma \frac{E - V_0}{E_{g1}} \right]$$

O, de forma equivalente,

$$\frac{\hbar^2}{2m_b} \psi_1''(z) + \left[ 1 + \gamma \frac{E - V_0}{E_{g1}} \right] (E - V_0) \psi_1(z) = 0 \quad (\text{A})$$

y definiremos las unidades atómicas efectivas en términos de las características del material constituyente de la barrera. En consecuencia, al nombrar  $a_B$  el correspondiente radio de Bohr efectivo, tenemos,

$$\frac{\hbar^2}{2m_b^* a_B^2} = 1Ry^*.$$

Definiendo  $z = a_B \zeta$ , la ecuación (A) toma la forma:

$$\psi_1''(\zeta) + (E - V_0) \left[ 1 + \gamma \frac{E - V_0}{E_{g1}} \right] \psi_1(\zeta) = 0, \quad (\text{B})$$

y, ahora, todas las energías quedan expresadas en unidades de  $1Ry^*$ . Nombrando<sup>1</sup>

$$\varkappa_1^2(E) = (V_0 - E) \left[ 1 + \gamma \frac{E - V_0}{E_{G1}} \right] \quad (\text{B.42})$$

---

<sup>1</sup>Introduciendo el parámetro  $\gamma$  recuperamos el caso parabólico haciendo  $\gamma \equiv 0$ .

podemos escribir la ecuación ( $B$ ) en la forma

$$\psi_1''(\zeta) - \kappa_1^2(E)\psi_1(\zeta) = 0$$

que tiene soluciones finitas en las regiones  $\zeta < 0$  y  $\zeta > L + d$  (ahora expresado en unidades del radio efectivo de Bohr,  $a_B$ ), dadas, respectivamente por:

$$\psi_1(\zeta) = A e^{\kappa_1(E)} \quad (B.43)$$

y

$$\psi_1(\zeta) = F e^{-\kappa_1(E)} \quad (B.44)$$

Para la región  $0 < \zeta < L$ , tenemos la siguiente ecuación de masa efectiva:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_2(E)} \frac{d^2}{dz^2} \psi_2(z) - E \psi_2(z) = 0 \quad (B.45)$$

donde

$$m_2(E) = m_{w_2}^* \left(1 + \gamma \frac{E}{E_{g_2}}\right) \quad (B.46)$$

La ecuación (B.45) puede también escribirse como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_b^*} \frac{m_b^*}{m_2(E)} \frac{d^2}{dz^2} \psi_2(z) - E \psi_2(z) = 0$$

y otra vez, haciendo  $z = \zeta a_B$ , con  $\frac{\hbar^2}{2m_b^* a_B^2} = 1$ , obtenemos

$$-\psi_2''(\zeta) - \frac{m_{w_2}^*}{m_b^*} E \left(1 + \gamma \frac{E}{E_{g_2}}\right) \psi_2(\zeta) = 0 \quad (C)$$

Nombrando

$$k_2^2(E) = \frac{m_{w_2}^*}{m_b^*} E \left(1 + \gamma \frac{E}{E_{g_2}}\right)$$

Entonces (B.5) se puede escribir como:

$$\psi_2''(\zeta) + k_2^2(E) \psi_2(\zeta) = 0;$$

para  $0 < \zeta < L$  (en unidades de  $a_B$ ), que tiene la solución general:

$$\psi_2(\zeta) = B \sin k_2 \zeta + C \cos k_2 \zeta \quad (B.47)$$

Para la región escalón, la ecuación para la función envolvente es:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_3(E)} \frac{d^2}{dz^2} \psi_3(z) + (V_1 - E) \psi_3(z) = 0 \quad (B.48)$$

donde

$$m_3(E) = m_{w_3^*} \left( 1 + \gamma \frac{E - V_1}{E - g_3} \right). \quad (\text{B.49})$$

En unidades de masa atómica podemos escribir

$$-\psi_3''(\zeta) + \frac{w_3^*}{m_b^*} (V_1 - E) \left[ 1 + \gamma \frac{E - V_1}{E_{g_3}} \right] \psi_3(\zeta) = 0. \quad (\text{B.50})$$

En este caso tenemos dos escenarios diferentes:

**a)  $E < V_1$ .**

En este caso definimos

$$\varkappa_3^2(E) = \frac{m_{w_3^*}^*}{m_b^*} (V_1 - E) \left[ 1 + \gamma \frac{E - V_1}{E_{g_3}} \right] \quad (\text{B.51})$$

y (B.50) se convierte en

$$\psi_3''(\zeta) - \varkappa_3^2(E) \psi_3(\zeta) = 0$$

con la solución

$$\psi_3(\zeta) = D e^{\varkappa_3^2(E)\zeta} + E e^{-\varkappa_3^2(E)\zeta} \quad (\text{B.52})$$

**b)  $E > V_1$ .**

Aquí, vamos a nombrar:

$$k_3^2(E) = \frac{m_{w_3^*}^*}{m_b^*} (E - V_1) \left[ 1 + \gamma \frac{E - V_1}{E_{g_3}} \right] \quad (\text{B.53})$$

que lleva a escribir

$$\psi_3''(\zeta) + k_3^2 \psi_3 = 0$$

con soluciones

$$\psi_3(\zeta) = D \sin k_3 \zeta + E \cos k_3 \zeta. \quad (\text{B.54})$$

Ahora, con respecto a las condiciones de contorno en las interfaces, es necesario imponer tanto la continuidad de la función de onda envolvente junto con la de Ben-Daniel-Duke. Esto es; en cada interfaz debemos asegurarnos

$$\begin{aligned} \psi(\zeta_{0-}) &= \psi(\zeta_{0+}) \\ \frac{1}{m(\zeta)} \psi'(\zeta) \Big|_{\zeta_{0-}} &= \frac{1}{m(\zeta)} \psi'(\zeta) \Big|_{\zeta_{0+}}. \end{aligned} \quad (\text{B.55})$$

Primeramente, vamos a trabajar en el intervalo energético  $E < V_1$ .

Tenemos entonces, para  $\zeta = 0$

$$A = C \quad (\text{B.56})$$

$$\frac{1}{m_1(E)} \kappa_1(E) A = \frac{1}{m_2(E)} k_2(E) B \quad (\text{B.57})$$

Para  $\zeta = L$

$$B \sin k_2 L + C \cos k_2 L = D e^{\kappa_3 L} + E e^{-\kappa_3 L} \quad (\text{B.58})$$

$$\frac{1}{m_2(E)} k_2(E) [B \cos k_2 L - C \sin k_2 L] = \frac{\kappa_3(E)}{m_3(E)} [D e^{\kappa_3 L} - E e^{-\kappa_3 L}] \quad (\text{B.59})$$

Para  $\zeta = L + d$

$$D e^{\kappa_3(L+d)} + E e^{-\kappa_3(L+d)} = F e^{-\kappa_1(L+d)} \quad (\text{B.60})$$

$$\frac{\kappa_3(E)}{m_3(E)} [D e^{\kappa_3(L+d)} - E e^{-\kappa_3(L+d)}] = -\frac{\kappa_1(E)}{m_1(E)} F e^{-\kappa_3(L+d)} \quad (\text{B.61})$$

Haciendo las designaciones

$$\tau_1(E) = \frac{\kappa_1(E)}{m_1(E)},$$

$$\tau_3(E) = \frac{\kappa_3(E)}{m_3(E)},$$

$$t_2(E) = \frac{k_2(E)}{m_2(E)},$$

reescribamos el conjunto de ecuaciones (B.56)-(B.61) en forma del siguiente sistema de ecuaciones lineales homogéneo:

$$A + 0B - C + 0D + 0E + 0F = 0;$$

$$\tau_1(E)A - t_2(E)B + 0C + 0D + 0E + 0F = 0;$$

$$0A + \sin[k_2(E)L]B + \cos[k_2(E)L]C - e^{\kappa_3(E)L}D - e^{-\kappa_3(E)L}E + 0F = 0;$$

$$0A + \cos[k_2(E)L]B - \sin[k_2(E)L]C - \frac{\tau_3(E)}{t_2(E)} e^{\kappa_3(E)L}D + \frac{\tau_3(E)}{t_2(E)} e^{-\kappa_3(E)L}E + 0F = 0;$$

$$0A + 0B + 0C + e^{\kappa_3(E)(L+d)}D + e^{-\kappa_3(E)(L+d)}E - e^{-\kappa_1(E)(L+d)}F = 0;$$

$$0A + 0B + 0C + e^{\kappa_3(E)(L+d)}D - e^{-\kappa_3(E)(L+d)}E + \frac{\tau_1(E)}{\tau_3(E)} e^{-\kappa_1(E)(L+d)}F = 0,$$

(B.62)

que tiene el determinante característico:

$$\begin{vmatrix}
1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
\tau_1(E) & -t_2(E) & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \sin k_2(E)L & \cos k_2(E)L & -e^{\kappa_3(E)L} & -e^{-\kappa_3(E)L} & 0 \\
0 & \cos k_2(E)L & -\sin k_2(E)L & -\frac{\tau_3(E)}{t_2(E)}e^{\kappa_3(E)L} & \frac{\tau_3(E)}{t_2(E)}e^{-\kappa_3(E)L} & 0 \\
0 & 0 & 0 & e^{\kappa_3(E)(L+d)} & e^{-\kappa_3(E)(L+d)} & -e^{-\kappa_1(E)(L+d)} \\
0 & 0 & 0 & e^{\kappa_3(E)(L+d)} & -e^{-\kappa_3(E)(L+d)} & \frac{\tau_1(E)}{\tau_3(E)}e^{-\kappa_1(E)(L+d)}
\end{vmatrix}, \quad (\text{B.63})$$

de cuya anulaci3n se determinan los valores permitidos de la energ3a en el sistema; mientras que para las constantes tenemos:

$$B = \frac{m_2(E)}{m_1(E)} \frac{\kappa_1(E)}{k_2(E)} A \quad (\text{B.64})$$

$$C = A \quad (\text{B.65})$$

Substituyendo (B.64) y (B.65) en (B.58) y (B.59) obtenemos

$$\frac{m_2(E)}{m_1(E)} \frac{\kappa_1(E)}{k_2(E)} \sin(k_2L)A + \cos(k_2L)A = De^{\kappa_3L} + Ee^{-\kappa_3L} \quad (\text{B.66})$$

$$\frac{\kappa_1(E)}{m_1(E)} \cos(k_2L)A - \frac{k_2(E)}{m_2(E)} \sin(k_2L)A = \frac{\kappa_3(E)}{m_3(E)} [De^{\kappa_3L} - Ee^{-\kappa_3L}]$$

$$\frac{\kappa_1(E)}{m_1(E)} \frac{m_3(E)}{\kappa_3(E)} \cos(k_2L)A - \frac{k_2(E)}{m_2(E)} \frac{m_3(E)}{\kappa_3(E)} \sin(k_2L)A = De^{\kappa_3L} - Ee^{-\kappa_3L} \quad (\text{B.67})$$

Ahora, primero sumando (B.66) y (B.67), y luego restando (B.66) y (B.67) llegamos a:

$$\begin{aligned}
D = \frac{1}{2} & \left[ \left[ 1 + \frac{\kappa_1(E)}{m_1(E)} \frac{m_3(E)}{\kappa_3(E)} \right] \cos(k_2(E)L) + \right. \\
& \left. + \left[ \frac{m_2(E)}{m_1(E)} \frac{\kappa_1(E)}{k_2(E)} - \frac{k_2(E)}{m_2(E)} \frac{m_3(E)}{\kappa_3(E)} \right] \sin(k_2(E)L) \right] e^{-\kappa_3(E)L} A
\end{aligned} \quad (\text{B.68})$$

$$\begin{aligned}
E = \frac{1}{2} & \left[ \left[ 1 - \frac{\kappa_1(E)}{m_1(E)} \frac{m_3(E)}{\kappa_3(E)} \right] \cos(k_2(E)L) + \right. \\
& \left. + \left[ \frac{m_2(E)}{m_1(E)} \frac{\kappa_1(E)}{k_2(E)} + \frac{m_3(E)}{m_2(E)} \frac{k_2(E)}{\kappa_3(E)} \right] \sin(k_2(E)L) \right] e^{\kappa_3(E)L} A
\end{aligned} \quad (\text{B.69})$$

Para abreviar, vamos a definir las cantidades:

$$\begin{aligned}\eta_1(E) &= 1 + \frac{\varkappa_1(E)}{m_1(E)} \frac{m_3(E)}{\varkappa_3(E)} \\ \bar{\eta}_1(E) &= 1 - \frac{\varkappa_1(E)}{m_1(E)} \frac{m_3(E)}{\varkappa_3(E)} \\ \xi_1(E) &= \frac{m_2(E)}{m_1(E)} \frac{\varkappa_1(E)}{k_2(E)} - \frac{m_3(E)}{m_2(E)} \frac{k_2(E)}{\varkappa_3(E)} \\ \bar{\xi}_1(E) &= \frac{m_2(E)}{m_1(E)} \frac{\varkappa_1(E)}{k_2(E)} + \frac{m_3(E)}{m_2(E)} \frac{k_2(E)}{\varkappa_3(E)},\end{aligned}$$

y podemos entonces reescribir  $D$  y  $E$  como:

$$D = \frac{1}{2} [\eta_1(E) \cos k_2(E)L + \xi_1(E) \sin k_2(E)L] e^{-\varkappa_3(E)L} A \quad (\text{B.70})$$

$$E = \frac{1}{2} [\bar{\eta}_1(E) \cos k_2(E)L + \bar{\xi}_1(E) \sin k_2(E)L] e^{\varkappa_3(E)L} A \quad (\text{B.71})$$

Ahora, usando la ecuación (B.60) encontramos la constante  $F$ .

$$\begin{aligned}F = \frac{1}{2} \left[ \left[ \eta_1(E) e^{\varkappa_3(E)d} + \bar{\eta}_1(E) e^{-\varkappa_3(E)d} \right] \cos k_2(E)L + \right. \\ \left. \left[ \xi_1(E) e^{\varkappa_3(E)d} + \bar{\xi}_1(E) e^{-\varkappa_3(E)d} \right] \sin k_2(E)L \right] e^{\varkappa_1(E)(L+d)} A \quad (\text{B.72})\end{aligned}$$

Por último, veamos la situación en la que  $E > V_1$ .

Aquí, tenemos las mismas relaciones que para el caso  $-\infty < \zeta < L$ , esto es:

$$A = C \quad (\text{B.73})$$

$$\frac{1}{m_1(E)} \varkappa_1(E) A = \frac{1}{m_2(E)} k_2(E) B. \quad (\text{B.74})$$

Sin embargo cuando  $\zeta = L$  se tiene:

$$B \sin k_2(E)L + C \cos k_2(E)L = D \sin k_3(E)L + E \cos k_3(E)L \quad (\text{B.75})$$

$$\frac{k_2(E)}{m_2(E)} [B \cos k_2(E)L - C \sin k_2(E)L] = \frac{k_3(E)}{m_3(E)} [D \cos k_3(E)L - E \sin k_3(E)L] \quad (\text{B.76})$$

y reescribimos la ecuación (B.76) como:

$$\frac{m_3(E)}{m_2(E)} \frac{k_2(E)}{k_3(E)} [B \cos k_2(E)L - C \sin k_2(E)L] = D \cos k_3(E)L - E \sin k_3(E)L, \quad (\text{B.77})$$

Si multiplicamos la ecuación (B.75) por  $\cos k_3 L$  y la ecuación (B.77) por  $\sin k_3 L$ , y restamos la última del resultado anterior, y usamos (B.73) y (B.74) llegaremos a:

$$E = \left[ \left[ \cos(k_2 L) + \frac{m_2(E)}{m_1(E)} \frac{\varkappa_1(E)}{k_2(E)} \sin(k_2 L) \right] \cos(k_3 L) - \left[ \frac{m_3(E)}{m_1(E)} \frac{\varkappa_1(E)}{k_3(E)} \cos(k_2 L) - \frac{m_3(E)}{m_2(E)} \frac{k_2(E)}{k_3(E)} \sin(k_2 L) \right] \sin(k_3 L) \right] A \quad (\text{B.78})$$

Por un procedimiento similar, obtenemos para la constante  $D$ :

$$D = \left\{ \left[ \cos(k_2 L) + \frac{m_2(E)}{m_1(E)} \frac{\varkappa_1(E)}{k_2(E)} \sin(k_2 L) \right] \sin(k_3 L) + \left[ \frac{m_3(E)}{m_1(E)} \frac{\varkappa_1(E)}{k_3(E)} \cos(k_2 L) - \frac{m_3(E)}{m_1(E)} \frac{k_2(E)}{k_3(E)} \sin(k_2 L) \right] \cos(k_3 L) \right\} A \quad (\text{B.79})$$

Ahora podemos nombrar

$$\begin{aligned} \eta_2(E) &= \frac{m_2(E)}{m_1(E)} \frac{\varkappa_1(E)}{k_2(E)}; \\ \eta_3(E) &= \frac{m_3(E)}{m_1(E)} \frac{\varkappa_1(E)}{k_3(E)}; \\ \eta_4(E) &= \frac{m_3(E)}{m_2(E)} \frac{k_2(E)}{k_3(E)}, \end{aligned}$$

y reescribimos (B.78) y (B.79) en la forma:

$$D = \left\{ [\cos(k_2 L) + \eta_2 \sin(k_2(E) L)] \sin(k_3 L) + [\eta_3 \cos(k_2 L) - \eta_4 \sin(k_2 L)] \cos(k_3 L) \right\} A \quad (\text{B.80})$$

$$E = \left\{ [\cos(k_2(E) L) + \eta_2(E) \sin(k_2(E) L)] \cos(k_3 L) - [\eta_3(E) \cos(k_2(E) L) - \eta_4(E) \sin(k_2(E) L)] \sin(k_3(E) L) \right\} A \quad (\text{B.81})$$

Las condiciones de empalme en  $\zeta = L + d$  son:

$$D \sin(k_3(E)(L + d)) + E \cos(k_3(E)(L + d)) = F e^{-\kappa_1(E)(L+d)} \quad (\text{B.82})$$

$$\frac{k_3(E)}{m_3(E)} [D \cos(k_3(E)(L + d)) - E \sin(k_3(E)(L + d))] = -\frac{\kappa_1(E)}{m_1(E)} F e^{-\kappa_1(E)(L+d)} \quad (\text{B.83})$$

Usando la ecuación (B.82) escribimos  $F$  en términos de  $A$ :

$$F = \left\{ [(\cos(k_2 L) + \eta_2 \sin(k_2 L)) \sin(k_3 L) + (\eta_3 \cos(k_2 L) + \right. \\ \left. - \eta_4 \sin(k_2 L)) \cos(k_3 L)] \sin(k_3(L + d)) + \right. \\ \left. + [(\cos(k_2 L) + \eta_2 \sin(k_2 L)) \cos(k_3 L) - (\eta_3 \cos(k_2 L) + \right. \\ \left. - \eta_4 \sin(k_2 L)) \sin(k_3 L)] \cos(k_3(L + d)) \right\} e^{-\kappa_1(L+d)} A \quad (\text{B.84})$$

Finalmente, recopilamos el conjunto de ecuaciones anteriores en el sistema lineal homogéneo

$$A + 0B - C + 0D + 0E + 0F = 0;$$

$$\frac{\kappa_1}{m_1} A - \frac{k_2}{m_2} B + 0C + 0D + 0E + 0F = 0;$$

$$0A + \sin k_2 L B + (\cos k_2 L) C - (\sin k_3 L) D - (\cos k_3 L) E + 0F = 0;$$

$$0A + \frac{k_2}{m_2} (\cos k_2 L) B - \frac{k_2}{m_2} (\sin k_2 L) C - \frac{k_3}{m_3} (\cos k_3 L) D + \frac{k_3}{m_3} (\sin k_3 L) E + 0F = 0;$$

$$0A + 0B + 0C + (\sin k_3(L + d)) D + (\cos k_3(L + d)) E - e^{-\kappa_1(L+d)} F = 0;$$

$$0A + 0B + 0C + \frac{k_3}{m_3} (\cos k_3(L + d)) D - \frac{k_3}{m_3} (\sin k_3(L + d)) E + \frac{\kappa_1}{m_1} e^{-\kappa_1(L+d)} F = 0. \quad (\text{B.85})$$

De donde se puede escribir el determinante característico de donde se obtienen las energías permitidas en la región  $E > V_1$ . Para abreviar, llamemos

$$\xi_1(E) = \frac{\kappa_1(E)}{m_1(E)};$$

$$\xi_2(E) = \frac{k_2(E)}{m_2(E)};$$

$$\xi_3(E) = \frac{k_3(E)}{m_3(E)},$$

y podremos escribir el determinante en la forma

$$\begin{vmatrix}
 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\
 \xi_1(E) & -\xi_2(E) & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & \sin k_2(E)L & \cos k_2(E)L & -\sin k_3(E)L & -\cos k_3(E)L & 0 \\
 0 & \xi_2(E) \cos k_2(E)L & -\xi_2(E) \sin k_2(E)L & -\xi_3(E) \cos k_3(E)L & \xi_3(E) \sin k_3(E)L & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \sin k_3(E)(L+d) & \cos k_3(E)(L+d) & -e^{-\kappa_1(E)(L+d)} \\
 0 & 0 & 0 & \xi_3(E) \cos k_3(E)(L+d) & -\xi_3(E) \sin k_3(E)(L+d) & \xi_1(E)e^{-\kappa_1(E)(L+d)}
 \end{vmatrix}
 \quad (B.86)$$

Con esto, se completa la determinación de las constantes en términos de  $\mathbf{A}$ , que se obtiene a partir de la condición de normalización de la función de onda envolvente y se establece la ecuación de la cual se extraen los valores permitidos de la energía en ese rango.

# Bibliografía

- [1] E. O. Kane, *Band structure of Indium Antimonide*, J. Phys. Chem. Solids **1**, 249 (1957).
- [2] Q. H. F. Vrehen, *Interband magneto-optical absorption in Gallium Arsenide*, J. Phys. Chem. Solids **29**, 129 (1968).
- [3] V. G. Golubev, V. I. Ivanov-Omskii, I. G. Minervin, A. V. Osutin, and D. G. Polyakov, *Nonparabolicity and anisotropy of the electron energy spectrum in GaAs*, Sov. Phys. JETP **61**, 1214 (1985).
- [4] G. Bastard, *Hydrogenic impurity states in a quantum well: A simple model*, Phys. Rev. B **24**, 4714 (1981).
- [5] G. Bastard, *Superlattice band structure in the envelope-function approximation*, Phys. Rev. B **24**, 5693 (1981).
- [6] G. Bastard, *Theoretical investigations of superlattice band structure in the envelope-function approximation*, Phys. Rev. B **25**, 7584 (1982).
- [7] G. Bastard, *Exciton binding energy in quantum wells*, Phys. Rev. B **26**, 1974 (1982).
- [8] M. G. Burt, *The justification for applying the effective-mass approximation to microstructures*, J. Phys.: Condens. Matter **4**, 6651 (1992).
- [9] M. G. Burt, *Direct derivation of effective-mass equations for microstructures with atomically abrupt boundaries*, Phys. Rev. B **50**, 7518 (1982).
- [10] S. Chaudhuri and K. K. Bajaj, *Effect of nonparabolicity on the energy levels of hydrogenic donors in GaAs-Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As quantum-well structures*, Phys. Rev. B **29**, 1803 (1984).

- [11] F. Malcher, G. Lommer, and U. Rössler, *Electron states in GaAs/Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>As heterostructures: Nonparabolicity and spin-splitting*, Superlattice Microst. **2**, 267 (1986).
- [12] D. F. Nelson, R. C. Miller, and D. A. Kleinman, *Band nonparabolicity effects in semiconductor quantum wells*, Phys. Rev. B **14**, 7770 (1987).
- [13] U. Eckenberg, *Nonparabolicity effects in a quantum well: Sublevel shift, parallel mass, and Landau levels*, Phys. Rev. B **40**, 7714 (1989).
- [14] B. R. Nag and S. Mukhopadhyay, *Energy Levels in Quantum Wells of Nonparabolic Semiconductors*, phys. stat. sol. (b) **175**, 103 (1993).
- [15] C. Sirtori, F. Capasso, J. Faist, and S. Scandolo, *Nonparabolicity and a sum rule associated with bound-to-bound and bound-to-continuum intersubband transitions in quantum wells*, Phys. Rev. B **50**, 8663 (1994).
- [16] C. Wetzel, R. Winkler, M. Drechsler, B. K. Meyer, U. Rössler, J. Scriba, J. P. Kotthaus, V. Härle and F. Scholz, *Electron effective mass and nonparabolicity in Ga<sub>0.47</sub>In<sub>0.53</sub>As/InP quantum wells*, Phys. Rev. B **53**, 1038 (1996).
- [17] Y. Li, O. Voskoboynikov, C. P. Lee, S. M. Sze, *Energy and coordinate dependent effective mass and confined electron states in quantum dots*, Sol. State. Commun. **120**, 79 (2001).
- [18] K. Q. Le, *Finite element analysis of quantum states in layered quantum semiconductor structures with band nonparabolicity effect*, Microw. Opt. Technol. Lett. **51**, 1 (2009).
- [19] V. Milanović, J. Radovanović, and S. Ramović, *Influence of nonparabolicity on boundary conditions in semiconductor quantum wells*, Phys. Lett. A **373**, 3071 (2009).
- [20] S. Panda and B. K. Panda, *Effect of conduction band nonparabolicity on the optical properties in a single quantum well under hydrostatic pressure and electric field*, Pramana-J. Phys. **78**, 827 (2012).
- [21] N. Kotera, *Energy dependence of electron effective mass and effect of wave function confinement in a nanoscale In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As/In<sub>0.52</sub>Al<sub>0.48</sub>As quantum well*, J. Appl. Phys. **113**, 234314 (2013).

- [22] S. Biswas, Md. S. Islam, I. Mahbub, and F. Adnan, *Numerical Investigation of the Effects of Conduction Band Nonparabolicity on the Conduction Sub-band Dispersion Relationships in a  $Al_{0.88}In_{0.12}N/Ga_{0.9}$* , in Lecture Notes on Photonics and Optoelectronics, **1**, 1 (2013). doi: 10.12720/lupo.1.1.1-5
- [23] S. Biswas, I. Mahbub, and Md. S. Islam, *Conduction band-valence band coupling effects on the band structure of  $In_{0.28}Ga_{0.72}N/GaN$  Quantum Well*, 2013 Spanish Conference on Electron Devices (CDE), 211 (IEEE, 2013).
- [24] N. Voković, V. Milanović, and J. Radovanović, *Influence of nonparabolicity on electronic structure of quantum cascade laser*, Phys. Lett. A **378**, 2222 (2014).
- [25] J. Bardeen and W. Shockley, *Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals*, Phys. Rev. **80**, 72–80 (1950).
- [26] G. L. Bir and G. E. Pikus, *Symmetry and Strain-induced Effects in Semiconductors*, (Wiley, New York 1974).
- [27] J. Singh, *Strain Induced Band Structure Modifications in Semiconductor Heterostructures and Consequences for Electronic and Optical Devices*. In: Beeby J.L., Bhattacharya P.K., Gravelle P.C., Koch F., Lockwood D.J. (eds) Condensed Systems of Low Dimensionality. NATO ASI Series (Series B: Physics), vol 253. (Springer, Boston, MA 1991).
- [28] C. Lamberti, *The use of synchrotron radiation techniques in the characterization of strained semiconductor heterostructures and thin films*, Surf. Sci. Reports **53**, 1-197 (2004).
- [29] Y. Sun, S. E. Thompson, T. Nishida, *Strain effect in semiconductors: Theory and device applications* (Springer, New York 2010).
- [30] C. G. Van de Walle, *Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory*, Phys. Rev. B **39**, 1871 (1989).
- [31] J.-M. Jancu, R. Scholz, F. Beltram, and F. Bassani, *Empirical spds\* tight-binding calculation for cubic semiconductors: General method and material parameters*, Phys. Rev. B **57**, 6493 (1998).

- [32] J.-M. Jancu and P. Voisin, *Tetragonal and trigonal deformations in zinc-blende semiconductors: A tight-binding point of view*, Phys. Rev. B **76**, 115202 (2007).
- [33] T. B. Boykin, G. Klimeck, R. C. Bowen, and F. Oyafuso *Diagonal parameter shifts due to nearest-neighbor displacements in empirical tight-binding theory*, Phys. Rev. B **66**, 125207 (2002).
- [34] Y. M. Niquet, D. Rideau, C. Tavernier, H. Jaouen, and X. Blase, *Onsite matrix elements of the tight-binding Hamiltonian of a strained crystal: Application to silicon, germanium, and their alloys*, Phys. Rev. B **79**, 245201 (2009).
- [35] T. B. Boykin, M. Luisier, M. Salmani-Jelodar, and G. Klimeck, *Strain-induced, off-diagonal, same-atom parameters in empirical tight-binding theory suitable for [110] uniaxial strain applied to a silicon parametrization*, Phys. Rev. B **81**, 125202 (2010).
- [36] Y. Tan, M. Povolotskyi, T. Kubis, T. B. Boykin, and G. Klimeck, *Transferable tight-binding model for strained group IV and III-V materials and heterostructures*, Phys. Rev. B **94**, 045311 (2016).
- [37] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **118**, 8207 (2003);  
J. Heyd and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **121**, 1187 (2004);  
J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, J. Chem. Phys. **123**, 174101 (2005);  
J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. **124**, 219906 (2006).
- [38] A. Sawamura, J. Otsuka, T. Kato, T. Kotani, and S. Souma, *Nearest-neighbor  $sp^3d^5s^*$  tight-binding parameters based on the hybrid quasi-particle self-consistent GW method verified by modeling of type-II superlattices*, Opt. Mat. Express **8**, 1569 (2018).
- [39] Z. Mi and P. Bianucci, *When self-organized In(Ga)As/GaAs quantum dot heterostructures roll up: Emerging devices and applications*, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **16**, 52 (2012).
- [40] S. V. Ivanov, M. Yu. Chernov, V. A. Solov'ev, P. N. Brunkov, D. D. Firsov, and O. S. Komkov, *Metamorphic InAs(Sb)/InGaAs/InAlAs nanoheterostructures grown on GaAs for efficient mid-IR emitters*, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. **65**, 20 (2019).

- [41] A. E. Yachmenev, S. S. Pushkarev, R. R. Reznik, R. A. Khabibullin, D. S. Ponomarev, *Arsenides-and related III-V materials-based multilayered structures for terahertz applications: Various designs and growth technology*, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2020, 100485 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2020.100485>.
- [42] X. Chen, *On the role of local-field effect on optical intersubband saturation and intrinsic bistability in a step quantum well*, Sol. State. Commun. **104**, 125-130 (1997).
- [43] A. D'Andrea, N. Tomassini, L. Ferrari, M. Righini, S. Selci, M. R. Bruni, D. Schiumarini, and M. G. Simeone, *Optical properties of stepped  $In_xGa_{1-x}As/GaAs$  quantum wells*, Microelectron. Eng. **43-44**, 259-263 (1998).
- [44] T. W. Kim, *Enhancement of the intersubband Stark effect in strained  $In_xGa_{1-x}As/In_yAl_{1-y}As$  asymmetric step quantum wells*, Appl. Surf. Sci. **125**, 213-216 (1998).
- [45] W. Wu, *Tunable mid-infrared photodetectors employing Stark shifts of intersubband transitions in  $In_{0.05}Ga_{0.95}/Al_{0.32}Ga_{0.68}As/Al_{0.45}Ga_{0.55}As$  asymmetric step quantum wells*, Superlattice Microst. **35**, 25-34 (2004).
- [46] M. G. Barseghyan and A. A. Kirakosyan, *Electronic states in a step quantum well in a magnetic field*, Physica E **28**, 471-481 (2005).
- [47] H. Dakhlaoui, *Tunability of the optical absorption and refractive index changes in step-like and parabolic quantum wells under external electric field*, Optik **168**, 416-423 (2018).
- [48] A. Samyh, W. Salhi, A. Rajira, H. Akabli, A. Abounadi, and A. Almaggoussi, *Double two-photon absorption in an asymmetric stepped quantum well in the terahertz range*, Superlattice Microst. **130**, 560-568 (2019).
- [49] S. Sauvage, P. Boucaud, F. H. Julien, J.-M. Gérard, and J.-Y. Marzin, *Infrared spectroscopy of intraband transitions in self-organized  $InAs/GaAs$  quantum dots*, J. of Appl. Phys. **82**, 3396-3401 (1997).
- [50] S. Maimon, E. Finkman, G. Bahir, S. E. Schacham, J. M. Garcia, and P. M. Petroff, *Intersublevel transitions in  $InAs/GaAs$  quantum dots infrared photodetectors*, Appl. Phys. Lett. **73**, 2003-2005 (1998).

- [51] Zs. J. Horváth, L. Dózsa, V. Van Tuyen, B. Pődör, Á. Nemcsics, P. Frigeri, E. Gombia, R. Mosca, S. Franchi, *Growth and electrical characteristics of InAs/GaAs quantum well and quantum dot structures*, Thin Sol. Films **367**, 89-92 (2000).
- [52] R. M. Kapre, Kezhong Hu, Li Chen, S. Guha, and A. Madhukar *Highly strained (InAs)<sub>M</sub>/(GaAs)<sub>N</sub> multiple quantum well based resonant tunneling diodes on GaAs (001) substrates and their application in optical switching*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **228**, 219-224 (1992).
- [53] V. Ya. Aleshkin, D. M. Gaponova, D. G. Revin, L. E. Vorobjev, S. N. Danilov, V. Yu. Panevin, N. K. Fedosov, D. A. Firsov, V. A. Shalygin, A. D. Andreev, A. E. Zhukov, N. N. Ledentsov, V. M. Ustinov, G. E. Cirlin, V. A. Egorov, F. Fossard, F. Julien, E. Towe, D. Pal, S. R. Schmidt and A. Seilmeier, *Light absorption and emission in InAs/GaAs quantum dots and stepped quantum wells*, Proc. SPIE -10th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" St Petersburg, Russia, June 17-21, QWSL.05p (2002).
- [54] A. Podoskin, V. Golovin, P. Gavrina, D. Veselov, V. Zolotarev, V. Shamakhov, D. Nikolaev, A. Leshko, S. Slipchenko, N. Pikhtin, and P. Kopev, *Ultrabroad tuning range (100 nm) of external-cavity continuous-wave high-power semiconductor lasers based on a single InGaAs quantum well*, Appl. Opt. **58**, 9089-9093 (2019).
- [55] A. A. Podoskin, V. S. Golovin, P. S. Gavrina, D. A. Veselov, V. V. Zolotarev, V. V. Shamakhov, D. N. Nikolaev, I. S. Shashkin, S. O. Slipchenko, N. A. Pikhtin, and P. S. Kopev, *Properties of external-cavity high-power semiconductor lasers based on a single InGaAs quantum well at high pulsed current pump*, J. Opt. Soc. Am. B **37**, 784-788 (2020).
- [56] L. Han, M. Zhao, X. Tang, W. Huo, Z. Deng, Y. Jiang, W. Wang, H. Chen, C. Du, and H. Jia, *Luminescence study in InGaAs/AlGaAs multi-quantum well light emitting diode with p-n junction engineering*, J. Appl. Phys. **127**, 085706 (2020).
- [57] M. Yu. Chernov, V. A. Solov'ev, O. S. Komkov, D. D. Firsov, A. D. Andreev, A. A. Sitnikova, and S. V. Ivanov, *Effect of design and stress relaxation on structural, electronic, and luminescence properties of metamorphic InAs(Sb)/In(Ga,Al)As/GaAs mid-IR emitters with a superlattice waveguide*, J. Appl. Phys. **127**, 125706 (2020).

- [58] M. N. Vinoslavskii, P. A. Belevskii, V. N. Poroshin, V. V. Vainberg, and N. V. Baidus, *Effect of barrier width between GaAs/InGaAs/GaAs double coupled quantum wells on bipolar transport and terahertz radiation by hot carriers in lateral electric field*, Fiz. Nizk. Temp. **46**, 755–761 (June 2020).
- [59] I. M. Gadzhiev, M. S. Buyalo, A. S. Payusov, I. O. Bakshaev, E. D. Kolykhalova, and E. L. Portnoi, *Generation of Picosecond Pulses by Lasers with Distributed Feedback at a Wavelength of 1064 nm*, Techn. Phys. Lett. **46**, 316-318 (2020).
- [60] F. Chen, X. Ji, and Sh. P. Lau, Mate. Sci. Engng. R **142**, 100578 (2020).
- [61] P. M. Asbeck, Semiconductors and Semimetals **102**, 1-40 (2019).
- [62] D. J. As, K. Lischka, *Molecular Beam Epitaxy. From Research to Mass Production (2nd. Ed.)*, M. Henini (Editor), 95-114 (Elsevier, 2018).
- [63] M. Deppe, T. Henksmeier, J. W. Gerlach, D. Reuter, and D. J. As, Phys. Stat. Sol. B **257**, 1900532 (1-10). (2020).
- [64] E. Baron, R. Goldhahn, M. Deppe, D. J. As, and M. Feneberg, Phys. Stat. Sol. B **257**, 1900522 (1-5) (2020)
- [65] E. Baron, R. Goldhahn, M. Deppe, D. J. As, and M. Feneberg, Phys. Rev. Mat. **3**, 104603 (1-11) (2019).
- [66] L. Y. Lee, M. Frentrop, M. J. Kappers, R. A. Oliver, C. J. Humphreys, and D. J. Wallis, J. Appl. Phys. **124**, 105302 (1-9) (2018).
- [67] D. J. As and C. Mietze, Phys. Stat. Sol. A **210**, 474–479 (2013).
- [68] R. E. L. Powell, S. V. Novikov, F. Luckert, P. R. Edwards, A. V. Akimov, C. T. Foxon, R. W. Martin, and A. J. Kent, J. Appl. Phys. **110**, 063517 (1-6) (2011).
- [69] S. V. Novikov, N. Zainal, A. V. Akimov, C. R. Staddon, A. J. Kent, and C. T. Foxon, J. Vac. Sci. Technol. **B28**, C3B1-C3B6 (2010).
- [70] J. Schörmann, D. J. As, K. Lischka, P. Schley, R. Goldhahn, S. F. Li, W. Löffler, M. Hetterich, and H. Kalt, Appl. Phys. Lett. **89**, 261903 (1-3) (2006).
- [71] L.D.Wang, and S.Kwok, Appl. Surf. Sci. **154-155**, 439-443 (2000).

- [72] M. J. Paisley, Z. Sitar, J. B. Posthill, and R. F. Davis, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 701-705 (1989).
- [73] L. Y. Lee, *Mater. Sci. Technol.* **33**, 1570-1583 (2017).
- [74] <https://www.laserfocusworld.com/lasers-sources/article/16558795/cubic-gallium-nitride-will-help-cure-greenled-efficiency-droop>
- [75] D. J. As, R. Kemper, C. Mietze, T. Wecker, J. K. N. Lindner, P. Veit, A. Dempewolf, F. Bertram, J. Christen, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1736**, 1-6 (2014).
- [76] C. Mietze, M. Bürger, S. Sakr, M. Tchernycheva, F. H. Julien, and D. J. As, *Phys. Stat. Sol. A* **210**, 455–458 (2013).
- [77] D. J. As, *Microelectron. J.* **40**, 204–209 (2009).
- [78] S. Potthast, J. Schörmann, J. Fernandez, D. J. As, K. Lischka, H. Nagasawa, M. Abe, *phys. stat. sol. (c)* **3**, 2091-2094 (2006)
- [79] S. F. Li, J. Schörmann, A. Pawlis, D. J. As, K. Lischka, *Microelectron. J.* **36**, 963-968 (2005).
- [80] S. F. Li, D. J. As, K. Lischka, D. G. Pacheco-Salazar, J. R. Leite, F. Cerdeira, E. A. Meneses, *MRS Symp. Proc.* **831**, E.8.15.1 (2005)
- [81] S. C. P. Rodrigues, G. M. Sipahi, L. M. R. Scolfaro, O. C. Noriega, J. R. Leite, T. Frey, D. J. As, D. Schikora, and K. Lischka, *phys. stat. sol. (a)* **190**, 121–127 (2002).
- [82] A. Ohtake, T. Mano, and Y. Sakuma, *Sci. Rep.* **10**:4606 (1-7) (2020)
- [83] A. Bercha, W. Trzeciakowski, M. GŁladysiewicz-Kudrawiec, Yurii Ivonyak, and S. Grzanka, *J. Appl. Phys.* **125**, 115702 (1-11) (2019).
- [84] W. Trzeciakowski, A. Bercha, and M. GŁladysiewicz-Kudrawiec, *Journal of Applied Physics* **124**, 205701 (1-9) (2018).
- [85] D.-Sh. Tang, G.-Zh. Qin, M. Hu, and B.-Y. Cao, *J. Appl. Phys.* **127**, 035102 (1-14) (2020).
- [86] M.-M. Soumelidou, I. Belabbas, J. Kioseoglou, Ph. Komninou, J. Chen, and Th. Karakostas, *Comput. Condens. Matter* **10**, 25-30 (2017).

- [87] R. Oliva, J. Ibáñez, R. Cuscó, R. Kudrawiec, J. Serafinczuk, O. Martínez, J. Jiménez, M. Henini, C. Boney, A. Bensaoula and L. Artús. *J. Appl. Phys.* **111**, 063502 (1-9) (2012).
- [88] M. B. Kanoun, A. E. Merad, J. Cibert, H. Aourag, and G. Merad, *J. Alloys Compd.* **366**, 86-93 (2004).
- [89] P. R. C. Kent, G. L. W. Hart, and A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4377-4379 (2002).
- [90] A. Tadjer, B. Abbar, M. Rezki, H. Aourag, and M. Certier, *J. Phys. Chem. Sol.* **60**, 419-424 (1999).
- [91] E. Snider, N. Dasenbrock-Gammon, R. McBride, M. Debessai, H. Vindana, K. Venkatasamy, K. V. Lawler, A. Salamat, and R. P. Dias, *Nature* **586**, 373-379 (2020).
- [92] J. A. Flores-Livas, L. Boeri, A. Sanna, G. Profeta, R. Arita, and M. Eremets, *Phys. Rep.* **856**, 1-78 (2020).
- [93] B. Bachir Bouiadjra, N. Mehnane, and N. Oukli, *Rev. Mex. Fis.* **67**, (7-17) (2021).
- [94] R. Moussa, A. Abdiche, R. Khenata, X. T. Wang, D. Varshney, X. W. Sun, S. Bin Omran, A. Bouhemadou, and D. P. Rai, *J. Phys. Chem. Sol.* **119**, 36-49 (2018).
- [95] R. B. Araujo, J. S. de Almeida, and A. Ferreira da Silva, **114**, 183702 (1-6) (2013).
- [96] I. Gorczyca, S. P. ŁLepkowski, T. Suski, N. E. Christensen, and A. Svane, *Phys. Rev. B* **80**, 075202 (1-11) (2009).
- [97] Y. Ö. Çiftci, K. Çolakoğlu, and E. Deligöz, *phys. stat. sol. (c)* **4**, 234– 237 (2007).
- [98] Y.-Ch.Tsai and C. Bayram, *ACS Omega* **5**, 3917-3923 (2020).
- [99] M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt, M. Röppischer, C. Cobet, N. Esser, T. Schupp, D. J. As, M. Feneberg, and R. Goldhahn, *Phys. Rev. B* **87**, 195210 (2013).
- [100] C. Mietze, M. Landmann, E. Rauls, H. Machhadani, S. Sakr, M. Tchernycheva, F. H. Julien, W. G. Schmidt, K. Lischka, and D. J. As, *Phys. Rev. B* **83**, 195301 (2011).
- [101] Th. Pavloudis, J. Kioseoglou, Th. Karakostas, Ph. Komninou, *Comput. Mater. Sci.* **118**, 22-31 (2016).

- [102] Q. Yan, P. Rinke, M. Scheffler, and C. G. Van de Walle, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 121111 (1-3) (2009).
- [103] A. Wadehra, J. W. Nicklas, and J. W. Wilkins, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 092119 (2010).
- [104] I. Hattabi, A. Abdiche, S. H. Naqib, R. Khenata, *Chin. J. Phys.* **59**, 449-454 (2019).
- [105] Z. Usman, Ch. Cao, and T. Mahmood, *Physica B* **430**, 67–73 (2013).
- [106] R. Riane, A. Zaoui, S. F. Matar, and A. Abdiche, *Physica B* **405**, 985-989 (2010).
- [107] S. Li and Ch. Ouyang, *Phys. Lett. A* **336**, 145-151 (2005).
- [108] A. E. Merad, M. B. Kanoun, J. Cibert, H. Aourag, and G. Merad, *Mat. Chem. Phys.* **82**, 471-477 (2003).
- [109] Y. Duan, L. Qin, L. Shi, and G. Tan, *Comput. Mater. Sci.* **101**, 56-61 (2015).
- [110] Y. Oussaifi, A. Said, A. Ben Fredj, L. Debbichi, D. Ceresoli, and M. Said, *Physica B* **407**, 3604-3609 (2012).
- [111] F. Peng, Y. Han, H. Fu, and X. Yang, *J. Alloy Compd.* **475**, 885-888 (2009).
- [112] R. Oliva, A. Segura, J. Ibáñez, T. Yamaguchi, Y. Nanishi and L. Artús, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 232111 (1-5) (2014).
- [113] J. Ibáñez, R. Oliva, F. J. Manjón, A. Segura, T. Yamaguchi, Y. Nanishi, R. Cuscó, and L. Artús, *Phys. Rev. B* **88**, 115202 (1-13) (2013).
- [114] J. Ibáñez, A. Segura, B. García-Domene, R. Oliva, F. J. Manjón, T. Yamaguchi, Y. Nanishi and L. Artús, *Phys. Rev. B* **86**, 035210 (1-5) (2012).
- [115] S. Daoud and N. Bouarissa, *Comput. Condens. Matter.* **16**, e00359 (1-7) (2018).
- [116] K. Kunc, A. Polian, F. Demangeot, and O. Briot, *Phys. Stat. Sol. B* **252**, 2104–2110 (2015).
- [117] M. R. Schwarz, M. Antlauf, S. Schmerler, K. Keller, T. Schlothauer, J. Kortus, G. Heide, and E. Kroke, *High Press. Res.* **34**, 22-38 (2014).
- [118] F. S. Saoud, J. C. Plenet, L. Louail, and D. Maouche, *Comput. Theor. Chem.* **964**, 65-71 (2011).

- [119] U. P. Verma and P. S. Bisht, Sol Stat. Sci. **12**, 665-669 (2010).
- [120] M.-Y. Duan, L. He, M. Xu, M.-Y. Xu, Sh. Xu, and K. Ostrikov, Phys. Rev. B **81**, 033102 (1-4) (2010).
- [121] Y. C. Cheng, X. L. Wu, J. Zhu, L. L. Xu, S. H. Li, and P. K. Chu, J. Appl. Phys. **103**, 073707 (2007).
- [122] C. C. Silva, H. W. Leite Alves, L. M. R. Scolfaro, and J. R. Leite, phys. stat. sol. (c) **2**, 2468–2471 (2005).
- [123] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernández, A. Muñoz, and A. Mujica, Phys Rev. B **62**, 16612-16622 (2000).
- [124] R. Pandey, A. Sutjianto, M. Seel, and J. E. Jaffe, J. Mater. Res. **8**, 1922-1927 (1993).
- [125] I. Gorczyca and N. E. Christensen, Physica B **185**, 410-414 (1993).
- [126] S. Ben Rejeb, A. Bhouri, M. Debbichi, J.-L. Lazzari, and M. Said, Superlattice Microstruct. **50**, 277–288 (2011).
- [127] J. C. Slater, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- [128] J. C. Slater and G. F. Koster, *Simplified LCAO method for the Periodic Potential Problem*, Phys. Rev. **94**, 1498-1524 (1954).
- [129] I. M. Tsidilkovski, *Band Structure of Semiconductors* (Pergamon Press, Oxford 1982).
- [130] F. Bloch, *Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern*, Z. Physik **52**, 555 (1928).
- [131] P.-O. Löwdin, *On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystal* J. Chem. Phys. **18**, 365-375 (1950).
- [132] W. A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids: The physics of the chemical bond* (Dover, New York 1989).
- [133] P. Vogl, H. P. Hjalmarson, and J. D. Dow, *A Semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors*, J. Phys. Chem. Solids **44**, 365 (1983).

- [134] D. A. Papaconstantopoulos and M. J. Mehl, *The Slater–Koster tight-binding method: a computationally efficient and accurate approach*, J. Phys.: Condens. Matter **15**, R413 (2003).
- [135] W. Kohn and L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review **140**, A1133-A1138 (1965).
- [136] P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. **136**, B864-B871 (1964).
- [137] P. R. C. Kent, Gus L. W. Hart, and A. Zunger, *Biaxial strain-modified valence and conduction band offsets of zinc-blende GaN, GaP, GaAs, InN, InP, and InAs, and optical bowing of strained epitaxial InGaN alloys*. Appl. Phys.Lett. **81**, 4377 (2002).
- [138] S.-H. Wei and A. Zunger, *Calculated natural band offsets of all II–VI and III–V semiconductors: Chemical trends and the role of cation d orbitals*, Appl. Phys.Lett. **72**, 2011 (1998).
- [139] R. Colombelli, V. Piazza, A. Badolato, M. Lazzarino, F. Beltram, W. Schoenfeld and P. Petroff, *Conduction-band offset of single InAs monolayers on GaAs*, Appl. Phys.Lett. **76**, 1146 (2000).
- [140] A. Persson and R. M. Cohen, *Reformulated Hamiltonian for nonparabolic bands in semiconductor quantum wells*, Phys. Rev. B **38**, 5568-5575 (1988).
- [141] D. Ahn and S. L. Chuang, *Calculation of Linear and Nonlinear Intersubband Optical Absorptions in a Quantum Well Mode1 with an Applied Electric Field*, IEEE J. Quantum Electron. **QE-23**, 2196 (1987).
- [142] S. Ridene and H. Bouchriba, *Effect of hydrostatic pressure on the hole effective mass in a strained InGaAs/GaAs quantum well* J. Phys. Chem. Sol. **75**, 2013-211 (2014).
- [143] A. Mazuelas, L. Gonzalez, F. A. Ponce, L. Tapfer, and F. Briones, *Critical thickness determination of InAs, InP and GaP on GaAs by X-ray interference effect and transmission electron microscopy*, J. Cryst. Growth **131**, 465—469 (1993).
- [144] M. Ichimura, *Stillinger-Weber Potentials for III-V Compound Semiconductors and Their Application to the Critical Thickness Calculation for InA/GaAs*, Phys. Stat. Sol. A **153**, 431-437 (1996).

- [145] H. Brech, *Optimization of GaAs based High Electron Mobility Transistors by Numerical Simulations*, Ph. D. thesis (Technischen Universität Wien, 1998)  
<https://www.iue.tuwien.ac.at/phd/brech/diss.htm>.
- [146] M. E. Rudinsky, S. Yu. Karpov, H. Lipsanen, and A. E. Romanov, *Critical thickness and bow of pseudomorphic  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -based heterostructures grown on (001)GaAs and (001)InP substrates*, Mater. Phys. Mech. **24**, 278-283 (2015)
- [147] B. R. Bennett, *Strain relaxation in InAs/GaSb heterostructures*, Appl. Phys. Lett. **73**, 3736-3738 (1998).
- [148] J. F. Chen, Y. C. Lin, C. H. Chiang, R. C. C. Chen, Y. F. Chen, Y. H. Wu, and L. Chang, *How do InAs quantum dots relax when the InAs growth thickness exceeds the dislocation-induced critical thickness?*, J. Appl. Phys. **111**, 013709 (2012).
- [149] Wolfram Research, Inc., Mathematica, Version 12.1, Champaign, IL (2020).  
<https://www.wolfram.com/mathematica>
- [150] P. Rinke, M. Winkelnkemper, A. Qteish, D. Bimberg, J. Neugebauer, and M. Scheffler, *Consistent set of band parameters for the group-III nitrides AlN, GaN, and InN*, Phys. Rev. B **77**, 075202 (2008).
- [151] I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *Band parameters for nitrogen-containing semiconductors*, J. Appl. Phys. **94**, 3675-3696 (2003).
- [152] M. Cardona and N. E. Christensen, *Spin-orbit splittings in AlN, GaN and InN*, Sol. Stat. Commun. **116**, 421-425 (2000).
- [153] F. Bechstedt and A. Belabbes, *Structure, energetics, and electronic states of III-V compound polytypes*, J. Phys.: Condens. Matter **25**, 273201 (1-27) (2013).
- [154] M. E. Mora-Ramos and C. A. Duque, *Electronic states in n-type GaAs delta-doped quantum wells under hydrostatic pressure*, Braz. J. Phys. **36**, 866-868 (2006).
- [155] A. Segura, J. A. Sans, F. J. Manjón, A. Muñoz, and M. J. Herrera-Cabrera, Appl. Phys. Lett. **83**, 278-280 (2003).
- [156] V. Kumar and D. R. Roy, J. Mater. Sci. **53**:8302–8313 (2018).