# Dispersión inelástica de la luz en puntos cuánticos semiconductores

Tesis en opción al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Autor: Eduardo Ariel Menéndez Proupin

Universidad de La Habana

Tutores: Dr. Cs. Carlos Trallero Giner Dr. C. Juan Luis Peña Chapa

Ciudad de La Habana, 2000

# Índice General

1	$\operatorname{Intr}$	roducción	1
	1.1	Objetivos de la tesis	5
2	Fun	damentos teóricos generales	6
	2.1	Estados electrónicos	6
		2.1.1 Del problema cuántico del sólido a la aproximación de masa efectiva	6
		2.1.2 Estados excitónicos en puntos cuánticos esféricos	9
		2.1.3 Estados excitónicos en discos cuánticos	13
		2.1.4 Fundamentos matemáticos del método de cálculo	18
	2.2	El problema iónico	20
		2.2.1 Modelo fenomenológico de los fonones óptico-polares de onda larga	20
		2.2.2 Modos ópticos en puntos cuánticos autoensamblados	24
		2.2.3 Modos ópticos en nanocristales esféricos	26
	2.3	Interacciones	29
		2.3.1 Interacción electrón-radiación	29
		2.3.2 Interacción electrón-fonón	34
	2.4	Dispersión Raman resonante	36
		2.4.1 Formalismo general	36
		2.4.2 Efecto de la distribución estadística de tamaños	39
3	Dis	persión Raman resonante de primer orden	41
	3.1	Puntos cuánticos esféricos	41
	3.2	Puntos cuánticos autoensamblados	50
		3.2.1 InAs/GaAs	54
		$3.2.2$ CdSe/ZnSe $\ldots$	62
	3.3	Fonones ópticos en nanocristales de CdSe y la ley de dispersión del material masivo	65
4	Dis	persión Raman de orden superior en nanocristales semiconductores	74
	4.1	Elementos matriciales y reglas de selección para nanocristales esféricos	75
	4.2	Dispersión Raman multifonónica por nanocristales de CdSe	80
		4.2.1 Procesos de segundo orden	80
		4.2.2 Procesos de tercer orden	82
		4.2.3 Espectro completo	82
	4.3	Análisis del factor de Huang-Rhys	86

<b>5</b>	Dispersión hiper-Raman por nanocristales	89
	5.1 Características del proceso	89
	5.2 Teoría general	89
	5.2.1 Elementos matriciales y reglas de selección para nanocristales esféricos .	92
	5.3 Eficiencia hiper-Raman de nanocristales de CdSe	96
6	Conclusiones y recomendaciones	106
	6.1 Conclusiones	106
	6.2 Recomendaciones	108
$\mathbf{A}$	El excitón como excitación multielectrónica	109
в	Evaluación de integrales para el disco cuántico	111

William Goldstone: This is very interesting, but what good is it?Michael Faraday: Sir, I do not know, but some day you will tax it.

### Publicaciones relacionadas con la tesis

- C. Trallero-Giner, A. Debernardi, M. Cardona, E. Menendez-Proupin y A. I. Ekimov, "Optical vibrons in CdSe dots and dispersion relation of the bulk material", Phys. Rev. B 57, 4664 (1998).
- E. Menéndez-Proupin, J. L. Peña y C. Trallero-Giner, "Exciton and confinement potential effects on the resonant Raman scattering in quantum dots", Semicond. Sci. Technol. 13, 871-875 (1998).
- 3. E. Menéndez-Proupin, C. Trallero-Giner y A. Garcia-Cristobal, "Resonant hyper-Raman scattering in spherical quantum dots", Phys. Rev. B 60, 5513 (1999).
- 4. C. Trallero-Giner, E. Menendez-Proupin y S. E. Ulloa, "Resonant Raman scattering in asymmetric quantum disks", Phys. Stat. Sol.(b) **215**, 459 (1999).
- 5. E. Menéndez-Proupin, C. Trallero-Giner y Sergio E. Ulloa, "Resonant Raman scattering in self-assembled quantum dots", Phys. Rev. B 60, 16747 (1999).
- R. Rodríguez-Suárez, E. Menéndez-Proupin, C. Trallero-Giner y M. Cardona, "Multiphonon resonant Raman scattering in nanocrystals", Phys. Rev. B 62, (2000)(en prensa).
- C. Trallero-Giner y E. Menéndez-Proupin, "Resonant Raman and hyper-Raman scattering in semiconductor quantum dots", Proceedings of the II International Workshop of Optoelectronic Materials and their Applications, La Habana-Cuba, Nov 2-6 1998, pp 31-39.
- E. Menéndez-Proupin, C. Trallero-Giner y A. Garcia-Cristobal, "Resonant hyper-Raman scattering in spherical quantum dots", Proceedings of the II International Workshop of Optoelectronic Materials and their Applications, La Habana-Cuba, Nov 2-6 1998, pp 142-144.
- R. Rodríguez-Suárez, E. Menéndez-Proupin y C. Trallero-Giner, "Multiphonon resonant Raman scattering in spherical quantum dots", Proceedings of the II International Workshop of Optoelectronic Materials and their Applications, La Habana-Cuba, Nov 2-6 1998, pp 145-147.

# Capítulo 1 Introducción

Sin duda alguna la revolución tecnológica de la humanidad en la segunda mitad del siglo XX está ligada estrechamente al desarrollo de la ciencia y la tecnología de materiales. Dentro de esta rama, los materiales electrónicos han marcado el paso y en los años 80 uno de los principales indicadores de desarrollo, la producción de acero, fue sustituido por la producción de silicio. La investigación y caracterización de los materiales sólidos es una tarea compleja que requiere aparatos de medición precisos y una teoría adecuada para la interpretación de los datos experimentales. Así, vemos que en la física del estado sólido, cuyos principios básicos fueron establecidos ya en las décadas de 1920 y 1930, no es hasta la década del 70 que se establecen inequívocamente las estructuras de bandas de los principales compuestos semiconductores. Ello se logró gracias a importantes avances tecnológicos, destacándose el láser y los ordenadores electrónicos, y al desarrollo de modelos teóricos para el cálculo e interpretación de los espectros ópticos. Puede decirse que en los años 70 se estableció y consolidó la teoría de los semiconductores que se acepta en la actualidad, sufriendo solamente refinamientos en las dos décadas siguientes. El paradigma de los semiconductores ha guiado a los científicos en el estudio de materiales más complejos en los últimos 20 años. Así, vemos que la metodología desarrollada para la investigación de los semiconductores masivos ha sido repetida en el estudio de las nanoestructuras.

La historia de las **nanoestructuras semiconductoras** comienza en la década del 60, con el trabajo pionero de Keldish sobre las superredes. Sin embargo, la investigación intensa de estos sistemas comienza en los años 70, luego de la fabricación de las primeras superredes por Esaki y Tsu. Esto estuvo ligado íntimamente al desarrollo de los métodos adecuados de crecimiento por vía de epitaxia de haces moleculares y deposición de vapor metal-orgánico. Paralelamente fue desarrollándose el estudio de pozos cuánticos simples, múltiples y con dopaje modulado. El interés en estos sistemas estaba dado por la posibilidad de observar y aplicar fenómenos como conductividad diferencial negativa, amplificación de ondas electromagnéticas, variación de las frecuencias e intensidades de las líneas de absorción y emisión de la luz, propiedades ópticas no lineales, etc. La causa de todas estas propiedades es que en estos sistemas se logra confinar el movimiento de los portadores de carga (electrones o huecos) en determinadas regiones espaciales. Por ejemplo, el pozo cuántico más simple consiste en una lámina de un semiconductor embebida en un semiconductor diferente. En este caso se logra confinar el movimiento de los electrones en una región plana muy estrecha, de modo que su movimiento se hace cuasi-bidimensional. En la década del 80, los avances de la tecnología hicieron posible la

creación de sistemas con confinamiento adicional: los hilos cuánticos (cuasi-unidimensionales) y los puntos cuánticos (cuasi-cerodimensionales). Estos últimos generaron grandes expectativas en torno a su aplicación a los láseres, debido a predicciones teóricas de alta eficiencia óptica y controlar la frecuencia de emisión mediante el control de las dimensiones. Sin embargo, los puntos cuánticos resultaron ser más complejos que lo esperado y difíciles de controlar, de manera que en la actualidad continúan como objeto de investigación. Mientras tanto se han encontrado multitud de nuevas aplicaciones como el transistor de un solo electrón[47], marcadores biológicos[12, 17], computación cuántica[55], memorias magnéticas de super alta integración[77], cristales tridimensionales de puntos cuánticos [75], citando sólo algunos trabajos recientes. Como muestra de la importancia que recibe este tema, en la revision bibliográfica realizada por este autor en la base datos Online Journal Publishing Service se encontraron más de 1000 artículos con las palabras "dot" o "nanocrystal" publicados desde el 1/1/1998 hasta el 1/5/2000.

De los muchos tipos de puntos cuánticos actualmente bajo investigación, en esta tesis se estudian dos tipos: (1) los nanocristales inmersos en matrices de vidrio u ogánicas, y (2) los denominados puntos cuánticos autoensamblados. Los nanocristales, que se fabrican mediante los métodos de la química de coloides o con la tecnología de los vidrios coloreados, adoptan una forma aproximadamente esférica y presentan una distribución de tamaños más bien ancha (varianza> 5%), en dependencia del método de crecimiento. Esto hace difícil ver detalles en los espectros ópticos. Sin embargo algunas técnicas, p.e. Raman, permiten seleccionar los puntos de cierto tamaño y otras permiten la observación de puntos individuales[30]. Recientemente se ha demostrado cierto control de la geometria manipulando la cinética de crecimiento[66].

Los puntos cuánticos autoensamblados son "islas" tridimensionales que se forman espontáneamente cuando se deposita un material sobre ciertos sustratos, en dependencia de los valores de la energía superficial del material depositado, del sustrato y de la intercara entre ambos. Si el material depositado tiene una constante de la red muy diferente a la del sustrato, suele ocurrir que se deposita un pequeño número de monocapas tensionadas y los átomos que llegan a continuación se reorganizan formando las islas para disminuir la energía elástica. Esto se conoce como régimen de Stranski-Krastanow[25] y es la situación que ocurre cuando se deposita InAs sobre GaAs, por ejemplo. Bajo ciertas condiciones de crecimiento es posible lograr un control preciso y espontáneo de la geometría y la posición de las islas hasta formar redes periódicas [75]. Las islas son puntos cuánticos cuando sus dimensiones son del orden de la longitud de la cuasipartícula del sólido bajo estudio.

Al igual que en la vida cotidiana, la luz desempeña un papel fundamental para la obtención de información de los puntos cuánticos. Existe un gran número de técnicas ópticas que a grandes rasgos se pueden dividir en dos grandes grupos: espectroscopia y microscopia. La espectroscopia se puede dividir en los siguientes grupos:

- 1. Absorción y reflectancia (visible, infrarroja, uno o dos fotones, etc).
- 2. Luminiscencia (simple, con resolución temporal, excitación, etc).
- 3. Dispersión de la luz (Raman, hiper-Raman, uno o varios fonones, coherente, resonante, micro, etc).
- 4. Estrechamiento de la línea de fluorescencia.

- 5. Espectroscopia de saturación (quemado de hueco, polarización).
- 6. Espectroscopia de transiente coherente (eco fotónico, nutación óptica, decaimiento de inducción libre óptica).
- 7. Espectroscopia fotoacústica.
- 8. Mezcla de cuatro ondas.

Basado en estas técnicas se puede desarrollar la microscopia añadiéndoles un sistema de barrido y filtrado para la obtención de imágenes con alta resolución. Sin embargo, por medios ópticos no se puede tener más resolución que la longitud de onda de la luz, de modo que la microscopia óptica no sirve para los puntos cuánticos.

Para interpretar los espectros es necesario disponer de modelos, que son muy específicos puesto que dependen de la geometría y del tamaño de la nanoestructura. En muchos casos, la dispersión de la luz obedece a ciertas "reglas de selección", lo cual permite estudiar estados electrónicos u otras excitaciones por separado segun su simetría. Por ejemplo, la absorción de la luz por nanocristales esféricos permite estudiar los excitones con momento angular orbital nulo, mientras que la absorción infrarroja permite estudiar los modos de vibración con momento angular  $\hbar$ . Otras técnicas facilitan el estudio de electrones y modos normales con distintas simetrías.

Un grupo de técnicas complementarias entre sí lo forman los métodos de dispersión inelástica de la luz, de los cuales se estudian en esta tesis la dispersión Raman e hiper-Raman. En esencia, la dispersión inelástica de la luz consiste en el cambio de energía, dirección y polarización de un haz de luz al interactuar con un sistema físico. En la dispersión Raman cada fotón cambia su frecuencia en una cantidad  $\omega_p$ , siendo  $\hbar\omega_p$  la energía de alguna excitación elemental del sistema. La dispersión hiper-Raman es un proceso no lineal en el cual dos fotones de frecuencias  $\omega_i \ge \omega_i$ se combinan para originar otro fotón con frecuencia  $\omega_i + \omega_j \pm \omega_p$ . En los semiconductores, en la mayoría de los casos prácticos,  $\hbar \omega_p$  es el cuanto de los modos de vibración de la red (fonones). En este trabajo se estudian varios casos de dispersión Raman e hiper-Raman en condiciones de **resonancia**, es decir, cuando la frecuencia de la radiación con que se excitan las muestras es cercana a la energía de alguna excitación electrónica, en particular los excitones de menor energía. En estos casos los experimentos permiten obtener información tanto de los modos de vibración como de los estados electrónicos, si bien es necesario un fuerte análisis teórico y un modelo para interpretarlos. Los fonones interactúan directamente con la radiación o a través de estados electrónicos intermedios, siendo esta variante la más eficiente en condiciones de resonancia[39]. Los estados electrónicos excitados por la luz (estados intermedios) se describen como pares electrón hueco ligados por la atracción de Coulomb (excitones) y sus características dependen de la geometría del punto cuántico. También los fonones en los puntos cuánticos dependen de la geometría. En los semiconductores polares hay tres tipos de mecanismos de interacción electrón-fonón: potencial de deformación, piezoeléctrico y Fröhlich[14].

En los cristales, la simetría traslacional impone la conservación del cuasimomento total de la luz y el fonón involucrado y además determina que el mecanismo de interacción por potencial de deformación sea el más importante. Sin embargo, en condiciones de resonancia con el borde de absorción fundamental es importante el aporte de la interacción de Fröhlich[13, 80]. En los puntos cuánticos se rompe la simetría traslacional y la interacción tipo Fröhlich se convierte en la más importante para los modos de vibración ópticos, los más importantes para el efecto Raman. Esta interacción se debe al campo electrostático de largo alcance causado por el movimiento en contrafase del catión y el anión que forman la celda unitaria del punto cuántico. Este efecto también depende de la geometría del punto cuántico y del medio circundante.

La magnitud que se emplea usualmente para caracterizar la dispersión de la luz por los puntos cuánticos es la sección eficaz. Luego, la piedra angular de este trabajo es el cálculo mecano-cuántico de las secciones eficaces Raman e hiper-Raman. Otras magnitudes habituales en la espectroscopia Raman, como la polarizabilidad y el tensor Raman, son proporcionales a la sección eficaz.

La estructura de la tesis es como sigue. En el capítulo 2 se expone el formalismo desarrollado para describir los procesos de dispersión. También se exponen los métodos de cálculo empleados para los excitones y los fonones en los puntos cuánticos, dejando algunos detalles para los capítulos siguientes. En el capítulo 3 se discute la dispersión Raman de primer orden en sistemas de nanocristales y de puntos cuánticos autoensamblados. El capítulo 4 expone la teoría de la dispersión Raman de orden superior por nanocristales semiconductores, se aplica esta teoría a datos experimentales disponibles y se plantea una crítica al modelo más utilizado en la literatura especializada. Finalmente, en el capítulo 5 se exponen los resultados obtenidos para la dispersión hiper-Raman en sistemas de nanocristales semiconductores. El capítulo 6 se dedica a las conclusiones.

## 1.1 Objetivos de la tesis

Los objetivos centrales de esta tesis son:

- Estudiar los efectos excitónicos y del confinamiento espacial en la dispersión Raman resonante de primer orden por nanocristales semiconductores.
- Interpretar datos experimentales de dispersión Raman por sistemas de nanocristales con una distribución estadística de tamaños y determinar parámetros físicos a partir de estos datos.
- Desarrollar la teoría de la dispersión Raman resonante por puntos cuánticos autoensamblados y determinar la información física que se puede obtener de este proceso.
- Desarrollar la teoría de la dispersión Raman de orden superior en puntos cuánticos semiconductores.
- Estudiar la dispersión Raman de orden superior por nanocristales esféricos y comparar las secciones Raman teóricas y experimentales.
- Desarrollar la teoría del efecto hiper-Raman resonante en puntos cuánticos semiconductores.
- Estudiar la dispersión hiper-Raman por sistemas de nanocristales semiconductores con una distribución estadística de tamaños y determinar la información física que se puede obtener de este proceso.

Para el cumplimiento de los mismos se plantean las tareas siguientes:

- Calcular los niveles de energía y las funciones de onda de los excitones y fonones en todos los sistemas estudiados. Utilizar resultados publicados y desarrollar nuevos métodos.
- Estudiar la convergencia del método de cálculo de los excitones.
- Calcular la interacción de los excitones con la luz y con los fonones ópticos.
- Obtener las reglas de selección y los elementos matriciales para todos los procesos ópticos estudiados.
- Comparar los cálculos con datos experimentales, realizar ajustes y obtener parámetros relevantes de los semiconductores y puntos cuánticos.
- Hacer los programas de computación necesarios para el cumplimiento de todas las tareas.

## Capítulo 2

## Fundamentos teóricos generales

La descripción cuántica de la dispersión de la luz es una tarea compleja que requiere la descripción de las excitaciones elementales del sólido que interactúan con la radiación electromagnética. En este capítulo se presentan los excitones y los fonones, que son las excitaciones más importantes en las nanoestructuras semiconductoras. Además, se presenta el formalismo general de la dispersión Raman resonante en puntos cuánticos.

### 2.1 Estados electrónicos

# 2.1.1 Del problema cuántico del sólido a la aproximación de masa efectiva

El problema del cálculo de los estados estacionarios en un semiconductor involucra, en principio, la resolución de la ecuación de Schrödinger del cristal, en la que deben tenerse en cuenta todas las interacciones presentes. El Hamiltoniano del sistema contiene la energía cinética de los iones, la de los electrones de valencia y las energías de interacción ion-ion, ion-electrón y electrónelectrón.

$$H = H_{elec}^{cin} + H_{ion}^{cin} + H_{ion-elec}^{int} + H_{ion-ion}^{int} + H_{elec-elec}^{int}.$$

El enorme número de partículas que contienen los cristales hace imposible la resolución directa de dicha ecuación. Por esto se hace necesario aplicar la estrategia de *divide et impera*, por medio de dos aproximaciones fundamentales.

• Aproximación adiabática

La masa del electrón es siempre mucho menor que la de los iones. Debido a esto los iones se mueven mucho más lentamente que los electrones y puede considerarse que el movimiento de estos se determina por las posiciones instantáneas de aquellos. De esta manera, sólo hay que resolver la ecuación de Schrödinger para los electrones, tomando las posiciones de los iones como parámetros. El efecto de los electrones sobre el conjunto de iones se manifiesta a través de una energía potencial efectiva. Así, el movimiento de los electrones se desacopla del de los iones. Este último será estudiado más adelante, mientras que al primero nos dedicaremos inmediatamente. El Hamiltoniano del sistema de electrones queda

$$H = H_{elec}^{cin} + H_{ion-elec}^{int} + H_{elec-elec}^{int}$$

Aún con esta simplificación, el número de grados de libertad es enorme, por lo cual es necesario hacer otra aproximación.

• Aproximación monoelectrónica

Se expresa la función de onda del sistema de muchos electrones a través de funciones de onda de una partícula  $\psi$ , con las cuales se forma un determinante de Slater

$$\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}$$

Este determinante cumple el requisito de que la función de onda sea antisimétrica respecto a la permutación de dos partículas cualesquiera. Si se buscan variacionalmente las funciones de onda monoelectrónicas de manera que se minimice el valor medio de la energía  $\langle \Phi | H | \Phi \rangle$ se obtienen las llamadas ecuaciones de Hartree-Fock (HF)[78]. Estas ecuaciones pueden ser resueltas directamente y sirven de base para un conjunto de métodos numéricos que se agrupan bajo el nombre de química cuántica.

Mención aparte se debe a los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT)[45]. Esta se deriva del teorema de Hohenberg-Kohn[41], que demuestra que la energía del estado básico de un sistema multielectrónico es un funcional de la densidad de carga electrónica. En consecuencia, sólo es necesario resolver una ecuación de una partícula (la ecuación de Kohn-Sham[50]) en la que aparece un potencial de intercambio y correlación que da cuenta de los efectos de muchos cuerpos. Este no se conoce exactamente, pero existen aproximaciones muy buenas. Estos métodos compiten ventajosamente con los basados en las ecuación de HF para los sistemas extendidos y engloban la mayor parte de los cómputos realizados en sólidos, en tanto que los métodos basados en HF han sido los preferidos por la comunidad química para los cálculos en moléculas. En la actualidad los programas comerciales de química cuántica tienen opciones para realizar cálculos de DFT. No obstante debe señalarse que las funciones de onda DFT no tienen sentido físico en sí mismas, sino que son parte del cálculo de la densidad de carga.

Por otra parte, en los métodos semiempíricos se evita buscar las soluciones de Hartree-Fock y se emplea un potencial monoelectrónico empírico  $V(\mathbf{r})$ . Esta simplificación permite expresar la ecuación de autovalores en la forma

$$\left[\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - E\right]\psi(\mathbf{r}) = 0.$$

El problema que resta consiste en encontrar el potencial  $V(\mathbf{r})$  adecuado a cada sistema, p.e. seudopotenciales, *muffin-tin*, o aproximar la solución mediante determinados parámetros tomados de ajustes a experimenos: método de enlace fuerte (ingl. *tight binding*), el método  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  y el



Figura 2.1: Estructura de bandas del GaAs.

método de los seudopotenciales empíricos. En la actualidad es frecuente encontrar los métodos semiempíricos mezclados con los *ab initio* y así se encuentran reportes de  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  y enlace fuerte *ab initio*[87], por citar dos ejemplos.

En los sólidos cristalinos el Hamiltoniano es invariante ante traslaciones por vectores de la red. Gracias a esto los estados monoelectrónicos se pueden describir mediante las funciones de Bloch

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

donde la función  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  tiene la periodicidad de la red cristalina. Este hecho es esencial para los cálculos en medios extendidos; incluso para materiales amorfos o líquidos se introduce una supercelda con condiciones de frontera periódicas para poder emplear la ecuación anterior. Los niveles de energía están distribuidos en bandas cuasicontinuas a las que se denota con el número n. La energía depende también del índice  $\mathbf{k}$ , el cual varía cuasicontinuamente dentro de la primera zona de Brillouin. Esta dependencia determina la estructura de bandas.

A modo de ilustración se muestra en la figura 2.1 la estructura de bandas del GaAs, paradigma de los compuestos III-V. En este material (y en todos los semiconductores) el estado básico presenta un conjunto de bandas totalmente ocupadas y otro conjunto de bandas totalmente vacías. A las primeras se les llama bandas de valencia y a las segundas, bandas de conducción. Al rango de energías situado entre las bandas de valencia y las de conducción se le conoce como banda prohibida, brecha o por la palabra inglesa *gap*. En estos materiales el máximo de la banda de valencia se encuentra en el centro de la primera zona de Brillouin (punto  $\Gamma$ ), mientras que el mínimo de la banda de conducción puede encontrarse en el mismo punto  $\Gamma$  (materiales de gap directo, p.e. el GaAs), pero también en L o X (materiales de gap indirecto, p.e. Si, Ge, AlAs). En la mayoría de los procesos ópticos que ocurren en los semiconductores, la contribución fundamental proviene de los estados cuyo vector de onda pertenece al entorno de los extremos de las bandas de valencia y de conducción.

En presencia de alteraciones a la periodicidad aparecen estados que no pueden describirse mediante las funciones de Bloch. Para el estudio de los estados situados energéticamente cerca de los extremos de las bandas de conducción tiene particular importancia la aproximación de la masa efectiva (EMA)[56] debido a su simplicidad matemática y a que permite obtener expresiones analíticas cualitativamente correctas. En esta aproximación, la función de onda de los estados electrónicos es igual al producto de la función de Bloch correspondiente al extremo de la banda n, con vector de onda  $\mathbf{k}_0$ , por una función  $\phi_{\alpha}$  que varía suavemente en distancias del orden del período de la red cristalina

$$\psi_{n,\mathbf{k}_0,\alpha}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}_0}(\mathbf{r})\phi_{\alpha}(\mathbf{r}).$$

A  $\phi$  se le llama función envolvente y satisface una ecuación del tipo Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*}\bigtriangledown^2 + W(\mathbf{r}) - E\right]\phi(\mathbf{r}) = 0,$$

donde W(r) es el potencial externo no periódico y  $m^*$  es la llamada masa efectiva. Esta está relacionada con la curvatura de la banda y es consecuencia del potencial periódico del cristal. En el máximo de la banda de valencia, la masa efectiva es negativa!!. Como en todos los casos prácticos las bandas de valencia están casi totalmente ocupadas (recuérdese que el número de electrones es del orden de  $10^{23}$  por cm<sup>3</sup>), lo que determina las propiedades ópticas y de transporte son las vacancias de los estados electrónicos. El concepto de hueco establece una identidad entre las propiedades de la banda de valencia con cierto número N de estados vacantes y una banda de huecos ocupada por N huecos[56, 57, 46, 4]. A un hueco se le asocia una función de onda [18, 49]

$$\psi_{h,\alpha} = \tilde{K}\psi_{v,\bar{\alpha}},\tag{2.1}$$

donde  $\hat{K}$  es el operador de inversión del tiempo y  $\psi_{v,\bar{\alpha}}$  es la función de onda del electrón vacante. La barra sobre el índice  $\alpha$  del electron significa que ciertos números cuánticos cambian producto de la inversión del tiempo. Así, un hueco con vector de onda  $\mathbf{k}_h$  corresponde a la banda de valencia con un electrón vacante de vector de onda  $-\mathbf{k}_h$ . El hueco posee carga y masa positivas.

#### 2.1.2 Estados excitónicos en puntos cuánticos esféricos

#### Estados de una partícula

En un punto cuántico con simetría esférica el potencial no periódico W(r) sólo depende de la distancia al centro del punto, por lo cual la ecuación de masa efectiva es separable. Las soluciones se pueden escribir como

$$\phi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\vartheta,\varphi), \qquad (2.2)$$

donde  $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$  son los armónicos esféricos con m = -l, ..., l. La forma de la parte radial depende de la forma del potencial de confinamiento  $W(\mathbf{r})$ . En el caso de un nanocristal inmerso en una matriz de vidrio el potencial se modela mediante la ley[16]

$$W(r) = \begin{cases} 0 & , r < R \\ U_0 & , r > R \end{cases},$$

donde  $U_0$  puede ser infinito y R es el radio nominal o cierto radio efectivo que caracterice la penetración de las funciones de onda en la matriz de vidrio. Para  $U_0$  infinito la parte radial se reduce a

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \frac{1}{|j_{l+1}(x_{n,l})|} j_l\left(x_{n,l}\frac{r}{R}\right) \quad , \tag{2.3}$$

donde  $j_l$  es la función de Bessel esférica de orden l y  $x_{n,l}$  satisface la ecuación secular  $j_l(x_{n,l}) = 0$ . La energía del estado de una partícula viene dada por la expresión

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 x_{n,l}^2}{2m^* R^2} \,. \tag{2.4}$$

#### Estados excitónicos

El estado en que un electrón de valencia está excitado a la banda de conducción se puede describir como un par electrón-hueco, cuya función de onda es igual al producto de las funciones de onda respectivas (ver apéndice A)

$$\Psi_{n_e,l_e,m_e,n_h,l_h,m_h}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h) = \phi_{n_e,l_e,m_e}(\mathbf{r}_e)\phi_{n_h,l_h,m_h}(\mathbf{r}_h).$$

Al estado anterior se le llamará **par electrón-hueco no correlacionado**, o simplemente, **par electrón-hueco** (PEH). En realidad, existen estados de menor energía que no se pueden describir por la función de onda anterior, sino como combinaciones lineales de estos: los **excitones**. Ello se debe a que la vacancia en la banda de valencia ocasiona un cambio en el potencial que actúa sobre el electrón de conducción, respecto al que habría si la banda de valencia estuviese totalmente llena. En la aproximación de la masa efectiva el excitón se describe por una función de onda que satisface la ecuación[49]

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e} - \frac{\hbar^2 \nabla_h^2}{2m_h} + W_e(r_e) + W_h(r_h) - \frac{e^2}{\epsilon |r_e - r_h|} + E_g - E\right] \Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = 0.$$
(2.5)

El potencial coulombiano que aparece en la ecuación anterior es responsable de la interacción entre el electrón y el hueco. En ausencia de este potencial, las soluciones de la ecuación serían los PEHs. Para el problema con interacción se desarrolla la  $\Psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$  en serie de los PEHs. Sin embargo, para aprovechar las simetría esférica del problema, es conveniente usar como funciones bases ciertas combinaciones de estados de PEH que tenga bien definidos el cuadrado del momento angular  $\hbar L(L+1)$  y su proyección en el eje Z,  $\hbar M$ .

$$\Phi_{n_e,n_h,l_e,l_h,L,M}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h) = \sum_{m_e,m_h} (l_e l_h m_e m_h | LM) \phi_{n_e,l_e,m_e}(\mathbf{r}_e) \phi_{n_h,l_h,m_h}(\mathbf{r}_h) , \qquad (2.6)$$

donde  $(l_e l_h m_e m_h | LM)$  son los coeficientes de Clebsch-Gordan[11, 22]. La función de onda del excitón se desarrolla en esta base

$$\Psi_{\mu}(\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h}) = \Psi_{N,L,M,P}(\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h}) = \sum_{\alpha} C_{N,L,M,P}(\alpha) \Phi_{\alpha,L,M}(\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h}), \qquad (2.7)$$

donde  $\alpha = \{n_e, n_h, l_e, l_h\}$ .  $P = \pm 1$  y N = 1, 2, ... son números cuánticos de la paridad y la energía, respectivamente. Sustituyendo este desarrollo en la ecuación (2.5) se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones para los coeficientes  $C_{N,L,M,P}(\alpha)$ 

$$\sum_{\alpha} \left[ (E_{n_e, l_e; n_h, l_h} - E) \delta_{\alpha', \alpha} + V_{\alpha', \alpha} \right] C(\alpha) = 0 , \qquad (2.8)$$

donde

$$E_{n_e,l_e;n_h,l_h} = \frac{\hbar^2}{2R^2} \left[ \frac{x_{n_e,l_e}^2}{m_e} + \frac{x_{n_h,l_h}^2}{m_h} \right] + E_g$$
(2.9)

y  $V_{\alpha',\alpha}$  es el elemento matricial de la interacción coulombiana[11]

$$V_{\alpha',\alpha} = -\frac{e^2}{\epsilon R} \delta_{L',L} \delta_{M',M} \sum_{k=0}^{\infty} f_k(l_e, l_h, l'_e, l'_h; L) G_k(n_e, n'_e, n_h, n'_h, l_e l'_e, l_h, l'_h) , \qquad (2.10)$$

$$f_k(l_e, l_h, l'_e, l'_h; L) = (-1)^{L+l_h+l'_h} \sqrt{(2l_e+1)(2l'_e+1)(2l_h+1)(2l'_h+1)} \\ \times \begin{pmatrix} k & l_e & l'_e \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k & l_h & l'_h \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{cases} l_e & l'_e & k \\ l'_h & l_h & L \end{cases} ,$$
(2.11)

$$G_k(n_e, n'_e, n_h, n'_h, l_e, l'_e, l_h l'_h) = R \iint_0^\infty R_{n_e l_e}(r_e) R_{n'_e l'_e}(r_e) R_{n_h l_h}(r_h) R_{n'_h l'_h}(r_h) \frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} r_e^2 r_h^2 dr_e dr_h.$$
(2.12)

donde los símbolos entre () y {} en la ecuación (2.11) son los símbolos 3j y 6j de Wigner, respectivamente. En la ecuación (2.12)  $r_{<} = \min(r_e, r_h)$  y  $r_{>} = \max(r_e, r_h)$ . Los coeficientes  $G_k$  son adimensionales y sólo dependen del radio R implícitamente a través de las funciones  $R_{n,l}$ . Para barreras infinitas los  $G_k$  no dependen ni del radio ni de los parámetros del semiconductor. Debe notarse que los productos de símbolos 3j en  $f_k$  son no nulos sólo si  $\max(|l_e - l'_e|, |l_h - l'_h|) \le k \le \min(|l_e + l'_e|, |l_h + l'_h|)$  y si  $k + l_h + l'_h$  y  $k + l_e + l'_e$  son números pares simultáneamente. Por tanto, estados con  $l_e + l_h$  y  $l'_e + l'_h$  de diferentes paridades no se mezclan, lo cual responde a la simetría de la ecuación de masa efectiva ante la operación de inversión y permite establecer el número cuántico P.

Para resolver numéricamente la ecuación (2.5) es necesario truncar la serie (2.7), de modo que se diagonalice una matriz finita.

De las ecuaciones (2.9) y (2.10) se deduce que para nanocristales pequeños el efecto de la interacción coulombiana es un orden menor en  $a_B/R$  ( $a_B$  es el radio de Bohr del excitón) que el efecto del confinamiento, lo cual justifica el empleo de las funciones base (2.6).

La ecuación matricial (2.8) se resuelve tomando un número finito N de funciones base para resolver el sistema numéricamente. Los autovalores y los autovectores proporcionan los niveles de energía y los coeficientes del desarrollo, respectivamente. Luego se va aumentando N hasta obtener estabilidad en los niveles de energía. Esto se ilustra en la figura 2.2, mostrando la evolución del valor calculado de la energía del primero y cuarto estados en relación al número de funciones bases, con R = 55 Å y los parámetros de un semiconductor II-VI típico: el CdTe.



Figura 2.2: Esquema de la convergencia de los niveles de energía calculados para un punto cuántico de CdTe [61].

El conjunto de funciones bases depende de varios números cuánticos y como hay que efectuar cálculos con un número finito de ellas es importante tener un criterio para ordenarlo. Este criterio debe ser tal que para una precisión buscada en los cálculos, el número de funciones base sea mínimo. Lo más razonable es ordenar la base por orden creciente de las energías (2.9). Con este ordenamiento se obtienen muy buenos resultados con matrices de  $40 \times 40$ , incluso para radios tan grandes como cinco veces el radio de Bohr del excitón (estado básico). En el presente trabajo se han estudiado nanocristales de CdSe y CdS con un radio menor o igual al radio de Bohr del excitón, con lo cual se garantiza la validez de nuestra aproximación.

#### Efectos de finitud de la barrera y penetración de la función de onda en el medio

El modelo de barreras infinitas tiene el inconveniente de sobrestimar la energía de confinamiento de las cuasipartículas y modifica levemente las funciones de onda. Esta dificultad se hace notable para radios pequeños cuando la energía de la cuasipartícula se aproxima al potencial en el exterior del nanocristal. Otro efecto a notar es que la masa efectiva depende del material y por tanto es diferente en el exterior y en el interior del cristal. Para tratar este problema es necesario hacer hermítico el operador de la energía cinética. Esto se logra en la forma siguiente, aunque no es la única,

$$\hat{T} = \mathbf{p} \cdot \frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \cdot \mathbf{p}.$$

Si la masa es constante dentro y fuera del nanocristal, con valores diferentes, la condición de empalme en la intercara es la continuidad de la función de onda y de la corriente de probabilidad. Esto produce un salto en la derivada cuando las masas son diferentes. Para los estados acotados, las funciones radiales son[16]

$$R_{n,l}(r) = \sqrt{\frac{2}{R^3}} \left[ j_l^2(x) k_{l-1}(y) k_{l+1}(y) - k_l^2(y) j_{l-1}(x) j_{l+1}(y) \right]^{-\frac{1}{2}} \\ \times \begin{cases} k_l(y) j_l(x \frac{r}{R}) &, r < R \\ j_l(x) k_l(y \frac{r}{R}) &, r > R, \end{cases}$$
(2.13)

donde  $x = R\sqrt{2m_1E_{n,l}/\hbar^2}$ ,  $y = R\sqrt{2m_2(U_0 - E_{n,l})/\hbar^2}$ ,  $m_1$  la masa en el interior,  $m_2$  la masa en el exterior y  $k_l$  la función de Mc Donald esférica de orden l. La energía se determina por la misma expresión (2.4), siendo  $x_{n,l}$  las soluciones de la ecuación secular

$$m_2 x k_l(y) j'_l(x) = m_1 y k'_l(y) j_l(x).$$

Otra forma de considerar la finitud del confinamiento es mediante un pozo infinito con un radio efectivo  $R_{ef}$  mayor que el radio nominal del nanocristal[60]. Este radio efectivo se puede tomar como parámetro de ajuste a datos experimentales o para que reproduzca los cálculos con el pozo finito. Esta opción permite realizar cómputos más simples y más "universales", pues con esta opción las integrales radiales (2.12) no dependen del radio del nanocristal y las funciones base son más sencillas.

¿Cuál de las dos opciones es mejor? Rigurosamente, ninguna de ellas está justificada cuando los nanocristales están inmersos en un medio que no es un semiconductor tetravalente, pues sólo en estos materiales es válida la aproximación de la masa efectiva. No obstante, existe la penetración de los portadores de carga en el medio circundante. Lo que se está haciendo es una corrección heurística al formalismo de masa efectiva con un parámetro de ajuste, sea la profundidad del pozo o el radio efectivo.

La práctica demuestra que cuando el medio circundante es un material orgánico se pueden hacer ajustes con el modelo del pozo finito[52], mas cuando el medio es un vidrio silíceo, es mejor el segundo modelo.

#### 2.1.3 Estados excitónicos en discos cuánticos

Los llamados puntos cuánticos autoensamblados se fabrican depositando un semiconductor sobre un sustrato, en general semiconductor, cuya constante de la red es muy diferente a la del material depositado. Para pequeñas cantidades de material depositado, típicamente 1 o 2 monocapas, este replica la estructura del sustrato en el plano. Al depositar más material este se agrupa formando islas, con un tamaño y una distribución que depende de las condiciones del crecimiento. Estas islas tienen una geometría compleja, variando desde formas piramidales hasta lenticulares, aunque esto no está del todo claro pues se trabaja con microscopia de fuerza atómica en el límite de resolución de los instrumentos. En el caso de que las islas son recapadas, ocurre un reordenamiento de los átomos que debe destruir la forma de pirámide. En general estas islas cuánticas tienen forma aplastada, mucho más extensas en las direcciones del plano del sustrato que en la dirección de crecimiento. Una forma sencilla de modelarlas, es considerando que tienen geometría cilíndrica, con un potencial de confinamiento parabólico en el plano de simetría[74, 91]. El potencial en la dirección de crecimiento se puede suponer abrupto como el de un pozo cuántico. Un estudio reciente por medio de dispersión Raman de los fonones de intercara aporta evidencias de que la topología de las dos bases del disco es la misma[93].

Generalmente se supone que la forma de las islas en el plano de crecimiento es circular. En los experimentos se estudian ensembles de puntos cuánticos, de modo que los efectos derivados de geometrías no circulares se promedian y no son observables. Sin embargo, no hay razón para descartar formas menos simétricas. Actualmente se están desarrollando técnicas de muy alta resolución espacial que permiten medir los espectros ópticos de puntos cuánticos individuales. Hay puntos cuánticos autoensamblados que se forman por fluctuaciones del espesor de los pozos cuánticos, para los cuales se han encontrado evidencias de la forma no circular[35]. En este trabajo se estudia la posible influencia de la geometría en los espectros Raman. Para precisar consideremos que el disco tiene geometría cilíndrica, con altura  $L_z$  y base elíptica de semiejes  $L_x$  y  $L_y$ , con  $L_z \ll L_x, L_y$ . Además,  $L_z$  debe ser menor o igual que la longitud de onda del electrón y el hueco, de modo que estos sean cuasibidimensionales. En estas condiciones, el Hamiltoniano del excitón se puede escribir en función de los Hamiltonianos monoparticulares  $H_e$  y  $H_h$  más la interacción electrostática apantallada con constante dieléctrica  $\epsilon$ 

$$H = H_e + H_h - \frac{e^2}{\epsilon \sqrt{(x_e - x_h)^2 + (y_e - y_h)^2 + (z_e - z_h)^2}} \quad . \tag{2.14}$$

En el Hamiltoniano monoparticular es importante considerar la anisotropía del cristal, reforzada por la geometría del crecimiento. Así, es necesario considerar masas efectivas diferentes en la dirección Z y en el plano XY y diferentes tipos de confinamiento. Se ha utilizado el siguiente Hamiltoniano

$$H_{i}(\mathbf{r}_{i}) = -\frac{d}{dz_{i}} \left(\frac{\hbar^{2}}{2m_{z}^{i}(z_{i})}\right) \frac{d}{dz_{i}} - \frac{\hbar^{2}}{2m_{xy}^{i}} \nabla_{i,xy}^{2} + \frac{1}{2}m_{xy}^{i} \left(\omega_{x}^{2}x_{i}^{2} + \omega_{y}^{2}y_{i}^{2}\right) + V_{i}(z_{i}) \quad .$$
(2.15)

Aquí  $m_{xy}^i$ ,  $m_z^i$  y  $V(z_i)$  (i = e, h) son las masas efectivas de los portadores en el plano XY, en el eje Z y el potencial de confinamiento en la dirección de crecimiento, respectivamente. En el caso particular de intercaras abruptas, estos vienen dados por las expresiones

$$V(z) = \begin{cases} 0 & , |z| \le \frac{L_z}{2} \\ V_0 & , |z| > \frac{L_z}{2} \end{cases}; \qquad m(z) = \begin{cases} m_A & , |z| \le \frac{L_z}{2} \\ m_B & , |z| > \frac{L_z}{2} \end{cases}.$$
(2.16)

Por otra parte, la forma y la anisotropía del confinamiento en el plano XY se modelan mediante potenciales cuadráticos de frecuencias  $\omega_x$  y  $\omega_y$ , de manera que  $\sqrt{\omega_y/\omega_x} = L_x/L_y$ [74]. Estos potenciales son el resultado de varias contribuciones: tensiones elásticas, disminución del espesor del disco hacia los bordes, difusión del material, etc.. Como el confinamiento es mucho más débil en las direcciones laterales que en la dirección de crecimiento, el movimiento en la dirección Z se desacopla y la ecuación (2.14) se puede escribir

$$H(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = H_0(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) + H_p(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \quad , \tag{2.17}$$

donde

$$H_0(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = H_e(\mathbf{r}_e) + H_h(\mathbf{r}_h) - \frac{e^2}{\epsilon |\boldsymbol{\rho}_e - \boldsymbol{\rho}_h|}$$
(2.18)

у

$$H_p(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = -\frac{e^2}{\epsilon} \left\{ \left[ (\boldsymbol{\rho}_e - \boldsymbol{\rho}_h)^2 + (z_e - z_h)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} - |\boldsymbol{\rho}_e - \boldsymbol{\rho}_h|^{-1} \right\} \quad , \tag{2.19}$$

donde  $\rho$  es la coordenada en el plano XY. El término  $H_0$  no es más que el Hamiltoniano del excitón bidimensional confinado en un potencial cuadrático, mientras que  $H_p$  es la corrección a la energía de interacción debido al grosor finito del disco. En las condiciones del problema  $L_z \ll L_x, L_y, H_p$  se puede tratar como una perturbación. Además, se precisa que el valor medio de  $|z_e - z_h|$  sea mucho menor que el radio de Bohr del excitón. El subproblema del movimiento del excitón en el plano admite la separación en coordenadas del centro de masas  $\mathbf{R} = (m^e \rho_e + m_{\perp}^h \rho_h) / (m^e + m_{\perp}^h) = X\hat{x} + Y\hat{y}$  y coordenadas relativas  $\rho = \rho_e - \rho_h = x\hat{x} + y\hat{y}$ . Por todo esto, la función de onda total se puede escribir como

$$\Psi_{\mu}(\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h}) = \phi_{n_{e}}(z_{e})\phi_{n_{h}}(z_{h})\varphi_{N_{x},N_{y}}(\mathbf{R})\Theta_{m}(\boldsymbol{\rho}) \quad .$$
(2.20)

Donde  $\phi_{n_e}(z_e) \ [\phi_{n_h}(z_h)]$  representa el movimiento en Z del electrón [hueco] confinado por el perfil de banda  $V_e(z_e) \ [V_h(z_h)]$ ,  $\varphi_{N_x,N_y}(\mathbf{R})$  el movimiento del centro de masas en el plano y  $\Theta_m(\boldsymbol{\rho})$  el movimiento relativo. La energía del excitón es igual a

$$E(m, N_x, N_y, n_e, n_h) = E_g + (N_x + 1/2)\hbar\omega_x + (N_y + 1/2)\hbar\omega_y + E_{n_e} + E_{n_h} + E_m + \Delta E_m(n_e, n_h) .$$
(2.21)

En los siguientes epígrafes veremos cómo se calcula cada término.

#### Movimiento en la dirección de crecimiento

La función de onda en la dirección de crecimiento obedece a la ecuación

$$\left[-\frac{d}{dz}\left(\frac{\hbar^2}{2m(z)}\right)\frac{d}{dz} + V(z)\right]\phi_n(z) = E_n\phi_n(z) \quad .$$
(2.22)

Con  $m(z) \ge V(z)$  dados por (2.16), las soluciones para los estados confinados son

$$\phi_n(z) = \left[ \frac{1}{k_B} + \frac{1}{k_A} \frac{m_A}{m_B} \frac{k_B}{k_A} + \frac{L_z}{2} \left( \frac{m_A}{m_B} \frac{k_B}{k_A} \right)^2 + \frac{L_z}{2} \right]^{-1/2} \\ \times \begin{cases} e^{k_B(z-L_z/2)} & ; \quad z \le -\frac{L_z}{2} \\ \frac{\cos\left(k_A z + (n-1)\pi/2\right)}{\cos\left(k_A L_z/2 + (n-1)\pi/2\right)} & ; \quad |z| \le \frac{L_z}{2} \\ (-1)^{n+1} e^{-k_B(z-L_z/2)} & ; \quad z \ge -\frac{L_z}{2} \end{cases},$$

$$(2.23)$$

donde n = 1, 3, ... para estados pares y n = 2, 4, ... para estados impares,  $k_A = \sqrt{2m_A E_n/\hbar^2}$ ,  $k_B = \sqrt{2m_B (V_0 - E_n)/\hbar^2}$ , y  $m_A (m_B)$  es la masa efectiva en el disco (sustrato). Aplicando las condiciones de empalme en las intercaras: continuidad de  $\phi$  y  $(1/m) d\phi/dz$  se obtiene la ecuación trascendente

$$\frac{k_B}{m_B} = \frac{k_A}{m_A} \begin{cases} \tan\left(\frac{k_A L_z}{2}\right) &, n = 1, 3, \dots \\ -\cot\left(\frac{k_A L_z}{2}\right) &, n = 2, 4, \dots \end{cases}$$
(2.24)

que se resuelve numéricamente. La energía es igual a

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_{A,n}^2}{2m_A} = \frac{\hbar^2 k_{B,n}^2}{2m_B} \quad . \tag{2.25}$$

#### Movimiento bidimensional del centro de masas

La función de onda del centro de masas del excitón  $\varphi_{N_x,N_y}(\mathbf{R})$  corresponde a un oscilador armónico 2D en el plano XY con números cuánticos  $N_x, N_y$ 

$$\varphi_{N_x,N_y}(\mathbf{R}) = \varphi_{N_x}(x)\varphi_{N_y}(y) \quad , \tag{2.26}$$

$$\varphi_N(x) = \left(\frac{\alpha_M}{\sqrt{\pi}2^N N!}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\alpha_M^2 x^2}{2}\right) H_N(\alpha_M x) \quad , \tag{2.27}$$

donde  $\alpha_M = \sqrt{M\omega_x/\hbar}$ ,  $M = m_{xy}^e + m_{xy}^h$ , la función  $H_N(x)$  es el polinomio de Hermite[1], y la energía del centro de masas es

$$E_{c.m.} = \left(N_x + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_x + \left(N_y + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_y \quad .$$
(2.28)

#### Movimiento bidimensional relativo

El Hamiltoniano que describe el movimiento relativo del excitón 2D es

$$H_{rel} = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega_x^2 x^2 + \frac{1}{2}\mu\omega_y^2 y^2 - \frac{e^2}{\epsilon\sqrt{x^2 + y^2}} \quad , \tag{2.29}$$

donde  $\mu$  es la masa reducida del excitón en el plano XY, que está confinado por el potencial armónico con frecuencias  $\omega_{x(y)}$  relacionadas con el tamaño efectivo del disco  $L_{x(y)} = \sqrt{\hbar/\mu\omega_{x(y)}}$ . La solución se busca mediante un desarrollo en serie[74],

$$\Theta_m(\boldsymbol{\rho}) = \sum_{n_x, n_y} a_{n_x, n_y} \varphi_{n_x}(\Omega_x, x) \varphi_{n_y}(\Omega_y, y) \quad , \tag{2.30}$$

donde  $a_{n_x,n_y}$  son los coeficientes del desarrollo y se calculan diagonalizando numéricamente el hamiltoniano.  $\varphi_n(\Omega, x)$  son funciones de onda de oscilador armónico similares a (2.27), pero una frecuencia distinta  $\Omega$ . Estas funciones forman una base en el espacio de Hilbert del Hamiltoniano (2.29) sin el término de interacción. Sustituyendo esta expansión en la ecuación (2.29) se obtiene  $H_{rel}$  en forma matricial y se diagonaliza numéricamente. Las frecuencias  $\Omega_x$ y  $\Omega_y$  pueden ser las mismas  $\omega_x$  y  $\omega_y$ , pero si se toman diferentes permiten optimizar el cálculo para alcanzar convergencia con el mínimo número de términos en la serie. La razón física es que para discos grandes, con  $L_x, L_y > a_B^{2D}$  (radio del excitón), la interacción coulombiana domina los estados excitónicos, cuya longitud característica es menor que la que determinan  $\omega_x$  y  $\omega_y$ . Con esto se logra una reducción significativa en la dimensión de las matrices a diagonalizar. Los detalles de la optimización de las  $\Omega$ s pueden encontrarse en la Ref. [74], en conexión con el estudio de la convergencia en el caso circular ( $\omega_x = \omega_y$ ), que por ser un problema de campo central permite obtener la solución por integración directa de la ecuación diferencial.

#### Corrección tridimensional a la interacción coulombiana

Si el radio de Bohr del excitón 3D  $a_B$  es mayor que la altura del disco  $L_z$   $(a_B \gg L_z)$ , el confinamiento en la dirección Z es más fuerte que en el plano XY. Por tanto, el efecto de la tridimensionalidad de la atracción coulombiana en la energía del excitón se puede tratar por teoría de perturbaciones del término (2.19). Para  $a_B \gg L_z$ , el valor medio de la distancia entre el electrón y el hueco es mucho menor en la dirección Z  $\langle (z_e - z_h)^2 \rangle^{1/2}$  que en el plano XY  $r_s = \langle m | | \boldsymbol{\rho}_e - \boldsymbol{\rho}_h |^2 | m \rangle^{1/2}$ . Entonces, la corrección a la energía en primer orden de teoría de perturbaciones se puede aproximar por

$$\Delta E_m(n_e, n_h) \simeq -\frac{e^2}{\epsilon \sqrt{\langle m | (\boldsymbol{\rho}_e - \boldsymbol{\rho}_h)^2 | m \rangle}} \times \left\langle n_e, n_h \left| \left( 1 + \frac{(z_e - z_h)^2}{\langle m | (\boldsymbol{\rho}_e - \boldsymbol{\rho}_h)^2 | m \rangle} \right)^{-\frac{1}{2}} - 1 \right| n_h, n_e \right\rangle \quad , \qquad (2.31)$$

$$\Delta E_m(n_e, n_h) \simeq -\frac{e^2}{\epsilon r_s(m)} \left\langle n_e, n_h \left| \left( 1 - \frac{(z_e - z_h)^2}{2 r_s^2} + \dots \right) - 1 \right| n_h, n_e \right\rangle.$$
(2.32)

El valor de la corrección depende de las subbandas a que pertenecen el electrón y el hueco. Haciendo las manipulaciones necesarias se obtiene

$$\Delta E_m(n_e, n_h) \simeq \frac{e^2}{2\epsilon r_s^3(m)} \left[ \left\langle n_e | z_e^2 | n_e \right\rangle + \left\langle n_h | z_h^2 | n_h \right\rangle + \dots \right] \quad , \tag{2.33}$$

donde

$$\langle n|z^{2}|n\rangle = L_{z}^{2} \left\{ \frac{1}{2} \left( \bar{k}_{B}^{-3} + \bar{k}_{B}^{-2} + \frac{\bar{k}_{B}^{-1}}{2} \right) + \frac{1}{4} \left[ \frac{1}{6} \left( 1 + \left( \frac{m_{A}\bar{k}_{B}}{m_{B}\bar{k}_{A}} \right)^{2} \right) \right. \\ \left. - \frac{1}{\bar{k}_{A}^{2}} \left( \left( \frac{m_{A}\bar{k}_{B}}{m_{B}\bar{k}_{A}} \right)^{2} - 1 \right) + \frac{2}{\bar{k}_{A}^{3}} \left( \frac{\bar{k}_{A}}{2} - 1 \right) \frac{m_{A}\bar{k}_{B}}{m_{B}\bar{k}_{A}} \right] \right\} \\ \left. \times \left[ \frac{1}{\bar{k}_{B}} + \frac{1}{\bar{k}_{A}} \frac{m_{A}\bar{k}_{B}}{m_{B}\bar{k}_{A}} + \frac{1}{2} \left( \frac{m_{A}\bar{k}_{B}}{m_{B}\bar{k}_{A}} \right)^{2} + \frac{1}{2} \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.34)$$

 $\operatorname{con} \bar{k} = kL_z.$ 

#### 2.1.4 Fundamentos matemáticos del método de cálculo

En todos los problemas considerados se ha resuelto el problema de dos partículas interactuantes por medio de una expansión en serie de los estados sin interacción. Este es el caso de los excitones en el punto cuántico esférico y el del movimiento relativo en el plano del disco cuántico. Esto es válido si el espectro del problema con interacción no es esencialmente diferente al del problema sin interacción. Además, es conveniente saber si el método es convergente o no y de qué tipo de convergencia de trata. Finalmente, debe valorarse el hecho de que el problema con interacción planteado ya constituye una aproximación del problema real.

De manera general, el método de expansión en serie y diagonalización del Hamiltoniano matricial es un caso del llamado Método de Bubnov-Galerkin [62]. Todas las ecuaciones de autovalores que se han resuelto en este trabajo se pueden escribir como

$$Au = \lambda u, \tag{2.35}$$

donde A es un operador lineal y para su solución se propone

$$u^{(k)} = \sum_{n=1}^{k} c_n^{(k)} \varphi_n, \qquad (2.36)$$

donde  $\{\varphi_n\}$  es un conjunto de funciones ortonormales<sup>1</sup>, se sustituye  $u^{(k)}$  en la ecuación (2.35) y se multiplica por  $\varphi_m^*$  y se integra, con lo cual se obtiene el sistema de ecuaciones

$$\sum_{n=1}^{k} \left( A_{mn} - \lambda^{(k)} \delta_{mn} \right) c_n^{(k)} = 0, \qquad m = 1, 2, \dots, k, \quad A_{mn} = \left\langle \varphi_m | A | \varphi_n \right\rangle.$$
(2.37)

Estas son las ecuaciones de Bubnov-Galerkin y constituyen el problema de autovalores de una matriz finita. Las dos preguntas fundamentales son: (1) ¿Es completo el conjunto de funciones  $\{\varphi_n\}$  en cuyos términos se hace el desarrollo?; (2) ¿Las soluciones  $\lambda^{(k)}$  y  $u^{(k)}$ convergen a  $\lambda$  y u cuando k se hace tender a infinito? La demostración de la convergencia de este procedimiento es un problema difícil y se ha efectuado en pocos casos.

Cuando a la ecuación que se quiere resolver corresponde un principio variacional las ecuaciones de Bubnov-Galerkin son idénticas a las obtenidas mediante el Método Variacional de Ritz. En este se exige que cierto funcional de u sea mínimo. En este caso se puede asegurar que las energías obtenidas al diagonalizar matrices finitas son mayores o iguales a las autoenergías del problema original. En nuestro caso el funcional es  $\mathcal{F}[u] = \langle u | A | u \rangle - \lambda \langle u | u \rangle$ , donde A es el Hamiltoniano. Además, bajo ciertas condiciones muy generales se puede asegurar que las energías convergen a los valores correctos cuando la dimensión de la matriz se hace tender a infinito.

Para que nuestro problema sea variacional es necesario y suficiente que los autovalores del operador A formen una secuencia que tenga un mínimo y que cualquier función del espacio de Hilbert se pueda expresar mediante una serie de las autofunciones. Estas condiciones se garantizan si el operador A es hermítico y definido positivo (salvo una constante aditiva) [63,

 $<sup>^{1}</sup>$ La ortonormalidad no es estrictamente necesaria. Basta con que sean linealmente independientes.

p. 774] . Probemos que nuestro Hamiltoniano cumple con esta propiedad. En todos nuestros problemas el Hamiltoniano tiene la forma

$$A = H_0 + U, (2.38)$$

donde  $H_0$  es el Hamiltoniano sin interacción, cuyos autovalores son conocidos y positivos y

$$U = -\frac{e^2}{\epsilon r_{eh}} = -\frac{e^2}{\epsilon \left|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h\right|}.$$
(2.39)

El operador U es conflictivo por el hecho de que tiende a  $-\infty$  cuando  $r_{eh} \longrightarrow 0$ . La primera dificultad que se encuentra es que las autofunciones del operador  $H_0$ , que se emplean como base del desarrollo en serie, no pertenecen al dominio<sup>2</sup> del operador A, pues  $A\varphi_n(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)$  se hace infinito cuando  $\mathbf{r}_e = \mathbf{r}_h$ . Sin embargo, usando teoremas muy generales se puede probar la validez del método variacional.

Es posible definir una norma tal que  $||u||_A = \sqrt{\langle u|A|u\rangle}$ . Esta se conoce como **norma** energética (con la energía definida según el operador definido positivo A). Se dice que una secuencia de funciones  $u_n$  converge en energía a u si  $\lim ||u_n - u||_A = 0$ .

Un operador A es **acotado por debajo** si existe un número real c tal que toda u de su dominio cumple  $\langle u|A|u\rangle \geq c \langle u|u\rangle$ . En el método variacional el máximo valor posible de c es precisamente la energía del estado básico.

Consideremos el Hamiltoniano  $H_{\infty}$  del excitón en el cristal infinito. Las autofunciones y autovalores se conocen exactamente y se sabe que los autovalores tienen un mínimo igual a  $-Ry = -\mu e^4/\epsilon^2 h^2$ . Entonces  $H_{\infty} + 2Ry$  es un operador definido positivo y acotado por debajo (con max(c) = Ry). Consideremos ahora  $H_a + 2Ry$ , siendo  $H_a$  el Hamiltoniano del excitón confinado en un pozo esférico de radio a. Ahora bien, cualquier función del dominio de  $H_a$  se puede extender a todo el espacio, simplemente poniéndola igual a cero para  $r_e > a$  ó  $r_h > a$ . De esta forma para toda u que pertenece al dominio de  $H_a$  se cumple que  $||u||_{H_a} = ||u||_{H_{\infty}}$  y se dice que  $H_a$  es **mayor** que  $H_{\infty}$ . Se puede asegurar ([62], §40, Teorema 1) que los autovalores de  $H_a$  son mayores o iguales que los de  $H_{\infty}$ . Con esto queda demostrado que  $H_a + 2Ry$  es un operador definido positivo y acotado por debajo. La ecuación (2.35) es la misma para  $A = H_a$ y  $H_a + 2Ry$ .

Consideremos ahora el Hamiltoniano del excitón bidimensional con un potencial de confinamiento parabólico  $H^{2D}_{\omega}$ . Este Hamiltoniano es mayor que el del excitón bidimensional libre  $H^{2D}$  y por tanto sus autovalores también son mayores.  $H^{2D}$  tiene autovalores mayores que -4Ry. Luego,  $H^{2D}_{\omega} + 5$ Ry es definido positivo y acotado por debajo.

Finalmente consideremos el Hamiltoniano del excitón en el nanocristal esférico con barreras finitas y masa variable en la intercara. Este se puede demostrar que cumple las mismas propiedades.

Dado que el momento es un operador hermítico se cumple

$$\left\langle u \left| \mathbf{p} \cdot \frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \cdot \mathbf{p} \right| u \right\rangle = \left\langle u \mathbf{p} \left| \cdot \frac{1}{m^*(\mathbf{r})} \cdot \right| \mathbf{p} u \right\rangle$$
(2.40)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>El dominio del operador A es el conjunto de funciones u del espacio de Hilbert tales que Au también pertenece a dicho espacio.

y el valor medio del Hamiltoniano es igual a

$$\langle u|A|u\rangle = \int \left(\frac{|\nabla_e u|^2}{m(r_e)} + \frac{|\nabla_h u|^2}{m(r_h)} + V(r_e) + V(r_h) - \frac{e^2}{\epsilon r_{eh}} |u|^2\right) d\tau$$
  

$$\geq \int \left(\frac{|\nabla_e u|^2}{\max m(r_e)} + \frac{|\nabla_h u|^2}{\max m(r_h)} - \frac{e^2}{\epsilon r_{eh}} |u|^2\right) d\tau$$
  

$$= \langle u|H_{\infty}|u\rangle$$
  

$$\geq -\operatorname{Ry} \langle u|u\rangle.$$
(2.41)

Con lo cual queda demostrado que el Hamiltoniano del excitón con barreras finitas y masa variable es un operador acotado por debajo y A + 2Ry es definido positivo. Luego, el problema de autovalores de A se puede derivar de un principio variacional.

Las soluciones (2.36) que se obtienen del sistema (2.37) convergen en energía a las soluciones de la ecuación (2.35) si se cumplen las siguientes condiciones [62, §32 y 33]:

- 1. A es un operador acotado por debajo.
- 2.  $\{\varphi_n\}$  es una secuencia linealmente independiente y  $\|\varphi_n\|_A$  es finita.
- 3. La secuencia  $\{\varphi_n\}$  es completa en norma energética.

En los casos del exitón confinado con paredes rígidas y en el del excitón 2D se cumplen las dos primeras condiciones, y además las  $\varphi_n$  forman un conjunto completo en el sentido de la norma uniforme<sup>3</sup>. No hay relación directa entre las normas uniforme y energética, de modo que el cumplimiento de la condición 3 lo tomaremos como *conjetura*.

En el caso de los excitones en nanocristales con barrera finita no se han considerado las funciones del espectro continuo de  $H_0$ , de modo que la secuencia  $\{\varphi_n\}$  no es completa. Aquí simplemente se ha calculado una aproximación variacional que mejora a las soluciones de pares electrón-hueco independientes dadas en la referencia [16]. Podemos intuir que las soluciones son razonables para los estados ligados de menor energía. Para energías cercanas a la brecha del medio que envuelve al nanocristal debe existir una secuencia de autoenergías del tipo  $E_g^{medio} - Ry^{medio}/n$ , correspondientes a excitones extendidos fuera del nanocristal con el centro de masas anclado en este. Incluso, pueden existir estados, con energías algo menores, en que uno de los portadores, p.e. el hueco, esté atrapado en el nanocristal y el electrón tenga energía mayor que la barrera, pero esté ligado al hueco por la atracción coulombiana.

### 2.2 El problema iónico

# 2.2.1 Modelo fenomenológico de los fonones óptico-polares de onda larga

Como vimos en la sección anterior, el problema mecano-cuántico del sólido se divide en dos partes por medio de la aproximación adiabática. Para cada posición de los iones existe, en

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>La convergencia en norma energética es condición suficiente para la convergencia en media cuadrática.

principio, una energía del sistema multielectrónico que influye en el movimiento de los iones a manera de energía potencial. En un sólido los átomos ocupan posiciones estables y se desplazan de sus posiciones de equilibrio en apenas fracciones de angstroms. Por tanto no suele ser necesario conocer la energía potencial más que en la vecindad de la posición de equilibrio. La energía potencial se puede desarrollar en serie de Taylor respecto a los desplazamientos, obteniéndose en segundo orden la aproximación armónica, que se expresa como

$$V = \sum_{\mathbf{R},\alpha} \sum_{\mathbf{R}',\alpha'} \frac{1}{2} \mathbf{u}_{\alpha}(\mathbf{R}) \cdot \stackrel{\leftrightarrow}{\Phi}_{\alpha,\alpha'} (\mathbf{R},\mathbf{R}') \cdot \mathbf{u}_{\alpha'}(\mathbf{R}'), \qquad (2.42)$$

donde  $\mathbf{u}_{\alpha}(\mathbf{R})$  es el desplazamiento del átomo  $\alpha$  del sitio de la red cristalina  $\mathbf{R}$ . Con esta energía potencial los modos de vibración pueden ser resueltos numéricamente. El problema mayor radica en hallar la función  $\boldsymbol{\phi}_{\alpha,\alpha'}$  ( $\mathbf{R}, \mathbf{R'}$ ). Al igual que para el problema electrónico, existen métodos *ab initio* y semiempíricos con los cuales se hallan el desplazamiento de cada átomo. Estos esquemas se agrupan bajo la denominación de microscópicos. Otra forma de atacar el problema es asociar los desplazamientos atómicos con un campo vectorial y encontrar ecuaciones diferenciales para este. Un ejemplo clásico es la teoría de la elasticidad. Por esta vía se pueden encontrar con frecuencia soluciones analíticas, con la consiguiente ligereza de cómputo y facilidad de interpretación de resultados. El precio que se paga es que al no considerar el carácter discreto de la materia sólo sirve para oscilaciones de larga longitud de onda. Por último existen métodos que combinan las dos filosofías anteriores [82].

En el presente trabajo se hace uso de un modelo fenomenológico [85], desarrollado a inicios de los años 90 para los modos ópticos en semiconductores polares. Las vibraciones se describen mediante un campo vectorial **u**, que representa el desplazamiento relativo de los dos iones de cada celda elemental y un potencial eléctrico  $\phi$  acoplado a las oscilaciones mecánicas. Los parámetros del material son: la densidad de masa reducida  $\rho = \mu/V_c$ , donde  $\mu$  es la masa reducida de los iones y  $V_c$  es el volumen de la celda primitiva;  $\omega_T$  ( $\omega_L$ ) es la frecuencia de la rama TO (LO) en el punto  $\Gamma$ ;  $\beta_T$  y  $\beta_L$  son parámetros del material que determinan la ley de dispersión en la vecindad del punto  $\Gamma$  en la aproximación cuadrática. Las ecuaciones para **u** y  $\phi$  se derivan formalmente a partir de la densidad lagrangiana

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\rho \dot{\mathbf{u}} + \frac{1}{2}\mathbf{u} \cdot \dot{\vec{\gamma}} \cdot \mathbf{u} - \mathbf{u} \cdot \ddot{\vec{\alpha}} \cdot \nabla\phi + \frac{1}{2}\nabla\phi \cdot \dot{\vec{\beta}} \cdot \nabla\phi + \frac{1}{8\pi}(\nabla\phi)^2 + \frac{1}{2}\lambda_{ijkl}u_{ij}u_{kl}, \qquad (2.43)$$

donde

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left( \nabla_i u_k + \nabla_k u_i \right). \tag{2.44}$$

Los tensores  $\vec{\alpha}, \vec{\beta}, \vec{\gamma}$  y  $\overline{\vec{\lambda}}$  se identifican a partir de las ecuaciones de movimiento. El primer término en la densidad lagrangiana representa la densidad de energía cinética; el segundo describe el acoplamiento de los desplazamientos mecánicos consigo mismo; el siguiente describe el acoplamiento entre el campo eléctrico y el mecánico; los términos cuarto y quinto corresponden la densidad de energía del campo eléctrico (las contribuciones del medio y del vacío se dan por separado); finalmente el ultimo término da cuenta de los esfuerzos internos del medio y es el que produce la dispersión en la frecuencia  $\omega(\mathbf{k})$ . Acorde a la teoría de la elasticidad, el tensor de esfuerzos  $\vec{\sigma}$  se define con las componentes

$$\sigma_{ij} = \lambda_{ijkl} u_{kl}. \tag{2.45}$$

Debe notarse que  $\stackrel{\leftrightarrow}{\sigma}$  no es el tensor usual de la teoría de la elasticidad, puesto que **u** representa el desplazamiento relativo de los iones. Sin embargo tiene las mismas propiedades de simetría que el tensor de los módulos elásticos.

Las ecuaciones del movimiento, tomadas en los límites de baja y de alta frecuencia permiten identificar los tensores desconocidos[20]

$$\overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\gamma}} = -\rho\omega_T^2 \stackrel{\leftrightarrow}{\mathbf{1}}, \tag{2.46a}$$

$$\overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\beta}} = \frac{1}{4\pi} \begin{pmatrix} \overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\infty} - \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{1}} \end{pmatrix}, \qquad (2.46b)$$

$$\overrightarrow{\boldsymbol{\alpha}} \cdot \overrightarrow{\boldsymbol{\gamma}}^{-1} \cdot \overrightarrow{\boldsymbol{\alpha}} = \frac{1}{4\pi} \left( \overrightarrow{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\infty} - \overrightarrow{\boldsymbol{\varepsilon}}_{0} \right).$$
 (2.46c)

Para un medio isótropo todos los tensores son diagonales y en particular

$$\overset{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\alpha}} = \alpha \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{1}} = \overset{\leftrightarrow}{\mathbf{1}} \sqrt{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \,\rho \omega_T^2 / 4\pi},$$
(2.47)

donde  $\varepsilon_0$  y  $\varepsilon_{\infty}$  son las constantes dieléctricas de baja y de alta frecuencia, respectivamente. Además, las componentes no nulas de  $\lambda_{ijkl}$  son

$$\lambda_{1111} = \lambda_{2222} = \lambda_{3333} = \rho \beta_L^2, \tag{2.48a}$$

$$\lambda_{1122} = \lambda_{2233} = \dots = \rho \left( \beta_L^2 - 2\beta_T^2 \right), \tag{2.48b}$$

$$\lambda_{1212} = \lambda_{2112} = \dots = \rho \beta_T^2. \tag{2.48c}$$

Sustituyendo las expresiones anteriores en (2.45) se encuentra que el tensor de esfuerzos de un medio isótropo viene dado por la expresión

$$\sigma_{ij} = \rho \left(\beta_L^2 - 2\beta_T^2\right) \left(\boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{u}\right) \delta_{ij} + \rho \beta_T^2 \left(\nabla_i u_k + \nabla_k u_i\right).$$
(2.49)

Las ecuaciones del movimiento derivadas de la densidad lagrangiana (2.43) para medio isótropo son

$$\rho \ddot{\mathbf{u}} = -\rho \omega_T^2 \mathbf{u} - \alpha \nabla \phi - \nabla \cdot \overleftarrow{\boldsymbol{\sigma}}, \qquad (2.50a)$$

$$0 = \boldsymbol{\nabla} \cdot \left(\varepsilon_{\infty} \boldsymbol{\nabla} \phi - 4\pi \alpha \mathbf{u}\right). \tag{2.50b}$$

Estas ecuaciones son una generalización de las ecuaciones de Born y Huang [10]. La ecuación (2.50b) no es otra cosa que la conocida ecuación de la electrodinámica  $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$ . Si se considera dependencia armónica  $\mathbf{u}(\mathbf{r},t) = \mathbf{u}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$ ,  $\phi(\mathbf{r},t) = \phi(\mathbf{r}) \exp(-i\omega t)$  y además se escribe la divergencia de en forma explícita, entonces la ecuación (2.50a) toma la forma

$$\rho(\omega^2 - \omega_T^2)\mathbf{u} = \alpha \nabla \phi - \nabla \times (\rho \beta_T^2 \nabla \times \mathbf{u}) + \nabla (\rho \beta_L^2 \nabla \cdot \mathbf{u}).$$
(2.50c)

En un medio infinito y homogéneo se pueden proponer como soluciones ondas planas  $\mathbf{u}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ , obteniéndose las autofrecuencias

$$\omega_T^2(k) = \omega_T^2 - \beta_T^2 k^2$$
 (2 modos transversales), (2.51a)

$$\omega_L^2(k) = \omega_L^2 - \beta_L^2 k^2$$
(1 modo longitudinal). (2.51b)

Las ecuaciones (2.51a) y (2.51b) permiten obtener ajustes de  $\beta_T^2$  y  $\beta_L^2$  a partir de la ley de dispersión experimental.

Muchas nanoestructuras están formadas por varias partes homogéneas (al menos idealmente) separadas por superficies que son denominadas intercaras. En las intercaras varían abruptamente los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta_T^2$  y  $\beta_L^2$ . Para calcular los modos normales deben resolverse las ecuaciones (2.50b) y (2.50c) para cada parte constituyente e imponer condiciones de empalme en las intercaras, las cuales deben ser consistentes con las ecuaciones diferenciales. Por razones físicas y por el hecho de trabajar con ecuaciones diferenciales de segundo orden, **u** y  $\phi$ deben ser funciones continuas en la intercara S

$$\phi|_{\mathbf{r}\in S^-} = \phi|_{\mathbf{r}\in S^+}, \qquad (2.52)$$

$$\mathbf{u}|_{\mathbf{r}\in S^{-}} = \mathbf{u}|_{\mathbf{r}\in S^{+}}.$$
(2.53)

Los índices -y + indican que las funciones son evaluadas en un lado y otro de la superficie $S. Las funciones <math>\mathbf{u} \neq \phi$  deben estar acotadas en cada región puesto que describen magnitudes físicas. Las derivadas normales de  $\mathbf{u} \neq \phi$  no pueden ser continuas en S al variar abruptamente los parámetros del material. Después de integrar las ecuaciones (2.50b) y (2.50c) en un volumen infinitesimal que encierre la superficie S y aplicar el teorema de Gauss, tal como se hace en la electrodinámica, se encuentra

$$\stackrel{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{N}\Big|_{\mathbf{r}\in S^-} = \stackrel{\leftrightarrow}{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{N}\Big|_{\mathbf{r}\in S^+},$$
(2.54)

$$\mathbf{D} \cdot \mathbf{N}|_{\mathbf{r} \in S^{-}} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{N}|_{\mathbf{r} \in S^{+}}, \qquad (2.55)$$

donde N es el vector normal a la superficie S. La condición (2.54) expresa la continuidad del flujo de fuerza a través de S, mientras que (2.55) es la conocida condición de la electrodinámica que expresa la continuidad de la componente normal del desplazamiento eléctrico.

Las autofunciones **u** cumplen la condición de ortogonalidad[83, 82]

$$\int \rho \mathbf{u}_m^* \cdot \mathbf{u}_n dV = \Omega_0 \delta_{m,n}, \qquad (2.56)$$

donde  $\Omega_0$  es una constante arbitraria que puede seleccionarse a voluntad y usualmente se toma igual a la unidad. Sin embargo, es conveniente seleccionarla de forma tal que  $\mathbf{u}_n$  tenga dimensión de longitud y  $\phi_n$  de potencial, por ejemplo

$$\Omega_0 = \frac{\hbar}{2\omega_n}.\tag{2.57}$$

Esta selección para  $\Omega_0$  normaliza los modos correctamente para su cuantificación. Además, las  $\{\mathbf{u}_m, \phi_m\}$  son autofunciones de cierto operador diferencial[82] que es Hermítico si se cumplen las condiciones de empalme (2.52-2.55). Existen otras condiciones de empalme que conservan la Hermiticidad del operador:

Confinamiento total: 
$$\mathbf{u} = 0$$
 en  $S$  y continuidad de  $\phi$  y  $\mathbf{D} \cdot \mathbf{N}$  en  $S$ . (2.58)

Superficie libre: 
$$\vec{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{N} = 0$$
 en  $S$  y continuidad de  $\phi$  y  $\mathbf{D} \cdot \mathbf{N}$  en  $S$ . (2.59)

La condición (2.58) es apropiada para nanoestructuras cuyas frecuencias propias de oscilación no corresponden a ningún modo de los materiales en que están inmersas. Tal es el caso de los nanocristales semiconductores inmersos en matrices de vidrio[69] o de GaAs en AlAs. Matemáticamente (2.58) se puede obtener de las condiciones vistas más arriba cuando  $\omega^2 - \omega_L^2(\text{barrera}) \gg \beta_L^2 k^2 [20] \text{ y } (2.59)$  si se cumple la desigualdad opuesta. En caso de que el exterior sea el vacío o un medio que no se parezca en nada al interior, es necesario guiarse por consideraciones físicas.

#### 2.2.2 Modos ópticos en puntos cuánticos autoensamblados

En los puntos cúanticos autoensamblados las dimensiones laterales son mucho mayores que en la dirección de crecimiento. Atendiendo a las dimensiones características de los modos de vibración, estos se pueden considerar confinados en la dirección de crecimiento, pero no en el plano. Esto permite utilizar las soluciones de los pozos cuánticos, sin tener que resolver las ecuaciones (2.50b) y (2.50c) en la geometría cilíndrica.

Consideremos que la dirección de crecimiento del pozo coincide con el eje Z y con la dirección cristalográfica (001). En vista de la simetría de traslación en el plano del pozo, son admisibles las soluciones

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}(z) \exp(i\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}),$$
  
$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(z) \exp(i\mathbf{q} \cdot \boldsymbol{\rho}).$$

Sustituyendo estas en las ecuaciones (2.50b) y (2.50c) se obtiene un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas para  $\phi(z)$  y las tres componentes de  $\mathbf{u}(z)$ . La solución general, bastante engorrosa, se puede encontrar en la Referencia [19]. Sin embargo, en este trabajo sólo son importantes los fonones con  $\mathbf{q} \sim 0$ . En este caso las ecuaciones se desacoplan y se obtiene [81]

a) Modos transversales

$$\begin{aligned} (u_n)_z (z) &= 0, \\ (u_n)_t (z) &= A_n \begin{cases} 2 \sin \left[ \frac{n\pi}{L_z} \left( z + \frac{L_z}{2} \right) \right] &, |z| \le \frac{L_z}{2} \\ 0 &, |z| > \frac{L_z}{2} \end{cases}, \quad t = x \text{ o } y \\ \phi_n(z) &= 0, \\ \omega_n^2 &= \omega_L^2 - \beta_T^2 \left( \frac{n\pi}{L_z} \right)^2, n = 1, 2, \dots, \end{aligned}$$

donde  $A_n = (\Omega_0/2\rho L_z S)^{1/2} = (\Omega_0/2\rho V)^{1/2}$  es una constante de normalización en correspondencia con (2.56), siendo S el área del disco cuántico o el área de normalización de los fonones en el plano. Estos modos no tienen campo eléctrico asociado y por tanto no interactúan con los electrones via Fröhlich.

b) Modos longitudinales

$$\begin{split} (u_n)_t (z) &= 0, \quad t = x \neq y, \\ (u_n)_z (z) &= A_n \begin{cases} -2 \sin \left[ \frac{n\pi}{L_z} \left( z + \frac{L_z}{2} \right) \right] &, |z| \leq \frac{L_z}{2} \\ 0 &, |z| > \frac{L_z}{2} \end{cases}, \\ \phi_n(z) &= C_n \begin{cases} 2 \cos \left[ \frac{n\pi}{L_z} \left( z + \frac{L_z}{2} \right) \right] - [1 + (-1)^n] &, |z| \leq \frac{L_z}{2} \\ [(-1)^n - 1] sg(z) &, |z| > \frac{L_z}{2} \end{cases}, \\ \omega_n^2 &= \omega_L^2 - \beta_L^2 \left( \frac{n\pi}{L_z} \right)^2 ; n = 1, 2, ..., \end{split}$$

 $\cos$ 

$$C_n = A_n \frac{\left[4\pi\rho\omega_L^2\left(\varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1}\right)\right]^{\frac{1}{2}}}{(n\pi/L_z)} = \frac{A_n}{(n\pi/L_z)} \frac{4\pi\alpha}{\varepsilon_\infty} \quad .$$
(2.60)

-

La condición de normalización implica

$$\int \rho \mathbf{u}^2 dV = \frac{\hbar}{2\omega_n} \Longrightarrow A_n = \sqrt{\frac{\hbar}{4\omega_n V \rho}}$$
(2.61)

Es conveniente escribir el potencial electrostático en la forma

$$\phi_n(z) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_n}} \sqrt{\frac{L_z^2}{\rho V}} \frac{4\pi\alpha}{\varepsilon_\infty} \Phi_n(z), \qquad (2.62)$$

$$\Phi_n(z) = \frac{\sqrt{2}}{n\pi} \begin{cases} \cos\left[\frac{n\pi}{L_z}\left(z + \frac{L_z}{2}\right)\right] - \frac{1}{2}\left[1 + (-1)^n\right] &, |z| \le \frac{L_z}{2} \\ \frac{1}{2}\left[(-1)^n - 1\right]\operatorname{sg}(z) &, |z| > \frac{L_z}{2}. \end{cases}$$
(2.63)

Las soluciones anteriores satisfacen las condiciones de frontera

$$\mathbf{u}(z=\pm\infty)=0, \qquad \left.\frac{d\phi}{dz}\right|_{z=\pm\infty}=0$$

y las condiciones de empalme en la intercara del pozo cuántico

$$\mathbf{u}(\pm L_z/2) = 0,$$
  
continuidad de  $\phi$  y  $D_z$  en  $z = \pm L_z/2.$ 

#### Efecto de los esfuerzos sobre las frecuencias de vibración

En general, el disco cuántico, está sujeto a deformaciones y esfuerzos producto de que las constantes de la red de los materiales del sustrato y el disco son diferentes. Cuando el disco es muy fino y el sustrato de alta calidad, el disco replica al sustrato en cuanto a su estructura en el plano de la intercara (crecimiento seudomórfico). A su vez, la intercara no mantiene exactamente la estructura del sustrato, es decir, sufre una reconstrucción. Para lograr el mínimo de la energía elástica, también se produce un reordenamiento en la dirección de crecimiento. También puede ocurrir difusión de átomos del disco al sustrato y viceversa. Existe un espesor crítico a partir del cual se forman islas o dislocaciones, en dependencia de los materiales y las condiciones de crecimiento, y se relajan parcialmente los esfuerzos. En general, los cambios estructurales ocurren a escala atómica y deben ser estudiados mediante modelos microscópicos ab initio o semiempíricos, complementados por microscopia de muy alta resolución. Frecuentemente la interpretación de las mediciones experimentales, en el borde del límite de resolución, deben interpretarse con ayuda de simulaciones. Los cambios estructurales ocasionan cambios en los modos de vibración. Se han realizado diversos cálculos de los estados electrónicos y vibracionales con alto grado de precisión y varias geometrías [21, 33, 53, 67], haciendo uso de modelos numéricos. El objetivo de este trabajo es dar un modelo sencillo que describa los aspectos esenciales de la dispersión Raman en estas estructuras y que permita su fácil empleo para la interpretación de experimentos. Por ello, utilizaremos las soluciones de los fonones en el pozo cuántico con una corrección a las frecuencias  $\omega_L$  y  $\omega_T$  tomada de datos experimentales o calculada para un cristal infinito sujeto a deformación uniforme. En caso de no haber datos experimentales, la corrección se puede estimar mediante la expresión [64]

$$\omega_L \longrightarrow \omega_L + 2\Delta\Omega_H - \frac{2}{3}\Delta\Omega_S,$$
 (2.64)

$$\Delta\Omega_H = \left(\frac{p+2q}{6\omega_L}\right) \frac{(S_{11}+2S_{12})\,\varepsilon}{(S_{11}+S_{12})},\tag{2.65}$$

$$\Delta\Omega_S = \left(\frac{p-q}{2\omega_L}\right) \frac{(S_{11} - 2S_{12})\varepsilon}{(S_{11} + S_{12})},$$
(2.66)

donde  $p \ge q$  son los llamados potenciales de deformación fonónicos,  $S_{11} \ge S_{12}$  son componentes del tensor de elasticidad del material.  $\varepsilon$  es la componente de la deformación en el plano de crecimiento a que está sometido el material del disco en régimen de crecimiento seudomórfico

$$\varepsilon = \frac{a_{\perp substrato} - a_{\perp relajado}}{a_{\perp relajado}}.$$
(2.67)

Las expresiones anteriores son un caso particular de la teoría desarrollada en [15]. Las condiciones para las cuales son válidas las fórmulas anteriores son: (a) estructura de blenda de zinc, (b) esfuerzo biaxial en el plano [001] o equivalente, (c) vector de onda del fonón en la dirección del eje del esfuerzo. La condición (b) se cumple si el disco cuántico es crecido en la dirección (001) o equivalente.

#### 2.2.3 Modos ópticos en nanocristales esféricos

La solución del sistema (2.50b) y (2.50c) en una geometría esférica es mucho más difícil que para el pozo cuántico. Sin embargo, existe un método más general[69] aplicable a nanoestructuras homogéneas por pedazos que da las soluciones de (2.50b) y (2.50c) en función de las soluciones de las ecuaciones de Hemholtz escalar y vectorial. Sean una función auxiliar escalar  $\Lambda$  y una vectorial  $\Gamma$ , tales que [69]

$$\Lambda = \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{u} \quad \mathbf{y} \quad \boldsymbol{\Gamma} = \boldsymbol{\nabla} \times \mathbf{u}$$

estas funciones satisfacen las ecuaciones de Hemholtz escalar y vectorial

$$\left( 
abla^2 + q^2 
ight) \Lambda = 0 \quad \mathrm{y} \quad \left( 
abla^2 + Q^2 
ight) \mathbf{\Gamma} = \mathbf{0},$$

donde

$$q^{2} = \frac{\nu^{2}}{R^{2}} = \frac{\omega_{L}^{2} - \omega^{2}}{\beta_{L}^{2}} \quad y \quad Q^{2} = \frac{\mu^{2}}{R^{2}} = \frac{\omega_{T}^{2} - \omega^{2}}{\beta_{T}^{2}}.$$
 (2.68)

El desplazamiento **u** y el potencial  $\phi$  resultan iguales a

$$egin{aligned} \phi &= \phi_H - rac{4\pilpha}{arepsilon_\infty q^2}\Lambda, \ \mathbf{u} &= -oldsymbol{
abla} \left[rac{lpha}{
hoeta_T^2 Q^2} \phi_H + rac{\Lambda}{q^2}
ight] + rac{1}{Q^2}oldsymbol{
abla} imes \Gamma \end{aligned}$$

donde  $\phi_H$  es una solución de la ecuación de Laplace. Este resultado es válido para cualquier tipo de condiciones de empalme y cualquier geometría, siempre que las partes constituyentes sean homogéneas e isotrópicas.

Las ecuaciones de Hemholtz escalar y vectorial son separables en el sistema de coordenadas esféricas. Para la solución de la ecuación vectorial es conveniente utilizar los vectores ortonormales  $\mathbf{e}_r$ ,  $\mathbf{X}_{l,m}$  y  $\mathbf{e}_r \times \mathbf{X}_{l,m}$ , siendo  $\mathbf{X}_{l,m}$  los armónicos esféricos vectoriales[44]

$$\mathbf{X}_{l,m}(\vartheta,\varphi) = \frac{-i\mathbf{r} \times \nabla Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)}{\sqrt{l(l+1)}}.$$

La resolución directa de las ecuaciones y la aplicación de las condiciones de contorno es un cálculo muy laborioso y conduce a los siguientes resultados para los modos totalmente confinados[69]:

a) Modos desacoplados puramente transversales.

$$\begin{split} \omega_{n,l}^2 &= \omega_T^2 - \left(\beta_T Q_n^{(l)}\right)^2, \\ \mathbf{u}_{n,l,m}(\mathbf{r}) &= A j_l \left(Q_n^{(l)} r\right) \mathbf{X}_{l,m}(\vartheta, \varphi), \end{split}$$

donde  $j_l$  es la función de Bessel esférica de orden  $l \ge j_l (\mu_{n,l}) = 0$ , siendo  $\mu_{n,l} = Q_n^{(l)} R$ . Este modo no tiene campo eléctrico asociado, razón por la cual no experimenta interacción de Fröhlich con las excitaciones electrónicas.

b) Modos acoplados.

En este caso se obtienen desplazamientos mecánicos  $\mathbf{u}$  que tienen componentes en las direcciones  $\mathbf{e}_r$  y  $\mathbf{e}_r \times \mathbf{X}_{l,m}$  y están acoplados a un campo eléctrico. La expresión que se obtiene para el desplazamiento es[69]:

$$\mathbf{u}_{n,l,m}(\mathbf{r}) = A \left[ -\frac{d}{dr} (j_l(qr)) + \frac{l(l+1)}{r} p_l g_l(Qr) - \frac{s_l}{R} l\left(\frac{r}{R}\right)^{l-1} \right] Y_{l,m}(\vartheta,\varphi) \mathbf{e}_r \qquad (2.69)$$
$$-iA \frac{\sqrt{l(l+1)}}{r} \left[ -j_l(qr) + p_l \frac{d}{dr} (rj_l(Qr)) - s_l \left(\frac{r}{R}\right)^l \right] \mathbf{e}_r \times \mathbf{X}_{l,m}(\vartheta,\varphi),$$

$$p_l = \frac{qRj'_l(qR) - lj_l(qR)}{l^2g_l(QR) - lQRg'_l(QR)}, \quad s_l = \gamma \frac{qRj'_l(qR) + \varepsilon(l+1)j_l(qr)}{l + \varepsilon(l+1)},$$
$$g_l(z) = \begin{cases} j_l(z) & \text{si } z^2 > 0\\ i_l(|z|) & \text{si } z^2 < 0, \end{cases}$$

donde  $i_l$  es la función de Bessel esférica modificada.

$$\gamma = \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\beta_T^2 Q^2}, \quad \varepsilon = \left(\varepsilon_{\infty}^{(2)} / \varepsilon_{\infty}^{(1)}\right),$$

siendo  $\varepsilon_{\infty}^{(2)}$  y  $\varepsilon_{\infty}^{(1)}$  las constantes dieléctricas del exterior y el interior del nanocristal, respectivamente. La frecuencia de oscilación es

$$\omega_{n,l}^2 = \omega_L^2 - \beta_L^2 q_n^{(l)2} = \omega_L^2 - \left(\beta_L \nu_n^{(l)} / R\right)^2.$$
(2.70)

Los valores de  $\nu = qR$  y  $\mu = QR$ , se determinan de la ecuación secular

$$l(l+1)j_{l}(\nu) \left\{ \gamma \varepsilon \left[ lg_{l}(\mu) - \mu g_{l}'(\mu) \right] + \left[ l + \varepsilon (l+1) \right] g_{l}(\mu) \right\} \\ = \nu j_{l}' \left\{ \gamma l \left[ \mu g_{l}'(\mu) - lg_{l}(\mu) \right] + \left[ l + \varepsilon (l+1) \right] \left[ g_{l}(\mu) + \mu g_{l}'(\mu) \right] \right\}.$$
(2.71)

Las magnitudes adimensionales  $\nu$  y  $\mu$  dependen implícitamente de R, por causa de la ecuación (2.68).

La constante de normalización A se determina de la condición de normalización (2.56)

$$\Omega_0 A^{-2} = \rho \|\mathbf{u}\|^2 = \rho \int_0^R \left\{ \left[ -\frac{d}{dr} (j_l(qr)) + \frac{l(l+1)}{r} p_l g_l(Qr) - \frac{s_l}{R} l\left(\frac{r}{R}\right)^{l-1} \right]^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} \left[ -j_l(qr) + p_l \frac{d}{dr} (rj_l(Qr)) - s_l\left(\frac{r}{R}\right)^l \right]^2 \right\} r^2 dr \quad .$$

Nótese que  $\|\mathbf{u}\|$ , definido en la ecuación anterior, es proporcional a  $\sqrt{R}$ . Para el potencial electrostático  $\phi$  se obtiene

$$\phi_{n,l,m}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{n,l}}} \frac{1}{\sqrt{R\rho}} \frac{4\pi\alpha}{\varepsilon_{\infty}^{(1)}} \Phi_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta,\varphi),$$

en función de la parte radial adimensionalizada

$$\Phi_{n,l}(r) = \frac{\sqrt{R}}{\|\mathbf{u}\|} \times \begin{cases} j_l(qr) - \frac{qRj_l'(qR) + \left(\varepsilon_{\infty}^{(2)}/\varepsilon_{\infty}^{(1)}\right)(l+1)j_l(qR)}{l+(l+1)\varepsilon_{\infty}^{(2)}/\varepsilon_{\infty}^{(1)}} \left(\frac{r}{R}\right)^l &, \text{ si } r \le R\\ -\frac{qRj_l'(qR) - lj_l(qR)}{l+(l+1)\varepsilon_{\infty}^{(2)}/\varepsilon_{\infty}^{(1)}} \left(\frac{R}{r}\right)^{l+1} &, \text{ si } r > R \end{cases}$$

Para el importante caso l = 0 la ecuación secular (2.71) se reduce a

$$j_0'(\nu) = 0 \tag{2.72}$$

y las soluciones del problema son

$$\mathbf{u}_{n,0,0}(\mathbf{r}) = \frac{A}{\sqrt{4\pi}} \left[ -\frac{d}{dr} (j_0(\nu r/R)) \right] \mathbf{e}_r, \qquad (2.73)$$

$$\Phi_{n,0}(r) = \frac{\sqrt{R}}{\|\mathbf{u}\|} \times \begin{cases} j_0(\nu r/R) - j_0(\nu) & , \text{ si } r \le R \\ 0 & , \text{ si } r > R \end{cases}$$
(2.74)

Como se aprecia los modos l = 0 son puramente LO.

### 2.3 Interacciones

#### 2.3.1 Interacción electrón-radiación

El movimiento de un electrón con carga -e en un campo electromagnético se describe usualmente por medio del Hamiltoniano

$$H = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - e\phi.$$

En el caso de una radiación electromagnética se suele utilizar la condición de calibración de Landau  $\phi = 0, \nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ . Hecho esto el término de interacción es

$$H_{E-R} = H'_{E-R} + H''_{E-R} = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2.$$

El término  $H''_{E-R}$  es de segundo orden respecto al campo electromagnético y no interviene en procesos de primer orden. En procesos de segundo orden este término es importante cuando la longitud de onda es menor o igual a la longitud característica del sistema, lo cual no suele ocurrir en los semiconductores, al menos para los estados importantes en las propiedades ópticas.

Si se cuantifica el campo electromagnético en un volumen V en un medio con índice de refracción  $\eta$ , el operador de **A** para un electrón es igual a

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q},\alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{q}}\eta^2}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \left( \mathbf{e}_{\alpha}\hat{a}_{\mathbf{q},\alpha}(t) + \mathbf{e}_{\alpha}^*\hat{a}_{-\mathbf{q},\alpha}^{\dagger}(t) \right),$$

donde  $\hat{a}_{\mathbf{q},\alpha}(t)$  y  $\hat{a}^{\dagger}_{-\mathbf{q},\alpha}(t)$  son los operadores de aniquilación y de creación de fotón dependientes del tiempo, mientras que  $\mathbf{e}_{\alpha,\mathbf{q}}$  es el vector de polarización de la luz. En las expresiones anteriores se utiliza la representación de los números de ocupación para los fotones y de coordenadas para el electrón. Para un sistema de muchos electrones es conveniente trabajar completamente en la representación de los números de ocupación. Siguiendo la regla para expresar los operadores monoparticulares en cuantificación secundaria, se expresa el operador de interacción como

$$\hat{H}'_{E-R} = \sum_{i,j} \left\langle i \left| H'_{E-R} \right| j \right\rangle \hat{c}_i^{\dagger} \hat{c}_j \quad , \qquad (2.75)$$

donde  $i \ge j$  son sumadas por todos los estados monoelectrónicos del sistema. Para seguir adelante se necesita hacer ciertas consideraciones. En los procesos ópticos en los semiconductores sólo intervienen los estados cercanos al máximo de la banda de valencia y al mínimo de la banda de conducción, cuyas funciones de onda se expresan por medio de la aproximación de masa efectiva

$$\psi_{c,e}(\mathbf{r}) = u_c(\mathbf{r})\phi_e^c(\mathbf{r}),\tag{2.76a}$$

$$\psi_{v,\bar{h}}(\mathbf{r}) = u_v(\mathbf{r})\tilde{\phi}_{\bar{h}}^v(\mathbf{r}), \qquad (2.76b)$$

donde  $u_c$  y  $u_v$  son las funciones de Bloch de los extremos de las bandas de conducción y valencia, respectivamente, mientras que  $\phi_e^c$  y  $\tilde{\phi}_{\bar{h}}^v$  son las funciones envolventes correspondientes<sup>4</sup>. Entonces, en la expresión (2.75) separaremos cada sumatoria en dos, una parte sobre la banda de valencia y la otra sobre la banda de conducción

$$\sum_i = \sum_{v,ar{h}} + \sum_{c,e},$$

con lo cual se obtiene

$$\hat{H}_{E-R}' = \sum_{\bar{h}} \sum_{\bar{h}'} \left\langle v, \bar{h} \left| H_{E-R}' \right| v, \bar{h}' \right\rangle \hat{c}_{v,\bar{h}}^{\dagger} \hat{c}_{v,\bar{h}'} + \sum_{e} \sum_{e'} \left\langle c, e \left| H_{E-R}' \right| c, e' \right\rangle \hat{c}_{c,e}^{\dagger} \hat{c}_{c,e'} + \sum_{\bar{h}} \sum_{e} \left\langle v, \bar{h} \left| H_{E-R}' \right| c, e \right\rangle \hat{c}_{v,\bar{h}}^{\dagger} \hat{c}_{c,e} + \sum_{e} \sum_{\bar{h}} \left\langle c, e \left| H_{E-R}' \right| v, \bar{h} \right\rangle \hat{c}_{c,e}^{\dagger} \hat{c}_{v,\bar{h}}.$$

$$(2.77)$$

La primera línea corresponde a transiciones intrabanda, mientras que la segunda corresponde a transiciones interbandas. Como la banda de valencia está casi totalmente ocupada, se pasa a la representación de huecos definiendo los respectivos operadores de aniquilación y creación

$$\hat{d}_{v,h} = \hat{c}^{\dagger}_{v,\bar{h}}, \quad \hat{d}^{\dagger}_{v,h} = \hat{c}_{v,\bar{h}} \quad .$$
 (2.78)

O sea, que el operador de creación (aniquilación) de hueco en la banda de valencia v en el estado h es el operador de aniquilación (creación) de un electrón en el estado  $\bar{h}$ , que es el estado h entendida la inversión temporal. Es conveniente utilizar, en lugar de la función envolvente de valencia, la correspondiente función de hueco, obtenida aplicando el operador de inversión temporal

$$\phi_h^v(\mathbf{r}) = \hat{K}\tilde{\phi}_{\bar{h}}^v(\mathbf{r}) = \left[\tilde{\phi}_{\bar{h}}^v(\mathbf{r})\right]^*.$$
(2.79)

Los elementos matriciales se evalúan de forma diferente según correspondan a transiciones interbanda o intrabanda. Para el elemento interbanda se obtiene

$$\langle c, e | H'_{E-R} | v, \bar{h} \rangle = \int [u_c(\mathbf{r}) \phi_e^c(\mathbf{r})]^* \frac{e}{mc} \mathbf{\hat{A}} \cdot \mathbf{\hat{p}} \left[ u_v(\mathbf{r}) \widetilde{\phi}_{\bar{h}}^v(\mathbf{r}) \right] d^3 \mathbf{r}$$

$$= \frac{e}{mc} \int_{\text{celda unidad}} [u_c(\mathbf{r})]^* \mathbf{\hat{p}} u_v(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \cdot \int \mathbf{\hat{A}} \left[ \phi_e^c(\mathbf{r}) \right]^* \widetilde{\phi}_{\bar{h}}^v(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}$$

$$= \frac{e}{mc} \mathbf{p}_{cv} \cdot \int \mathbf{\hat{A}} \left[ \phi_e^c(\mathbf{r}) \phi_h^v(\mathbf{r}) \right]^* d^3 \mathbf{r}.$$

$$(2.80)$$

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Nótese que este formalismo no incorpora los efectos de mezcla de bandas. Para obtener estos basta con hacer  $\psi_{v,\bar{h}}(\mathbf{r}) = \sum_{a} u_{v,a}(\mathbf{r})\phi_{\bar{h}}^{v,a}(\mathbf{r})$ , donde *a* especifica las diferentes funciones de Bloch degeneradas en energía y las funciones  $\phi_{\bar{h}}^{v,a}(\mathbf{r})$  se obtienen resolviendo un hamiltoniano multibanda como el de Kohn-Luttinger.
La propiedad anterior, demostrada en [7] es consecuencia de que la función  $u_v(\mathbf{r})$  es periódica y varía mucho más fuertemente que la función envolvente. De manera análoga se obtiene

$$\left\langle v, \bar{h} \left| H_{E-R}' \right| c, e \right\rangle = \frac{e}{mc} \mathbf{p}_{vc} \cdot \int \mathbf{\hat{A}} \phi_e^c(\mathbf{r}) \phi_h^v(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}.$$
 (2.81)

Por otra parte, para los elementos intrabanda  $\mathbf{p}_{vv} = \mathbf{p}_{cc} = 0$ , por lo que es necesario aproximar la función de onda hasta órdenes superiores a la ecuación de masa efectiva. Esto conduce a la renormalización de la masa del electrón en el operador de interacción. El resultado es[7]

$$\langle c, e \left| H'_{E-R} \right| c, e' \rangle = \frac{e}{m_e c} \int \left[ \phi^c_e(\mathbf{r}) \right]^* \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \phi^c_{e'}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}$$
 (2.82)

у

$$\left\langle v, \bar{h} \left| H_{E-R}^{\prime} \right| v, \bar{h}^{\prime} \right\rangle = \frac{e}{m_{h}c} \int \left[ \phi_{h^{\prime}}^{v}(\mathbf{r}) \right]^{*} \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} \phi_{h}^{v}(\mathbf{r}).$$
(2.83)

Sustituyendo las expresiones anteriores en (2.77), y aplicando reglas de conmutación de los operadores se obtiene el operador de interacción en la representación de los números de ocupación de electrones, huecos y fotones:

$$\hat{H}_{E-R}^{\prime} = \frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{q},\alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{q}}\eta^2}} \left( \mathbf{e}_{\alpha}\hat{a}_{\mathbf{q},\alpha}(t) + \mathbf{e}_{\alpha}^*\hat{a}_{-\mathbf{q},\alpha}^{\dagger}(t) \right) \cdot \\ \left\{ \sum_{e,e'} \left( \frac{m}{m_e} \int \left[ \phi_e^c(\mathbf{r}) \right]^* e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{p} \phi_{e'}^c(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right) \hat{c}_{c,e}^{\dagger} \hat{c}_{c,e'} - \sum_{h,h'} \left( \frac{m}{m_h} \int \left[ \phi_{h'}^v(\mathbf{r}) \right]^* \mathbf{p} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \phi_{h}^v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right) \hat{d}_{v,h'}^{\dagger} \hat{d}_{v,h} \right. \\ \left. + \sum_{e,h} \left( \mathbf{p}_{vc} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \phi_e^c(\mathbf{r}) \phi_{h}^v(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right) \hat{d}_{v,h} \hat{c}_{c,e} + \left( \mathbf{p}_{cv} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \left[ \phi_e^c(\mathbf{r}) \phi_{h}^v(\mathbf{r}) \right]^* d^3\mathbf{r} \right) \hat{c}_{c,e}^{\dagger} \hat{d}_{v,h}^{\dagger} \right\}. \quad (2.84)$$

El primero y segundo términos entre las llaves de la expresión anterior corresponden a las transiciones intrabandas de hueco y de electrón, el tercer término corresponde a la recombinación de pares y el cuarto su creación. Nótese el signo negativo del segundo término, como corresponde a la idea intuitiva de que el hueco y el electrón tienen cargas opuestas. En la obtención de la fórmula anterior se utilizó la propiedad

$$\begin{split} \sum_{h,h'} \frac{m}{m_h} \int \left[\phi_{h'}^v(\mathbf{r})\right]^* \hat{\mathbf{p}} \phi_h^v(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \ \hat{d}_{v,h} \hat{d}_{v,h'}^{\dagger} \\ &= \sum_{h,h'} \frac{m}{m_h} \int \left[\phi_{h'}^v(\mathbf{r})\right]^* \hat{\mathbf{p}} \phi_h^v(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \ \left(\delta_{h,h'} - \hat{d}_{v,h'}^{\dagger} \hat{d}_{v,h}\right) \\ &= \sum_h \frac{m}{m_h} \int \left[\phi_h^v(\mathbf{r})\right]^* \hat{\mathbf{p}} \phi_h^v(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} - \sum_{h,h'} \frac{m}{m_h} \int \left[\phi_{h'}^v(\mathbf{r})\right]^* \hat{\mathbf{p}} \phi_h^v(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \ \hat{d}_{v,h'}^{\dagger} \hat{d}_{v,h'} \hat{d}_{v$$

donde el primer término se anula por ser el valor medio del momento de una banda totalmente ocupada.

En nuestro trabajo hemos considerado excitones. Se puede pasar a la representación de los números de ocupación de excitones por medio de las transformaciones (A.6) y (A.7).

Para los elementos interbanda se sustituye directamente (A.7). Por ejemplo, para los elementos de transiciones valencia $\rightarrow$ conducción se efectúa

$$v \to c = \sum_{e,h} \left( \mathbf{p}_{cv} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \left[ \phi_e^c(\mathbf{r}) \phi_h^v(\mathbf{r}) \right]^* d^3 \mathbf{r} \right) \hat{c}_{c,e}^{\dagger} \hat{d}_{v,h}^{\dagger}$$

$$= \sum_{e,h} \left( \mathbf{p}_{cv} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \left[ \phi_e^c(\mathbf{r}) \phi_h^v(\mathbf{r}) \right]^* d^3 \mathbf{r} \right) \sum_{\mu} A_{\mu}(e,h)^* \hat{D}_{\mu}^{\dagger}$$

$$= \sum_{\mu} \left( \mathbf{p}_{cv} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \left[ \sum_{e,h} A_{\mu}(e,h) \phi_e^c(\mathbf{r}) \phi_h^v(\mathbf{r}) \right]^* d^3 \mathbf{r} \right) \hat{D}_{\mu}^{\dagger}$$

$$= \sum_{\mu} \left( \mathbf{p}_{cv} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Psi_{\mu}(\mathbf{r},\mathbf{r})^* d^3 \mathbf{r} \right) \hat{D}_{\mu}^{\dagger}. \qquad (2.85)$$

De manera análoga

$$c \to v = \sum_{\mu} \left( \mathbf{p}_{vc} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Psi_{\mu}(\mathbf{r},\mathbf{r}) d^{3}\mathbf{r} \right) \hat{D}_{\mu}.$$
 (2.86)

Para los elementos intrabanda debe sortearse la dificultad de que aparecen operadores de aniquilación-creación sólo para electrones o huecos. Consideremos las transiciones  $c \to c$ .

$$c \to c = \sum_{e,e'} \left( \frac{m}{m_e} \int \left[ \phi_e^c(\mathbf{r}) \right]^* e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} \phi_{e'}^c(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \right) \hat{c}_{c,e}^{\dagger} \hat{c}_{c,e'}.$$
(2.87)

Para los estados de un excitón el operador del número de huecos  $\hat{N}_h = \sum_h \hat{d}^{\dagger}_{v,h} \hat{d}_{v,h}$  es el operador unidad<sup>5</sup>

$$\hat{1} = \sum_{h} \hat{d}_{v,h}^{\dagger} \hat{d}_{v,h} = \sum_{h,h'} \hat{d}_{v,h}^{\dagger} \hat{d}_{v,h'} \int \left[\phi_{h}^{v}(\mathbf{r}_{h})\right]^{*} \phi_{h'}^{v}(\mathbf{r}_{h}) d^{3}\mathbf{r}_{h}.$$
(2.88)

Insertando  $\hat{1}$  en la expresión (2.87) se obtiene

$$c \to c = \sum_{e,e'} \left( \frac{m}{m_e} \int \left[ \phi_e^c(\mathbf{r}) \right]^* e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} \phi_{e'}^c(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \right) \hat{c}_{c,e}^{\dagger} \hat{c}_{c,e'} \sum_{h,h'} d_{v,h}^{\dagger} d_{v,h'} \int \left[ \phi_h^v(\mathbf{r}) \right]^* \phi_{h'}^v(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}.$$
(2.89)

Entonces, reagrupando términos se obtiene

$$c \to c = \sum_{e,e',h,h'} \left( \frac{m}{m_e} \iint \left[ \phi_e^c(\mathbf{r}_e) \phi_h^v(\mathbf{r}_h) \right]^* e_e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_e} \hat{\mathbf{p}}_e \phi_{e'}^c(\mathbf{r}_e) \phi_{h'}^v(\mathbf{r}_h) d^3\mathbf{r}_e d^3\mathbf{r}_h \right) \hat{c}_{c,e}^{\dagger} \hat{d}_{v,h'}^{\dagger} \hat{d}_{v,h'} \hat{c}_{c,e'}.$$
 (2.90)

<sup>5</sup>Está implícita la ortogonalidad de las funciones de hueco.

En esta fórmula se sustituye (A.7) y se reagrupan los términos convenientemente

$$c \to c = \sum_{\mu,\mu'} \left( \frac{m}{m_e} \iint \left[ \sum_{e,h} A_{\mu}(e,h) \phi_e^c(\mathbf{r}_e) \phi_h^v(\mathbf{r}_h) \right]^*$$
(2.91)

$$\times e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{e}}\hat{\mathbf{p}}_{e}\left[\sum_{e',h'}A_{\mu}(e',h')\phi_{e'}^{c}(\mathbf{r}_{e})\phi_{h'}^{v}(\mathbf{r}_{h})\right]d^{3}\mathbf{r}_{e}d^{3}\mathbf{r}_{h}\right)\hat{D}_{\mu}^{\dagger}\hat{D}_{\mu'}$$
(2.92)

$$=\sum_{\mu,\mu'} \left( \frac{m}{m_e} \iint \Psi_{\mu}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h)^* e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_e} \hat{\mathbf{p}}_e \Psi_{\mu'}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h) d^3 \mathbf{r}_e d^3 \mathbf{r}_h \right) \hat{D}^{\dagger}_{\mu} \hat{D}_{\mu'} .$$
(2.93)

De forma análoga se obtiene

$$v \to v = -\sum_{\mu,\mu'} \left( \frac{m}{m_h} \iint \Psi_{\mu}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h)^* e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_h} \hat{\mathbf{p}}_h \Psi_{\mu'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) d^3 \mathbf{r}_e d^3 \mathbf{r}_h \right) \hat{D}^{\dagger}_{\mu} \hat{D}_{\mu'} .$$
(2.94)

Con estos resultados podemos rescribir el operador de interacción electrón-radiación en la representación de los excitones

$$\begin{split} \hat{H}_{E-R}' &= \frac{e}{mc} \sum_{\mathbf{q},\alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{q}}\eta^2}} \left( \mathbf{e}_{\alpha} \hat{a}_{\mathbf{q},\alpha}(t) + \mathbf{e}_{\alpha}^* \hat{a}_{-\mathbf{q},\alpha}^{\dagger}(t) \right) \\ &\cdot \left\{ \sum_{\mu,\mu'} \left( \frac{m}{m_e} \iint \Psi_{\mu}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h)^* e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_e} \hat{\mathbf{p}}_e \Psi_{\mu'}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h) d^3\mathbf{r}_e d^3\mathbf{r}_h \right) \hat{D}_{\mu}^{\dagger} \hat{D}_{\mu'} \\ &- \sum_{\mu,\mu'} \left( \frac{m}{m_h} \iint \Psi_{\mu}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h)^* e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_h} \hat{\mathbf{p}}_h \Psi_{\mu'}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h) d^3\mathbf{r}_e d^3\mathbf{r}_h \right) \hat{D}_{\mu}^{\dagger} \hat{D}_{\mu'} \\ &+ \sum_{\mu} \left( \mathbf{p}_{vc} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Psi_{\mu}(\mathbf{r},\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right) \hat{D}_{\mu} + \sum_{\mu} \left( \mathbf{p}_{cv} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Psi_{\mu}(\mathbf{r},\mathbf{r})^* d^3\mathbf{r} \right) \hat{D}_{\mu}^{\dagger} \right\}. \end{split}$$

Para obtener una notación más compacta se define

$$\left\langle \mu \left| H_{E-R}^{-}(\mathbf{e}_{\alpha},\mathbf{q}) \right| G \right\rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_{\mathbf{q}}\eta^{2}}} \mathbf{e}_{\alpha} \cdot \mathbf{p}_{cv} \int e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Psi_{\mu}(\mathbf{r},\mathbf{r})^{*} d^{3}\mathbf{r}, \qquad (2.95)$$

$$\left\langle \mu \left| H_{E-R}^{+}(\mathbf{e}_{\alpha}, \mathbf{q}) \right| G \right\rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_{\mathbf{q}}\eta^{2}}} \mathbf{e}_{\alpha}^{*} \cdot \mathbf{p}_{cv} \int e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \Psi_{\mu}(\mathbf{r}, \mathbf{r})^{*} d^{3}\mathbf{r}, \qquad (2.96)$$

$$\left\langle \mu \left| H_{E-R}^{-}(\mathbf{e}_{\alpha},\mathbf{q}) \right| \mu' \right\rangle = e \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{V\omega_{\mathbf{q}}\eta^{2}}} \iint \Psi_{\mu}(\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h})^{*} \\ \times \left( \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{e}}\mathbf{e}_{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{p}}_{e}}{m_{e}} - \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{h}}\mathbf{e}_{\alpha}\cdot\hat{\mathbf{p}}_{h}}{m_{h}} \right) \Psi_{\mu'}(\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h}) \ d^{3}\mathbf{r}_{e}d^{3}\mathbf{r}_{h} , \quad (2.97)$$

$$\left\langle \gamma \left| H_{E-R}^{\mp}(\mathbf{e}_{\alpha},\mathbf{q}) \right| \mu \right\rangle = \left\langle \mu \left| H_{E-R}^{\pm}(\mathbf{e}_{\alpha},\mathbf{q}) \right| \gamma \right\rangle^{*}, \quad \gamma = G, \mu$$
 (2.98)

Después de reagrupar los términos convenientemente se obtiene la siguiente expresión compacta, que contiene los términos interbanda e intrabanda

$$\hat{H}_{E-R}' = \sum_{\mathbf{q},\alpha,\mu} \left\{ \left\langle G \left| H_{E-R}^{-}(\mathbf{e}_{\alpha},\mathbf{q}) \right| \mu \right\rangle \hat{a}_{\mathbf{q},\alpha} \hat{D}_{\mu} + \left\langle \mu \left| H_{E-R}^{-}(\mathbf{e}_{\alpha},\mathbf{q}) \right| G \right\rangle \hat{a}_{\mathbf{q},\alpha} \hat{D}_{\mu}^{\dagger} \right. \\ \left. + \left\langle \mu \left| H_{E-R}^{+}(\mathbf{e}_{\alpha},\mathbf{q}) \right| G \right\rangle \hat{a}_{\mathbf{q},\alpha}^{\dagger} \hat{D}_{\mu}^{\dagger} + \left\langle G \left| H_{E-R}^{+}(\mathbf{e}_{\alpha},\mathbf{q}) \right| \mu \right\rangle \hat{a}_{\mathbf{q},\alpha}^{\dagger} \hat{D}_{\mu} \right\} \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{q},\alpha,\mu,\mu'} \left\{ \left\langle \mu \left| H_{E-R}^{-}(\mathbf{e}_{\alpha},\mathbf{q}) \right| \mu' \right\rangle \hat{a}_{\mathbf{q},\alpha} \hat{D}_{\mu}^{\dagger} \hat{D}_{\mu'} + \left\langle \mu \left| H_{E-R}^{+}(\mathbf{e}_{\alpha},\mathbf{q}) \right| \mu' \right\rangle \hat{a}_{\mathbf{q},\alpha}^{\dagger} \hat{D}_{\mu}^{\dagger} \hat{D}_{\mu'} \right\} \right. \quad (2.99)$$

Debe notarse que la expresión (2.99) es menos general que (2.84), pues no es válida para procesos en que intervienen estados con diferente cantidad de electrones y huecos o con más de un excitón.

#### 2.3.2 Interacción electrón-fonón

Como los modos normales  $\{\mathbf{u}_{\nu}, \phi_{\nu}\}$  forman un conjunto completo y ortogonal, sirven de base para el desarrollo del campo de desplazamientos  $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ 

$$\mathbf{u}(\mathbf{r},t) = \sum_{\nu} \tilde{C}_{\nu} \mathbf{u}_{\nu}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega_{\nu}t) + \text{c.c.}$$
(2.100)

у

$$\phi(\mathbf{r},t) = \sum_{\nu} \tilde{C}_{\nu} \phi_{\nu}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega_{\nu}t) + \text{c.c.}$$
(2.101)

Los coeficientes que aparecen en (2.100) y (2.101) son iguales puesto que  $\mathbf{u}_{\nu}$  y  $\phi_{\nu}$  son soluciones de un único problema de autovalores. La densidad de momento canónico de  $\mathbf{u}$  es

$$\boldsymbol{\pi}(\mathbf{r},t) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{u}}} = -i\rho \sum_{\nu} \omega_{\nu} \left[ \tilde{C}_{\nu} \mathbf{u}_{\nu}(\mathbf{r}) \exp(-i\omega_{\nu}t) - \text{c.c.} \right],$$

mientras  $\partial \mathcal{L} / \partial \dot{\phi} = 0.$ 

La cuantificación del campo fonónico se efectúa mediante la sustitución formal

$$\tilde{C}_{\nu} \exp(-i\omega_{\nu}t) \longrightarrow C_{\nu}\hat{b}_{\nu}, \quad \tilde{C}_{\nu}^{*} \exp(i\omega_{\nu}t) \longrightarrow C_{\nu}\hat{b}_{\nu}^{\dagger},$$

donde  $C_{\nu}$  se considera real, y  $\hat{b}_{\nu}$  y  $\hat{b}_{\nu}^{\dagger}$  y son operadores de aniquilación y creación de Bose. Estos dependen del tiempo según  $\hat{b}_{\nu} = \hat{b}_{\nu}(0) \exp(-i\omega_{\nu}t)$  y  $\hat{b}_{\nu}^{\dagger} = \hat{b}_{\nu}^{\dagger}(0) \exp(i\omega_{\nu}t)$ . Aplicando la condición de cuantificación del campo[22]

$$\widehat{\mathbf{u}}(\mathbf{r},t) \cdot \widehat{\boldsymbol{\pi}}(\mathbf{r}',t) - \widehat{\boldsymbol{\pi}}(\mathbf{r}',t) \cdot \widehat{\mathbf{u}}(\mathbf{r},t) = i\hbar\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

se obtiene

$$C_{\nu} = 1.$$

Esta es la justificación de la ecuación (2.57). Con este procedimiento se ha cuantizado el campo de vibraciones, introduciéndose así el concepto de fonón. El operador de campo del potencial eléctrico queda

$$\hat{\phi}(\mathbf{r},t) = \sum_{
u} \left( \phi_{
u}(\mathbf{r}) \hat{b}_{
u} + \phi^*_{
u}(\mathbf{r}) \hat{b}^{\dagger}_{
u} 
ight).$$

Para el caso de un punto cuántico de radio  ${\cal R}$ se obtiene el Hamiltoniano de interacción electrón-fonón

$$-\hat{e\phi}(\mathbf{r},t) = -\sum_{\nu=\{n,l,m\}} \frac{C_F}{\sqrt{R}} \sqrt{\frac{\omega_L}{\omega_\nu}} \Phi_{n,l}(r) \left[ Y_{l,m}(\vartheta,\varphi) \hat{b}_{n,l,m} + Y_{l,m}^*(\vartheta,\varphi) \hat{b}_{n,l,m}^{\dagger} \right],$$

 $\operatorname{con}$ 

$$C_F = e \left(\frac{\hbar}{2\omega_L}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{4\pi\alpha}{\sqrt{\rho}\varepsilon_{\infty}^{(1)}} = e \sqrt{2\pi\hbar\omega_L \left(\frac{1}{\varepsilon_{\infty}^{(1)}} - \frac{1}{\varepsilon_0^{(1)}}\right)} \quad .$$

Para un pozo cuántico de ancho  ${\cal L}_z$ y volumenVse obtiene

$$-\hat{e\phi}(\mathbf{r},t) = -\sum_{\nu=\{n,\mathbf{q}\}} C_F \sqrt{\frac{L_z^2}{V}} \sqrt{\frac{\omega_L}{\omega_\nu}} \Phi_n(z) \mathrm{e}^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho}} \left[\hat{b}_n + \hat{b}_n^{\dagger}\right].$$
(2.102)

El operador de interacción para los excitones es

$$\hat{H}_{E-L} = e\hat{\phi}(\mathbf{r}_h, t) - e\hat{\phi}(\mathbf{r}_e, t).$$
(2.103)

Pasando a la representación de los números de ocupación excitónicos, se obtiene

$$\hat{H}_{E-L} = \int \sum_{\mu} \Psi_{\mu}^{*}(\mathbf{r}_{e}, \mathbf{r}_{h}) \hat{D}_{\mu}^{\dagger} \left( e \hat{\phi}(\mathbf{r}_{h}, t) - e \hat{\phi}(\mathbf{r}_{e}, t) \right) \sum_{\mu'} \Psi_{\mu'}(\mathbf{r}_{e}, \mathbf{r}_{h}) \hat{D}_{\mu}^{\dagger} d^{3} \mathbf{r}_{e} d^{3} \mathbf{r}_{h}$$
$$= \sum_{\mu, \mu', \nu} \left\langle \mu \left| H_{E-L}^{+}(\nu) \right| \mu' \right\rangle \hat{D}_{\mu}^{\dagger} \hat{D}_{\mu'} \hat{b}_{\nu}^{\dagger} + \sum_{\mu, \mu', \nu} \left\langle \mu \left| H_{E-L}^{-}(\nu) \right| \mu' \right\rangle \hat{D}_{\mu}^{\dagger} \hat{D}_{\mu'} \hat{b}_{\nu}, \qquad (2.104)$$

donde

$$\left\langle \mu \left| H_{E-L}^{+}(\nu) \right| \mu' \right\rangle = \left\langle \mu' \left| H_{E-L}^{-}(\nu) \right| \mu \right\rangle^{*}$$

$$= e \int \Psi_{\mu}^{*}(\mathbf{r}_{e}, \mathbf{r}_{h}) \left( \hat{\phi}_{\nu}^{*}(\mathbf{r}_{h}, t) - \hat{\phi}_{\nu}^{*}(\mathbf{r}_{e}, t) \right) \Psi_{\mu'}(\mathbf{r}_{e}, \mathbf{r}_{h}) d^{3}\mathbf{r}_{e} d^{3}\mathbf{r}_{h}.$$

$$(2.105)$$

La expresiones anteriores tienen la interpretación de que  $H^+_{E-L}(\nu)$  y  $H^-_{E-L}(\nu)$  son los operadores que actúan sobre los excitones, asociados a la creación y aniquilación, respectivamente, de un fonón de índice  $\nu$ .

# 2.4 Dispersión Raman resonante

## 2.4.1 Formalismo general

En una experiencia común de espectroscopia se irradia la muestra u objeto a estudiar con una radiación luminosa, típicamente procedente de un generador láser, y se capta la radiación que la muestra emite como respuesta a la excitación. La radiación emitida se debe a muchos procesos, uno de los cuales es el efecto Raman. Estos procesos pueden distinguirse atendiendo a determinadas características como región del espectro, dependencia temporal, dependencia con la temperatura, anchura de las líneas de emisión, polarización, etc. A veces, sin embargo, no es posible discriminar cuál de dos o más procesos es el responsable de determinada linea de emisión. Un proceso de dispersión Raman puede describirse desde el punto de vista cuántico de la siguiente forma: un fotón incidente sobre la muestra, caracterizado por un vector de onda  $\mathbf{k}_l$ , frecuencia angular  $\omega_l$  y polarización  $\mathbf{e}_l$ , se aniquila creándose un fotón dispersado con vector de onda  $\mathbf{k}_s$ , frecuencia angular  $\omega_s$  y polarización  $\mathbf{e}_s$ . Un esquema del espectro Raman típico se muestra en la figura 2.3. Producto de ese cambio en el campo de radiación la muestra queda en un estado diferente al inicial.



Figura 2.3: Espectro Raman Stokes y anti-Stokes. La línea central corresponde a la luz dispersada elásticamente.

El pico señalado como Stokes corresponde a los procesos en que se crea un fonón, mientras

que el pico anti-Stokes corresponde a los procesos en que se absorbe un fonón. Los procesos anti-Stokes sólo son importantes a temperaturas relativamente altas. En este trabajo sólo se estudiarán los procesos Stokes y a bajas temperaturas. Cabe señalar, sin embargo, que sólo son necesarios unos pocos cambios para tomar en consideración los procesos anti-Stokes. A los estados inicial y final del proceso los denotaremos por

$$|I\rangle = |N_l, 0_s\rangle \otimes |0\rangle \otimes |G\rangle, \qquad (2.106)$$

$$|F\rangle = |N_l - 1, 1_s\rangle \otimes |n_{p_1}, n_{p_2}, ...\rangle \otimes |G\rangle, \qquad (2.107)$$

donde  $N_l$  y  $N_s (= 0_s, 1_s)$  son números de ocupación de fotones en los estados  $|l\rangle = |\mathbf{e}_l, \mathbf{k}_l\rangle$  y  $|s\rangle = |\mathbf{e}_s, \mathbf{k}_s\rangle$ ;  $n_{p_i}$  son números de ocupación de fonones en los estados  $|p_i\rangle$  (i = 1, 2, ...).  $|0\rangle$  y  $|G\rangle$  representan el estado básico vibratorio y electrónico, respectivamente. Los estados finales difieren entre sí en los números de ocupación de fonones. Llamaremos  $P_{FI}$  a la probabilidad por unidad de tiempo de transición del estado  $|I\rangle$  al estado  $|F\rangle$ . Entonces el número de fotones con vector de onda  $\mathbf{k}_s$  y volumen  $d^3\mathbf{k}_s$  (en el espacio recíproco) dispersados por unidad de tiempo es igual a

$$dN_s = \sum_F P_{FI} \frac{V}{(2\pi)^3} d^3 \mathbf{k}_s \quad , \tag{2.108}$$

donde V es el volumen de cuantificación del campo de radiación. Teniendo en cuenta que  $|\mathbf{k}_s| = \eta_s \omega_s / c$  (c es la velocidad de la luz en el vacío y  $\eta_s$  el índice de refracción del medio a la frecuencia  $\omega_s$ ) y siendo  $d\Omega_s$  el diferencial de ángulo sólido, se obtiene

$$d^{3}\mathbf{k}_{s} = \left(\frac{\eta_{s}}{c}\right)^{3} d\Omega_{s} \omega_{s}^{2} d\omega_{s} \quad .$$

$$(2.109)$$

La sección eficaz de dispersión Raman es igual a la potencia dispersada  $\hbar \omega_s dN_s$  por unidad de ángulo sólido  $d\Omega_s$  y unidad de frecuencia  $d\omega_s$ , dividida por la intensidad de la luz incidente  $I_l = N_l(\hbar \omega_l/V)(c/\eta_l)$  ( $\eta_l$  es el índice de refracción a la frecuencia  $\omega_l$ ). Teniendo en cuenta (2.108), (2.109) y la regla de oro de Fermi para calcular  $P_{FI}$  se encuentra que la sección eficaz es igual a

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega_s d\omega_s} = \frac{V^2 \omega_s^3 \eta_l \eta_s^3}{4\pi^2 c^4 \omega_l \hbar} \frac{1}{N_l} \sum_F |W_{FI}(\omega_s, \mathbf{e}_s; \omega_l, \mathbf{e}_l)|^2 \,\delta\left(E_F - E_I\right) \quad , \tag{2.110}$$

donde  $W_{FI}$  es la amplitud de transición  $|I(\omega_l, \mathbf{e}_l)\rangle \longrightarrow |F(\omega_s, \mathbf{e}_s)\rangle$ . El volumen de normalización V se cancela con los factores  $1/\sqrt{V}$  presentes en los elementos matriciales del operador de interacción radiación-materia. La diferencia energética entre el estado inicial y final, para un proceso de emisión de k fonones, es

$$E_I - E_F = \hbar \omega_l - \hbar \omega_s - \sum_{j=1}^k \hbar \omega_{p_j}.$$
(2.111)

La amplitud de transición puede obtenerse mediante la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, considerando el operador de interacción  $\hat{H}' = \hat{H}_{E-R} + \hat{H}_{E-L} + \hat{H}_{L-R}$  (electrónradiación+electrón-fonón+fonón-radiación). En las condiciones de la dispersión Raman resonante en semiconductores, el término predominante en el desarrollo perturbativo de la amplitud de transición es[39]

$$W_{FI}^{(k)} = \sum_{V_1, \dots, V_{k+1}} \frac{\left\langle F \left| \hat{H}_{E-R} \right| V_{k+1} \right\rangle \left[ \prod_{j=1}^k \left\langle V_{j+1} \left| \hat{H}_{E-L} \right| V_j \right\rangle \right] \left\langle V_1 \left| \hat{H}_{E-R} \right| I \right\rangle}{\left[ \prod_{j=0}^k \left( E_I - E_{V_{j+1}} \right) \right]},$$

donde  $|V_j\rangle = |N_l - 1, 0_s\rangle \otimes |n_{p_1}, ..., n_{p_{j-1}}, 0, ...\rangle \otimes |\mu_j\rangle$  son estados virtuales intermedios del sistema, que tienen energía  $E_{V_j} = (N_l - 1)\hbar\omega_l + \sum_{n=1}^{j} \hbar\omega_{p_n}$ . La expresión anterior puede ser transformada a la notación tradicional en la que sólo aparecen elementos matriciales del subsistema electrónico, factorizando los elementos matriciales de los operadores de creación y aniquilación del campo de radiación y de las vibraciones. Si el estado vibratorio final se denota por  $|n_{p_1}, n_{p_2}, ..., n_{p_r}\rangle$ , con  $n_{p_1} + n_{p_2} + ... + n_{p_r} = k$ , se obtiene

$$W_{FI}^{(k)} = (N_l)^{1/2} (n_{p_1}! n_{p_2}! \dots n_{p_r}!)^{1/2} \sum_{P_e} \hat{P}_e M_{FI}(\mathbf{e}_s, \mathbf{k}_s; p_1, \dots, p_k; \mathbf{e}_l, \mathbf{k}_l), \qquad (2.112)$$

$$M_{FI} = \sum_{\mu_{1},\dots,\mu_{k+1}} \frac{\left\langle G \left| H_{E-R}^{+}(\mathbf{e}_{s},\mathbf{k}_{s}) \right| \mu_{k+1} \right\rangle \left[ \prod_{j=1}^{k} \left\langle \mu_{j+1} \left| H_{E-L}^{+}(p_{j}) \right| \mu_{j} \right\rangle \right] \left\langle \mu_{1} \left| H_{E-R}^{-}(\mathbf{e}_{l},\mathbf{k}_{l}) \right| G \right\rangle}{\left[ \prod_{j=1}^{k} \left( \hbar \omega_{l} - E_{\mu_{j+1}} - \sum_{n=1}^{j} \hbar \omega_{p_{n}} + i \Gamma_{\mu_{j+1}} \right) \right] \left( \hbar \omega_{l} - E_{\mu_{1}} + i \Gamma_{\mu_{1}} \right)}$$
(2.113)

 $H_{E-R}^+$ ,  $H_{E-R}^-$  y  $H_{E-L}^+(p_j)$  en (2.113) son operadores que actúan sólo sobre los excitones y sus elementos matriciales se calculan mediante las ecuaciones (2.95)(2.96) y (2.105), respectivamente.  $\hat{P}_e$  en (2.112) es el operador de permutación de los índices  $p_1, ..., p_k$  y la suma sobre  $P_e$  se efectúa sobre las permutaciones no equivalentes. En el lenguaje de los diagramas de Feynman ello corresponde a sumar los diagramas topológicamente no equivalentes. El factor  $(n_{p_1}!n_{p_2}!...n_{p_r}!)^{1/2}$  surge cuando el estado final tiene varios fonones idénticos. Los elementos matriciales  $\langle V_{j+1} | \hat{H}_{E-L} | V_j \rangle$  vienen dados por

$$\left\langle V_{j+1} \left| \hat{H}_{E-L} \right| V_j \right\rangle = \left\langle \mu_{j+1} \left| H_{E-L}^+(p_j) \right| \mu_j \right\rangle \left\langle n_{p_j} + 1 \left| b_{p_j}^\dagger \right| n_{p_j} \right\rangle = \sqrt{n_{p_j} + 1} \left\langle \mu_{j+1} \left| H_{E-L}^{(p_j)} \right| \mu_j \right\rangle \quad .$$

El producto de los factores  $\sqrt{n_{p_j} + 1}$  es igual a  $(n_{p_1}!n_{p_2}!...n_{p_r}!)^{1/2}$ . Este factor no aparece usualmente en los modelos de dispersión multifonónica en semiconductores volumétricos, puesto que la suma sobre los estados finales se convierte en una integral sobre los vectores de onda de los fonones dentro de la primera zona de Brillouin. El conjunto de vectores de onda con  $(n_{p_1}!n_{p_2}!...n_{p_r}!)^{1/2} > 1$  tiene medida cero y por tanto no contribuye a la integral. Sin embargo, en el caso de sumas discretas es necesario tener en cuenta este factor y efectuar la suma cuidadosamente.

De forma operacional, se necesita sumar sobre los conjuntos no equivalentes  $\{p_1, p_2, ..., p_k\}$ , en los cuales el orden de los p's es irrelevante. Para expresar la suma directamente en términos de los p's sin repetir elementos debe establecerse un ordenamiento, de modo que

$$\sum_{F=\{p_1,p_2,...,p_k\}} |W_{FI}^{(k)}|^2 \delta(E_F - E_I) = N_l \sum_{p_1 \le p_2 \le ... \le p_k} (n_{p_1}!n_{p_2}!....n_{p_r}!)^{-1} \\ \times \left| \sum_{P'_e} \hat{P}'_e M_{FI}(p_1,...,p_k) \right|^2 \delta(E_F - E_I) \\ = \frac{N_l}{k!} \sum_{p_1,p_2,...,p_k} \left| \sum_{P'_e} \hat{P}'_e M_{FI}(p_1,...,p_k) \right|^2 \delta(E_F - E_I).$$
(2.114)

En la expresión anterior  $P'_e$  son todas las permutaciones entre los índices p's, incluyendo aquellas en que se permutan índices iguales. El cambio de la suma sobre las permutaciones no equivalentes  $P_e$  a la suma sobre todas las permutaciones  $P'_e$  se efectúa mediante un factor  $(n_{p_1}!n_{p_2}!...n_{p_r}!)^{-1}$ , que se obtiene del análisis combinatorio elemental. El cociente k! se debe al cambio de la sumatoria ordenada a la sumatoria sobre todos los p's. La ecuación (2.114), aunque es más costosa desde el punto de vista computacional, es más simple desde el punto de vista teórico.

Del examen de la ecuación (2.113) se ve que la probabilidad de transición alcanza valores máximos para determinadas energías de los fotones incidentes, efecto que se conoce como resonancia y de ahí el nombre de efecto Raman resonante. Ocurren resonancias de entrada, intermedias y de salida a las energías

$$\hbar\omega_l = \begin{cases} E_{\mu_1} & \text{entrada} \\ E_{\mu_{j+1}} + \sum_{n=1}^{j} \hbar\omega_{p_n} & \text{intermedias } (j < k) \\ \text{salida } (j = k) & . \end{cases}$$
(2.115)

#### 2.4.2 Efecto de la distribución estadística de tamaños

Usualmente los nanocristales se obtienen inmersos en un medio transparente y presentan una distribución en cuanto a formas y tamaños. En muchas situaciones experimentales lo que se mide es la sección eficaz promedio

$$\left\langle \frac{d^2\sigma}{d\Omega_s d\omega_s} \right\rangle = \int \frac{d^2\sigma(V,\tau)}{d\Omega_s d\omega_s} \ F(V,\tau) dV d\tau,$$

donde la integral se plantea génericamente sobre los volúmenes V y las formas ( $\tau$  es un conjunto de parámetros que determina la forma) de los puntos cuánticos y  $F(V,\tau)$  es la función de distribución. En el caso de los nanocristales inmersos en una matriz de vidrio estos adoptan una forma aproximadamente esférica<sup>6</sup> y presentan una distribución F(R) en cuanto a su radio R.

Para una energía del fotón incidente  $\hbar \omega_l$  dada, las condiciones (2.115) determinan un conjunto de radios de resonancia  $\{R_r\}$  y sus correspondientes niveles resonantes  $\{E_r\}$  con ancho espectral  $\{\Gamma_r\}$ . Cuando el radio del punto se aparta del radio de resonancia  $R_r$ , la sección

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>En algunos trabajos se han considerado formas esferoidales[26, 28, 24].

eficaz disminuye abruptamente. Así, a la sección promedio contribuyen de forma efectiva sólo los nanocristales con radio próximo a  $R_r$  en un rango  $\delta R_r$  que es típicamente del orden de la décima de angstrom. En un intervalo tan pequeño, los elementos matriciales y las frecuencias de los fonones son constantes. Sobre esta base se puede emplear la siguiente aproximación

$$\int \frac{d^2 \sigma(R)}{d\Omega_s d\omega_s} F(R) dR \simeq \sum_r \frac{d^2 \sigma(R_r)}{d\Omega_s d\omega_s} F(R_r) \delta R_r.$$
(2.116)

Para estimar  $\delta R_r$  consideremos solamente los términos resonantes en la amplitud de transición (2.113) y desarrollemos la energía del nivel resonante  $E_r(R)$  en serie de Taylor hasta el primer orden

$$E_r(R) \simeq \hbar \omega_l + E'_r(R_r)(R - R_r)$$

Con estas simplificaciones se obtiene la relación de proporcionalidad

$$\frac{d^2\sigma(R)}{d\Omega_s d\omega_s} \propto \frac{1}{\left| \left( dE_r/dR \right) \right|_{R_r} (R - R_r) + i\Gamma_r \right|^2}.$$

Efectuando la integración en R se obtiene

$$\delta R_r = \frac{\pi \Gamma_r}{\left( dE_r/dR \right) |_{R_r}}$$

Nótese que la sección eficaz evaluada en el radio de resonancia es proporcional a  $\Gamma_r^{-2}$  y como  $\delta R_r$  es proporcional a  $\Gamma_r$  la sección promedio es proporcional a  $\Gamma_r^{-1}$ . La validez de este estimado fue comprobado con un cálculo de control en que se realizó la integración numérica sobre el radio.

# Capítulo 3

# Dispersión Raman resonante de primer orden

En este capítulo se estudian algunas aplicaciones de la teoría del capítulo anterior al efecto Raman de primer orden en nanoestructuras semiconductoras. Aplicando la fórmula (2.113) para el caso particular de dispersión por un fonón se obtiene

$$M_{FI}^{(1)}(p) = \sum_{\mu_1,\mu_2} \frac{\left\langle G \left| H_{E-R}^+ \right| \mu_2 \right\rangle \left\langle \mu_2 \left| H_{E-L}^+(p) \right| \mu_1 \right\rangle \left\langle \mu_1 \left| H_{E-R}^- \right| G \right\rangle}{\left( \hbar \omega_l - E_{\mu_2} - \hbar \omega_p + i \Gamma_{\mu_{j+1}} \right) \left( \hbar \omega_l - E_{\mu_1} + i \Gamma_{\mu_1} \right)}.$$
(3.1)

Dado que la longitud de onda de la luz visible es mucho mayor que la constante de la red y las dimensiones de los puntos cuánticos, los procesos ópticos se pueden describir mediante la aproximación dipolar eléctrica  $\mathbf{q} = 0$ . En las próximas secciones se calculan los elementos matriciales para geometrías particulares.

# 3.1 Puntos cuánticos esféricos

Uno de los sistemas utilizados para el estudio de los puntos cuánticos son los vidrios dopados con semiconductores, que contienen nanocristales con determinado tamaño o forma, según sean las condiciones de crecimiento o el tratamiento térmico a que se les someta. Con un tratamiento adecuado es posible obtener nanocristales tan pequeños que manifiestan los efectos de confinamiento en los fonones.

En esta sección se estudia la sección de dispersión Raman de primer orden para puntos cuánticos de CdS con el propósito de comparar los resultados de diferentes modelos de confinamiento para el electrón y el hueco. La discusión que se expone aquí tiene como antecedente el trabajo de Chamberlain *et al*[16], en el que se estudió la dispersión Raman resonante en nanocristales sin considerar los efectos excitónicos. En la presente contribución se han incluido los efectos de los excitones y utilizado diferentes modelos de confinamiento para los portadores de carga.

El sistema estudiado es un nanocristal de CdS inmerso en vidrio. Los estados electrónicos y los modos de vibración del nanocristal son modificados por el medio que les rodea. Por ser un material amorfo, las funciones de onda fuera del nanocristal no obedecen a la ecuación de masa efectiva y rigurosamente deben describirse mediante métodos más sofisticados. En el

Parámetros	CdS	Vidrio
$E_g (eV)$	2.6	7
$\omega_L \; (\mathrm{cm}^{-1})$	305	
$\beta_L (10^3 \mathrm{m/s})$	5.04	
$m_e/m_0$	0.18	1
$m_h/m_0$	0.51	1
$U_0^e (\mathrm{eV})$	2.5	
$U_0^h$ (eV)	1.9	
$\epsilon$	$7.8^{a}$	
	<sup>a</sup> Ref. [90]	

Tabla 3.1: Parámetros utilizados para el cálculo de nanocristales de CdS inmersos en vidrio. Los parámetros son los mismos de la Ref. [16], excepto  $\epsilon_0$ .

modelo más sencillo se considera que el vidrio actúa como una barrera de potencial infinita y los electrones están totalmente confinados en el punto cuántico. Aunque este modelo da buenos resultados, los electrones y huecos del punto cuántico pueden penetrar un poco en el vidrio. Esta penetración puede modelarse extendiendo al vidrio el rango de validez de la ecuación de masa efectiva y considerando barreras de confinamiento finitas, cuyas alturas se pueden obtener mediante ajustes a datos experimentales. Este modelo es una corrección al modelo de barreras infinitas y es bueno si la penetración de los electrones se mantiene pequeña. Debido a la ausencia de datos para el electrón en el vidrio, en los cálculos se han considerado las masas efectivas del electrón y el hueco iguales a la masa del electrón libre  $m_0$  [16].

En la aproximación dipolar, el elemento matricial de creación del excitón  $\mu$  es

$$\left\langle \mu_1 \left| H_{E-R}^-(\mathbf{e}_l, 0) \right| G \right\rangle = \frac{e}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_l \eta^2}} \frac{\mathbf{e}_l \cdot \mathbf{p}_{cv}}{\sqrt{V}} f_{\mu=\{N,L,M,P\}},\tag{3.2}$$

$$f_{N,L,M,P} = \int \Psi_{N,L,M,P}^{*}(\mathbf{r},\mathbf{r}) d^{3}\mathbf{r} = \delta_{L,0} \,\delta_{M,0} \,\delta_{P,1} \sum_{n_{e},n_{h}} \sum_{l} (-1)^{l} \\ \times \sqrt{2l+1} C_{N,0,0,1}(n_{e},n_{h},l,l) \int_{0}^{\infty} R_{n_{e},l}(r) \,R_{n_{h},l}(r) \,r^{2} \,dr.$$
(3.3)

En la obtención de este resultado se utilizó la identidad[22]

$$(l_e l_h m_e m_h | 00) = (-1)^{l_e - m_e} \delta_{l_e, l_h} \delta_{m_e, -m_h} / \sqrt{2l_e + 1}.$$

En el caso de barreras infinitas la integral radial de la expresión (3.3) es igual a  $\delta_{n_e,n_h}$ .

El elemento matricial de la emisión del fonón  $p = \{n_p, l_p, m_p\}$  es igual a

$$\left\langle N', L', M', P' \left| H_{E-L}^{+}(n_{p}, l_{p}, m_{p}) \right| N, L, M, P \right\rangle = \sum_{\alpha, \alpha'} C_{N', L', M', P'}(\alpha') \sum_{m_{e}, m_{h}, m'_{e}, m'_{h}} (l_{e}l_{h}m_{e}m_{h}|LM) (l'_{e}l'_{h}m'_{e}m'_{h}|L'M') \\ \times \frac{C_{F}}{\sqrt{R}} \left\{ \delta_{n'_{h}n_{h}} \delta_{l'_{h}l_{h}} \left\langle n'_{e}, l'_{e}|\Phi_{n_{p},l_{p}}|n_{e}, l_{e} \right\rangle \left\langle Y_{l'_{e},m'_{e}}|Y_{l_{p},m_{p}}|Y_{l_{e},m_{e}} \right\rangle \\ - \delta_{n'_{e}n_{e}} \delta_{l'_{e}l_{e}} \left\langle n'_{h}, l'_{h}|\Phi_{n_{p},l_{p}}|n_{h}, l_{h} \right\rangle \left\langle Y_{l'_{h},m'_{h}}|Y_{l_{p},m_{p}}|Y_{l_{h},m_{h}} \right\rangle \right\} , \quad (3.4)$$

donde

$$\langle n', l' | \Phi_{n_p, l_p} | n, l \rangle = \int_0^\infty R_{n'l'}(r) \Phi_{n_p, l_p}(r) R_{n, l}(r) r^2 dr$$
 (3.5)

En el capítulo 4 se puede ver la deducción de la fórmula general de (3.4). No obstante, por su sencillez, presentamos aquí el resultado particular para los procesos Raman de un fonón.

En la aproximación dipolar, los únicos excitones que pueden ser creados o aniquilados por la radiación tienen L, L' = 0 y P, P' = 1 Por tanto sólo hace falta evaluar el elemento matricial  $\langle N', 0, 0, 1 | H_{E-L}^+ | N, 0, 0, 1 \rangle$ . Utilizando la forma de los coeficientes de Clebsch-Gordan para L = M = 0 se encuentra

$$\langle N', 0, 0, 1 | H_{E-L}^{+}(n_{p}, l_{p}, m_{p}) | N, 0, 0, 1 \rangle =_{def} \frac{C_{F}}{\sqrt{R}} \langle N' | h_{E-P}^{(n_{p})} | N \rangle$$

$$= \frac{C_{F}}{\sqrt{R}} \sum_{n'_{e}, n_{e}, n'_{h}, n_{h}, l} C_{N', 0, 0, 1}(n'_{e}, l, n'_{h}, l)^{*} C_{N, 0, 0, 1}(n_{e}, l, n_{h}, l) \frac{1}{2l + 1}$$

$$\times \left\{ \delta_{n'_{h}, n_{h}} \langle n'_{e}, l | \Phi_{n_{p}, l_{p}} | n_{e}, l \rangle - \delta_{n'_{e}, n_{e}} \langle n'_{h}, l | \Phi_{n_{p}, l_{p}} | n_{h}, l \rangle \right\} \sum_{m=-l}^{l} \left\langle Y_{l, m} | Y_{l_{p}, m_{p}}^{*} | Y_{l, m} \right\rangle .$$

En la fórmula anterior se ha definido el elemento matricial adimensional  $\langle N|h_{E-P}^{(n_p)}|N\rangle$ . Usando el teorema de la adición de los armónicos esféricos[44] se halla

$$\sum_{m=-l}^{l} \langle Y_{l,m} | Y_{l_p,m_p}^* | Y_{l,m} \rangle = \int \sum_{m=-l}^{l} |Y_{l,m}(\vartheta,\varphi)|^2 Y_{l_p,m_p}^*(\vartheta,\varphi) d\Omega = \frac{2l+1}{\sqrt{4\pi}} \delta_{l_p,0} \delta_{m_p,0}$$
(3.6)

y por tanto

$$\begin{split} \langle N'|h_{E-P}^{(n_p)}|N\rangle &= \delta_{l_p,0}\delta_{m_p,0}\sum_{n'_e,n_e,n'_h,n_h,l} C_{N',0,0,1}(n'_e,l,n'_h,l)^* C_{N,0,0,1}(n_e,l,n_h,l) \\ &\times \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left\{ \delta_{n'_h,n_h} \left\langle n'_e,l|\Phi_{n_p,l_p}|n_e,l \right\rangle - \delta_{n'_e,n_e} \left\langle n'_h,l|\Phi_{n_p,l_p}|n_h,l \right\rangle \right\} \ . \end{split}$$

En conclusión, los modos vibracionales que contribuyen a la dispersión Raman tienen  $l_p = 0$ . A manera de resumen, las reglas de selección para un proceso Raman de un fonón son

$$\Delta N \neq 0, \quad L = 0, \quad M = 0, \quad P = 1, \\ \Delta n_p \neq 0, \quad l_p = 0, \quad m_p = 0 .$$
(3.7)



Figura 3.1: Densidad de probabilidad del hueco  $\int 4\pi r^2 |\Psi_N(\mathbf{r}_e, \mathbf{r})|^2 d^3 \mathbf{r}_e$  (curvas A) y del electrón  $\int 4\pi r^2 |\Psi_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}_h)|^2 d^3 \mathbf{r}_h$  (curvas B) para los estados N = 1, 2, 3 (L = 0) de un nanocristal de radio R = 2 nm, en función de la distancia al centro r. Líneas continuas: modelo excitónico III; Líneas de trazos: modelo I, de par electrón-hueco independientes; Líneas de puntos y trazos: modelo excitónico II, de barrera infinita con un radio efectivo. En (c) las densidades del electrón y el hueco en modelo II son casi iguales y se indican como A,B.

Los modelos del excitón que se van a estudiar y comparar, en cuanto a su importancia para el efecto Raman, son los siguientes

- I Electrón y hueco independientes con confinamiento finito. No se considera la interacción coulombiana y la función de onda del par se da por la expresión (2.6). La parte radial de las funciones monoparticulares se da por (2.13).
- II Electrón y hueco correlacionados por la atracción Coulombiana y confinados por un potencial infinito con un radio efectivo. La función de onda se da por la ecuación (2.7). La parte radial de la función de onda monoparticular es (2.3) con un radio efectivo  $R_{ef}$  que se toma como un parámetro para ajustar la energía del estado básico del par electrón-hueco a la energía obtenida en el modelo I.
- III Electrón y hueco correlacionados por la atracción Coulombiana y confinados por un potencial finito. La función de onda se da por la ecuación (2.7) y la parte radial de la función de onda monoparticular es (2.13). Este modelo integra la barrera de confinamiento finita del modelo I y los efectos excitónicos del modelo II.

El modelo I da resultados equivalentes a los del trabajo de Chamberlain et al[16], pues nuestras funciones de onda se obtienen de aquellas mediante un cambio de base.

En cuanto a los cálculos del estado excitónico, en el modelo II el número de términos de la serie se escoge de forma que la energía de los estados resonantes muestre convergencia con una precisión de 1 meV. Para los cálculos aquí presentados fueron suficientes 40 funciones bases. Se hicieron algunos cálculos de prueba con 60 funciones base para comprobar que la energía y la sección eficaz son estables. Los factores limitantes en el tiempo de cálculo, eran las integrales radiales y la evaluación de la amplitud de transición, ambos procesos requieren integración numérica. En la evaluación de la amplitud de transición se utilizaron sólo los 20 estados excitónicos de menor energía. Para el modelo III, se usaron como base todos los estados de par electrón-hueco de la parte discreta del espectro, que son 17 para el radio de 2 nm.

Veamos las características más notables de los excitones considerados en un nanocristal de CdS de 2 nm de radio inmerso en vidrio. En la figura 3.1 se muestra la densidad de probabilidad radial para electrones y huecos en los estados excitónicos de menor energía con L = 0, donde r es la distancia al centro del nanocristal. La densidad radial para una cuasipartícula se obtiene integrando la función de onda del excitón en las coordenadas de la otra cuasipartícula y multiplicando por  $4\pi r^2$ . El cambio del valor de la pendiente para r/R = 1 se debe al salto de la masa efectiva al atravesar la superficie. La línea discontinua corresponde al modelo I, la línea de puntos al II y la línea sólida al III. En el estado N = 1, L = 0 el efecto de la interacción es empujar al electrón y al hueco hacia el centro. Como puede notarse, en este sistema (nanocristal de CdS de radio 2 nm) el efecto de *descompensación* entre el electrón y el hueco se debe en mayor medida a las diferencias del confinamiento y no a la interacción coulombiana, a diferencia del caso de confinamiento por paredes infinitas. Esto indica que para calcular valores absolutos de la intensidad Raman es necesario considerar la finitud del confinamiento. En la figura 3.2(a) se compara la sección eficaz Raman calculada para luz incidente en resonancia de entrada con el excitón N = 1, L = 0 usando los modelos I, II y III para los estados electrónicos intermedios. Las resonancias ocurren en las energías:  $\hbar \omega_l = 2.870$  eV con el modelo de excitón con barreras finitas (III),  $\hbar\omega_l = 3.014 \text{ eV}$  con el modelo de electrón y hueco independientes (I) y  $\hbar\omega_l = 2.878$ 

Tabla 3.2: Valores de los coeficientes  $C_{N,0,0,1}$ , energías de resonancia  $E_N$  (entrada) y  $E_N + \hbar \omega_p$ (salida), fuerza del oscilador  $|f_N|^2$  y elementos matriciales adimensionales de la interacción electrón-fonón  $\langle N | h_{E-P}^{(n_p)} | N' \rangle$  para diferentes modos de vibración  $n_p$  que contribuyen a la sección eficaz Raman, calculados mediante los modelos I, II y III y los parámetros de la tabla 3.1.

N	$C_{N,0,0,1}(n_e, n_h, l_e, l_h)^2$	$E_N(eV)$	$ f_N ^2$	$n_p$	$\langle N   h_{E-P}^{(n_p)}   N \rangle$	$\langle N   h_{E-P}^{(n_p)}   N + 1 \rangle$
		$(E_N + \hbar\omega_p)$				
a) [	Modelo III					
		2.870		1	$-9.5 \times 10^{-2}$	$2.3 \times 10^{-1}$
1	$C(1, 1, 0, 0)^2 = 0.98$	(2.908)	1.67	2	$-8.4  imes 10^{-3}$	$9.4  imes 10^{-2}$
				3	$-8.1 \times 10^{-5}$	$-1.3 \times 10^{-3}$
	$C(1, 2, 0, 0)^2 = 0.83$	3.292		1	$-1.1 \times 10^{-1}$	$3.8 \times 10^{-3}$
2	$C(1, 1, 1, 1)^2 = 0.16$	(3.329)	1.08	2	$-1.4  imes 10^{-1}$	$-6.2 imes10^{-2}$
		· · · ·		3	$-5.0 \times 10^{-2}$	$-1.8 \times 10^{-2}$
	$C(1, 2, 0, 0)^2 = 0.16$	3.339		1	$-5.9 \times 10^{-2}$	$-1.1 \times 10^{-1}$
3	$C(1, 1, 1, 1)^2 = 0.82$	(3.376)	2.74	2	$4.0 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^{-3}$
				3	$8.3  imes 10^{-3}$	$2.1  imes 10^{-2}$
b)	Modelo I					
		3.014		1	$-8.6 \times 10^{-2}$	$-2.6 \times 10^{-1}$
1	$C(1, 1, 0, 0)^2 = 1$	(3.051)	0.96	2	$-3.0  imes 10^{-3}$	$-9.2  imes 10^{-2}$
		× ,		3	$-2.8 \times 10^{-4}$	$-5.3 \times 10^{-3}$
		3.439		1	$-1.2 \times 10^{-1}$	0
2	$C(1, 2, 0, 0)^2 = 1$	(3.476)	0.03	2	$-1.7  imes 10^{-1}$	0
				3	$-5.0 imes10^{-2}$	0
		3.479		1	$-7.0 \times 10^{-2}$	0
3	$C(1, 1, 1, 1)^2 = 1$	(3.516)	2.87	2	$2.6  imes 10^{-2}$	0
				3	$-1.9 imes10^{-3}$	0
c) Modelo II $R_{ef} = 26.1$ Å						
				1	-0.012	
1	$C(1, 1, 0, 0)^2 = 0.98$	2.878	1.829	2	-0.00161	
				3	-0.00018	
				1	-0.0196	
2	$C(1, 2, 0, 0)^2 = 0.97$	3.205	0.129	2	-0.074	
				3	-0.003	
				1	-0.00015	
3	$C(1, 1, 1, 1)^2 = 0.958$	3.310	4.045	2	-0.00149	
				3	-0.00009	



Figura 3.2: Sección eficaz Raman de un punto cuántico de CdS de radio 20 Å, calculada mediante los modelos I, II y III (ver el texto) y para resonancias de entrada con los estados: a) N = 1, L = 0, con energía  $\hbar \omega_l = 3.014$  (modelo I), 2.878 (II) y 2.870 (III) eV; b) N = 2, L = 0, $\hbar \omega_l = 3.439$  (I), 3.205 (II) y 3.292 (III) eV; c) N = 3, L = 0,  $\hbar \omega_l = 3.479$  (I), 3.310 (II) y 3.339 (III) eV.

eV con el modelo de excitón con barreras infinitas y radio efectivo  $R_{ef} = 26$  Å (II). Como se aprecia, la energía del excitón en su estado básico se obtiene en el modelo II con una diferencia de 8 meV, respecto al modelo III. Luego, la aproximación que representa el empleo de un radio efectivo es adecuada para la energía del estado básico. El excitón N = 1 (se infiere L = 0 de aquí en adelante), según se aprecia en la tabla 3.2(a), se compone fundamentalmente del par electrón-hueco con números cuánticos  $n_e = n_h = 1, l_e = l_h = 0$ , al cual corresponde una fuerza del oscilador  $|f_N|^2$  alta y que aporta la mayor contribución a la sección eficaz en resonancia.

La forma del espectro en resonancia con el estado N = 1, es casi la misma con los tres modelos. La gran diferencia se encuentra en los valores absolutos, que son menores en el modelo de radio infinito (II). Claramente, los factores dominantes en el valor absoluto de la sección eficaz son: a) El valor de la fuerza de oscilador  $f_N$ , b) la descompensación entre las densidades del electrón y el hueco provocada por el desigual confinamiento. En la figura 3.1 se aprecia que la descompensación del estado N = 1 es ligeramente mayor en el modelo III que en el I, lo cual se refleja en los valores de los elementos matriciales  $\langle N | h_{E-P}^{(n_p)} | N \rangle$  reportados en la tabla 3.2. Para excitones completamente confinados, el elemento  $\langle 1|h^{(n_p)}|1\rangle$  es un orden de magnitud menor que en los modelos de barrera finita I y III. Esto representa dos órdenes de magnitud en la sección eficaz y es la causa de la diferencia en valores absolutos que se observa en la figura 3.2. Debe notarse que la masa de los electrones fuera del nanocristal es 5 veces mayor que en el interior y es la causa de la gran descompensación electrón-hueco. No se conocen las masas efectivas en el vidrio y se ha supuesto que es la masa del electrón libre, pero pudiera ser menor. Por tanto el salto de la masa del electrón en la superficie puede ser menor que el que se ha supuesto y por tanto, la sección Raman real sería menor que la calculada. Para resolver esta interrogante se necesitan datos experimentales de los valores absolutos de la sección eficaz y una determinación precisa de los niveles de energía. Una descompensación grande se obtiene también si la barrera de confinamiento es muy pequeña o para determinados radios del nanocristal, en que la energía del electrón o el hueco se aproxime a la altura de la barrera. En este caso una de las cuasipartículas (la de energía cercana a la barrera) penetra mucho más que la otra en el medio que envuelve al nanocristal, como se ilustra en la figura 3.4.

La figura 3.2(b) muestra el espectro Raman de resonancia de entrada con el excitón N = 2. Este está compuesto principalmente por el par electrón-hueco con números cuánticos  $n_e$  =  $1, n_h = 2, l_e = l_h = 0$ , el cual tiene una actividad óptica débil (ver  $|f_2|^2$  en la tabla 3.2(b). Sin embargo, debido a la interacción electrón-hueco, el excitón N = 2 del modelo III tiene un aporte apreciable del par  $n_e = 1, n_h = 1, l_e = l_h = 1$ . Como resultado  $|f_2|^2 = 1.08$  y hay una fuerte resonancia de entrada. Este es un efecto excitónico que depende del confinamiento, pues en el modelo II no ocurre. Al examinar la tabla 3.2(a) se aprecia que el elemento matricial  $\langle 2|h^{(n_p)}|2\rangle$  (en negrita) es máximo para  $n_p = 2$ , y sin embargo, el pico mayor corresponde al fonón  $n_p = 1$ . Esto es un efecto de interferencia debido a transiciones virtuales al excitón N = 3. La figura 3.2(c) muestra el espectro para el caso de resonancia de entrada con el estado N = 3. En este caso los resultados de los modelos I, II y III son muy diferentes: (a) El modelo II predice una sección eficaz menor que en la resonancia con N = 1 (figura 3.2(a)), al contrario de los modelos I y III; (b) En el modelo III el pico del fonón  $n_p = 2$  es mayor que el  $n_p = 1$ . Este último detalle, bastante raro, se explica de la siguiente forma. En los modelos I y III la energía de resonancia de entrada con el estado N = 3,  $\hbar \omega_l = E_3$  está a sólo 10 meV de la energía de resonancia de salida con el estado N = 2,  $\hbar\omega_s \simeq E_2 + \hbar\omega_p$ . Esto significa que ocurre una cuasi-doble-resonancia con los estados N = 2 y N = 3. La amplitud de transición



Figura 3.3: Intensidad Raman para un punto cuántico de CdS de 2 nm de radio, en función de la energía del fotón incidente, calculada con el modelo III (línea continua) y I (línea discontinua).

depende fuertemente de los elementos matriciales  $\langle 2|h^{(n_p)}|3\rangle$ , cuyo máximo se alcanza para  $n_p = 2$  en el modelo III. En el modelo I la condición es prácticamente de doble resonancia, pero  $\langle 2|h^{(n_p)}|3\rangle = 0$  por razones de simetría. Luego, (b) es un efecto excitónico dependiente de las particularidades del confinamiento. Además, se calculó el espectro para resonancia de salida con N = 3, usando los modelos I y III y se comprobó que los espectros son cualitativamente iguales, como debe ser ya que no hay doble resonancia.

Finalmente, en la figura 3.3 se muestra la intensidad Raman del fonón  $n_p = 1$  en función de la energía del fotón incidente. La intensidad Raman de un fonón determinado se obtiene de integrar la sección eficaz (2.110) en el rango de frecuencias de dicho fonón. Ante la ausencia de datos experimentales se ha usado el ensanchamiento  $\Gamma = 5 \text{ meV}[90]$  para todos los estados excitónicos. Esta figura resume los efectos excitónicos en los valores absolutos discutidos arriba. Se aprecia el corrimiento hacia el rojo producto de la atracción electrón-hueco. Los picos correspondientes a las resonancias con el par electrón-hueco N = 2 (del modelo I) son insignificantes comparados con los de N = 1 y 3. El modelo III predice resonancias más fuertes que el I para el excitón N = 1, lo cual se explica por el aumento de la fuerza del oscilador. En



Figura 3.4: Para determinados radios del punto cuántico la energía del electrón se puede acercar a la altura de la barrera de confinamiento. La función de onda se extiende a gran distancia del pozo de potencial y se produce una descompensación grande entre las funciones de onda del electrón y el hueco. Para otros radios, puede ser el hueco el que penetre la barrera.

todos los modelos, la resonancia de salida N = 1 es más fuerte que la de entrada, al contrario del caso N = 2. Esto es una característica de la interacción de Fröhlich en los puntos cuánticos. El excitón N = 2 tiene una fuerza del oscilador 30 veces mayor que el par electrón-hueco (tabla 3.2), lo cual causa la fuerte resonancia de entrada N = 2 observada en la figura. La cercanía de los niveles 2 y 3 provoca la interferencia destructiva entre las resonancias N = 2de salida y N = 3 de entrada (sólo para el fonón  $n_p = 1$ ). Finalmente se observa que el pico de resonancia de salida N = 3 es menor en el modelo III que en el I. Ello se explica por la reducción de la descompensación entre el electrón y el hueco (ver figura 3.1(c)).

# 3.2 Puntos cuánticos autoensamblados

La dispersión Raman resonante permite obtener información sobre los estados electrónicos y vibracionales de los sistemas sólidos y ha sido poco utilizada para el estudio de los puntos cuánticos autoensamblados. En esta sección se calcula la sección eficaz en estas estructuras, se estudian las características del proceso y la información física que se puede obtener de los datos experimentales.

Siguiendo la misma metodología de la sección anterior y los resultados mostrados en el capítulo 2 para la geometría de disco, se calculan los elementos matriciales. Los elementos de

la interacción excitón-radiación son proporcionales a la integral de solapamiento

$$\int \Psi_{n_e,n_h;N_y,N_x,m}(\mathbf{r},\mathbf{r}) \, d^3\mathbf{r} = \Theta_m(\mathbf{0}) \int \phi_{n_e}(z) \phi_{n_h}(z) dz \int \varphi_{N_x,N_y}(\mathbf{R}) d^2\mathbf{R}.$$
(3.8)

Las integrales anteriores se calculan explícitamente en el apéndice B. Sustituyendo en la integral de solapamiento se encuentra

$$\left\langle \mu_{1} \left| H_{E-R}^{-}(\mathbf{e}_{l},0) \right| G \right\rangle = 2 \frac{e}{m_{0}} \mathbf{e}_{l} \cdot \mathbf{p}_{cv} \left( \frac{2\pi\hbar}{V\omega\eta^{2}} \frac{\mu}{M} \frac{N_{x}!N_{y}!}{2^{N_{x}+N_{y}}[(\frac{N_{x}}{2})!(\frac{N_{x}}{2})!]^{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \times \sum_{n_{x},n_{y}} A(n_{x})A(n_{y})a_{2n_{x},2n_{y}}(m) \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{n_{e}}(z)\phi_{n_{h}}(z)dz \quad ,$$

$$(3.9)$$

con  $A(n) = (-1)^n (2n-1)!! / \sqrt{(2n)!}$ . En la ecuación anterior  $n_e - n_h$ ,  $N_x$  y  $N_y$  son números pares<sup>1</sup>. En caso contrario el elemento matricial es cero y la transición es prohibida en la aproximación dipolar eléctrica. Debe notarse que sólo es necesario evaluar los coeficientes  $a_{n_x,n_y}$  para  $n_x, n_y$  pares.

Los elementos matriciales de la interacción excitón-fonón son

$$\left\langle \mu' \left| H_{E-L}^{+}(\nu) \right| \mu \right\rangle = \left\langle m', N_{x}', N_{y}'; n_{e}', n_{h}' \left| H_{E-L}^{+}(\nu) \right| n_{e}, n_{h}; N_{y}, N_{x}, m \right\rangle$$

$$= C_{F} \sqrt{\frac{L_{z}^{2}}{V}} \sqrt{\frac{\omega_{L}}{\omega_{\nu}}} \left( \left\langle m', N_{x}', N_{y}'; n_{e}', n_{h}' \right| \Phi_{n}(z_{h}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{h}} |n_{e}, n_{h}; N_{y}, N_{x}, m \right\rangle$$

$$- \left\langle m', N_{x}', N_{y}'; n_{e}', n_{h}' \right| \Phi_{n}(z_{e}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{e}} |n_{e}, n_{h}; N_{y}, N_{x}, m \right\rangle$$

$$(3.10)$$

Fijando la atención en la integral del electrón y utilizando la separabilidad de las funciones de onda del excitón se obtiene

$$\left\langle m', N'_{x}, N'_{y}; n'_{e}, n'_{h} | \Phi_{n}(z_{e}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{e}} | n_{e}, n_{h}; N_{y}, N_{x}, m \right\rangle$$

$$= \delta_{n'_{h}, n_{h}} \left\langle n'_{e} | \Phi_{n}(z_{e}) | n_{e} \right\rangle \left\langle N'_{x} | e^{-iq_{x}X} | N_{x} \right\rangle \left\langle N'_{y} | e^{-iq_{y}Y} | N_{y} \right\rangle \left\langle m' | e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\rho} \cdot m_{h}/M} | m \right\rangle.$$

$$(3.11)$$

Aquí se empleó la identidad  $\mathbf{r}_e = \mathbf{R} + (m_h/M)\boldsymbol{\rho}$ . En la fórmula anterior se distinguen claramente las partes correspondientes al movimiento relativo del electrón y el hueco en el plano XY, el movimiento en Z y el movimiento del centro de masa. Utilizando las propiedades de los polinomios de Hermite se obtiene para la parte del centro de masa la siguiente expresión (ver apéndice B)

$$\left\langle N'|e^{-iq_x X}|N\right\rangle = \exp\left(-\frac{q_x^2}{4\alpha_M^2}\right) \min\left[\sqrt{\frac{N'!}{N!}}, \sqrt{\frac{N!}{N'!}}\right] \\ \times \left(-\frac{iq_x}{\sqrt{2}\alpha_M}\right)^{|N'-N|} L_{\max(N,N')}^{|N'-N|} \left[\left(\frac{q_x}{\sqrt{2}\alpha_M}\right)^2\right] \quad , \tag{3.12}$$

con  $\alpha_M^2 = M\omega_x/\hbar$ , M es la masa total del excitón y  $L_a^b(\xi)$  son los polinomios asociados de Laguerre. El vector de onda del fonón se cuantifica usando las condiciones de Born-von Karman

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Si el confinamiento en Z no es simétrico no es necesario que  $n_e - n_h$  sea par.

 $q_{x,n} = n\pi/L_x$ ,  $|n| < L_x/a_0$ . Evaluando en el límite de la primera zona de Brilluoin  $q_{x,\max} = \pi/a_0$  se obtiene

$$\exp\left(-\frac{q_{x,\max}^2}{4\alpha_M^2}\right) = \exp\left(-\frac{\pi^2/a_0^2}{4M\omega_x/\hbar}\right) = \exp\left(-\frac{\pi^2\mu}{4M}\frac{L_x^2}{a_0^2}\right)$$

Para  $L_x$  mucho mayor que la constante de la red  $a_0$  el exponencial anterior es muy pequeño. En vista de esto sólo es necesario considerar los fonones con vector de onda en la vecindad del punto  $\Gamma$ . Se hace la aproximación  $q_x = 0$ , que es el punto maximal de (3.12) y se obtiene  $\delta_{N',N}$ . Haciendo el mismo razonamiento para la dirección Y se obtiene

$$\left\langle m', N'_{x}, N'_{y}; n'_{e}, n'_{h} | \Phi_{n}(z_{e}) | n_{e}, n_{h}; N_{y}, N_{x}, m \right\rangle = \delta_{N_{x'}, N_{x}} \delta_{N_{y'}, N_{y}} \delta_{m', m} \delta_{n_{h'}, n_{h}} \left\langle n'_{e} | \Phi_{n}(z_{e}) | n_{e} \right\rangle.$$
(3.13)

Para la interacción hueco-fonón se obtiene una expresión similar con  $\langle n'_h | \Phi_n(z_e) | n_h \rangle$ . La fórmula para  $\langle n'_i | \Phi_n(z_i) | n_i \rangle$  se obtiene integrando directamente y haciendo uso de la ecuación (2.24). El elemento matricial es no nulo sólo para fonones pares n = 2l. Para interacción entre elementos de distintas subbandas se obtiene

$$\langle n_{i}'|\Phi_{2l}(z)|n_{i}\rangle = \frac{\sqrt{2}}{2l\pi} \left\{ \frac{1}{k_{B}'} + \frac{1}{k_{A}'} \frac{m_{A}k_{B}'}{m_{B}k_{A}'} + \frac{L_{z}}{2} \left[ 1 + \left(\frac{m_{A}k_{B}'}{m_{B}k_{A}'}\right)^{2} \right] \right\}^{-1/2} \\ \times \left\{ \frac{1}{k_{B}} + \frac{1}{k_{A}} \frac{m_{A}k_{B}}{m_{B}k_{A}} + \frac{L_{z}}{2} \left[ 1 + \left(\frac{m_{A}k_{B}}{m_{B}k_{A}}\right)^{2} \right] \right\}^{-1/2} \\ \times \left\{ \left[ \frac{k_{A} - k_{A}'}{(k_{A} - k_{A}')^{2} - (2l\pi/L_{z})^{2}} - \frac{1}{k_{A} - k_{A}'} \right] \left[ \frac{m_{A}k_{B}}{m_{B}k_{A}} - \frac{m_{A}k_{B}'}{m_{B}k_{A}'} \right] \\ + \left[ \frac{k_{A} + k_{A}'}{(k_{A} + k_{A}')^{2} - (2l\pi/L_{z})^{2}} - \frac{1}{k_{A} + k_{A}'} \right] \left[ \frac{m_{A}k_{B}}{m_{B}k_{A}} + \frac{m_{A}k_{B}'}{m_{B}k_{A}'} \right] \right\}.$$

$$(3.14)$$

Para el caso  $n'_i = n_i$  se obtiene

$$\langle n_i | \Phi_{2l}(z) | n_i \rangle = -\frac{\sqrt{2}}{2l\pi} \left\{ \frac{1}{k_B} + \frac{1}{k_A} \frac{m_A k_B}{m_B k_A} + \frac{L_z}{2} \left[ 1 + \left( \frac{m_A k_B}{m_B k_A} \right)^2 \right] \right\}^{-1} \\ \times \left\{ \frac{1}{k_A} \frac{m_A k_B}{m_B k_A} \frac{1}{1 - (k_A L_z / l\pi)^2} + \frac{L_z}{2} \left[ 1 + \left( \frac{m_A k_B}{m_B k_A} \right)^2 \right] \right\}.$$
 (3.15)

La expressión anterior es válida para electrones (i = e) y huecos (i = h). El diferente confinamiento del electrón y el hueco es lo que produce la descompensación y la aparición de procesos Raman con carácter permitido. De no existir descompensación se haría necesario incluir la correlación entre las distintas subbandas  $n_e, n_h$  y desechar la aproximación  $q_x, q_y = 0$ . La anulación del elemento matricial  $\langle n'_i | \Phi_{2l+1}(z) | n_i \rangle$  es una expressión de la conservación de la paridad, provocada por el confinamiento simétrico de los fonones, electrones y huecos.

En resumen, se obtienen las siguientes reglas de selección para el proceso Raman considerado:

$$\boxed{|n_e - n_h| = 0, 2, ...; \quad N_x, N_y = 0, 2, ...; \quad \Delta N_{x,y} = 0; \quad n = 2, 4, ....}$$
(3.16)

Resumiendo los resultados anteriores, la expresión para el elemento matricial de la interacción excitón-fonón queda

$$\left\langle m', N'_{x}, N'_{y}; n'_{e}, n'_{h} | H^{+}_{E-L}(n) | n_{e}, n_{h}; N_{y}, N_{x}, m \right\rangle = C_{F} \sqrt{\frac{L_{z}^{2}}{V}} \sqrt{\frac{\omega_{L}}{\omega_{\nu}}} \delta_{N_{x}', N_{x}} \delta_{N_{y}', N_{y}} \\ \times \delta_{m', m} \left[ \delta_{n_{h}', n_{h}} \left\langle n'_{e} | \Phi_{n}(z_{e}) | n_{e} \right\rangle - \delta_{n_{e}', n_{h}} \left\langle n'_{h} | \Phi_{n}(z_{h}) | n_{h} \right\rangle \right] .$$
(3.17)

Juntando todos los elementos y acomodando las expresiones se obtiene para la sección eficaz diferencial la expresión

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega_s} = S_0 \sum_n \left| w^{(2n)} \right|^2 \delta \left( \omega_s + \omega_{2n} - \omega_l \right) \quad , \tag{3.18}$$

$$w^{(2n)} = \sqrt{\frac{\omega_L}{\omega_{2n}}} \sum_{N_x, N_y} \frac{N_x! N_y!}{2^{N_x + N_y} [(\frac{N_x}{2})!(\frac{N_y}{2})!]^2} \sum_m \Theta_m^2(0)$$

$$\times \sum_{n_e, n_h, n'_e, n'_h} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{n'_e} \phi_{n'_h} dz \frac{1}{(\hbar\omega_l - E(m, N_x, N_y; n_e, n_h) + i\Gamma_1)} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{n_e}^* \phi_{n_h}^* dz \qquad (3.19)$$

$$\times \left[ \frac{\delta_{n'_h, n_h} \langle n'_e | \Phi_{2n} | n_e \rangle}{(\hbar\omega_s - E(m, N_x, N_y; n'_e, n_h) + i\Gamma_2)} - \frac{\delta_{n'_e, n_e} \langle n'_h | \Phi_{2n} | n_h \rangle}{(\hbar\omega_s - E(m, N_x, N_y; n'_e, n_h) + i\Gamma_2)} \right] ,$$

 $\operatorname{con}$ 

$$S_0 = 32\pi \left(\varepsilon_{\infty}^{-1} - \varepsilon_0^{-1}\right) \left(\frac{\omega_s}{\omega_l}\right)^2 \left(\frac{\mu}{M}\right)^2 \left[\frac{e^6}{V_d}\right] \frac{[\hbar\omega_L]}{[m_0^2 c^4]} \left[\frac{|\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{p}_{cv}| |\mathbf{e}_l \cdot \mathbf{p}_{cv}|}{m_0}\right]^2 L_z^2 , \qquad (3.20)$$

donde  $V_d$  es el volumen del disco. En la ecuación (3.20) se han distribuido los términos para facilitar su comprensión y uso. Los términos encerrados entre (...) son adimensionales y los que están entre [...] tienen dimensión de alguna potencia de la energía. Así es muy fácil comprobar que  $S_0$  tiene dimensión de energía a la cuarta potencia por área (E<sup>4</sup>L<sup>2</sup>), mientras  $w^{(2n)}$  tiene dimensión de E<sup>-2</sup> y la delta  $\delta(\Delta \omega)$ , de tiempo (T), lo cual arroja la dimensión correcta L<sup>2</sup>T para la sección eficaz diferencial por unidad de frecuencia. Integrando en la frecuencia  $\omega_s$  se obtiene la intensidad Raman (sección eficaz por unidad de ángulo sólido) para el fonón 2nqueda igual a

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)^{(2n)} = S_0 \left|w^{(2n)}\right|^2 \,. \tag{3.21}$$

Los dos denominadores en la ecuación (3.19) provocan resonancias a diferentes enegías. El primero da la resonancia de entrada para  $\hbar\omega_l = E(m, N_x, N_y; n_e, n_h)$  y el segundo, la de salida para  $\hbar\omega_s = E(m, N_x, N_y; n_e, n'_h)$  o  $E(m, N_x, N_y; n'_e, n_h)$ . Veamos las características del perfil de resonancia Raman. La separación energética entre dos subbandas, por el confinamiento en Z, es mucho mayor que las energías características del movimiento en el plano. Luego, para un par de subbandas determinado  $n_e, n_h$  el perfil de resonancia Raman reproduce a los excitones 2D con

números cuánticos de centro de masa pares y a los estados del movimiento relativo. Los discos cuánticos circulares presentan una degeneración de orden N+1  $(N = N_x + N_y)$  y también en m. Entonces, los estados con el mismo N y con  $N_x$ ,  $N_y$  pares, contribuyen al mismo pico del perfil de resonancia. Sin embargo, en discos con sección transversal elíptica  $(L_x \neq L_y)$ , se rompen las degeneraciones para el movimiento del centro de masa y el relativo. En el caso circular, por haber degeneración, se produce interferencia constructiva y los picos son más intensos. En conclusión la posición relativa de los picos, su número y su intensidad, proporcionan una clave para la determinación de la geometría del disco cuántico. En los próximos párrafos se analiza en detalle la dispersión Raman resonante en los sistemas InAs/GaAs y CdSe/ZnSe (material del disco/barrera). En los gráficos de intensidad Raman, las resonancias de entrada se denotan con el símbolo  $A(m, N_x, N_y)$ , donde A=I y O para resonancia de entrada y de salida, respectivamente. En aras de la simplicidad, sólo se presentan cálculos para frecuencias de excitación en el rango de la subbanda excitónica  $n_e = n_h = 1$ .

## 3.2.1 InAs/GaAs

En la figura 3.5 se muestran las energías de confinamiento (2.25) ( $E_{n_e}$  y  $E_{n_h}$  en la ecuación (2.21)) del electrón y los huecos pesado (hh) y ligero (lh) en función del espesor del disco. Las energías de los huecos se han puesto con el signo negativo para mayor claridad en la figura. Esta figura permite apreciar las ramas excitónicas que intervienen en el proceso Raman. Por ejemplo, para 2 nm de grosor, sólo existe una subbanda electrónica ( $n_e = 1$ ), una subbanda de hueco ligero ( $n_h = 1$ ) y dos de hueco pesado ( $n_h = 1, 2$ ). Debido a la regla de selección de paridad (3.16) sólo intervienen en el proceso Raman la combinación ( $n_e, n_h$ ) = (1, 1) y los estados del continuo, que aportan un fondo. En cambio, para 4 nm de espesor también contribuye (1, 3); para 6 nm, además de las anteriores, están presentes las combinaciones (2,2) y (2,4) de hueco pesado y (2,2) de hueco ligero.

El sistema InAs/GaAs es ampliamente el más utilizado en las investigaciones de puntos cuánticos autoensamblados. Veamos bajo que condiciones se le puede aplicar el modelo desarrollado en esta tesis.

La figura 3.6 presenta los resultados numéricos de la corrección a la energía  $\Delta E_m$  del excitón pesado (2.32) en los discos cuánticos de InAs/GaAs. La  $\Delta E_m$  de 3.6(a) corresponde al disco circular con radio L = 20 nm, para los estados internos  $m = 0, 1 \ge 2$  (no depende del estado del centro de masa) y para las ramas  $(n_e, n_h) = (1,1)$  y (2,2). El máximo valor de  $L_z$  corresponde a una relación de aspecto de 1:4 (altura: diámetro). A medida que el grueso del disco decrece, el excitón se acerca al límite bidimensional y  $\Delta E_m$  se reduce. Sin embargo, a partir de cierto valor  $L_{z0}$ , a medida que se sigue reduciendo  $L_z$ ,  $\Delta E_m$  comienza a aumentar rápidamente. Esto ocurre porque la energía de uno de los portadores, en este caso el electrón  $n_e = 2$ , se acerca a la altura de la barrera (línea de puntos horizontal en la figura 3.5) y la función de onda penetra en la barrera hasta muy lejos del disco. En esta situación el electrón, y conjuntamente el excitón, pierden su carácter bidimensional y es de esperar que la teoría de perturbaciones falle. Para los valores de  $L_z$  en que uno o dos de los portadores deje de estar fuertemente confinado es necesaria otra aproximación para describir el excitón, tridimensional y anclado en el pozo. En este trabajo solamente se estudia el excitón en régimen bidimensional. Consecuentemente, las curvas de  $\Delta E_m$  correspondientes a la rama (2,2) se han cortado en  $L_z = 5.4$  nm, adoptando como criterio de validez para la teoría de perturbaciones que  $\langle n_e, n_h | z_e^2 + z_h^2 | n_e, n_h \rangle \leq 0.25 r_s^2(m)$ .



Figura 3.5: Energías de confinamiento para el electrón, el hueco pesado y el hueco ligero (las energías de hueco con signo cambiado) en un disco cuántico de InAs entre barreras de GaAs.

La rama (1,1) también experimenta este efecto para  $L_z < 1.5$  nm y no se muestra porque para esas dimensiones la aproximación de masa efectiva pierde validez.

La figura 3.6(b) muestra la variación de  $\Delta E_0$  vs.  $L_z$  para valores de  $L = L_x = L_y$  entre 10 y 30 nm. A medida que el radio del disco aumenta el movimiento en el plano XY se vuelve menos confinado, el espectro transita hacia el del excitón libre y  $\Delta E_0$  tiende a un valor independiente de L. Este límite se alcanza para  $L \geq 30$  nm en el caso del InAs.

El cálculo se efectuó también para discos elípticos con  $L_x = 2L_y$  y el mismo valor de L y arrojó resultados que coinciden con las curvas mostradas en la figura 3.6 dentro de un margen de unas pocas centésimas de meV!! Como se puede apreciar, la corección 3D es mucho menor que las demás energías involucradas, con la notable excepción de  $L_z \sim L_{z0}$ , lo cual afirma la validez del modelo bidimensional para el excitón.

En la figura 3.7 se ilustran los perfiles de intensidad Raman del fonón confinado n = 2 del InAs, para frecuencia de excitación en la vecindad del umbral de absorción fundamental. La figura 3.7(a) corresponde a un disco circular de radio  $L_x = L_y=20$  nm, mientras que 3.7(b) corresponde a un disco elíptico con  $L_y = 2L_x$  y la misma área; ambos discos tienen un grosor



Figura 3.6: Corrección tridimensional a la energía del excitón bidimensional en un disco cuántico de InAs/GaAs con sección circular. Se consideran las dos primeras ramas electrón-hueco  $(n_e, n_h) = (1, 1)$  y (2, 2). (a) Dependencia con el nivel interno del excitón m para radio del disco L fijo. (b) Dependencia con L para m = 0.



Figura 3.7: Intensidad Raman en función de la energía de excitación, para un disco cuántico de InAs en GaAs. La figura corresponde al fonón confinado n = 2 del InAs. Para el cálculo se usaron las masas  $m^e = 0.023m_0, m_z^h = 0.34m_0$  y  $m_{xy}^h = 0.036m_0$ . (a) El disco es circular con radio L = 20 nm y grosor  $L_z = 3$  nm. (b) El disco es elíptico con  $L = \sqrt{L_x L_y} = 20$  nm.



Figura 3.8: Sección eficaz Raman de un disco cuántico de InAs en GaAs con simetría circular o elíptica,  $L = \sqrt{L_x L_y} = 20$  nm,  $L_z$  variado entre 2 y 4 nm y  $\hbar \omega_l$  en resonancia de entrada con el excitón de menor energía.

 $L_z = 3$  nm. Las líneas verticales representan la contribución a cada pico de resonancia por parte de los estados resonantes indicados en el gráfico. El carácter de cada resonancia se indica mediante un círculo o un cuadrado en el extremo de la línea, para resonancias de entrada y de salida, respectivamente. Debe notarse que para los picos menos espaciados se manifiestan fuertes efectos de interferencia y la intensidad total no es la suma de las contribuciones. Este efecto es más pronunciado en el caso de simetría circular debido a la degeneración. El perfil de intensidades presenta una serie de picos que corresponden a distintos estados del centro de masas, para cada estado interno del excitón m. La intensidad de estos picos es un reflejo de la fuerza del oscilador. En la geometría circular, los estados con  $N_x + N_y = N$  son degenerados y aparecen picos relativamente grandes y con doble asignación, p. e. (0,0,2) y (0,2,0). En contraste, la figura 3.7(b) muestra claros signos de ruptura de la simetría circular y aparece un conjunto diverso de resonancias de entrada y de salida, y picos de interferencia. Nótese en particular que las transiciones que involucran al estado (0,0,0) son sustancialmente más fuertes que las demás. Además, en 3.7(a) hay una brecha grande entre los dos primeros picos (30 meV), pero en 3.7(b) se reduce a 15 meV. Estudiemos ahora la sección eficaz en este sistema. Ella se muestra en la figura 3.8 para discos de semieje promedio L = 20 nm y tres valores distintos del grosor  $L_z=2$ , 3 y 4 nm. La energía de excitación  $\hbar\omega_l$  está en resonancia de entrada con el excitón de menor energía, el (0,0,0). Para evaluar la frecuencia de los modos de vibración se utilizó el parámetro experimental [68]  $\omega_L = 259.7 \text{ cm}^{-1}$ . Este valor es más alto en el disco cuántico que en el cristal, producto de los esfuerzos presentes.

La función delta en la ecuación (3.18) se ha reemplazado por una lorentziana con un ensanchamiento fonónico  $\Gamma_p = 2 \text{ cm}^{-1}$ . El espectro calculado es similar cuando la relación de aspecto  $L_x/L_y$  es igual a 1 o 2, siempre que se sintonice la energía de excitación en resonancia. En la figura 3.8 se aprecia que el pico n = 4, además de cambiar de frecuencia, incrementa su importancia cuando  $L_z$  disminuye. Esto puede ser explicado considerando el denominador  $(1 - (k_A L_z/l\pi)^2)$  en la ecuación (3.15). Este término es mínimo para 2l = 2, cuando  $k_A L_z \leq \pi$ (la igualdad se alcanza en el límite del pozo infinitamente profundo o para valores grandes de  $L_z$ ). Esto explica por qué la intensidad relativa  $I_{n=2}/I_{n=4}$  aumenta cuando  $L_z$  disminuye. Debe notarse que para  $L_z \leq 5$  nm sólo hay una subbanda excitónica  $(n_e = n_h = 1)$  que puede contribuir a la sección eficaz.

#### El rol de la masa efectiva

Es conocido que producto de los esfuerzos y de la ruptura de la simetría traslacional en la dirección de crecimiento, las masas efectivas del electrón y del hueco en un pozo cuántico no son iguales a las masas que estos poseen en el cristal. Las masas de los portadores en los puntos cúanticos autoensamblados no se conocen bien y en la literatura se encuentran valores diversos, procedentes de mediciones experimentales, cálculos o las masas del material masivo[21, 53, 89]. Por ello, es importante estudiar la posibilidad de usar la técnica Raman para obtener información sobre las masas efectivas.

En la figura 3.9 se muestran los perfiles de la intensidad Raman del fonón n = 2 calculados usando diferentes juegos de masas para el electrón y el hueco reportados en la literatura (ver la tabla 3.4): (a)  $m_z$  hueco pesado del cristal ( $m_{xy}$  es ligero), (b)  $m_z$  hueco ligero del cristal ( $m_{xy}$ es pesado ahora), y (c) masas isótropas  $m^e = m^h = 0.08m_0$ . La contribución del hueco ligero a la dispersión Raman es aproximadamente 900 veces más débil que la del hueco pesado. Esto se debe a: (i) el factor  $[|\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{p}_{cv}| |\mathbf{e}_l \cdot \mathbf{p}_{cv}|]^2$  en la ecuación (3.20) es 9 veces menor para la subbanda de hueco ligero que para la de hueco pesado (en configuración de retrodispersión) y (ii) las masas del electrón y del hueco ligero en Z son muy parecidas ( $m^e = 0.023m_0$  y  $m_z^h = 0.027m_0$ ), lo cual provoca una descompensación muy pequeña y reduce la sección eficaz en un factor de 100.

El factor  $[|\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{p}_{cv}| |\mathbf{e}_l \cdot \mathbf{p}_{cv}|]^2$  da cuenta de la simetría del material del que se compone el punto cuántico y la configuración adoptada para el experimento. Para obtener el factor 1/9 en las transiciones de hueco ligero hay que considerar la forma aproximada de las funciones de Bloch en el punto  $\Gamma$  para la banda de valencia

$$v_1 = -\alpha_1 \frac{(X + iY)\uparrow}{\sqrt{2}}, \quad v_2 = \alpha_2 \frac{(X - iY)\downarrow}{\sqrt{2}}$$

para la subbanda pesada y

$$v_3 = \alpha_3 \frac{2Z \uparrow -(X + iY) \downarrow}{\sqrt{6}}, \quad v_3 = \alpha_4 \frac{2Z \downarrow +(X - iY) \uparrow}{\sqrt{6}}$$



Figura 3.9: Perfiles de intensidad Raman calculados con distintos juegos de masas de electrones y huecos, para discos cuánticos de InAs en GaAs. Las primeras resonancias se indican usando la notación  $A(m, N_x, N_y)$ , con A=I para resonancia de entrada y O para salida.

Tabla 3.3: Elementos matriciales interbandas del impulso.

$\mathbf{e} \cdot \mathbf{p}_{cv}/iP$	$v_1$	$v_2$	$v_3$	$v_4$
$c_1$	$\alpha_1 e_+$	0	$\alpha_3 \sqrt{\frac{2}{3}} e_z$	$\alpha_4 \sqrt{\frac{1}{3}} e$
<i>C</i> <sub>2</sub>	0	$\alpha_2 e$	$\alpha_3\sqrt{\frac{1}{3}}e_+$	$\alpha_4 \sqrt{\frac{2}{3}} e_z$

para la subbanda ligera, donde los  $\alpha_i$  son factores de fase arbitrarios. Las bandas de conducción se describen por funciones del tipo

$$c_1 = S \uparrow, \quad c_2 = S \downarrow$$

En las expresiones anteriores,  $X, Y \ge Z$  son funciones que se transforman como  $x, y \ge z$  ante las transformaciones del grupo de simetría del cristal. Su forma exacta se puede encontrar mediante cálculos *ab initio*, pero no es necesario para nuestro análisis. La notación S indica una función que es invariante ante las transformaciones puntuales de simetría del cristal, mientras que  $\uparrow y \downarrow$  indican las funciones de espín.

Los elementos matriciales del momentum  $\mathbf{p}_{c_i v_j}$  se expresan en función de las componentes  $X, Y, Z \neq S$ . Los elementos del tipo  $\langle S|p_x|Y\rangle$ ,  $\langle S|p_y|Z\rangle$ , etc son nulos por propiedades de simetría. Asimismo

$$\langle S|p_x|X\rangle = \langle S|p_y|Y\rangle = \langle S|p_z|Z\rangle = -i\hbar \left\langle S\left|\frac{\partial}{\partial z}\right|Z\right\rangle =_{\text{def}} iP.$$

Teniendo en cuenta estas propiedades y aplicando la propiedad asociativa del producto interno se obtiene la tabla 3.3 donde

$$e_{\pm} = \mp \frac{(e_x \pm i e_y)}{\sqrt{2}}$$

es la componente circular del vector de polarización de la luz. Usando la tabla anterior es fácil encontrar las subbandas activas. En configuración de retrodispersión, con incidencia de la luz perperdicular al plano del disco  $e_z = 0$ .Por ejemplo, si la luz tiene polarización circular positiva  $e_z = e_- = 0$  y sólo son activas las transiciones  $v_1 \longrightarrow c_1$  y  $v_3 \longrightarrow c_2$ . La segunda transición tiene un elemento matricial  $\sqrt{3}$  veces menor. Para una polarización no circular, deben sumarse las contribuciones de todos los pares de bandas y se obtiene el mismo resultado si se mantiene incidencia perpendicular. Estrictamente, la sección Raman contiene la suma de las amplitudes de transición de todos los pares de bandas de valencia y conducción. Luego, el perfil de resonancia real, es la suma de los perfiles del hueco ligero y del pesado y un término de interferencia. Como la contribución del hueco pesado (figura 3.9(a)) es ampliamente la mayor de todas, es la que predomina. La contribución del hueco ligero (figura 3.9(b)) se puede obtener separadamente si la luz incide paralelamente al plano del disco y con polarización perpendicular a este plano.

Las masas efectivas de los huecos que se utilizaron para las figuras 3.9 (a) y (b) provienen de las componentes diagonales del Hamiltoniano  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p} \ 4 \times 4$ [7]. Las masas se calculan a partir de los parámetros de Luttinger del cristal  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ :  $m_z^h = m_0/(\gamma_1 \mp 2\gamma_2)$ , y  $m_{xy}^h = m_0/(\gamma_1 \pm \gamma_2)$ . El caso de la figura 3.9(c) es intermedio entre (a) y (b). En el caso (c) la descompensación electrón-hueco se debe solamente a las diferencias entre las barreras de confinamiento y la masa

b par	amenos de Luo	11301 / 1 / 2	, como se uci	JOI IDO UII	OI UCAUC	<i>J</i> .
	Parámetros	InAs	GaAs	CdSe	ZnSe	
	$E_g \; (eV)$	$0.45^{a}$	$1.51^{a}$	$1.84^{a}$	$2.82^{a}$	
	$arepsilon_0$	$14.6^{a}$		$9.3^{e}$	—	
	$\omega_L \ ({\rm cm}^{-1})$	$259.7^{b}$	$292^{\ a}$	$209^{\ a}$	$250^{\ a}$	
	$\beta_L \ (10^{-6})$	$1.389^{c}$		$1.576^{d}$	—	
	$m^e/m_0$	$0.023^{a}$	$0.067^{a}$	$0.112^{e}$	$0.16^{a}$	
		$0.08^{f}$				
	$m_z^h/m_0$	$0.34 \ (hh)^a$	$0.38 \ (hh)^a$			
		$0.027 \ (lh)^a$	$0.09 \ (lh)^a$	$1.2^{f}$	$0.38^{a}$	
		$0.08^{e}$				
	$m_{xy}^h/m_0$	$0.036 \ (hh)^a$				
	U U	$0.088 \ (lh)^a$	-	$0.45^{e}$	—	
		$0.08^{e}$				
	$\Delta E_v \ (\% \Delta E_g)$	40	%	$\begin{array}{c c} 40\% \\ 60\% \end{array}$		
	$\Delta E_c \ (\% \Delta E_g)$	60	%			
	$\Gamma_p \ (\mathrm{cm}^{-1})^{\circ}$	2	2			
<sup><math>a</math></sup> Ref	. [58]. <sup>b</sup> Ref. [68	]. <sup><math>c</math></sup> Ref. [64]].	$^{d}$ Ref. [84].	<sup>e</sup> Ref. [9]	f Ref.	[5

Tabla 3.4: Parámetros empleados en los cálculos de los discos cuánticos. Si las masas de hueco pesado (hh) y ligero (lh) no aparecen explícitamente en la referencia citada, han sido calculadas a partir de los parámetros de Luttinger  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , como se describe en el texto.

efectiva en el exterior. Nótese, comparando los tres gráficos, que mientras más simétricas son las masas efectivas  $m_{xy}$  y  $m_e$  más periódicos aparecen los niveles excitónicos en el perfil de resonancia. Como se mencionó antes, se pueden utilizar mediciones experimentales del perfil de resonancia Raman para sacar conclusiones acerca de las masas efectivas en el disco cuántico.

Otras conclusiones que se pueden extraer son: (a) el umbral de absorción fundamental, renormalizado por el confinamiento, es una función sensible de las masas en la dirección de crecimiento Z y de las barreras de potencial, (b) la forma del perfil de resonancia se determina en gran medida por el movimiento en el plano XY y consecuentemente, por las masas en este plano y (c) los valores absolutos de la intensidad Raman dependen fuertemente de la descompensación entre el electrón y el hueco en la dirección Z y esto, como se vio más arriba, depende de las masas en Z y de las barreras de confinamiento.

La espectroscopia Raman se puede usar como alternativa a la fotoluminiscencia, cuyos resultados se han usado para estimar las masas[89]. Esta última técnica tiene como desventaja que, en general, sólo revela los niveles de menor energía y su interpretación total requiere conocer la función de distribución de los electrones fuera del equilibrio, aunque tiene la ventaja de que es una técnica sencilla y económica.

## 3.2.2 CdSe/ZnSe

Entre los compuestos II-VI, la pareja CdSe/ZnSe es una de las más utilizadas, junto con sus aleaciones, para hacer pozos cuánticos y superredes. Recientemente se han fabricado islas cuánticas de CdSe en inmersas en ZnSe por medio de la epitaxia de capas atómicas y la epitaxia de haces moleculares[73, 76]. Por ello es importante estudiar la relevancia de nuestro modelo



Figura 3.10: Energías de confinamiento de electrones, huecos pesados y ligeros en un pozo cuántico de CdSe/ZnSe.

La aplicación de nuestro modelo del excitón a estos puntos cuánticos se encuentra más restringida puesto que el radio de Bohr del CdSe  $a_{ex}^{3D} = 5$  nm es mucho menor que en el InAs. Otros parámetros a evaluar para tener una idea cualitativa son: el radio de Bohr del excitón estrictamente bidimensional  $a_{ex}^{2D} = a_{ex}^{3D}/4$  y el radio medio cuadrático  $r_s(m = 1) = 3.5$  nm. Para el excitón 2D confinado con L = 4 nm,  $r_s(m = 1) = 2.4$  nm. De este modo, el modelo es aplicable a duras penas para grosor del disco menor que 2 nm. Por otra parte, la aproximación de masa efectiva no sirve para discos más finos que 1 nm. No obstante, el modelo presentado sirve como una primera aproximación al problema. Los estados internos del excitón con m > 1tienen radios significativamente mayores y son descritos con más exactitud.

La frecuencia del fonón LO en el CdSe masivo es  $\omega_L = 209 \text{ cm}^{-1}$  y en el ZnSe es  $\omega_L = 250 \text{ cm}^{-1}$ . Estos datos son los que consideramos en el cálculo. Por falta de datos experimentales no conocemos cuanto cambia  $\omega_L$  a causa de las tensiones presentes, pero una un estimado considerando crecimiento seudomórfico arroja  $\omega_L \approx 239 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual es una cota superior. Si  $\omega_L$  fuese tan alta, sería dudoso que los fonones ópticos estén realmente confinados en el interior del punto cuántico y para su descripción habría que emplear las condiciones de empalme (2.52)-(2.55). Esta interrogante debe ser resuelta de forma experimental.

En la figura 3.10 se muestran los niveles de energía del movimiento en Z para electrones y



Figura 3.11: Intensidad Raman en función de la energía de excitación para un disco cuántico de CdSe inmerso en ZnSe.

huecos en un pozo cuántico de CdSe/ZnSe. Los gráficos de la corrección tridimensional a la energía excitónica son similares a los del caso InAs/GaAs, salvo que  $\Delta E_m$  es ahora un orden mayor debido a la reducción del radio del excitón mencionada antes.

En la figura 3.11 se muestra la intensidad Raman en función de la energía de excitación, para el fonón confinado n = 2 en un disco cuántico con sección circular (a) y elíptica (b). En la figura 3.11(a)  $L_x = L_y = 4$  nm y  $L_z = 2$  nm, mientras en 3.11(b)  $L = \sqrt{L_x L_y} = 4$  nm,  $L_y = 2L_x$  y  $L_z = 2$  nm. Al igual que en la figura 3.7, las líneas verticales representan las fortalezas relativas de las principales transiciones excitónicas, todas ellas correspondientes a la rama excitónica  $n_e = n_h = 1$ . Los parámetros empleados en el cálculo se muestran en la tabla 3.4.

Las principales características de los perfiles de resonancia de la figura 3.11 son: (i) Las resonancias de salida son ligeramente mayores que las de entrada y su separación es menor que la separación entre los niveles del excitón 2D; (ii) El orden de los picos se redistribuye cuando se rompe la simetría circular, como en el caso del InAs/GaAs. Se muestra también la contribución del fonón n = 4. Como antes, esta es mucho menor que para n = 2, aunque se ve un corrimiento de la frecuencia que es posible de detectar en mediciones de sección eficaz diferencial. Comparando con la figura 3.7 nótese que los picos sucesivos I ó O aquí están mucho más espaciados producto de que la dimensión lateral es menor y produce un mayor confinamiento, a pesar de que las masas efectivas son mayores. Como el radio del excitón es menor en el CdSe que en el InAs,  $L \gtrsim 10$  nm produce un confinamiento muy débil y una densidad de estados más "continua".

# 3.3 Fonones ópticos en nanocristales de CdSe y la ley de dispersión del material masivo

Las leyes de dispersión de los fonones de los compuestos del cadmio no son bien conocidas. La técnica de dispersión de neutrones no da resultado en estos materiales porque el isótopo <sup>113</sup>Cd, el más abundante en la naturaleza, absorbe fuertemente los neutrones. Así, la mayoría de los datos disponibles provienen de modelos teóricos[58].

La expresión (2.70) de la frecuencia de los modos LO en los nanocristales sugiere un vector de onda efectivo

$$q_n^{(l)} = \frac{\nu_n^{(l)}}{R}$$

que permite hacer un muestreo de la primera zona de Brillouin. Así, en el marco de las aproximaciones de onda larga e isotropía, se puede estimar la ley de dispersión de los fonones en el material masivo a partir de los datos de dispersión Raman por nanocristales.

Los espectros Raman que se analizan en esta tesis fueron obtenidos de una muestra de nanocristales de CdSe inmersos en vidrio de borosilicato a una temperatura de 5 K y con una resolución espectral de  $0.5 \text{ cm}^{-1}[84]$ . Una de las características de los espectros es la presencia de un pico grande en la región del fonón LO, cuyo ancho aumenta cuando disminuye el radio y que es asimétrico, siendo más ancho hacia la zona de menor frecuencia. Los nanocristales

presentan una forma aproximadamente esférica y una distribución de radios de la forma

$$F(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(R-R)^2}{2\sigma^2}\right),\tag{3.22}$$

con desviación estándar del 15%, lo que corresponde a  $\sigma = 0.15 \overline{R}$ . Lo que se observa en un experimento es la sección eficaz promedio, la cual se puede calcular o interpretar en términos de la ecuación (2.116).

Las muestras estudiadas fueron cuatro, con  $\bar{R} = 1.8$ , 2.1, 2.6 y 3.8 nm. A partir de los espectros tomados a estas muestras y empleando la expresión (2.70) se pueden ajustar los parámetros  $\omega_L$  y  $\beta_L$  del CdSe, lo cual se ilustra en la figura 3.12. Además, en esta figura se muestra la dependencia del ancho total de la línea LO con el radio del nanocristal. Los valores de R que aparecen en la figura son estimados de los radios de resonancia (ver abajo) y no el radio medio de cada muestra. No obstante, la diferencia respecto al ajuste usando los radios medios es irrelevante. La ley de dispersión así estimada es consistente con cálculos de dinámica de redes realizados para el CdSe hexagonal[84], lo cual se muestra en la figura 3.13. En este cálculo se emplearon las constantes de fuerza del CdS, calculadas *ab initio* y confirmadas por datos experimentales, pues las constantes del CdSe no se conocen. El único parámetro de ajuste introducido en el cálculo de la ley de dispersión es un factor 0.9 para ajustar la frecuencia  $\omega_L$  al valor experimental del CdSe tridimensional.



Figura 3.12: Ajustes realizados a los parámetros de la ley de dispersión  $\omega_L$  y  $\beta_L$  y al ancho total del pico del fonón LO.

Para realizar una comparación con una data experimental es necesario ajustar algunos parámetros de los excitones, de forma que los radios de resonancia sean calculados correctamente. El ajuste de la energía del estado básico del excitón a los datos experimentales de
Tabla 3.5: Parámetros utilizados para los cálculos de puntos cuánticos de CdSe. Los parámetros cuyo origen no se indica han sido ajustados en este trabajo.

Parámetros	CdSe
$E_g (eV)$	1.865
$\omega_L \ (\mathrm{cm}^{-1})$	213.1
$m_e/m_0$	0.12 Ref. [58]
$m_h/m_0$	0.45 Ref. [58]
$\beta_L \ (\mathrm{ms}^{-1})$	$2.969 \times 10^3$
$\epsilon$	9.53 Ref. [3]

absorción [29] es ilustrado en la figura 3.14. Este resultado se obtiene con el modelo del excitón con barreras infinitas, de modo que se describe bien la dependencia de la energía con el radio para nanocristales grandes. Para los valores mas pequeños del radio, el modelo de barrera infinita sobrestima levemente las energías medidas, lo cual se corrige con un radio efectivo  $R_{ef} = 0.336 \text{ nm}+0.908R$ . Además, es necesario introducir una corrección de 0.024 eV a la energía del gap del CdSe, que se justifica por la presencia de esfuerzos de compresión del nanocristal por parte del medio vítreo que lo soporta [71]. Otro parámetro ajustado es la constante dieléctrica. Este modelo es simple y permite obtener resultados con relativamente poco costo computacional. Por otra parte, el modelo de confinamiento finito subestima mucho la energía. Debe señalarse que la energía calculada con barreras finitas converge a los resultados de barreras infinitas, pero muy lentamente; las energías experimentales se pueden ajustar utilizando barreras con una altura del orden de 1000 eV, lo cual no tiene sentido físico.

Es de señalar que en la literatura se han ajustado los niveles de energía de los nanocristales de CdSe inmersos en una matriz orgánica, empleando una barrera finita para el electrón de 0.6 eV de altura, mientras que para el hueco se usa una barrera infinita y las ecuaciones de masa efectiva multibandas o un modelo de enlace fuerte[52]. Sin embargo, los niveles de energía para nanocristales de CdSe inmersos en matrices de vidrio son más altos y no se pueden ajustar con barrera finitas. Por ejemplo: para un punto de CdSe de radio 2.0 nm, con el hueco descrito por un Hamiltoniano  $4 \times 4$  [27] y el electrón con una barrera de altura 0.6 eV, se requiere una corrección de 0.310 eV a la brecha del CdSe masivo, mucho mayor y menos justificable que la corrección a  $E_g$  de 0.024 eV que se ha usado en este trabajo. En la tabla 3.5 se resumen los parámetros utilizados para los cálculos de los espectros Raman.

En la figura 3.15(a) se muestran los primeros 5 niveles excitónicos (L = 0) en función del radio del punto cuántico. Con líneas discontinuas y de puntos horizontales se muestran las energías de los fotones incidentes  $(\hbar\omega_l)$  y dispersados ( $\approx \hbar\omega_l - \hbar\omega_L$ ) usadas en los experimentos. Las condiciones de resonancia (2.115) determinan un conjunto de radios para los que los nanocristales realizan la dispersión Raman resonante. En el caso particular de dispersión Raman de primer orden se obtiene

Resonancia de entrada: 
$$\hbar \omega_l = E_{N,0}(R),$$
 (3.23)

Resonancia de salida: 
$$\hbar\omega_l - \hbar\omega_p(R) = E_{N,0}(R).$$
 (3.24)

Las soluciones de estas ecuaciones se determinan gráficamente por la intersección de las líneas horizontales con los niveles de energía del excitón y se indican mediante flechas verticales. Los



Figura 3.13: Frecuencias de los fonones LO en los nanocristales en función del vector de onda efectivo (círculos) y ley de dispersión en distintas direcciones de simetría, calculada por dinámica de redes.

valores de los radios de resonancia determinan las frecuencias de los fonones ópticos activos  $(l_p = 0)$ , cuya ley de dispersión se muestra en la figura 3.15(b) para los tres primeros. En la práctica, el conjunto de radios resonantes es finito si los nanocristales presentan una distribución de tamaños. Para ilustrar esto, en la figura 3.15(a) se muestra una distribución gausiana con radio medio 2.1 nm y desviación estándar del 15%. En este caso, para la energía de 2.412 eV, sólo contribuyen a la sección eficaz promedio los nanocristales con radios 2.32 nm (ecuación 3.24). Otros radios resonantes no contribuyen a la sección eficaz producto del carácter exponencial de la función de distribución.

Tabla 3.6: Valores de los radios de resonancia de entrada  $(R_e)$  y de salida  $(R_h)$  para puntos cuánticos de CdSe y energía de excitación  $\hbar \omega_l = 2.182$  eV. Sólo aparecen los radios permitidos por la distribución gausiana con radio medio  $\bar{R} = 3.8$  nm y desviación estándar del 15 %.

8		,	
N, L	1,0	2,0	3,0
$R_e$	3.1	4.1	4.7
$R_s$	3.2	4.3	4.9

El aumento del ancho de la línea tiene como causas probables: (a) reducción del tiempo de vida de los fonones (ensanchamiento homogéneo); (b) contribución de varios fonones con



Figura 3.14: Energía del exciton N = 1, L = 0 experimental[29] y teorica. Se ha introducido un radio efectivo para lograr el mejor ajuste. Además, se muestra la dependencia del radio efectivo en función del radio nominal de los nanocristales (cuadrados) y el mejor por mínimos cuadrados.

frecuencias próximas que no se pueden resolver (ensanchamiento no homogéneo). En el caso (b) los distintos fonones pueden estar localizados en un nanocristal o en varios con distintos tamaños. Exploremos la posibilidad del ensanchamiento producto de la contribución de los puntos cuánticos que no cumplen estrictamente la condición de resonancia. Según se vio en la sección 2.4.2, a la sección eficaz promedio contribuyen los cristales cuyo radio está en el rango  $|R - R_r| < \delta R$ , con  $\delta R = \pi \Gamma_r / (\partial E_r / \partial R)$ . Para  $\Gamma_r = 5$  meV,  $\delta R$  tiene un valor máximo de 0.03 nm para radios grandes. El ensanchamiento para la frecuencia fonónica se obtiene diferenciando la ley (2.70)

$$\frac{\delta \omega}{\omega} = \frac{1}{(\omega_L R / \beta_L \mu_n)^2 - 1} \frac{\delta R}{R},$$

lo cual da un ensanchamiento de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  para  $\delta R = 0.02 \text{ nm y } R = 2 \text{ nm}$ . Luego, esta no es la causa del ensanchamiento observado. Una segunda posibilidad es que a la sección eficaz promedio contribuyan puntos cuánticos en distintos regímenes de resonancia, por ejemplo resonancia de entrada y de salida o resonancias con excitones superiores. Para el caso extremo, la muestra con radio medio 1.8 nm, la diferencia entre el radio de resonancia de salida y el de entrada es de 0.03 nm, lo cual da  $\delta \omega < 0.2 \text{ cm}^{-1}$ . En los experimentos analizados, el



Figura 3.15: Energía de los excitones L = 0 (a) y frecuencia de los fonones l = 0 (b) en función del radio de los nanocristales de CdSe en matriz de vidrio. En (a) se muestran con líneas horizontales las energías de excitación  $\hbar\omega_l$  (línea discontinua) y las correspondientes energías de los fotones dispersados  $\hbar\omega_l - \hbar\omega_L$  (línea de puntos). Las flechas verticales indican los radios de resonancia correspondientes a las frecuencias de excitación. La curva acampanada en (a) representa una distribución gausiana de los radios centrada en 2.1 nm y con 15% r.m.s..

único caso en que hay contribución de resonancias con varios niveles excitónicos es el ilustrado en la figura 3.17(a), para  $\bar{R} = 3.8$  nm y  $\hbar \omega_l = 2.182$  eV. En este caso se muestran todas las contribuciones, procedentes de puntos cuánticos en resonancia a través de los excitones N, L y radios dados en la tabla 3.6 (ver también la figura 3.15). En la tabla,  $R_e$  y  $R_s$  corresponden a resonancias de entrada y de salida, respectivamente. Para estos radios  $\omega_{1,0}(R)$  es casi constante y el ensanchamiento observado es homogéneo. Las principales contribuciones son, en orden de importancia, las resonancias de: salida con N = 1, entrada con N = 1, entrada con N = 3y salida con N = 3. Otra causa del ensanchamiento es la existencia de dos o más modos de vibración en el mismo nanocristal cuya separación sea menor que el ancho de línea intrínseco. En la figura 3.16 se muestra la evolución del espectro Raman de un punto cuántico de radio 1.85 nm en régimen de resonancia de entrada, variando el ancho intrínseco de los picos. Se ve que hay dos contribuciones  $(n = 1, 2, \text{ con } l_p = m_p = 0)$ , para  $\Gamma = 2 \text{ cm}^{-1}$  se resuelven dos picos, para  $\Gamma = 4 \text{ cm}^{-1}$  el n = 2 se manifiesta como un hombro y que para  $\Gamma = 6 \text{ cm}^{-1}$ resulta un solo pico con el ancho incrementado y asimétrico. En todos los casos estudiados los elementos matriciales de la interacción excitón-fonón son máximos para el fonón n = 1 y para n > 2 son despreciables. En la figura 3.17 se muestran las espectros experimentales de



Figura 3.16: Variación del espectro Raman de un nanocristal de CdSe en función del ancho de línea intrínseco de los fonones.



Figura 3.17: Espectros Raman de nanocristales de CdSe en matriz de vidrio con radios medios de 3.8, 2.6, 2.1 y 1.8 nm, medidos a 5 K (cuadrados) y los mejores ajustes (líneas gruesas). Las energías de excitación son: (a) 2.182 eV, (b) 2.182 eV, (c) 2.412 eV y (d) 2.707 eV. En (a) se muestran las contribuciones de cada excitón resonante: en línea discontinua N = 1, línea de puntos N = 3 y línea continua N = 2.

todas las muestras, junto con los mejores ajustes del ensanchamiento intrínseco. En el caso (a) la línea tiene forma lorentziana debido a que para los radios de resonancia los fonones activos son muy próximos en frecuencia. En este caso el mejor ajuste se logró con  $\Gamma = 1.5 \text{ cm}^{-1}$ . El espectro de la figura 3.17(b), para  $\hbar \omega_l = 2.182 \text{ eV y} \bar{R} = 2.6 \text{ nm}$ , presenta el pico corrido hacia las bajas frecuencias y más ancho que el de la figura 3.17(a). Para la dispersión de tamaños del 15% r.m.s. aquí considerada, las contribuciones de los radios de resonancia  $\geq 4.1 \text{ nm}$ , son atenuadas por la función de distribución. El espectro mostrado en la figura 3.17(c) fue medido para  $\hbar \omega_l = 2.412 \text{ eV}$  en una muestra con  $\bar{R} = 2.1 \text{ nm}$ . La resonancia con el excitón N = 1 se obtiene para  $R_e = 2.3 \text{ nm} \text{ y} R_s = 2.4 \text{ nm}$ , mientras las demás son eliminadas por la función de distribución n = 1 para estos radios está suficientemente separada para que se observe un ensanchamiento no homogéneo, que es asimétrico porque la resonancia de entrada es más débil que la de salida. Este efecto es más acentuado para  $\hbar \omega_l = 2.707 \text{ eV} \text{ y}$   $\bar{R} = 1.8 \text{ nm}$ , mostrado en la figura 3.17(d). En las figuras (b), (c) y (d) se utilizaron anchos de línea intrínsecos de 3, 3 y 6 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. En todos los cálculos se incluyeron los fonones n = 3 y 4, pero su contribución es despreciable.

Se concluye que el corrimiento y la asimetría del pico LO hacia bajas frecuencias cuando  $\bar{R}$ disminuye se explican por la participación de distintos modos de vibración y la ley de dispersión negativa de los fonones LO. La mayor parte del ensanchamiento observado es homogénea, es decir, debido al tiempo de vida de los fonones en cada nanocristal. El aumento del ancho homogéneo de las líneas para los cristales más pequeños es justificable cualitativamente. Mientras menor es el tamaño del cristal, mayor debe ser la amplitud de los modos de vibración para tener el cuanto de energía  $\hbar \omega_p$ ; a mayor amplitud, mayores efectos anarmónicos y por tanto menor tiempo de vida. Sin embargo, la dependencia exacta del ensanchamiento con el tamaño requiere de un modelo para las interacciones anarmónicas, lo cual está fuera de los objetivos de esta tesis. Otras posibilidades de ensanchamiento no homogéneo es la activación de otros modos de vibración debido a: (i) La mezcla de las subbandas de hueco (activa los modos  $l_p = 2$ ); (ii) desviaciones de la forma esférica o existencia de facetas bien definidas; (iii) defectos o impurezas. El hombro ancho que se observa en todas las muestras, centrado alrededor de 190 cm<sup>-1</sup> se puede explicar cualitativamente por la relajación de la regla  $l_p = 0$  y la activación de los modos de intercara.

Otra explicación del ensanchamiento ha sido considerada en [70], donde se plantea que los modos vibración de un nanocristal se descomponen en una suma de ondas planas con las frecuencias dadas por la ley de dispersión del cristal  $\omega_{LO}(\mathbf{k})$  y que la sección eficaz Raman es la suma de las secciones correspondientes a estos modos de ondas planas. Esta interpretación, sin embargo, resta identidad a los modos propios del nanocristal y no tiene en cuenta ni la naturaleza de los estados electrónicos ni el fenómeno resonante.

### Capítulo 4

# Dispersión Raman de orden superior en nanocristales semiconductores

La dispersión Raman resonante de orden superior o multifonónica en los semiconductores polares se manifiesta en forma de líneas estrechas en los espectros de dispersión de la luz en las frecuencias  $\omega_l - k\omega_{LQ}$ , donde  $\omega_l$  es la frecuencia de excitación, mayor que la brecha, y k es un entero que alcanza desde 1 hasta valores tan altos como 7 u 8. El hecho de que se observen procesos de orden tan elevado, a pesar de que la interacción electrón-fonón es débil, es consecuencia de que la densidad de estados electrónica es continua y ocurren resonancias múltiples. Así, se interpreta que ocurre un "proceso en cascada" a través de estados intermedios "reales". Como resultado de numerosas investigaciones en los años 70 y 80 se estableció que estos estados intermedios pueden describirse como excitones, pero no como pares electrón-hueco (ver [36] y referencias citadas allí). En contraste, en los puntos cuánticos semiconductores la densidad de estados es discreta y la ocurrencia de resonancias múltiples puede ocurrir sólo de forma fortuita. Esto provoca que en puntos en régimen de confinamiento fuerte no se detecten tantas líneas multifonónicas. Sin embargo, la observación de procesos de hasta tres fonones ha sido interpretada como evidencia del fortalecimiento del acoplamiento electrón-fonón[8, 48, 51, 72], contrario a las predicciones teóricas [51, 65]. Para explicarlo se ha invocado la existencia de trampas[8], impurezas[65] o excitones-donores[59], los cuales toman parte activa en el proceso Raman. Como se verá en este capítulo los resultados de nuestro modelo plantean que esta hipótesis no es necesaria. En los puntos cuánticos, como en los semiconductores masivos, los procesos Raman de orden superior son mediados por un conjunto amplio de estados excitónicos y fonónicos, que contiene a los estados que participan en los procesos de un fonón. En particular, en los nanocristales esféricos participan excitones y fonones con momento angular (Ly  $l_p$ ) no nulo. Esto ofrece la posibilidad de obtener datos de estos estados. Por otra parte, la participación de tan diversos estados es la causa de las altas intensidades de los sobretonos, especialmente cuando se presentan resonancias de salida.

En este capítulo se estudian los procesos Raman multifonónicos en nanocristales semiconductores, cuyo formalismo general se expuso en el capítulo 2. Como se vio en ese capítulo, en los procesos de orden mayor que uno es importante el orden en que se emiten los fonones y es necesario sumar sobre todos los ordenamientos en el cálculo de la amplitud de transición. En la figura 4.1 se muestran los diagramas de Feynman más importantes para el cálculo de la sección eficaz en condiciones de resonancia. En el caso de segundo orden, si los dos fonones emitidos



Figura 4.1: Diagramas de Feynman para los procesos Raman resonantes de orden superior.

son idénticos entonces los diagramas (a) y (b) son equivalentes y solo se suma uno de ellos. Lo mismo ocurre con los diagramas de tercer orden si dos o tres fonones son iguales.

### 4.1 Elementos matriciales y reglas de selección para nanocristales esféricos

La simetría y las leyes de conservación son la mismas que se analizaron en la sección 3.1. Los elementos matriciales de la interacción excitón-radiación son idénticos. En los procesos de orden superior toman parte estados intermedios donde los excitones y fonones pueden tener momento angular  $(L \ y \ l_p)$  no nulos. De esta forma, es necesario hallar los elementos matriciales de la interacción excitón-fonón entre estos estados. El operador  $H_{E-L}^+$  es la suma de dos operadores que actúan sobre las coordenadas de cada portador, es decir

$$H_{E-L}^{+}(n,l,m)\left(\mathbf{r}_{e},\mathbf{r}_{h}\right) = \Phi_{E-L}^{h}(n,l,m)\left(\mathbf{r}_{h}\right) - \Phi_{E-L}^{e}(n,l,m)\left(\mathbf{r}_{e}\right),$$

donde

$$\Phi_{E-L}^{i}(n,l,m)(\mathbf{r}_{i}) = \frac{C_{F}}{\sqrt{R}} \Phi_{n,l}(r_{i}) Y_{l,m}^{*}(\Omega_{i}) = (-1)^{m} \frac{C_{F}}{\sqrt{R}} \Phi_{n,l}(r_{i}) Y_{l,-m}(\Omega_{i}) .$$

El operador anterior es la componente -m de un tensor esférico de orden l. Los estados excitónicos con números cuánticos  $L \ge |M| \le L$  forman bases de las representaciones irreducibles del grupo de rotaciones. El teorema de Wigner-Eckart[11] permite afirmar que los elementos matriciales tienen la forma

$$\left\langle N_{i}, L_{i}, M_{i}, P_{i} \left| \Phi_{E-L}^{i} \left( n_{p}, l_{p}, m_{p} \right) \right| N_{j}, L_{j}, M_{j}, P_{j} \right\rangle$$

$$= (-1)^{m} (-1)^{L_{i}-M_{i}} \begin{pmatrix} L_{i} & l_{p} & L_{j} \\ -M_{i} & -m_{p} & M_{j} \end{pmatrix}$$

$$\times \sqrt{(2L_{i}+1)} \left\langle N_{i}, L_{i}, P_{i} \right\| \Phi_{E-L}^{i} \left( n_{p}, l_{p} \right) \| N_{j}, L_{j}, P_{j} \right\rangle,$$

$$\begin{split} \left\langle N_{i}, L_{i}, P_{i} \left\| \Phi_{E-L}^{i}\left(n_{p}, l_{p}\right) \right\| N_{j}, L_{j}, P_{j} \right\rangle &= \sum_{\alpha_{i}, \alpha_{j}} C_{N_{i}, L_{i}, M_{i}, P_{i}}(\alpha_{i}) C_{N_{j}, L_{j}, M_{j}, P_{j}}(\alpha_{j}) \\ &\times \left\langle n_{e_{i}}, n_{h_{i}}, l_{e_{i}}, l_{h_{i}}, L_{i} \left\| \Phi_{E-L}^{i}\left(n_{p}, l_{p}\right) \right\| n_{e_{j}}, n_{h_{j}}, l_{e_{j}}, l_{h_{j}}, L_{j} \right\rangle, \end{split}$$

donde  $\langle ||...|| \rangle$  es el llamado elemento matricial reducido y no depende de  $M_i$ ,  $M_j$  y  $m_p$ . Ello de por sí no sería de gran utilidad, de no ser por las fórmulas de reducción[11] que permiten simplificarlos. Consideremos  $\Phi_{E-L}^e(n, l, m)(\mathbf{r}_e)$ :

$$\left\langle n_{e_i}, n_{h_i}, l_{e_i}, l_{h_i}, L_i \left\| \Phi_{E-L}^e(n_p, l_p) \right\| n_{e_j}, n_{h_j}, l_{e_j}, l_{h_j}, L_j \right\rangle = \delta(h_i, h_j) \left\{ \begin{array}{cc} L_i & L_j & l_p \\ l_{e_j} & l_{e_i} & l_{h_j} \end{array} \right\}$$
$$\times (-1)^{l_{h_i} + l_{e_i} + L_j + l_p} \sqrt{2L_j + 1} \sqrt{2l_{e_i} + 1} \left\langle n_{e_i}, l_{e_i} \right\| \Phi_{E-L}^e(n_p, l_p) \right\| n_{e_j}, l_{e_j} \right\rangle.$$
(4.1)

El último elemento reducido se obtiene aplicando el teorema de Wigner-Eckart al elemento matricial  $\langle n_{e_i}, l_{e_i}, m_{e_i} | \Phi^e_{E-L}(n_p, l_p) | n_{e_j}, l_{e_j}, m_{e_j} \rangle$ , que es fácil de calcular. Se obtiene

$$\left\langle n_{e_i}, l_{e_i} \left\| \Phi_{E-L}^e\left(n_p, l_p\right) \right\| n_{e_j}, l_{e_j} \right\rangle = \left\langle n_{h_i}, l_{h_i} \left| \Phi_{n_p, l_p} \right| n_{h_j}, l_{h_j} \right\rangle \left\langle l_{e_i} \| Y_l \| l_{e_j} \right\rangle,$$

$$\langle n_{h_i}, l_{h_i} | \Phi_{n_p, l_p} | n_{h_j}, l_{h_j} \rangle = \int_0^\infty R_{n_{e_i}, l_{e_i}}(r) \Phi_{n_p, l_p}(r) R_{n_{e_j}, l_{e_j}}(r) r^2 dr, \langle l_{e_i} || Y_l || l_{e_j} \rangle = (-1)^{l_{e_i}} \sqrt{\frac{(2l_{e_i} + 1)(2k + 1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_{e_i} & k & l_{e_j} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Para el elemento matricial de  $\Phi_{E-L}^{h}(n_p, l_p)$  se obtiene un resultado análogo intercambiando los índices  $e \ge h$ , salvo que en lugar del factor  $(-1)^{l_{h_i}+l_{e_i}+L_j+l_p}$  de (4.1), aparece  $(-1)^{l_{h_j}+l_{e_i}+L_i+l_p}$ . Esta asimetría se debe a que las funciones de onda del electrón y el hueco contribuyen a (2.6)

con fases diferentes. Ensamblando los resultados parciales se obtiene la expresión

$$\left\langle N_{i}, L_{i}, M_{i}, P_{i} \left| H_{E-L}^{+}(n_{p}, l_{p}, m_{p}) \right| N_{j}, L_{j}, M_{j}, P_{j} \right\rangle = \frac{C_{F}}{\sqrt{4\pi R}} \sqrt{(2L_{i}+1)(2L_{j}+1)(2l_{p}+1)} (-1)^{-M_{j}} \left( \begin{array}{cc} L_{i} & l_{p} & L_{j} \\ -M_{i} & -m_{p} & M_{j} \end{array} \right) \\ \times \sum_{\alpha_{i}, \alpha_{j}} C_{\mu_{i}}^{*}(\alpha_{i}) C_{\mu_{j}}(\alpha_{j}) \left[ (-1)^{l_{e_{j}}} \delta_{n_{e_{i}}, n_{e_{j}}} \delta_{l_{e_{i}}, l_{e_{j}}} \sqrt{(2l_{h_{i}}+1)(2l_{h_{j}}+1)} \right] \\ \times \left( \begin{array}{cc} l_{h_{i}} & l_{p} & l_{h_{j}} \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \left\{ \begin{array}{cc} L_{i} & L_{j} & l_{p} \\ l_{h_{j}} & l_{h_{i}} & l_{e_{j}} \end{array} \right\} \left\langle n_{h_{i}}, l_{h_{i}} \left| \Phi_{n_{p}, l_{p}} \right| n_{h_{j}}, l_{h_{j}} \right\rangle \\ - (-1)^{l_{h_{j}}+L_{i}+L_{j}+l_{p}} \delta_{n_{h_{i}}, n_{h_{j}}} \delta_{l_{h_{i}}, l_{h_{j}}} \sqrt{(2l_{e_{i}}+1)(2l_{e_{j}}+1)} \\ \times \left( \begin{array}{cc} l_{e_{i}} & l_{p} & l_{e_{j}} \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \left\{ \begin{array}{cc} L_{i} & L_{j} & l_{p} \\ l_{e_{j}} & l_{e_{i}} & l_{h_{j}} \end{array} \right\} \left\langle n_{e_{i}}, l_{e_{i}} \left| \Phi_{n_{p}, l_{p}} \right| n_{e_{j}}, l_{e_{j}} \right\rangle \right].$$
(4.2)

Esta fórmula contiene implícitamente las reglas de selección de los procesos de dispersión Raman multifonónicos. En virtud de las propiedades del símbolos 3j de la segunda línea de la ecuación (4.2) se tiene que

$$|L_j - L_{j+1}| \le l_{p_j} \le L_j + L_{j+1}, \tag{4.3}$$

$$M_{j+1} = M_j - m_{p_j}, (4.4)$$

para j = 1, ..., k. La regla de conservación de la paridad se deduce de las propiedades de los símbolos 6j que están dentro de los paréntesis. Por ejemplo, el primer término  $\begin{pmatrix} l_{h_i} & l_p & l_{h_j} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$  indica que  $l_{h_i} + l_p + l_{h_j}$  debe ser par, mientras la delta de Kronecker determina que  $l_{e_i} = l_{e_j}$ . Por tanto  $(-1)^{l_{e_i}+l_{h_i}} \times (-1)^{l_{e_j}+l_{h_j}} = (-1)^{l_p}$  para todos los términos de la sumatoria. Esto es una regla de paridad para los pares electrón-hueco que, con paridad única, componen al excitón. En función de los números cuánticos del excitón la regla anterior queda:

$$P_j P_{j+1} = (-1)^{l_{p_j}} \qquad j = 1, \dots, k.$$
(4.5)

De las ecuaciones (4.3), (4.4) y (4.5), y considerando que los dos excitones extremos en la cadena de elementos matriciales  $\left\langle \mu_i \left| H_{E-L}^{(p)} \right| \mu_j \right\rangle$  tienen L, M = 0 y P = 1 (dentro de los límites de la aproximación dipolar eléctrica), se obtienen las siguiente reglas para el conjunto de fonones emitidos en el nanocristal

$$\sum_{j=1}^{k} m_{p_j} = 0, \tag{4.6}$$

$$\sum_{j=1}^{k} l_{p_j} = \text{número par.}$$
(4.7)

Teniendo en cuenta las reglas generales expuestas, en la tabla 4.1 se resumen los modos de vibración y excitones que toman parte en los procesos de primero, segundo y tercer orden.



Figura 4.2: Elementos matriciales de la interacción excitón-fonón.

Tabla 4.1: Reglas	de selección par	a los fonones que p	articipan en la d	ispersión Raman	resonante
de o <u>rden 1, 2 y 3</u> .	. Se indican las	transiciones virtua	les permitidas p	ara los excitones.	

Orden	Fonón	Excitón
1	$l_{p_1} = m_{p_1} = 0$	$ N_1, L_1 = 0, M_1 = 0, P_1 = 1\rangle \rightarrow  N_2, L_2 = 0, M_2 = 0, P_2 = 1\rangle$
2	$l_{p_1} = l_{p_2} = l_p$ $m_{p_1} = -m_{p_2} = -m_p$	$ N_1, L_1 = 0, M_1 = 0, P_1 = 1\rangle \rightarrow  N_2, L_2 = l_p, M_2 = m_p, P_2 = (-1)^{l_p}\rangle \rightarrow  N_3, L_3 = 0, M_3 = 0, P_3 = 1\rangle$
3	$\begin{aligned}  l_{p_1} - l_{p_3}  &\leq l_{p_2} \leq l_{p_1} + l_{p_3} \\ l_{p_1} + l_{p_2} + l_{p_3} = \text{par} \\ m_{p_1} + m_{p_2} + m_{p_3} = 0 \end{aligned}$	$ N_1, L_1 = 0, M_1 = 0, P_1 = 1\rangle \rightarrow  N_2, L_2 = l_{p_1}, M_2 = -m_{p_1}, P_2 = (-1)^{l_{p_1}}\rangle \rightarrow  N_3, L_3 = l_{p_3}, M_3 = m_{p_3}, P_3 = (-1)^{l_{p_3}}\rangle \rightarrow  N_4, L_4 = 0, M_4 = 0, P_4 = 1\rangle$

En el caso de la dispersión Raman de segundo orden, las reglas de la tabla 4.1 posibilitan que la ecuación (2.114) para la amplitud de transición tome la forma particular

$$\sum_{F} \left| W_{FI}^{(2)} \right|^{2} \delta(E_{F} - E_{I}) = \frac{N_{l}}{2} \sum_{n_{p_{1}}, n_{p_{2}}, l_{p}} (2l_{p} + 1) \left| M_{FI}(p_{1}, p_{2}) + M_{FI}(p_{2}, p_{1}) \right|^{2} \\ \times \frac{\Gamma_{2}/\pi}{(\omega_{l} - \omega_{s} - \omega_{l_{p}, n_{p_{1}}} - \omega_{l_{p}, n_{p_{2}}})^{2} + \Gamma_{2}^{2}},$$

$$(4.8)$$

donde la función delta de Dirac se ha reemplazado por una Lorentziana con un ensanchamiento fonónico total  $\Gamma_2 = \Gamma_{p_1} + \Gamma_{p_2}$ .

La figura 4.2 muestra los elementos matriciales adimensionales de la interacción excitónfonón  $\langle L = l_p, N = 1 | h_{E-L}^{(p_j)} | N = 1, L = 0 \rangle (h_{E-L}^{(p_j)} = H_{E-L}^{(p_j)} \sqrt{4\pi R}/C_F)$  en nanocristales de CdSe, como función del radio, para fonones con diferentes índices  $l_p, n_p$ . En los cálculos se utilizaron los mismos parámetros que en el capítulo 3. En la figura 4.2 se aprecia que los mayores elementos matriciales corresponden a la creación de los fonones  $|n_p = 1, l_p = 1, m_p = 0, \pm 1 \rangle$ , mientras para  $l_p = 0$  son mucho menores que para  $l_p = 1, 2, 3$ . Los máximos observados para los modos con  $l_p \geq 1$ , en ciertos rangos del radio, se relacionan con los denominados modos de Fröhlich  $(l_p = 1)$  y de superficie o intercara  $(l_p = 2 \text{ y } 3)$ [69]. Para esos radios, el potencial electrostático de los modos ópticos se incrementa, lo cual hace que sus elementos matriciales sean máximos. Estos radios de máximo carácter electrostático se determinan por la condición

$$\omega_{n_p,l_p}(R) \sim \omega_T \left( \frac{\epsilon_{a0} l_p + \epsilon_{b\infty}(l_p + 1)}{\epsilon_{a\infty} l_p + \epsilon_{b\infty}(l_p + 1)} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (l_p > 0)$$

Las frecuencias indicadas en la fórmula anterior son las frecuencias de los modos electrostáticos de intercara obtenidas en el marco del modelo dieléctrico de los modos vibracionales ópticos en microcristales[34].

# 4.2 Dispersión Raman multifonónica por nanocristales de CdSe

#### 4.2.1 Procesos de segundo orden

La figura 4.3(a) muestra la sección Raman promedio de un conjunto de nanocristales de CdSe para energía de excitación  $\hbar\omega_l = 2.572$  eV. Los cuadrados representan datos experimentales [48] tomados de un filtro de luz comercial. Este filtro está hecho de un vidrio que contiene nanocristales de CdSe, cuyo tamaño está distribuido estadísticamente. La función de distribución por radios se estima como una gausiana con radio medio  $R_m = 1.9$  nm (para  $R_m = 4.0$  nm ver la figura 4.3(b)) y semiancho a la mitad del máximo  $\sigma = 0.1R_m$ . Para el ensanchamiento energético del excitón básico se consideró el valor  $\Gamma_0^{ex} = 5 \text{ meV}$  (ver ref. [90]) y  $\Gamma_1^{ex} = 15 \text{ meV}$  $(\Gamma_1^{ex} = 8 \text{ meV en la figura 4.3(b)})$  para los estados de mayor energía. La línea representa el cálculo teórico, para el cual se utilizó un ensanchamiento  $\Gamma_{p_1} = \Gamma_{p_2} = 11 \text{ cm}^{-1}$  ( $\Gamma_{p_1} = \Gamma_{p_2} = 6$  $\rm cm^{-1}$  para  $R_m = 4.0$  nm). Los modos ópticos que más contribuyen al espectro son indicados en las figuras mediante líneas verticales de altura proporcional a sus contribuciones relativas. El parámetro  $E_q$  relevante a los nanocristales a la temperatura experimental (77 K) se estimó a partir de  $E_g$  a 4 K (tabla 3.5) y la derivada  $dE_g/dT = -3.6 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$  [58]. La sección Raman está dominada por los fonones con  $l_p = 1$ . El pico principal en la figura 4.3(a) se debe mayormente a la creación de dos fonones confinados con números cuánticos  $p_l = (l_p = 1, n_p = 1, m_p)$  y  $p_2 = (l_p = 1, n_p = 1, -m_p)$  con  $m_p = 0, \pm 1$ . Al pico contribuyen en menor medida otros modos de vibración, con  $l_p = 0, 2 \text{ y} 3$ . El otro detalle del espectro de segundo orden es un hombro a ~ 400 cm<sup>-1</sup>, el cual se debe probablemente a la creación de un fonón confinado  $\omega_{1,1}$  y uno de Fröhlich  $\omega_{1,3}$ . Sin embargo, debe notarse que el hombro teórico es más débil y tiene una frecuencia más alta que el experimental. Para aclarar la importancia de los diferentes canales de dispersión es necesario observar de nuevo la figura 4.2. En los procesos de dos fonones, el producto de los dos elementos matriciales de  $H_{E-L}$  no depende de  $m_p$ , por lo cual los canales de dispersión se distinguen sólo por los índices  $n_p, l_p$ . En la figura 4.2 se observa que los modos  $l_p = 1, n_p = 1$  poseen los mayores elementos matriciales para todo el rango de radios considerado, secundados en importancia por  $l_p = 2 \ge 3$  ( $n_p = 1$ ). Por otra parte, los elementos matriciales de los modos  $l_p = 1$ ,  $n_p = 3$  son máximos en el rango  $R \sim 1.5 - 2.0$  nm, lo cual explica el hombro observado. El espectro de la figura 4.3(a) es la suma de las contribuciones de nanocristales en diferentes regímenes de resonancia: resonancia de entrada para  $R_1 = 1.96$  nm, intermedia para  $R_2 = 2.0$  nm y de salida para  $R_3 = 2.04$  nm, todos mediados por el excitón  $|N = 1, L = 1, M, P = -1\rangle$ . Para radios mayores ocurren resonancias con niveles superiores, pero no tienen efecto porque la función de distribución de tamaño las pesa desfavorablemente.

La figura 4.3(b) muestra la sección Raman promedio de un conjunto de nanocristales con  $R_m = 4.0 \text{ nm y } \sigma = 0.1 R_m$  para energía del láser  $\hbar \omega_l = 2.184 \text{ eV}$ . El cálculo reproduce bastante bien la forma asimétrica del espectro y permite atribuir el hombro en 399 cm<sup>-1</sup> a la excitación de dos modos con frecuencias  $\omega_{1,1}$  y  $\omega_{1,8}$ . El modo  $\omega_{1,8}$  corresponde a un modo de intercara para  $R \sim 4 \text{ nm}$ . Los nanocristales que contribuyen a la sección media del conjunto tienen radios de resonancia iguales a  $R_1 = 3.93 \text{ nm}$  (entrada),  $R_2 = 4.08 \text{ nm}$  (intermedia) y  $R_3 = 4.26 \text{ nm}$ (salida).



Figura 4.3: Sección Raman de segundo orden de dos conjuntos de nanocristales de CdSe con radios medios  $R_m$  iguales a 1.9 y 4.0 nm, para energías de excitación: (a)  $\hbar\omega_l = 2.572$  eV y (b)  $\hbar\omega_l = 2.184$  eV. Las líneas verticales, situadas en las frecuencias  $\omega_{l_p,n_p}$ , indican las contribuciones relativas más importantes de los modos de vibración de los puntos cuánticos que están en resonancia de salida. Las contribuciones de los fonones de puntos en resonancia de entrada o intermedia, no indicadas en la figura, tienen frecuencias e intensidades ligeramente menores.



Figura 4.4: Sección Raman de tercer orden de un conjunto de nanocristales de CdSe con radio medio  $R_m$  para energía de excitación  $\hbar\omega_l = 2.184$  eV.

#### 4.2.2 Procesos de tercer orden

La figura 4.4 muestra la sección Raman promedio de tercer orden de un conjunto de nanocristales de CdSe, para la misma energía de excitación  $\hbar \omega_l = 2.184$  eV, la misma que en la figura 4.3(b). Este espectro se calculó para una distribución de radios gausiana con  $R_m = 4.0$  nm y  $\sigma = 0.1 R_m$ . Se utilizaron los ensanchamientos fonónicos  $\Gamma_{p_1} = \Gamma_{p_2} = \Gamma_{p_3} = 6$  cm<sup>-1</sup> para ajustar los datos experimentales. Se encuentra que el pico principal se debe a la contribución de tres fonones con frecuencia  $\omega_{l_1=1,n_1=1} + \omega_{l_2=1,n_2=1} + \omega_{l_3=2,n_3=1} = 635.9$  cm<sup>-1</sup>, seguido en importancia por la combinación  $\omega_{l_1=0,n_1=1} + \omega_{l_2=1,n_2=1} + \omega_{l_3=1,n_3=1} = 636.7$  cm<sup>-1</sup>. La primera combinación es 2.4 veces más importante que la segunda.

Para una distribución con  $R_m = 1.9$  nm no se aprecia la dispersión de tercer orden experimental. Nuestros cálculos son consistentes con esta observación.

#### 4.2.3 Espectro completo

Una prueba importante para los modelos de dispersión Raman es la descripción de las intensidades relativas de los distintos órdenes de dispersión. La figura 4.5(a) muestra la evolución de la sección eficaz de orden 1, 2 y 3 de un nanocristal de CdSe de radio 1.9 nm, en función



Figura 4.5: Sección Raman multifonónica de un nanocristal de CdSe, en función del desplazamiento Raman  $\omega_l - \omega_s$  y la energía de excitación  $\hbar \omega_l$ . (a) Radio 2.0 nm. (b) Radio 2.9 nm. Las resonancias de entrada y de salida se indican con las letras I y O, respectivamente, junto con el orden de dispersión (1<sup>ro</sup>, 2<sup>do</sup> y 3<sup>ro</sup>).



Figura 4.6: Espectro Raman multifonónico de conjuntos de nanocristales de CdSe con dispersión de tamaños del 10%. (a)  $\hbar\omega_l = 2.572 \text{ eV y } R_m = 1.9 \text{ nm.}$  (b)  $\hbar\omega_l = 2.184 \text{ eV y } R_m = 4.0 \text{ nm.}$  Las líneas continuas representan los cálculos teóricos y los símbolos cuadrados, los datos experimentales. Las intensidades de 1ro y 3er orden han sido ajustadas mediante factores multiplicativos  $S_1$  y  $S_3$ , respectivamente. En (a)  $S_1 = 13$  y  $S_3 = 1$ , mientras en (b)  $S_1 = 2.55$  y  $S_3 = 0.2$ .

de la energía del láser y del desplazamiento Raman. Con flechas se indican las resonancias de entrada (I) y de salida(O). El espectro en  $\hbar\omega_l = 2.575$  eV corresponde a resonancia de entrada para todos los órdenes de dispersión. Se aprecia que el segundo orden es más fuerte que el primero, mientras que el tercer orden es tan pequeño que no se aprecia en la escala de la figura. A la energía  $\hbar\omega_l = 2.601 \text{ eV}$  se aprecia la resonancia de salida para el primer orden. Para esta energía hay resonancia intermedia para los órdenes superiores, pero no se aprecian en la figura. Para  $\hbar\omega_l = 2.627 \text{ eV y} \hbar\omega_l = 2.653 \text{ eV}$  ocurren las resonancias de salida de los órdenes 2 y 3, respectivamente (414  $\rm cm^{-1}$  y 617  $\rm cm^{-1}$  en el desplazamiento Raman). El pico de segundo orden es el mayor de todos y la resonancia de salida del proceso de tres fonones se aprecia como un pico pequeño para  $617 \text{ cm}^{-1}$ , menor incluso que el pico no resonante del segundo orden en 414 cm<sup>-1</sup>. La figura 4.5(b) presenta el cálculo para un nanocristal de radio R = 2.9nm. Los espectros están corridos hacia energías menores producto del menor confinamiento y la resonancia de entrada se observa a la energía  $\hbar \omega_l = 2.183$  eV. Las resonancias de salida se obtienen para  $\hbar\omega_l = 2.209 \text{ eV}, \ \hbar\omega_l = 2.236 \text{ eV} \text{ y} \ \hbar\omega_l = 2.262 \text{ eV}$  para los procesos de 1, 2 y 3 fonones, respectivamente. Se aprecia que para este valor del radio la resonancia de salida de tercer orden es mayor que en el caso anterior. La fortaleza de la sección Raman de segundo orden tiene una explicación simple: en los procesos de orden impar es imposible la participación de fonones con  $n_p = l_p = 1$  en todos los pasos porque lo prohibe la regla de selección (4.7). Otros factores que influyen en la fortaleza relativa del segundo orden son: (1) la dispersión de primer orden es cuasiprohibida; (2) la constante de acoplamiento de Fröhlich es menor que 1 en los semiconductores II-VI, lo que desfavorece al tercer orden respecto al segundo; (3) no se producen resonancias múltiples, que son las que favorecen los altos órdenes de dispersión en los materiales masivos.

La figura 4.6 muestra el espectro Raman multifonónico experimental[48] (cuadrados) y teórico (línea) de un sistema de nanocristales.de CdSe. La sección Raman promedio es una suma de las secciones de orden 1, 2 y 3  $S_D^{(i)}$  (i = 1, 2, y 3). En la figura 4.6 los espectros experimentales y teóricos están normalizados para coincidir a la frecuencia  $\omega_s = 414 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al proceso de segundo orden. Para lograr el ajuste a los datos experimentales fue necesario multiplicar la sección de primer orden  $S_D^{(1)}$  teórica por factores 13 y 2.55 en las figuras 4.6(a) y 4.6(b), respectivamente. En la figura 4.6(b) la sección de tercer orden está multiplicada por 0.2. Luego, se ha logrado un acuerdo semicuantitativo entre las intensidades relativas mediadas y calculadas. A pesar de los factores de corrección introducidos el acuerdo entre teoría y experimento es aceptable y mejor que los obtenidos por otras formulaciones teóricas y mecanismos propuestos anteriormente para describir la dispersión Raman multifonónica en puntos cuánticos. En la próxima sección se profundiza en este aspecto. El espectro de la figura 4.6(a) (conjunto de puntos cuánticos con  $R_m = 1.9 \text{ nm}$ ) no presenta sobretonos de tercer orden. El cálculo da que la sección de tercer orden es 10<sup>3</sup> veces menor que la de segundo orden, de acuerdo al experimento.

Las diferencias entre la teoría y el experimento pueden explicarse de la siguiente forma. En primer lugar se nota que en los cálculos la sección de primer orden es menor que para los sobretonos. Esto puede ser debido a nuestro simplificado modelo electrónico con bandas de valencia isotrópicas y parabólicas. Se sabe que la sección Raman de primer orden es muy sensible a la descompensación hueco (ver el capítulo 3), la cual depende de los efectos excitónicos, confinamiento finito, mezcla de bandas, etc. En el marco de nuestro modelo de confinamiento finito, usando radios efectivos diferentes en un 10% para el electrón y el hueco, se obtienen val-

ores enormes para la sección Raman de primer orden. Los valores absolutos de la sección eficaz de primer orden es un problema delicado e interesante que amerita un estudio independiente. Por otra parte, los procesos de orden superior ocurren por canales diferentes, con participación de fonones y excitones con simetría no esférica, y las secciones eficaces no son tan sensibles a los detalles de la función de onda del excitón. La existencia de canales diferentes para los distintos órdenes de dispersión provoca que el factor de Huang-Rhys (ver la próxima sección) no determine las intensidades relativas. Por otra parte, los parámetros de la función de distribución de tamaños de la muestra experimental son más bien dudosos. La función de distribución se supuso gausiana, con una dispersión del 10% y el radio medio se estimó del máximo del coeficiente de absorción y la fórmula  $E(R_m) = \hbar^2 \pi^2 / 2\bar{\mu} R_m^2$ , lo que responde un modelo de par electrón-hueco sin interacción. En realidad, el valor de  $R_m$  depende críticamente de la función de la energía del excitón en función del radio, la cual es variable para diferentes muestras. Por eso, para obtener la función de distribución con precisión deben realizarse mediciones directas de difracción de rayos X o microscopía electrónica en la misma muestra de la que se toman los espectros Raman. En este trabajo se estudió la influencia de la función de distribución de tamaños para la energía del láser experimental. Se encontró que para  $R_m = 2.9$  nm la sección Raman de segundo orden es 70 veces mayor que la de tercer orden, pero para  $R_m = 4.0$  nm es 5 veces menor. Es posible obtener la relación de intensidades entre el segundo y el tercer orden usando el valor de  $R_m$  como parámetro de ajuste. Aparte de los factores de ajuste, la teoría aquí presentada explica las tendencias observadas en los experimentos: (1) Las intensidades elevadas de los sobretonos; (2) El incremento de la intensidad relativa de la sección de tercer orden cuando aumenta el radio del punto cuántico y (3) La asimetría de las líneas. Además, indica que para efectuar una comparación consistente entre teoría y experimento es necesario: (1) Sintonizar con precisión las condiciones de resonancia; (2) Conocer con precisión los niveles de energía en función del radio y (3) Conocer la función de distribución de tamaños de los nanocristales.

### 4.3 Análisis del factor de Huang-Rhys

El enfoque que se ha utilizado para interpretar los espectros Raman en puntos cuánticos se basa en el método desarrollado por Albrecht[2] para moléculas, en el que se consideran estados virtuales intermedios vibrónicos en el marco de la aproximación adiabática. Así, la función de onda de estos vibrones se puede escribir como

$$\Psi_{e,\{n\}}(\{r\},\{Q\}) = \Phi_e(\{r\},\{Q\})\chi_{e,\{n\}}(\{Q\}),$$

donde  $\{r\}$  es el conjunto de coordenadas de los electrones de la molécula,  $\{Q\}$  es el conjunto de cooordenadas normales de los iones, cuyas posiciones de equilibrio son  $\{Q_0\}$ ;  $\{n\}$  es el conjunto de números ocupación de fonones correspondientes a los modos normales;  $\chi_{e,\{n\}}(\{Q\})$  es la función de onda de las vibraciones, como función de las coordenadas normales y dependiente del estado del sistema electrónico.  $\chi_{e,\{n\}}$  se factoriza como producto de las funciones de onda de cada modo normal  $|n\rangle_e$ . Por su parte el estado electrónico  $\Phi_e(\{r\}, \{Q\})$  depende paramétricamente del conjunto  $\{Q\}$ . La sección eficaz Raman integrada de orden k, a la frecuencia de excitación  $\omega_l$ , resulta proporcional a

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \hat{A} \right\rangle + \left\langle \hat{B} \right\rangle + \text{T.O.S.+T.N.R.},$$

donde T.O.S. significa términos de orden superior, T.N.R. términos no resonantes y  $\langle ... \rangle$  denota el promedio estadístico para temperatura finita.  $\hat{A} \neq \hat{B}$  son los denominados términos de Albrecht:

$$\hat{A} = \sum_{\mu} |M_{\mu 0}(Q_0)|^2 \sum_{n} \frac{{}_{G} \langle m+k|n \rangle_{\mu \ \mu} \langle n|m \rangle_{G}}{\omega_{\mu,n} - \omega_{G,m} - \omega_{l}},$$

$$\hat{B} = \sum_{\mu,\mu'} M_{\mu0}^*(Q_0) \left(\frac{\partial M_{\mu'0}}{\partial Q}\right)_{Q_0} \sum_n \frac{G \langle m+k|n \rangle_{\mu \mu} \langle n|Q|m \rangle_G}{\omega_{\mu,n} - \omega_{G,m} - \omega_l}, \\ - \left(\frac{\partial M_{\mu0}^*}{\partial Q}\right)_{Q_0} M_{\mu'0}(Q_0) \sum_n \frac{G \langle m+k|Q|n \rangle_{\mu \mu} \langle n|m \rangle_G}{\omega_{\mu,n} - \omega_{G,m} - \omega_l}.$$

En las ecuaciones anteriores  $M_{\mu 0}(Q_0)$  es el elemento matricial del momento dipolar (equivalente al  $\langle \mu | H_{E-R}^-(\mathbf{e}_{\alpha}, \mathbf{q}) | G \rangle$  de esta tesis),  $\hbar \omega_{\mu,n}$  es la energía del estado  $\Psi_{\mu,\{n\}}(\{r\},\{Q\})$  y  $\omega_p$ , la frecuencia del fonón. A bajas temperaturas no es necesario hacer el promedio estadístico y basta considerar el estado inicial ausente de fonones (m = 0). Los términos  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$  proceden de los primeros coeficientes de la expansión del elemento matricial  $M_{\mu 0}(Q)$  en serie de potencias de  $(Q - Q_0)$ . En el modelo de osciladores desplazados, debido originalmente a Hutchinson[22], para los estados vibracionales  $|m\rangle_G$  y  $|n\rangle_{\mu}$  se suponen curvas de energía potencial parabólicas con la misma curvatura, pero desplazadas una respecto a otra en  $Q_0 = \sqrt{2}\sqrt{\hbar/M\omega_p}\Delta$ . En muchos experimentos la magnitud  $\Delta$  se utiliza como parámetro de ajuste y  $\Delta^2$  se identifica con el factor de Huang y Rhys[48, 65]. Las integrales de solapamiento entre las funciones de onda vibracionales son iguales a

$$_{\mu}\left\langle n|m\right\rangle _{G}=\sqrt{\frac{n!}{m!}}\mathrm{e}^{-\Delta^{2}/2}\Delta^{n-m}L_{m}^{n-m}(\Delta^{2}),$$

donde  $L^p_m$  son los polinomios generalizados de Laguerre.

Varios autores han empleado este esquema para estudiar nanocristales de distintos materiales [6, 48, 51, 72], considerando sólo el término  $\hat{A}$  y utilizando el parametro  $\Delta^2$  para ajustar la relación de intensidades de los sobretonos con el primer orden de la sección Raman. Estos autores han encontrados valores ajustados para  $\Delta^2$  del orden de la unidad.

Desde el punto de vista microscópico, el factor de Huang-Rhys se calcula a partir de la expresión [48, 51, 65]

$$\Delta^{2} = \sum_{p} \left| \frac{\left\langle N, L, M, P \left| H_{E-L}^{+} \left( n_{p}, l_{p}, m_{p} \right) \right| P, M, L, N \right\rangle}{\hbar \omega_{p}} \right|^{2}$$

El cálculo directo de  $\Delta^2$  para un punto cuántico de CdSe ( $L = 0, M = 0, P = 1, y l_p = 0$ ) da valores del orden de 10<sup>-3</sup>. Incluso utilizando el formalismo  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  con bandas degeneradas se obtienen valores de 10<sup>-1</sup>, aun inferiores a los valores ajustados en los experimentos[65].

Para explicar esta discrepancia se han invocado estados extrínsecos como: excitón-donor con el hueco atrapado en el centro[59], trampas de hueco en la superficie con un radio de atrapamiento como factor de ajuste[8] o una carga extra en el centro del cristal[65]. Sin embargo, no se han dado evidencias concluyentes de que estos estados dominen los procesos Raman, mientras que estados tanto intrínsecos como extrínsecos han sido invocado con éxito para explicar experimentos de luminiscencia [8, 26, 28, 30]. Los resultados obtenidos con la aplicación de nuestra teoría a los nanocristales de CdSe justifican las altas intensidades de los sobretonos en los espectros Raman invocando sólo estados intrínsecos. Además, demuestran que los procesos Raman de orden superior son dominados por canales diferentes a los de primer orden. De esta manera, la relación entre las intensidades de segundo y primer orden no se determina por el factor de Huang-Rhys. En general, mientras mayor es el orden de dispersión, mayor es la diversidad de modos de vibración y excitones que participan. De este trabajo se concluye que no es necesario invocar valores enormes del factor de Huang-Rhys para explicar las intensidades relativas de la secciones Raman de distintos órdenes.

La explicación de por qué se han determinado valores tan altos del factor de Huang-Rhys a partir de los datos experimentales se puede encontrar en el mismo esquema de Franck-Condon. Este es particularmente útil para moléculas pequeñas, en las cuales las fuerzas que actúan sobre los iones dependen fuertemente del estado electrónico y la mayor contribución a los procesos multifonónicos procede del término  $\hat{A}$ .

Sin embargo, cuando la dispersión Raman es mediada por estados extendidos, como es usual en moléculas grandes y sólidos, los estados vibracionales no dependen de excitaciones electrónicas simples, lo que implica  $\Delta^2 \simeq 0$ . En el caso límite el término  $\hat{A}$  solamente contribuye a la dispersión elástica y el término  $\hat{B}$ , obtenido como corrección perturbativa de  $\hat{A}$ , coincide exactamente con la dispersión de primer orden en nuestra teoría. Los sobretonos se pueden describir adecuadamente si se calculan las correcciones superiores a  $\hat{A}$  (términos  $\hat{C}$ ,  $\hat{D}$ , etc). Bajo estas condiciones, un estimado del factor de Huang-Rhys basado sólo en el término  $\hat{A}$ , dará valores artificialmente grandes. Naturalmente, es posible que existan estados extrínsecos con altos valores de  $\Delta^2$  que dominen la dispersión Raman, pero en la actualidad no hay evidencias concluyentes de esto. Una evidencia puede ser aportada por mediciones de los valores absolutos de la intensidad Raman.

### Capítulo 5

# Dispersión hiper-Raman por nanocristales

#### 5.1 Características del proceso.

Como se ha visto, la espectroscopia Raman de primer orden es una herramienta útil para investigar los fonones con momento angular nulo, o sea, con simetría esférica, en los puntos cuánticos. La espectroscopia hiper-Raman (HR) es una técnica complementaria que permite investigar modos de vibración y estados electrónicos con simetrías diferentes. Si bien es cierto que los fonones y excitones con momento angular mayor que 0 pueden ser investigados mediante dispersión Raman resonante de orden superior, siempre es conveniente tener varias técnicas disponibles. Además, como se mostrará más adelante, en la dispersión hiper-Raman de primer orden por nanocristales sólo son activos los modos de vibración con momento angular  $l_p = 1$ , lo que permite estudiarlos por separado de los modos con mayor momento angular. Otra ventaja es que el ancho de línea es el de un sólo fonón y se puede obtener mejor resolución desde el punto de vista experimental. Otra ventaja nada despreciable radica en que la frecuencia de excitación se halla en el medio de la banda prohibida y por tanto el material es transparente a la frecuencia de excitación, aunque no a la de dispersión. A pesar de que la primera observación de dispersión HR se reportó en 1964 [79] el número de estudios ha sido pequeño debido a que es un efecto muy débil, salvo en condiciones de resonancia, en las cuales se hace comparable al efecto Raman no resonante [54]. Los estudios experimentales efectuados en sólidos masivos [43, 88] y en puntos cuánticos [5, 6, 31, 42] han sido interpretados en términos de la teoría de perturbaciones (al igual que en esta tesis) sin considerar excitones, sino pares electrón-hueco. Los efectos excitónicos se introdujeron recientemente para el caso de materiales masivos [37]. En este capítulo se presenta una versión de esta teoría aplicada a los puntos cuánticos semiconductores en régimen de confinamiento fuerte.

### 5.2 Teoría general

La dispersión HR es un proceso no lineal que consiste en la absorción de dos fotones de frecuencias  $\omega_i$ , vectores de onda  $\mathbf{k}_i$ , y polarizaciones  $\mathbf{e}_i$  (i = 1, 2), y la emisión de un fotón  $(\omega_s, \mathbf{k}_s, \mathbf{e}_s)$ con la excitación simultánea de modos vibracionales[86]. Debido a su naturaleza no lineal, la

$$\begin{array}{c} \omega_i, k_i & \omega_j, k_j & \omega_p & \omega_s, k_s & \omega_j, k_j & \omega_p & \omega_s, k_s \\ \hline \mu_1 & \mu_2 & & \mu_3 & & \\ \widehat{H}_{B-R} & \widehat{H}_{B-R} & \widehat{H}_{B-R} & \widehat{H}_{B-R} & & & \\ \hline (a) & & & & \\ \end{array}$$

Figura 5.1: Diagramas de Feyman que contribuyen a la dispersión hiper-Raman resonante.

magnitud que caracteriza a un sistema en un proceso HR es la eficiencia de dispersión por unidad de ángulo sólido y de frecuencia[37]

$$\frac{d^2 s^{ij}}{d\omega_s d\Omega_s} = \frac{1}{I_i I_j} \frac{d^2 P_{ij}}{d\omega_s d\Omega_s} \quad , \tag{5.1}$$

donde  $I_i$  y  $I_j$  son las intensidades de excitación y  $\frac{d^2 P_{ij}}{d\omega_s d\Omega_s}$  la potencia dispersada por unidad de ángulo sólido y de frecuencia. Es preferible nombrar a *s* eficiencia y no sección eficaz puesto que tiene dimensiones de Area/Intensidad, pero hay autores que le llaman sección eficaz. En particular, las excitaciones *i* y *j* pueden ser la misma, o sea, el caso en que sólo hay una fuente de excitación. La ecuación (5.1) puede entenderse como la sección eficaz Raman del sistema ante la excitación *j* estimulada por otra excitación *i* dividida por  $I_i$ . Usando los resultados del capítulo 2, el análogo de la ecuación (2.110) es

$$\frac{d^2 s^{ij}}{d\Omega d\omega_s} = \frac{V^3 \omega_s^3 \eta_i \eta_j \eta_s^3}{4\pi^2 c^5 \omega_i \omega_j \hbar^2} \frac{1}{N_i N_j} \sum_F |W_{FI}(\omega_s, \mathbf{e}_s; \omega_i, \mathbf{e}_i; \omega_j, \mathbf{e}_j)|^2 \,\delta\left(E_F - E_I\right),\tag{5.2}$$

donde V es el volumen de normalización del campo de radiación,  $\eta_i$  (i = 1, 2) y  $\eta_s$  son los índices de refracción del medio a las frecuencias  $\omega_i$  y  $\omega_s$ , respectivamente, c la velocidad de la luz en el vacío y  $W_{FI}$  es la amplitud de dispersión. En el mismo espíritu que el capítulo 2 la amplitud de transición se expresa en términos de la teoría de perturbaciones para los estados del sistema electrón+radiación+vibración

$$W_{FI} = \sum_{V_1,\dots,V_{k+1}} \frac{\left\langle F \left| \hat{H}_{int} \right| V_3 \right\rangle \left\langle V_3 \left| \hat{H}_{int} \right| V_2 \right\rangle \left\langle V_2 \left| \hat{H}_{int} \right| V_1 \right\rangle \left\langle V_1 \left| \hat{H}_{int} \right| I \right\rangle}{\left[ \prod_{j=0}^2 \left( E_I - E_{V_{j+1}} \right) \right]},$$

donde  $\hat{H}_{int} = \hat{H}_{E-R} + \hat{H}_{E-L}$ . Los estados virtuales del sistema son del tipo

$$|V_k\rangle = \left|N'_i, N'_j, N_s + 1/2 \mp 1/2\right\rangle \otimes \left|(1/2 \mp 1/2)_p\right\rangle \otimes \left|\mu_j\right\rangle, \tag{5.3}$$

donde la combinación de números de fotones  $(N'_i, N'_j)$  toma los valores  $(N_i, N_j)$ ,  $(N_i - 1, N_j)$ ,  $(N_i, N_j - 1)$ ,  $(N_i - 2, N_j)$ ,  $(N_i, N_j - 2)$  o  $(N_i - 1, N_j - 1)$ . En la expresión (5.3) el primer  $|...\rangle$  corresponde al estado del campo de radiación, el segundo al campo de vibración y el tercero a

estados excitónicos, todos los cuales fueron definidos en la sección 2.4.1. Los signos superiores e inferiores corresponden a estados antes y después, respectivamente, de realizarse la absorción del fotón *i* o *j* o la emisión del fotón *s*. El orden de las interacciones en el desarrollo perturbativo de la amplitud de transición es variado. Siendo un proceso de orden 4 hay un total de 4!=24 términos con diferente orden de las interacciones. En el lenguaje de diagramas de Feynman se dice que hay 24 diagramas topológicamente no equivalentes. Analizando los denominadores de cada diagrama se concluye que los procesos resonantes cuando se cumple que  $\hbar\omega_i \sim \hbar\omega_j \sim E_g/2$ , son aquellos en los cuales ocurre primero la absorción de los dos fotones *i* y *j*, luego la emisión del fonón y finalmente la emisión del fotón *s*. A estos le corresponden los diagramas que se ilustran en la figura 5.1. Como en  $W_{FI}$  hay dos elementos de absorción y uno de emisión de fotón, se pueden factorizar los operadores de creación y aniquilación de fotón, quedando

$$W_{FI} = \sqrt{N_i N_j (N_s + 1)} M_p(\omega_i, \omega_j, \omega_s; R).$$

En el caso de excitación por un solo láser  $N_j = N_i - 1$  y los dos diagramas de la figura 5.1 representan a un único término en la ecuación (5.2). Si  $N_i \gg 1$ , como es usual para un láser, y  $N_s = 0$ , entonces  $\sqrt{N_i N_j (N_s + 1)} \simeq N_i$ . La probabilidad de dispersión total se obtiene sumando sobre todos los fonones posibles p. En este trabajo solamente se consideran los procesos de emisión de un fonón (Stokes). La función delta en (5.2) se reemplaza por una función lorentziana  $\Delta(\omega_i + \omega_j - \omega_p - \omega_s; \Gamma_p)$  con un ancho espectral  $\Gamma_p$  que da cuenta del tiempo de vida de los fonones. En resumen, se obtiene una expresión para la eficiencia HR resonante en función de los elementos matriciales entre estados excitónicos

$$\frac{d^2 s^{ij}}{d\omega_s d\Omega_s} = \frac{V^3}{(2\pi)^2} \frac{\omega_s^3 \eta_i \eta_j \eta_s^3}{\hbar^3 \omega_j \omega_i c^5} \sum_p |M_p(\omega_i, \omega_j, \omega_s; R) + M_p(\omega_j, \omega_i, \omega_s; R)|^2 \Delta(\omega_i + \omega_j - \omega_p - \omega_s; \Gamma_p) , \qquad (5.4)$$

si se utilizan dos fuentes de excitación y

$$\frac{d^2 s^{ii}}{d\omega_s d\Omega_s} = \frac{V^3}{(2\pi)^2} \frac{\omega_s^3 \eta_i^2 \eta_s^3}{\hbar^3 \omega_i^2 c^5} \sum_p |M_p(\omega_i, \omega_i, \omega_s; R)|^2 \Delta (2\omega_i - \omega_p - \omega_s; \Gamma_p)$$
(5.5)

si hay una sola fuente de excitación.  $M_p$  se da por la expresión general

$$M_{p}(\omega_{i},\omega_{j},\omega_{s};R) = \sum_{\mu_{1},\mu_{2},\mu_{3}} \frac{\left\langle G \left| H_{E-R}^{+}(\mathbf{e}_{s},\mathbf{q}_{s}) \right| \mu_{3} \right\rangle \langle \mu_{3} | H_{E-L}^{+}(p) | \mu_{2} \right\rangle}{(\hbar\omega_{s} - E_{\mu_{3}} + i\Gamma_{\mu_{3}})} \times \frac{\left\langle \mu_{2} \left| H_{E-R}^{-}(\mathbf{e}_{j},\mathbf{q}_{j}) \right| \mu_{1} \right\rangle \langle \mu_{1} \left| H_{E-R}^{-}(\mathbf{e}_{i},\mathbf{q}_{i}) \right| G \right\rangle}{(\hbar\omega_{i} + \hbar\omega_{j} - E_{\mu_{2}} + i\Gamma_{\mu_{2}})(\hbar\omega_{i} - E_{\mu_{1}} + i\Gamma_{\mu_{1}})} \quad .$$
(5.6)

De los denominadores de la ecuación anterior se deduce que ocurren resonancias si

$$\hbar\omega_i + \hbar\omega_j = \begin{cases} E_{\mu_2} & \text{entrada} \\ E_{\mu_3} + \hbar\omega_p & \text{salida} \end{cases}$$
(5.7)

Debe notarse que si  $\omega_i$  y  $\omega_j$  están muy próximos entre sí, se mezclan los espectros de  $s^{ii}$ ,  $s^{jj}$  y  $s^{ij}$ .

En muestras reales los nanocristales se presentan con una distribución de formas y tamaños. Considerando la forma esférica y el tamaño caracterizado por una función de distribución por radios F(R) se puede definir la eficiencia de dispersión hiper-Raman promedio

$$\left\langle \frac{d^2 S_{HR}^{ij}}{d\omega_s d\Omega_s} \right\rangle = \frac{1}{\langle V_D \rangle} \int \frac{d^2 s^{ij}}{d\omega_s d\Omega_s} F(R) dR \quad , \tag{5.8}$$

donde  $\langle V_D \rangle$  es el volumen promedio de los nanocristales. Esta definición coincide con la que se usa para un cristal infinito cuando  $\langle V_D \rangle \longrightarrow \infty$ . Además, es independiente de la concentración de los nanocristales. Para obtener la eficiencia hiper-Raman de la matriz más los nanocristales basta multiplicar (5.8) por la fracción de volumen que estos ocupan.

# 5.2.1 Elementos matriciales y reglas de selección para nanocristales esféricos

Los elementos matriciales de absorción del primer fotón y recombinación directa del excitón son los mismos que en la dispersión Raman ordinaria (2.98,3.2). El elemento matricial de la absorción del segundo fotón corresponde a una absorción intrabanda y se calcula según la ecuación (2.97). En la aproximación dipolar  $\mathbf{q} = 0$ 

$$\left\langle \mu_2 \left| H_{E-R}^-(\mathbf{e}_j, \mathbf{0}) \right| \mu_1 \right\rangle = \frac{e}{\sqrt{V}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_j \eta_j^2}} \sum_{\alpha, \alpha'} C_{N_2, L_2, M_2, P_2}^*(\alpha') C_{N_1, L_1, M_1, P_1}(\alpha) \\ \times \left\langle \alpha', L_2, M_2 \left| \frac{\mathbf{e}_j \cdot \hat{\mathbf{p}}_e}{m_e} - \frac{\mathbf{e}_j \cdot \hat{\mathbf{p}}_h}{m_h} \right| \alpha, L_1, M_1 \right\rangle , \qquad (5.9)$$

donde  $\alpha = \{n_e, n_h, l_e, l_e\}$ . Concentremos la atención en la parte del operador que actúa sobre el electrón. Empleando la identidad  $\hat{\mathbf{p}}_e = (im_e/\hbar) \left[\hat{H}_e, \mathbf{r}_e\right]$ , siendo  $\hat{H}_e$  el Hamiltoniano del electrón (2.4), encontramos

$$\left\langle \alpha', L_2, M_2 \left| \frac{\mathbf{e}_j \cdot \hat{\mathbf{p}}_e}{m_e} \right| \alpha, L_1, M_1 \right\rangle = \frac{i}{\hbar} (E_{\alpha'} - E_{\alpha}) \left\langle \alpha', L_2, M_2 \left| \mathbf{e}_j \cdot \mathbf{r}_e \right| \alpha, L_1, M_1 \right\rangle.$$
(5.10)

con  $E_{\alpha}$  dada por (2.9).  $\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{r}_e$  se puede descomponer en términos de las componentes de un tensor esférico de orden 1:  $T_{1q}^{(e)}$ .

$$\mathbf{e}_{j} \cdot \mathbf{r}_{e} = \sum_{q=-1}^{1} a_{q} T_{1q}^{(e)} \qquad ; \qquad T_{1q}^{(e)} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} r_{e} Y_{1,q}(\Omega_{e}) \quad , \tag{5.11}$$

$$a_0 = e_{jz}$$
 ,  $a_{\pm 1} = \frac{ie_{jy} \mp e_x}{\sqrt{2}}$  . (5.12)

Los elementos matriciales de  $T_{1q}^{(e)}$  se calculan con ayuda del teorema de Wigner-Eckart, con el mismo método que se utilizó en el capítulo 4 para los elementos matriciales de la interacción excitón-fonón. Debido a las propiedades de los símbolos 3j, que en esencia expresan la ley de conservación del momento, en la suma (5.11) sólo sobrevive el término  $q = M_2 - M_1$ . Se obtiene la expresión

$$\langle n'_{e}, n'_{h}, l'_{e}, l'_{h}, L_{2}, M_{2} | \mathbf{e}_{j} \cdot \mathbf{r}_{e} | n_{e}, n_{h}, l_{e}, l_{h}, L_{1}, M_{1} \rangle = \delta_{n'_{h}, n_{h}} \, \delta_{l'_{h}, l_{h}} \, a_{M_{2} - M_{1}} \\ \times (-1)^{1 + l'_{h} + L_{1} + L_{2} - M_{2}} \begin{pmatrix} L_{2} & 1 & L_{1} \\ -M_{2} & M_{2} - M_{1} & M_{1} \end{pmatrix} \begin{cases} L_{2} & L_{1} & 1 \\ l_{e} & l'_{e} & l_{h} \end{cases} \begin{pmatrix} l'_{e} & 1 & l_{e} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \times \sqrt{(2L_{2} + 1)(2L_{1} + 1)(2l'_{e} + 1)(2l_{e} + 1)} RG_{n_{e}, l_{e} \to n'_{e}, l'_{e}} , \quad (5.13)$$

$$G_{n,l\to n',l'} = \frac{1}{R} \int_0^\infty R_{n',l'}(r) R_{n,l}(r) r^3 dr \quad .$$
(5.14)

En el proceso considerado  $L_1 = M_1 = 0$ ,  $l_e = l_h$ . Esto permite evaluar los símbolos 3j y 6j que aparecen en la ecuación anterior y se obtiene

$$\langle n'_{e}, n'_{h}, l'_{e}, l'_{h}, L_{2}, M_{2} | \mathbf{e}_{j} \cdot \mathbf{r}_{e} | n_{e}, n_{h}, l_{e}, l_{e}, 0, 0 \rangle = \delta_{n'_{h}, n_{h}} \, \delta_{l'_{h}, l_{h}} \, \delta_{L_{2}, 1} \, \delta_{P_{2}, -1} a_{M_{2}} \\ \times \frac{1}{\sqrt{3}} \left[ \sqrt{\frac{l_{e} + 1}{2l_{e} + 1}} \delta_{l'_{e}, l_{e} + 1} - \sqrt{\frac{l_{e}}{2l_{e} + 1}} \delta_{l'_{e}, l_{e} - 1} \right] RG_{n_{e}, l_{e} \to n'_{e}, l'_{e}} .$$

Para el hueco se obtiene una expresión similar, intercambiando los índices  $e \ge h$ . La expresión final del elemento matricial se puede escribir en la forma

$$\left\langle \mu_2 \left| H_{E-R}^{-}(\mathbf{e}_j, \mathbf{0}) \right| \mu_1 \right\rangle = \frac{ie \, E_0 \bar{R}^2}{\hbar R} \frac{1}{\sqrt{V}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_j \eta_j^2}} \left[ \mathcal{F}_{\mu_1 \to \mu_2}^{(e)} - \mathcal{F}_{\mu_1 \to \mu_2}^{(h)} \right] \quad , \tag{5.15}$$

$$\mathcal{F}_{\mu_{1}\to\mu_{2}}^{(e)} = \delta_{L_{2},1} \,\delta_{P_{2},-1} \,a_{M_{2}} \sum_{\alpha,\alpha'} \delta_{l_{e},l_{h}} \delta_{l_{h}',l_{h}} \,\delta_{n_{h}',n_{h}} C_{\mu_{2}}^{*}(\alpha') \,C_{\mu_{1}}(\alpha) \\ \times \left(\frac{R}{\bar{R}}\right)^{2} \frac{\left(E_{n_{e}',l_{e}'}-E_{n_{e},l_{e}}\right)}{\sqrt{3}E_{0}} \left[\sqrt{\frac{l_{e}+1}{2l_{e}+1}} \delta_{l_{e}',l_{e}+1} - \sqrt{\frac{l_{e}}{2l_{e}+1}} \delta_{l_{e}',l_{e}-1}\right] G_{n_{e},l_{e}\to n_{e}',l_{e}'} \quad . \tag{5.16}$$

donde se ha introducido la energía  $E_0 = \hbar^2/2m_0\bar{R}^2$  ( $\bar{R}$  es el radio medio de la distribución) para que las  $\mathcal{F}^{(e,h)}$  sean magnitudes adimensionales que no dependen explícitamente del radio del nanocristal, aunque sí implícitamente a través de los coeficientes  $C_{\mu_1}(\alpha)$ .  $\mathcal{F}^{(h)}_{\mu_1 \to \mu_2}$  se obtiene de (5.16) intercambiando los índices  $e \ge h$ .

De la ecuación (5.16) se deduce que después de la absorción del segundo fotón el excitón debe estar en el estado  $\mu_2 \equiv (N_2, L_2 = 1, M_2 = 0, \pm 1, P_2 = -1)$ . Dicho de otra forma, la absorción sucesiva de dos fotones genera excitones con momento angular L = 1, en contraste con la absorción de un fotón, para la cual L = 0. Además, los factores  $\delta_{l',l\pm 1}$  en la ecuación (5.16) introducen la regla de selección de paridad  $P_1 = 1 \rightarrow P_2 = -1$ , indicando que las transiciones intrabanda ocurren con cambio de paridad de la función envolvente. En las transiciones interbandas el cambio de paridad ocurre en las funciones de Bloch. Si la luz incidente está linealmente polarizada con  $\mathbf{e}_j \parallel \hat{z}$  (siendo  $\hat{x}, \hat{y}, y \hat{z}$  ejes ortogonales fijos al nanocristal) entonces  $a_{M_2} = \delta_{M_2,0}$ , mientras que para polarización circular  $\mathbf{e}_j \parallel (\hat{x} \pm i\hat{y})/\sqrt{2}$ ,  $a_{M_2} = \delta_{M_2,\pm 1}$ . Para una orientación arbitraria de los ejes del nanocristal respecto a  $\mathbf{e}_j$  se crean excitones con  $M_2 = 0, \pm 1$ . Para obtener la sección Raman promedio de una muestra en la cual los nanocristales están orientados aleatoriamente, es necesario promediar sobre las orientaciones.

El elemento matricial de la interacción excitón-fonón  $\langle \mu_3 | H_{E-L}^+(n_p, l_p, m_p) | \mu_2 \rangle$  se calcula mediante (4.2), con la particularidad de que  $L_2 = 1, L_3 = M_3 = 0$ . En este caso la ecuación (4.2) se reduce a

$$\langle \mu_3 | H_{E-L}^+(n_p, l_p, m_p) | \mu_2 \rangle = \frac{C_F}{\sqrt{R}} \left[ \mathcal{H}_{\mu_2 \to \mu_3}^{(e)} - \mathcal{H}_{\mu_2 \to \mu_3}^{(h)} \right] ,$$
 (5.17)

donde

$$\mathcal{H}_{\mu_{2}\to\mu_{3}}^{(e)} = \delta_{l_{p},1}\delta_{m_{p},M_{2}}\sum_{\alpha',\alpha''}\delta_{l_{e}'',l_{h}''}\delta_{n_{h}'',n_{h}'}\delta_{l_{h}'',l_{h}'}C_{\mu_{3}}^{*}(\alpha'')C_{\mu_{2}}(\alpha') \times \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[\sqrt{\frac{l_{e}''+1}{2l_{e}''+1}}\delta_{l_{e}',l_{e}''+1} - \sqrt{\frac{l_{e}''}{2l_{e}''+1}}\delta_{l_{e}',l_{e}''-1}\right]\Phi_{n_{e}',l_{e}'\to n_{e}'',l_{e}''}^{n_{p},l_{p}} , \quad (5.18)$$

$$\Phi_{n',l' \to n'',l''}^{n_p,l_p} = \int_0^\infty R_{n'',l''}(r) R_{n',l'}(r) \Phi_{n_p,l_p}(r) r^2 dr$$
(5.19)

y  $\mathcal{H}_{\mu_2 \to \mu_3}^{(h)}$  se obtiene de (5.18) intercambiando los subíndices  $e \neq h$ . De aquí sigue que el fonón que se emite tiene números cuánticos  $l_p = 1 \neq m_p = M_2$ . De acuerdo a las reglas de selección anteriores, los modos de vibración con diferente  $m_p$  pueden ser excitados selectivamente controlando la polarización  $\mathbf{e}_j$  del láser:  $M_2 = m_p = 0$  si  $\mathbf{e}_j \parallel \hat{z} \neq M_2 = m_p = \pm 1$  si  $\mathbf{e}_j \parallel (\hat{x} \pm i\hat{y})/\sqrt{2}$ . Las reglas de selección se resumen en

$$(L_1 = 0, M_1 = 0) \longrightarrow (L_2 = 1, M_2 = 0, \pm 1) \xrightarrow{(l_p = 1, m_p = M_2)} (L_3 = 0, M_3 = 0).$$
(5.20)

Las reglas de selección para un conjunto de nanocristales aleatoriamente orientados se puede enfocar desde otro punto de vista. La función de onda del excitón se puede escribir como

$$\Phi_{c,v;N,L,M,P}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h) = u_c(\mathbf{r}_e)u_v^*(\mathbf{r}_h)\Phi_{N,L,M,P}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h),$$

siendo  $u_c$  y  $u_v^*$  las funciones de Bloch en el punto  $\Gamma$ . En el marco de nuestro modelo isótropo estos estados son 2L+1 veces degenerados respecto al número M y las funciones de onda forman bases del subespacio de momento angular L. Entonces es posible tomar como soluciones las combinaciones lineales de estos estados, en particular

$$\sum_{M'} R_{M',M}^L u_c(\mathbf{r}_e) u_v^*(\mathbf{r}_h) \Phi_{c,v;N,L,M',P}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h) = u_c(\mathbf{r}_e) u_v^*(\mathbf{r}_h) \Phi_{N,L,M,P}(\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}_e,\mathcal{R}^{-1}\mathbf{r}_h),$$

donde  $\mathcal{R}$  es un operador de rotación y  $R^L_{M',M}$  es la matriz correspondiente a  $\mathcal{R}$  en una representación irreducible del grupo de rotaciones espaciales. Haciendo un cambio de variables  $\mathbf{r} \to \mathcal{R}\mathbf{r}$ se obtiene la función de onda

$$ilde{\Phi}_{c,v;N,L,M,P}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h) = u_c(\mathcal{R}\mathbf{r}_e)u_v^*(\mathcal{R}\mathbf{r}_h)\Phi_{N,L,M,P}(\mathbf{r}_e,\mathbf{r}_h).$$

En la función anterior los vectores  $\mathbf{r}_e$  y  $\mathbf{r}_h$  están representados respecto al eje de cuantización Z del momento angular orbital, el cual puede tomarse fijo al laboratorio y determinado por el vector de polarización  $\mathbf{e}_j$  (paralelo a  $\mathbf{e}_j$  en caso de polarización lineal y perpendicular para polarización circular). La orientación del cristal respecto a los ejes del laboratorio X, Y y Z se describe por el operador  $\mathcal{R}$  y sólo es necesario promediar los elementos  $\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{p}_{cv}$  y  $\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{p}_{cv}$ . En el marco de este enfoque, se concluye que en la absorción del segundo fotón se crean excitones en todos los nanocristales de la muestra con  $L_2 = 1$  y  $M_2 = 0$  o 1 para polarización lineal o circular, respectivamente.

Los fonones que se crean están cuantizados respecto al mismo sistema de ejes que los excitones  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$  o X, Y, Z. Consideremos, por ejemplo, el caso de polarización lineal y ejes de cuantización X, Y, Z: a la sección eficaz contribuyen sólo los fonones con  $m_p = 0$ . Si se consideran los ejes de cuantización  $\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$ , a la sección eficaz contribuyen los fonones con  $m_p = 0, \pm 1$ , cada uno con peso  $|a_{M_2}|^2$ . Dado que

$$\sum_{q} |a_q|^2 = |\mathbf{e}_j|^2 = 1,$$

se obtiene la misma sección eficaz. Así, se puede interpretar que en el proceso de dispersión se generan fonones con  $m_p = 0, \pm 1$  cuantizados respecto a los ejes de simetría del nanocristal o respecto un eje del laboratorio.

Comparando (5.20) con (3.7) queda claro que las espectroscopias Raman e hiper-Raman resonantes son técnicas complementarias en el estudio del espectro vibracional de los nanocristales. Adicionalmente, el análisis de los perfiles de resonancia vs.  $\hbar\omega_i + \hbar\omega_j$  revelaría los estados excitónicos con L = 1.

Insertando las ecuaciones (3.2), (5.15), y (5.17) en (5.6), se obtiene la siguiente expresión para la eficiencia hiper-Raman de un nanocristal

$$\frac{d^2 s^{ij}}{d\omega_s d\Omega_s} = \sigma_0 \left(\frac{\bar{R}}{R}\right)^3 \sum_{n_p} \frac{\eta_s}{\eta_i \eta_j} \frac{\omega_s^2}{\omega_i \omega_j} \left| \mathcal{M}_{n_p}(\omega_i, \omega_j, \omega_s; R) \right|$$
(5.21)

$$+ \frac{\mathbf{e}_{j} \cdot \mathbf{p}_{cv}}{\mathbf{e}_{i} \cdot \mathbf{p}_{cv}} \mathcal{M}_{n_{p}}(\omega_{j}, \omega_{i}, \omega_{s}; R) \Big|^{2} \Delta(\omega_{s}) \quad , \qquad (5.22)$$

donde  $\mathcal{M}_{n_p}$  es la amplitud de transición adimensionalizada

$$\mathcal{M}_{n_{p}} = E_{0}^{3} \sum_{\mu_{1},\mu_{2},\mu_{3}} \frac{f_{\mu_{3}}^{*} \left[ \mathcal{H}_{\mu_{2} \to \mu_{3}}^{(e)} - \mathcal{H}_{\mu_{2} \to \mu_{3}}^{(h)} \right]}{(\hbar\omega_{s} - E_{\mu_{3}} + i\Gamma_{\mu_{3}})} \\ \times \frac{\left[ \mathcal{F}_{\mu_{1} \to \mu_{2}}^{(e)} - \mathcal{F}_{\mu_{1} \to \mu_{2}}^{(h)} \right] f_{\mu_{1}}}{(\hbar\omega_{i} + \hbar\omega_{j} - E_{\mu_{2}} + i\Gamma_{\mu_{2}})(\hbar\omega_{i} - E_{\mu_{1}} + i\Gamma_{\mu_{1}})} \quad , \qquad (5.23)$$

y  $\sigma_0$  es una contante que tiene todas las dimensiones de (5.21)

$$\sigma_0 = 2\pi \frac{e^6}{m_0^2 c^5} \frac{\bar{R}^2}{\bar{\hbar}^2 \omega_i \omega_j} \frac{|\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{p}_{cv}|^2 |\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{p}_{cv}|^2}{m_0^2 E_0^2} \frac{C_F^2}{E_0^2 \bar{R}} \quad .$$
(5.24)

Parámetro	Valor
$m_e/m_0$	$0.12^{a}$
$m_h/m_0$	$0.45^{a}$
$E_g (eV)$	$1.865^{a}$
$\omega_L \ (\mathrm{cm}^{-1})$	$213.1^{a}$
$\omega_T \ (\mathrm{cm}^{-1})$	$165.2^{b}$
$\beta_L \ (10^3 {\rm ms}^{-1})$	$2.969^{a}$
$\beta_T \ (10^3 {\rm ms}^{-1})$	0.002
$\epsilon_{a0}$ (CdSe)	$9.53^{c}$
$\epsilon_{a\infty}$ (CdSe)	$5.72^{d}$
$\epsilon_{b\infty}$ (Glass)	$4.64^{e}$
$\Gamma_{\mu} (\text{meV})$	5
$\Gamma_{n_p}$ (cm <sup>-1</sup> )	2
$P^2$ (eV)	$20^{f}$

 Tabla 5.1: Parámetros empleados en los cálculos de dispersión hiper Raman por nanocristales de CdSe.

<sup>*a*</sup>Ref. [84]. <sup>*b*</sup>Ref. [23]. <sup>*c*</sup>Ref. [3]. <sup>*d*</sup>Calculado con la relación de Lydanne-Sachs-Teller. <sup>*e*</sup>Ref. [92]. <sup>*f*</sup>Ref. [40]  $(P^2 = 2|\mathbf{p}_{cv}|^2/m_0)$ .

En el caso de excitación por un solo láser, se utiliza la ecuación (5.21) con j = i y se suprime el segundo sumando  $\mathcal{M}_{n_p}$ . La expresión (5.21) es adecuada para el cálculo del espectro HR en función del **desplazamiento hiper-Raman**  $\omega_s - \omega_i - \omega_j$ . Integrando (5.8) sobre  $\omega_s$  se obtiene

$$\left\langle \frac{dS_{HR}^{ij}}{d\Omega_s} \right\rangle = \frac{\langle \sigma_0 \rangle}{\langle V_D \rangle} \sum_{n_p} \int F(R) \frac{(\omega_i + \omega_j - \omega_{n_p}(R))^2}{\omega_i \omega_j} \\ \times \frac{\eta_s}{\eta_i \eta_j} \left(\frac{\bar{R}}{R}\right)^3 \left| \mathcal{M}_{n_p}(\omega_i, \omega_j, \omega_i + \omega_j - \omega_{n_p}(R); R) \right. \\ \left. + \left( \frac{\left\langle |\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{p}_{cv}|^2 |\mathbf{e}_j \cdot \mathbf{p}_{cv}|^2 \right\rangle}{\left\langle |\mathbf{e}_s \cdot \mathbf{p}_{cv}|^2 |\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{p}_{cv}|^2 \right\rangle} \right)^{\frac{1}{2}} \mathcal{M}_{n_p}(\omega_j, \omega_i, \omega_i + \omega_j - \omega_{n_p}(R); R) \right|^2 dR \quad , \quad (5.25)$$

donde  $\langle \sigma_0 \rangle$  es el promedio de  $\sigma_0$  sobre las orientaciones de los nanocristales con el ángulo  $\arccos(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_s)$  fijo[32]. Para valores típicos de  $\bar{R}$  (~ 2 nm),  $E_0$  (~ 10 meV) y los parámetros de la tabla 5.1 se estima para  $\langle \sigma_0 \rangle / \langle V_D \rangle$  un valor de  $10^{-4}$  cm MW<sup>-1</sup>sr<sup>-1</sup>.

### 5.3 Eficiencia hiper-Raman de nanocristales de CdSe

En esta sección se presentan un estudio numérico de la eficiencia HR de nanocristales de CdSe, considerando excitones confinados en un potencial infinito y cierto radio efectivo (el mismo que ajusta resultados experimentales y se presenta en la sección 3.3). Primero, en la figura 5.2(a) se muestran las energías de los estados excitónicos con L = 0 (líneas sólidas) y 1 (líneas discontinuas) en un nanocristal de CdSe en función del radio.



Figura 5.2: Niveles de energía de los excitones N = 1, ...7, L = 0 (línea continua) y L = 1 (línea de trazos) en un punto cuántico esférico de CdSe. La línea de trazos I indica la energía  $2\hbar\omega_l = 2.771 \text{ eV}$  y la línea continua II corresponde a la energía de los fotones dispersados  $\hbar\omega_s = 2\hbar\omega_l - \hbar\omega_{1,1} = 2.745 \text{ eV}$ . Las flechas sólidas y discontinuas indican los radios de resonancias de salida y entrada, respectivamente. La línea III representa una distribución gausiana de los radios centrada en  $\bar{R} = 18 \text{ Å}$  y dispersión del 40%. (b) Frecuencia de los modos ópticos de vibración  $l_p = 1$  en un nanocristal de CdSe en función del radio.

Analicemos en detalle los modos de vibración ópticos. En el cristal de CdSe la rama fonónica TO es plana o con muy poca dispersión[23], por lo cual el parámetro  $\beta_T \simeq 0$  (ver ecuación (2.51a)). Si se intenta resolver las ecuaciones (2.50b) y (2.50c) con  $\beta_T = 0$  no es posible satisfacer todas las condiciones de empalme en la intercara vidrio-semiconductor. Un enfoque alternativo es usar las soluciones con  $\beta_T$  finito y tomar el límite  $\beta_T \to 0$ . Desde un punto de vista físico se espera que en un modo de vibración del nanocristal, la componente TO del vector  $\mathbf{u}(\mathbf{r})$  sea una función nula o que se amortigüe rápidamente, ya que no se puede propagar a frecuencias diferentes de  $\omega_T$ . Sin embargo, la componente TO es necesaria en la intercara para garantizar el cumplimiento de las condiciones de empalme. Examinando cuidadosamente la ecuación (2.69) se nota que la componente TO de  $\mathbf{u}$  (dada por  $p_l g_l(Qr)$ ) se anula para todo r < R en el límite  $\beta_T^2 \to 0^+$ .

Los resultados de los cálculos son consistentes con la física del problema. En la figura 5.2(b) se muestra la dependencia de la frecuencia de los modos normales  $l_p = 1$  con el radio del nanocristal. Estas exhiben puntos de inflexión alrededor de 185 cm<sup>-1</sup>, que es la frecuencia del modo de intercara de Fröhlich[34]. Este modo se describe en el modelo dieléctrico (para  $l_p = 1$ ), que considera bandas LO y TO planas y sólo condiciones de empalme electrostáticas. La frecuencia de Fröhlich  $\omega_F$  está relacionada sólo con las constantes dieléctricas de los medios constituyentes:  $\omega_F^2 = \omega_T^2(\epsilon_{a0} + 2\epsilon_{b\infty})/(\epsilon_{a\infty} + 2\epsilon_{b\infty})$ . Luego, el modelo que se usa en este trabajo, con bandas LO no planas y condiciones de empalme mecánicas y electrostáticas guarda reminiscencias del modelo dieléctrico, manifiesto en una fuerte componente electrostática para frecuencias cercanas a  $\omega_F$ . En la figura 5.3 se muestra la parte radial del potencial eléctrico  $\Phi_{n_p,1}(r)$  vs. r para los primeros modos de oscilación y varios radios. Se aprecia que ocurre un aumento de  $\Phi_{n_p,1}$  en la intercara y el exterior en los nanocristales con radio de 11.5, 16.2 y 21Å, para los modos  $n_p = 2$ , 3 y 4, respectivamente, en coincidencia con las inflexiones de la figura 5.2(b).

A continuación se muestran los cálculos de eficiencia HR y los perfiles de resonancia ante excitación con una sola fuente de luz. Las resonancias de entrada y de salida se denotan mediante una combinación de la letra I (entrada) u O (salida) y el número cuántico del excitón resonante N. Es importante recordar que, debido a las reglas de selección (5.20), las resonancias de entrada ocurren para

$$2\hbar\omega_l = E_{N,L=1,M,-1} , \quad i = j = l,$$

mientras las de salida aparecen para

$$\hbar\omega_s = 2\hbar\omega_l - \hbar\omega_{n_p,1} = E_{N,L=0,0,1}$$

Primero se discutirán los espectros para nanocristales aislados. En la figura 5.4 se muestran espectros típicos para puntos cuánticos de distintos radios. La energía del fotón dispersado  $\hbar\omega_s = 2\hbar\omega_l - \hbar\omega_{1,1}$  está en resonancia de salida con el nivel N = 1, L = 0. En el cálculo de la amplitud de transición se incluyeron los 11 niveles excitónicos de menor energía (N = 1 a 11, para L = 0 o 1). Se empleó un ensanchamiento de  $\Gamma_{\mu} = 5$  meV para todos los niveles excitónicos y  $\Gamma_{n_p} = 2$  cm<sup>-1</sup> para los fonones. En todos los casos se encontró que el pico fundamental corresponde a la excitación del modo  $l_p = 1, n_p = 1$ , y hay pequeños picos correspondientes a  $n_p = 2, 3$  y 4. Nótese que en los espectros de las figuras 5.4(a) y 5.4(b) el pico  $n_p = 3$  es mayor que para  $n_p = 2, 4$ , mientras que en 5.4(c) es más fuerte el  $n_p = 4$ . Estos picos que sobresalen,



Figura 5.3: Parte radial del potencial electrostático asociado a distintos modos de vibración  $l_p = 1$  para nanocristales de distintos radios. Línea continua:  $n_p = 1$ ; línea de trazos:  $n_p = 2$ ; línea de puntos:  $n_p = 3$ ; línea de puntos y trazos:  $n_p = 4$ . La ecuación  $\omega_{n_p,1}(R) = \omega_F$  con  $n_p = 2$ , 3, y 4 se cumple para R = 11.5 Å, R = 16.2 Å, y R = 21 Å, respectivamente. Puede verse el aumento del potencial  $\Phi_{n_p,1}$  en la intercara cuando  $\omega_{n_p,1}$  coincide con  $\omega_F$ .



Figura 5.4: Espectros hiper-Raman de nanocristales de CdSe inmersos en vidrio para varios radios y energías de excitación : a) R = 16 Å y  $2\hbar\omega_l = 2.975$  eV. b) R = 18 Å y  $2\hbar\omega_l = 2.771$  eV. c) R = 21 Å y  $2\hbar\omega_l = 2.555$  eV.

aparte del  $n_p = 1$ , corresponden a modos con frecuencia cercana a la frecuencia de Fröhlich: para R = 16 Å y 18 Å  $\omega_{3,1} \sim \omega_F$ , y para R = 21 Å  $\omega_{4,1} \sim \omega_F$ . Como se vio en la figura 5.3 el potencial de estos modos es mayor y por tanto interactúan más fuertemente con los excitones.



Figura 5.5: Perfil de resonancia hiper Raman calculado para nanocristales de CdSe con radio R = 18 Å. Las resonancias se denotan con las etiquetas IN o ON, donde I (O) significa entrada (salida) con el excitón N, L = 1 (N, L = 0). Se han usado tres esquemas de cálculo: línea continua: interacción coulombiana considerada completamente mediante diagonalización del Hamiltoniano; línea de puntos: interacción coulombiana en primer orden de teoría de perturbaciones; línea de trazos: interacción coulombiana nula, equivalente al modelo de electrón y hueco libres.

Los perfiles de resonancia HR para el pico  $n_p = 1, l_p = 1$  se muestran con línea continua en la figura 5.5 para un punto cuántico de R = 18 Å de radio. Un detalle importante en la figura 5.5 es que las resonancias de salida (ON) ocurren a menor energía que las de entrada (IN), lo cual es una consecuecia natural de las reglas de selección y de que el espaciamiento energético entre los niveles excitónicos es mucho mayor que las energías de los fonones. Es bueno apuntar que esto último es distinto a lo usual en los semiconductores masivos. Es interesante averiguar cuál es el efecto de la interacción coulombiana en los perfiles de resonancia y los espectros. En



Figura 5.6: Espectro hiper-Raman de un conjunto de nanocristales de CdSe con radio medio 21 Å y dispersión del 40 %, a la energía  $2\hbar\omega_l = 2.771$  eV. Con líneas finas se muestran las contribuciones de los distintos radios de resonancia.

la figura 5.5 se muestra el cálculo del perfil de resonancia sin interacción coulombiana (línea de trazos), y con la interacción en teoría de perturbaciones de orden 1 (línea de puntos). El cálculo sin interacción está corrido hacia el azul, mas el cálculo perturbativo da energías correctas con una diferencia de apenas 4 meV respecto al cálculo completo. En cuanto a los valores absolutos, el cálculo con la interacción completa es muy bien aproximado por el cálculo perturbativo y da valores ligeramente superiores a los del modelo sin interacción, fundamentalmente a causa de que la fuerza del oscilador es mayor para los excitones L = 0 que para los pares electrón hueco. Por otra parte, los espectros HR normalizados calculados sin la interacción son iguales a los de la figura 5.4, siempre que  $2\hbar\omega_l$  se reescale para estar en una condición de resonancia equivalente. Se puede concluir que los efectos excitónicos en la dispersión HR por nanocristales en régimen de confinamiento fuerte se limitan a renormalizar las energías de resonancia y a aumentar un poco las eficiencias, incluso cuando se consideran barreras de confinamiento infinitas.

Finalmente, discutamos los efectos de la distribución de tamaños en una muestra de nanocristales. Se consideran muestras con una distribución de tamaños F(R) gaussiana centrada en un radio medio  $\bar{R}$  y con ancho a la mitad del máximo del 40% del radio medio. Las condiciones  $2\hbar\omega_l = E_{\mu_2}(R)$  y  $\hbar\omega_s = E_{\mu_3}(R)$  determinan un conjunto de radios de resonancia  $\{R_r\}$  y sus
Tabla 5.2: Lista de radios de resonancia y niveles resonantes correspondientes N en nanocristales de CdSe para energía de excitación  $2\hbar\omega_l = 2.771$  eV (ver el texto y la figura 5.6). Las resonancias de entrada (salida) se denotan IN (ON).

	R (Å)	18.0	20.3	26.0	27.8	28.0	29.9
	(N, L)	(1,0)	(1,1)	(2,1)	(3,1)	(3,0)	(4,1)
	Etiqueta	01	I1	I2	I3	O3	I4

correspondientes niveles resonantes  $\{E_r\}$  con ensanchamientos  $\{\Gamma_r\}$ . Los radios de resonancia para  $2\hbar\omega_l = 2.771$  eV se indican con saetas en la figura 5.2(a) y se resumen en la tabla 5.2. La eficiencia hiper-Raman promedio se puede calcular aplicando la expresión (5.25) y con la sustitución (2.116).

En la figura 5.6 se muestra, con línea gruesa, el espectro HR de una distribución de nanocristales de CdSe con radio medio 21 Å, para  $2\hbar\omega_l = 2.771$  eV. Las líneas finas indican las contribuciones de cada uno de los radios de resonancia, según la ecuación (2.116). Las resonancias con otros niveles excitónicos son demasiado débiles o están atenuadas por la función de distribución. Dos aspectos del espectro HR promedio merecen especial atención: el primero es el pico principal a la frecuencia de 208  $\rm cm^{-1}$ ; el segundo es la estructura gruesa entre 180 y 190 cm<sup>-1</sup>. El pico fundamental se origina por la excitación del modo  $n_p = 1, l_p = 1$  en los puntos cuánticos con diferentes radios de resonancia, cuya mayor contribución se debe a la resonancia O3 en los nanocristales con R = 28.0 Å. Esta resonancia es tan fuerte porque casi se satisface una condición de doble resonancia entre los estados N = 3, L = 0 y N = 3, L = 1(ver la figura 5.2(a)). Por la misma razón se favorece la resonancia I3, asociada a R = 27.8 Å (en realidad todos los radios entre 27.8 y 28.0 Å son resonantes, pero el análisis en términos de un conjunto discreto de radios es suficiente). Por otra parte, la estructura en la banda 180-190  $cm^{-1}$  se debe a la excitación de modos de intercara en todos los nanocristales resonantes. La forma irregular es una consecuencia directa de la dependencia de la frecuencia con el radio y por tanto un indicio del confinamiento de los fonones en espectros experimentales.

La figura 5.7 ilustra la variación de la forma del espectro HR ante variaciones de la energía de excitación para una distribución de puntos cuánticos con radio medio de 18 Å. Este resultado se explica en términos de los radios de resonancia: cuando  $2\hbar\omega_l = 2.771$  meV aumenta o decrece en 100 meV, los radios de resonancia se hacen menores o mayores, respectivamente, en 1 Å aproximadamente. Por ello el pico principal se corre hacia frecuencias menores o mayores, como se ve en las cuatro curvas inferiores. Sin embargo, se aprecia un efecto opuesto en el espectro superior (cambio de  $2\hbar\omega_l = 2.871$  eV a  $2\hbar\omega_l = 2.971$  eV). En este caso el radio de resonancia O3 se acerca al radio medio de modo que no es atenuado por la función de distribución y domina el espectro. Este efecto es equivalente a aumentar el radio medio. El ancho del pico principal a la mitad del máximo (FWHM) aumenta gradualmente como resultado de la competición creciente entre los distintos radios de resonancia.

Finalmente, la dependencia de los espectros HR con el radio medio para una energía de excitación fija  $2\hbar\omega_l = 2.771$  eV es ilustrada en la figura 5.8. Los aspectos esenciales se explican con argumentos similares a los de la figura anterior. Para  $\bar{R} = 15$  y 16 Å los espectros son casi idénticos debido a la resonancia O1 en los puntos cuánticos de radio R = 18 Å. Para  $\bar{R} = 18$  Å el máximo se desplaza ligeramente hacia las altas frecuencias debido a la influencia de resonancias superiores con radios mayores. Para  $\bar{R} = 20$  Å el pico principal es claramente no



Figura 5.7: Espectro hiper-Raman de un conjunto de nanocristales con radio medio 18 Å y dispersión del 40 %, para diferentes energías de excitación. El gráfico insertado ilustra la dependencia del ancho de línea a la mitad del máximo (FWHM) vs.  $2\hbar\omega_l$ . Las líneas son una guía para la vista.

lorentziano, pues tiene la contribución de dos resonancias igualmente fuertes. Para  $\bar{R} \ge 21$  Å predomina la contribución de la resonancia O3.



Figura 5.8: Dependencia de los espectros con el radio medio  $\bar{R}$  a la energía de excitación  $2\hbar\omega_l = 2.771$  eV. La dispersión de tamaños es del 40 % en todos los espectros.

## Capítulo 6

### **Conclusiones y recomendaciones**

#### 6.1 Conclusiones

Se ha efectuado un conjunto de estudios sobre la dispersión de la luz en sistemas de puntos cuánticos semiconductores, enfocando distintos aspectos. Una característica general es el empleo del formalismo del excitón de Wannier-Mott para describir las excitaciones electrónicas provocadas por la interacción con la luz. Los modos ópticos de vibración se han descrito por medio de un modelo fenomenológico de de onda larga, que es particularmente importante en los puntos cuánticos de dimensiones nanométricas, en los cuales se revela el efecto de confinamiento y de superficie en los fonones. La interacción electrón-fonón se ha considerado solamente a través del campo eléctrico de largo alcance ascociado a los modos óptico-polares (mecanismo de Fröhlich), pues se conoce que es este el mecanismo dominante en los sistemas de baja dimensión en condiciones de resonancia. La sección eficaz de dispersión se obtiene basada en la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, que es una aproximación válida para acoplamiento electrón-fonón débil.

Se realizó un estudio detallado de las efectos excitónicos y del confinamiento en la dispersión Raman resonante de primer orden por nanocristales semiconductores esféricos. En este estudio se compararon las predicciones de tres modelos para las excitaciones electrónicas en un nanocristal de CdS: (I) Pares electrón-hueco en un pozo de potencial con barreras finitas, (II) Excitones con barreras de confinamiento infinitas y (III) Excitones con confinamiento finito como en el modelo (I). Se encontró que: (1) La sección eficaz Raman es muy sensible a los detalles de la función de onda de las excitaciones electrónicas; (2) Para poder reproducir los valores absolutos experimentales de la sección eficaz, la *descompensación electrón-hueco* debe ser descrita correctamente; (3) Esta es mayor si el potencial de confinamiento es finito; (4) Los efectos excitónicos son importantes, incluso en puntos cuánticos en régimen de confinamiento fuerte. Además, en casos de resonancias cuasi-dobles los efectos excitónicos influyen drásticamente en la forma y la intensidad absoluta de los espectros Raman.

Se aplicó la teoría del efecto Raman de primer orden a la interpretación de datos experimentales de nanocristales de CdSe inmersos en vidrio. Se estableció una metodología que permite obtener la ley de dispersión de los fonones de un sistema tridimensional a partir de datos de los fonones en un punto cuántico. Se reportó, por primera vez, la curvatura de la ley de dispersión de los fonones ópticos longitudinales (parámetro  $\beta_L$ ) en el punto  $\Gamma$  para el CdSe. Este resultado permitió confirmar la exactitud de cálculos *ab initio* en un amplio rango de la zona de Brillouin. Se estudió el efecto de la dispersión del tamaño de los nanocristales en el ensanchamiento y la forma de la línea Raman y se demostró que: (1) Ocurre una resonancia selectiva según los tamaños de los nanocristales; (2) La sección Raman de un conjunto de puntos cuánticos es la suma de las secciones de los puntos que están en resonancia; (3) El aumento del ancho de línea experimental al disminuir el radio medio de los nanocristales es atribuible, en una pequeña parte, a la dispersión de tamaños, y en su mayor parte, a la disminución del tiempo de vida de los fonones o a la relajación de las reglas de selección.

Se desarrolló la teoría de la dispersión Raman resonante por puntos cuánticos autorganizados. Estos se modelaron como discos circulares o elípticos delgados (en comparación con sus dimensiones laterales). Se estudió la influencia de la relación altura/área y la relación entre los semiejes del disco elíptico. Para los puntos cuánticos de InAs en GaAs y CdSe en ZnSe, se encontró que el perfil de resonancia depende fundamentalmente de las masas de los electrones y huecos y el potencial de confinamiento en el plano del disco. La simetría lateral del disco influye en el perfil de resonancia, pero no en la forma de la línea Raman. Por el contrario, la forma y los valores absolutos del espectro Raman dependen sensiblemente de las masas y el confinamiento en la dirección perpendicular al plano del disco, o sea, la dirección del crecimiento. Como aplicación del modelo desarrollado se plantea que los perfiles de resonancia dan información sobre: (1) La simetría lateral, a través de las degeneraciones de los picos; (2) Grosor del punto cuántico y las masas efectivas en la dirección de crecimiento, a través de las energías; (3) Las dimensiones laterales del punto cuántico y las masas efectivas en el plano, a través del espaciamiento entre los picos; (4) La técnica Raman permite validar y ampliar la información obtenida mediante otras técnicas como absorción y luminiscencia.

Se desarrolló la teoría de la dispersión Raman resonante de orden superior por puntos cuánticos semiconductores. En esta teoría se considera explícitamente la identidad de los fonones, lo cual es importante debido el carácter discreto del espectro fonónico. Este hecho contrasta con el caso de los semiconductores masivos, en los cuales la creación de varios fonones idénticos no tiene peso en la sección Raman, producto del carácter continuo del espectro fonónico. Para puntos cuánticos esféricos se obtuvieron las siguientes reglas de selección: (1) Conservación del momento angular y la paridad en la interacción excitón-fonón (ecuaciones (4.3), (4.3) y (4.3)); (2) Anulación del momento total de los fonones (4.6); (3) Paridad del mismo (4.7). Además, se encontraron reglas de selección específicas para los procesos de hasta tres fonones (Tabla 4.1).

Se estudió la dispersión Raman de orden superior por nanocristales de CdSe inmersos en vidrio. Se encontró que: (1) Los fonones con índices  $n_p = l_p = 1$  tienen los elementos matriciales mayores y son los que determinan la sección Raman; (2) Por esta razón y por la regla de selección (4.7) los procesos de orden par son favorecidos frente a los de orden impar; (3) Los procesos de órdenes diferentes transcurren por canales distintos; (4) El factor de Huang y Rhys no determina necesariamente las intensidades relativas de los procesos de distintos órdenes; (5) Las intensidades relativas pueden explicarse en función de estados intrínsecos y de la distribución de tamaños de los puntos.

Se desarrolló la teoría de la dispersión hiper-Raman por puntos cuánticos semiconductores. Para puntos cuánticos esféricos se demostró que: (1) Solamente se excitan los modos normales de vibración ópticos con momento angular  $l_p = 1$  y los excitones con L = 0 y 1; (2) Las resonancias de entrada y de salida ocurren con los niveles excitónicos L = 1 y 0, respectivamente; (3) En un conjunto de puntos cuánticos ocurre una resonancia selectiva según el tamaño, al igual que en el efecto Raman. Se estudió la dispersión hiper-Raman en sistemas de puntos cuánticos de CdSe en régimen de confinamiento fuerte. Se presentaron las frecuencias de los excitones con L = 0, 1 y de los modos de vibración ópticos con  $l_p = 1$ . Se demostró que estos modos incrementan su carácter electrostático de intercara cuando su frecuencia se acerca a la frecuencia de Fröhlich. Para los espectros hiper-Raman se encontró que: (1) El pico más prominente se debe a los fonones confinados con  $n_p = l_p = 1$ ; (2) Otras contribuciones apreciables se deben a los modos "de intercara"; (3) Hay un comportamiento complejo de la posición del pico principal en función de la energía de excitación y los detalles de la función de distribución de tamaños de los puntos; (5) Para un conjunto de nanocristales se realzan los picos de los modos "de intercara", formando una banda alrededor de la frecuencia de Fröhlich; (5) En los cálculos es suficiente considerar la interacción coulombiana en primer orden de teoría de perturbaciones; (6) Los perfiles de resonancia también se reproducen con esta aproximación.

### 6.2 Recomendaciones

- Comparar los valores absolutos teóricos de la sección Raman de primer orden con futuros datos experimentales.
- Obtener la sección Raman de primer orden, empleando hamiltonianos más sofisticados para los excitones hasta esclarecer definitivamente la naturaleza de los estados que toman parte en el proceso.
- Realizar experimentos de dispersión hiper-Raman en sistemas de puntos cuánticos y comprobar la validez de las predicciones teóricas.
- Extender los estudios realizados a puntos cuánticos en régimen de confinamiento débil, tales como los nanocristales de CuCl o CuBr, para los cuales existen datos experimentales.
- Desarrollar la teoría de los complejos excitón-fonón, que pueden ser importantes en la dispersión de la luz por nanocristales en régimen de confinamiento débil.
- Comparar las predicciones teóricas de la dispersión Raman por puntos cuánticos autoensamblados con datos experimentales.
- Estudiar la dispersión Raman por puntos cuánticos autoensamblados con geometrías más complejas y realistas, por ejemplo, con forma de lente.
- Estudiar la dispersión de la luz por puntos cuánticos en presencia de campos eléctricos y magnéticos.

# Apéndice A

# El excitón como excitación multielectrónica

En realidad el excitón es un estado colectivo de todos los electrones del cristal. Para su descripción teórica es conveniente emplear el formalismo de segunda cuantificación. Al estado de mínima energía, en el que está repleta la banda de valencia v y vacía la banda de conducción c lo llamaremos  $|G\rangle$ . Un estado en que falta un electrón de valencia y hay un electrón de conducción se describe como

$$|\Phi_{e,h}\rangle = \hat{c}^{\dagger}_{c,e}\hat{c}_{v,\bar{h}}|G\rangle.$$
(A.1)

En el lenguaje de funciones de onda se diría que  $|\Phi_{e,h}\rangle$  es la función de onda de todos los electrones del cristal, en la cual se ha reemplazado la función monoelectrónica de valencia del estado  $\bar{h}$  (estado h, entendida la inversión del tiempo) por la de un electrón de conducción en el estado e. Los estados excitados del cristal con mínima energía hay que buscarlos como combinaciones lineales de los estados anteriores

$$|\Psi_{\mu}\rangle = \sum_{e,h} A_{\mu}(e,h) |\Phi_{e,h}\rangle.$$
(A.2)

Acorde al principio variacional, los coeficientes A(e, h) deben minimizar la energía del estado ante el Hamiltoniano de todo el cristal. Ello conduce a una ecuación del tipo

$$\sum_{e,h} (H_{e',h';e,h} - E\delta_{e,h}) A_{\mu}(e,h) = 0,$$

donde el elemento matricial del Hamiltoniano multielectrónico es [49]

$$H_{e',h';e,h} = \left(E_0 + E_c(e) - E_v(\bar{h})\right)\delta_{c,c'}\delta_{h,h'} - \left\langle e',\bar{h}\left|\frac{1}{r_{12}}\right|e,\bar{h}'\right\rangle + \left\langle e',h'\left|\frac{1}{r_{12}}\right|h,e\right\rangle.$$
 (A.3)

En la expresión anterior  $E_0$  es la energía del cristal en su estado básico,  $E_c(e)$  la energía del electrón,  $-E_v(\bar{h})$  la energía del hueco y

$$\left\langle e', \bar{h} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| e, \bar{h}' \right\rangle = \int dx_1 dx_2 \, \phi_{e'}^*(x_1) \phi_{\bar{h}}^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\bar{h}'}(x_2) \phi_e(x_1)$$
$$= \int dx_1 dx_2 \, \phi_{e'}^*(x_1) \phi_{h'}^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_h(x_2) \phi_e(x_1)$$

es el elemento matricial de la interacción coulombiana entre un electrón y un hueco. El ultimo término de la ecuación (A.3) corresponde a una interacción de intercambio y en primera aproximación se desprecia por ser una interacción de corto alcance. De aquí que el excitón se pueda representar por un par electrón hueco que interactúan como cargas opuestas, con una función de onda

$$\Psi_{\mu}(x_1, x_2) = \sum_{e,h} A_{\mu}(e, h) \phi_e(x_1) \phi_h(x_2).$$

Pasando a la representación de coordenadas de electrón y hueco se obtiene la ecuación de Wannier. Sin embargo, el ajuste a las energías experimentales se logra sólo mediante una constante dieléctrica efectiva y fenomenológica que proporciona una aproximación a los efectos de apantallamiento sobre la interación electrón hueco, no contenidos en el formalismo de Hartree-Fock.

Introduciendo los operadores de creación y aniquilación de huecos

$$\hat{d}_{v,h} = \hat{c}^{\dagger}_{v,\bar{h}}, \quad \hat{d}^{\dagger}_{v,h} = \hat{c}_{v,\bar{h}} \quad .$$
 (A.4)

el estado (A.1) se expresa como

$$|\Phi_{e,h}\rangle = \hat{c}^{\dagger}_{c,e}\hat{d}^{\dagger}_{v,h} |G\rangle.$$
(A.5)

Los operadores de creación y aniquilación de excitón  $\hat{D}^{\dagger}_{\mu}$  y  $\hat{D}_{\mu}$  se definen por las relaciones

$$|\Psi_{\mu}\rangle = \hat{D}^{\dagger}_{\mu}|G\rangle \quad \mathbf{y} \quad \langle \Psi_{\mu}| = \langle G|\hat{D}_{\mu}.$$

En virtud de (A.2) se cumple

$$\hat{D}^{\dagger}_{\mu} = \sum_{e,h} A_{\mu}(e,h) \hat{c}^{\dagger}_{c,e} \hat{d}^{\dagger}_{v,h} \quad \text{y} \quad \hat{D}_{\mu} = \sum_{e,h} A_{\mu}(e,h)^* \hat{d}_{v,h} \hat{c}_{c,e}.$$
(A.6)

Si se considera el índice compuesto  $\nu = \{e, h\}$  se aprecia que los coeficientes  $A_{\mu}(e, h) = A_{\mu\nu}$  forman una matriz unitaria. Para obtener las transformaciones inversas a (A.6) se procede de la siguiente manera:

$$\sum_{\mu} A_{\mu\nu'} \hat{D}_{\mu} = \sum_{\mu,\nu} A_{\mu\nu'} A^*_{\mu\nu} \hat{d}_{\nu} \hat{c}_{\nu} = \sum_{\nu} \delta_{\nu\nu'} \hat{d}_{\nu} \hat{c}_{\nu} = \hat{d}_{\nu'} \hat{c}_{\nu'},$$

donde  $\hat{d}_{\nu}\hat{c}_{\nu} = \hat{d}_{\nu,h}\hat{c}_{c,e}$ . De forma análoga se obtiene  $\hat{c}^{\dagger}_{\nu}\hat{d}^{\dagger}_{\nu}$ . Pasando a la notación inicial se obtienen las expresiones

$$\hat{c}_{c,e}^{\dagger}\hat{d}_{v,h}^{\dagger} = \sum_{\mu} A_{\mu}(e,h)^{*}\hat{D}_{\mu}^{\dagger} \quad y \quad \hat{d}_{v,h}\hat{c}_{c,e} = \sum_{\mu} A_{\mu}(e,h)\hat{D}_{\mu}.$$
(A.7)

# Apéndice B

# Evaluación de integrales para el disco cuántico

En este apéndice se evalúan las integrales que aparecen en la ecuación (3.8). La función del movimiento relativo del excitón en el plano se evalúa directamente de la serie

$$\Theta_m(\mathbf{0}) = \sum_{n_x, n_y} a_{2n_x, 2n_y} \varphi_{2n_x}(\Omega_x, 0) \varphi_{2n_y}(\Omega_y, 0),$$

donde los términos impares se anulan debido a las propiedades de las funciones  $\varphi_{n_x}$ . Las funciones pares del oscilador evaluadas en 0 son iguales a

$$\varphi_{2n}(\Omega,0) = \left(\frac{\mu\Omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{(-1)^n (2n-1)!!}{\sqrt{(2n)!}} =_{\text{def}} \left(\frac{\mu\Omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} A(n), \tag{B.1}$$

 $(\mu \text{ es la masa reducida del excitón})$  con lo cual queda

$$\Theta_m(\mathbf{0}) = \left(\frac{\mu\sqrt{\Omega_x\Omega_y}}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \sum_{n_x,n_y} a_{2n_x,2n_y} A(n_x) A(n_y).$$
(B.2)

La integral en las coordenadas del centro de masa se separa en dos integrales del mismo tipo

$$\int \varphi_{N_x,N_y}(\mathbf{R}) d^2 \mathbf{R} = \int \varphi_{N_x}(X) dX \int \varphi_{N_y}(Y) dY ,$$

$$\int \varphi_N(X) dX = \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\alpha_M}{\sqrt{\pi} 2^N N!} \right)^{1/2} \exp(-\alpha_M^2 X^2/2) H_N(\alpha_M X) dX$$

$$\left\{ \text{Cambio de variables } \frac{\alpha_M X}{\sqrt{2}} = x \right\}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{(\sqrt{\pi} 2^N N! \alpha_M)} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) H_N(\sqrt{2}x) dx.$$
(B.3)

En la fórmula anterior  $\alpha_M^2 = M\omega_x/\hbar$ , siendo M la masa total del excitón. Para N impar la integral anterior es 0, porque el integrando es impar. Para N par, empleando la propiedad[38, ec. (7.373.2)]

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) H_{2m}(yx) dx = \sqrt{\pi} \frac{(2m)!}{m!} (y^2 - 1)^m,$$
(B.4)

con y = 2 y N = 2m, se obtiene el resultado buscado

$$\int \varphi_N(X) d^2 X = \frac{\sqrt{2\pi}}{\left(\sqrt{\pi} 2^N N!\right)^{1/2}} \left(\frac{\hbar}{M\omega_x}\right)^{1/4} \frac{N!}{(N/2)!}, \quad N \text{ par.}$$
(B.5)

La integral en z se evalúa sustituyendo las funciones (2.23), que son reales, y después de un arduo trabajo algebraico se obtiene

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_{n_e}(z)\phi_{n_h}(z)dz = 2\left[\frac{1}{k_{eB}} + \frac{1}{k_{eA}}\frac{m_A^e}{m_B^e}\frac{k_{eB}}{k_{eA}} + \frac{L_z}{2}\left(\frac{m_A^e}{m_B^e}\frac{k_{eB}}{k_{eA}}\right)^2 + \frac{L_z}{2}\right]^{-1/2} \\ \times \left[\frac{1}{k_{hB}} + \frac{1}{k_{hA}}\frac{m_{\parallel A}^h}{m_{\parallel B}^h}\frac{k_{hB}}{k_{hA}} + \frac{L_z}{2}\left(\frac{m_{\parallel A}^h}{m_{\parallel B}^h}\frac{k_{hB}}{k_{hA}}\right)^2 + \frac{L_z}{2}\right]^{-1/2} \\ \times \left[\frac{1}{k_{eB} + k_{hB}} + \frac{1}{k_{eA}^2 - k_{hA}^2}\left(\frac{m_A^e}{m_B^e}k_{eB} - \frac{m_{\parallel A}^h}{m_{\parallel B}^h}k_{hB}\right)\right] \quad .$$
(B.6)

Veamos las integrales que aparecen en la interacción excitón fonón. Para la parte del centro de masas se evalúa

$$\begin{split} \left\langle N' | e^{-iq_x X} | N \right\rangle &= \int\limits_{-\infty}^{\infty} \varphi_{N'}(X) e^{-iq_x X} \varphi_N(X) dX \\ &= \frac{1}{\left(2^{N+N'} N! N'!\right)^{1/2}} \frac{\alpha_M}{\sqrt{\pi}} \int\limits_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha_M^2 X^2} e^{-iq_x X} H_{N'}(\alpha_M X) H_N(\alpha_M X) dX \quad . \end{split}$$

Haciendo el cambio de variables  $\alpha_M X = z$ ,  $-iq_x z/\alpha_M = y$ , y empleando la identidad[38, ec. (7.374.7)]

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(z-y)^2} H_m(z) H_n(z) dz = 2^n \sqrt{\pi} m! y^{n-m} L_n^{n-m}(-2y^2),$$
(B.7)

donde  $L^b_a(\xi)$  son los polinomios asociados de Laguerre, se obtiene el resultado

$$\left\langle N'|e^{-iq_x X}|N\right\rangle = \exp\left(-\frac{q_x^2}{4\alpha_M^2}\right) \min\left[\sqrt{\frac{N'!}{N!}}, \sqrt{\frac{N!}{N'!}}\right] \\ \times \left(-\frac{iq_x}{\sqrt{2}\alpha_M}\right)^{|N'-N|} L_{\max(N,N')}^{|N|'-N|} \left[\left(\frac{q_x}{\sqrt{2}\alpha_M}\right)^2\right] \quad . \tag{B.8}$$

## Bibliografía

- [1] ABRAMOWITZ, M. Y STEGUN, I. A. Handbook of Mathematical Functions. U.S. GPO, Washington, D.C., 1964.
- [2] ALBRECHT, A. C. "On the theory of Raman intensities". J. Chem. Phys. 34, 1476 (1961).
- [3] ALONSO, R. G., SUH, E., RAMDAS, A. K., SAMARTH, N., LUO, H. Y FURDYNA, J. K. "Raman spectroscopy of two novel semiconductors and related superlattices: Cubic  $Cd_{1-x}Mn_xSe$  and  $Cd_{1-x}Zn_xSe$ ". Phys. Rev. B 40, 3720 (1989).
- [4] ANSELM, A. Introduction to Semiconductor Theory. Mir Publishers, Moscow, 1981.
- [5] BARANOV, A. V., INOUE, K., TOBA, K., YAMANAKA, A., PETROV, V. I. Y FEDOROV, A. V. "Resonant hyper-Raman and second-harmonic scattering in a CdS quantum dot system". Phys. Rev. B 53, R1721 (1996).
- [6] BARANOV, A. V., YAMAGUCHI, S. Y MATSUMOTO, Y. "Exciton-LO-phonon interaction in CuCl spherical quantum dots studied by resonant hyper-Raman spectroscopy". Phys. Rev. B 56, 10332 (1997).
- [7] BASTARD, G. Wave Mechanics Applied to Heterostructures. Les Éditions de Physique, France, 1988.
- [8] BAWENDI, M. G., CARROLL, P. J., WILSON, W. L. Y BRUS, L. E. "Luminescence properties of CdSe quantum crystallites: Resonance between interior and surface localized states". J. Chem. Phys. 96, 946 (1992).
- [9] BÖER, K. W. Survey of Semiconductor Physics. Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- [10] BORN, M. Y HUANG, K. Dynamical Theory of Crystal Lattices. Clarendon Press, Oxford, 1968.
- [11] BRINK, D. M. Y SATCHER, G. R. Angular Momentum. Clarendon Press, Oxford, 1968.
- [12] BRUCHEZ, JR, M., MORONNE, M., GIN, P., WEISS, S. Y ALIVISATOS, A. "Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels". Science 281, 2013 (1998).
- [13] CANTARERO, A., TRALLERO-GINER, C. Y CARDONA, M. "Excitons in one-phonon resonant Raman scattering: Frohlich and interference effects". Phys. Rev. B 40, 12290 (1989).

- [14] CARDONA, M. Light Scattering in Solids II, volumen 50 de Topics in Applied Physics. Springer Verlag, Heidelberg, 1982, ch. 2, p. 19.
- [15] CERDEIRA, F., BUCHENAUER, C. J., POLLACK, F. H. Y CARDONA, M. "Stress-induced shifts of first-order Raman frequencies of diamond- and zinc-blende-type semiconductors". Phys. Rev. B 5, 580 (1972).
- [16] CHAMBERLAIN, M. P., TRALLERO-GINER, C. Y CARDONA, M. "Theory of one-phonon Raman scattering in semiconductor microcrystallites". Phys. Rev. B 51, 1680 (1995).
- [17] CHAN, W. C. W. Y NIE, S. "Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection". Science 281, 2016 (1998).
- [18] CHO, K., SUGA, S., DREYBOLD, W. Y WILLMANN, F. "Theory of degenerate 1s excitons in zinc-blende-type crystals in a magnetic field: Exchange interaction and cubic anisotropy". Phys. Rev. B 11, 1512 (1975).
- [19] COMAS, F., PÉREZ-ALVAREZ, R., TRALLERO-GINER, C. Y CARDONA, M. "Polar optical oscillation modes in GaAs-based double heterostructures: long wavelength limit". Superlatt. Microstr. 14, 95 (1994).
- [20] COMAS, F. Y TRALLERO-GINER, C. "Polar optical oscillations of layered semiconductor structures in the long-wavelength limit". Phys. B 192, 394 (1993).
- [21] CUSACK, M. A., BRIDDON, P. R. Y JAROS, M. "Absorption spectra and optical transitions in InAs/GaAs self-assembled quantum dots". Phys. Rev. B 56, 4047 (1997).
- [22] DAVYDOV, A. S. Quantum Mechanic. Instituto del Libro, La Habana, 1969. trad. por D. ter Haar.
- [23] DEBERNARDI, A. Y CARDONA, A. Comunicación privada.
- [24] DRAKE, J. C., TUTOR, J. D. Y ECHEVARRIA, A. "Electronic localization and energy spectrum in semiconductor quantum dots with spheroidal geometry. In *Proceedings of the II International Workshop on Optoelectronic Materials and their Applications (including Solar Cells), La Habana, Cuba, Noviembre 2-6, 1998)* (Pisa, Italy, 1999), F. Leccabue, M. Sanchez, y A. Escobosa, Eds., Edizioni ETS, pp. 169–171.
- [25] EAGLEMANN, D. J. Y CERULLO, M. "Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100)". Phys. Rev. Lett. 64, 1943 (1990).
- [26] EFROS, A. Y RODINA, A. V. "Band edge absorption and luminescence of nonspherical nanometer-size crystals". Phys. Rev. B 47, 10005 (1993).
- [27] EFROS, A. L. "Luminescence polarization of CdSe microcrystals". Phys. Rev. B 46, 7448 (1992).
- [28] EFROS, A. L., ROSEN, M., KUNO, M., NIRMAL, M., NORRIS, D. J. Y BAWENDI, M. "Band edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states". Phys. Rev. B 54, 4843 (1996).

- [29] EKIMOV, A. "Growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glass matrix". J. Lumin. 70, 1 (1996).
- [30] EMPEDOCLES, S. A., NORRIS, D. J. Y BAWENDI, M. G. "Photoluminescence spectroscopy of single CdSe nanocrystallite quantum dots". Phys. Rev. Lett. 77, 3873 (1996).
- [31] FEDOROV, A. V., BARANOV, A. V. Y INOUE, K. "Two-photon transitions in systems with semiconductor quantum dots". Phys. Rev. B 54, 8627 (1996).
- [32] FEDOROV, A. V., BARANOV, A. V. Y INOUE, K. "Exciton-phonon coupling in semiconductor quantum dots: Resonant Raman scattering". Phys. Rev. B 56, 7491 (1997).
- [33] FONSECA, L. R. C., JIMENEZ, J. L., LEBURTON, J. P. Y MARTIN, R. M. "Selfconsistent calculation of the electronic structure and electron-electron interaction in selfassembled InAs-GaAs quantum dot structures". Phys. Rev. B 57, 4017 (1998).
- [34] FRÖHLICH, H. Theory of dielectrics. Oxford University Press, Oxford, 1948.
- [35] GAMMON, D., SNOW, E. S., SHANABROOK, B. V., KATZER, D. S. Y PARK, D. "Homogeneous linewidths in the optical spectrum of a single gallium arsenide quantum dot". Science 273, 87 (1996).
- [36] GARCÍA-CRISTÓBAL, A., CANTARERO, A., TRALLERO-GINER, C. Y CARDONA, M. "Two-LO-phonon resonant Raman scattering in II-VI semiconductors". Phys. Status Solidi B 196, 443 (1996).
- [37] GARCÍA-CRISTÓBAL, A., CANTARERO, A., TRALLERO-GINER, C. Y CARDONA, M. "Resonant hyper-Raman scattering in semiconductors". Phys. Rev. B 58, 10443 (1998).
- [38] GRADSHTEYN, I. S. Y RYZHIK, I. M. Table of integrals, series, and products. Academic Press, San Diego, 1980.
- [39] HAYES, W. Y LOUDON, R. Scattering of Light by Crystals. Wiley, New York, 1978.
- [40] HERMANN, C. Y WEISBUCH, C. " $\vec{k} \cdot \vec{p}$  perturbation theory in III-V compounds and alloys: a reexamination". Phys. Rev. B 15, 823 (1977).
- [41] HOHENBERG, P. Y KOHN, W. "Inhomogeneous electron gas". Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [42] INOUE, K., TOBA, K., YAMANAKA, A., BARANOV, A. V., ONUSHCHENKO, A. A. Y FEDOROV, A. V. "Anomalous features of resonant hyper-Raman scattering in CuBr quantum dots: Evidence of exciton-phonon-coupled states similar to molecules". Phys. Rev. B 54, R8321 (1996).
- [43] INOUE, K. Y WATANABE, K. "Resonant hyper-Raman scattering due to the forbidden LO phonon in SrTiO<sub>3</sub>". Phys. Rev. B 39, 1977 (1989).
- [44] JACKSON, J. D. Classical Electrodynamics. Wiley, New York, 1962.

- [45] JONES, R. O. Y GUNNARSSON, O. "The density functional formalism, its applications and prospects". Rev. Mod. Phys. 61, 689 (1989).
- [46] KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics, 5 ed. Wiley, New York, 1976.
- [47] KLEIN, D., ROTH, R., LIM, A. K. L., ALIVISATOS, A. P. Y MCEUEN, P. L. "A single electron transistor from a cadmium selenide nanocrystal". Nature 389, 699 (2000).
- [48] KLEIN, M. C., HACHE, F., RICARD, D. Y FLYTZANIS, C. "Size dependence of electronphonon coupling in semiconductor nanospheres: The case of CdSe". Phys. Rev. B 42, 11123 (1990).
- [49] KNOX, R. S. Theory of Exciton, supplemento 5 de Solid State Physics. Academic Press, New York, 1963.
- [50] KOHN, W. Y SHAM, L. J. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". Phys. Rev. 140, A1113 (1965).
- [51] KRAUSS, T. D. Y WISE, F. K. "Raman-scattering study of exciton-phonon coupling in PbS nanocrystals". Phys. Rev. B 55, 9860 (1997).
- [52] LAHELD, U. E. Y EINEVOLL, G. T. "Excitons in CdSe quantum dots". Phys. Rev. B 55, 5184 (1997).
- [53] LI, S.-S., XIA, J.-B., YUAN, Z. L., XU, Z. Y., GE, W., WANG, X. R., WANG, Y., WANG, J. Y CHANG, L. L. "Effective-mass theory for InAs/GaAs strained coupled quantum dots". Phys. Rev. B 54, 11575 (1996).
- [54] LONG, D. A. Y STANTON, L. "Studies of nonlinear phenomena: I. theory of the hyper Raman effect". Proc. Roy. Soc. London A 318, 441 (1970).
- [55] LOSS, D. Y DIVINCENZO, D. P. "Quantum computation with quantum dots". Phys. Rev. A 57, 120 (1998).
- [56] LUTTINGER, J. M. Y KOHN, W. "Motion of electrons and holes in perturbed periodic fields". Phys. Rev. 97, 869 (1955).
- [57] MADELUNG, O. Introduction to Solid State Theory, volumen 2 de Springer Series in Solid State Sciences. Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [58] MADELUNG, O., Ed. Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, volumen III/22. Springer, Berlin, 1986.
- [59] MARINI, J. C., STEBE, B. Y KARTHEUSER, E. "Exciton-phonon interaction in CdSe and CuCl polar semiconductor nanospheres". Phys. Rev. B 50, 14302 (1994).
- [60] MENÉNDEZ, E., TRALLERO-GINER, C. Y CARDONA, M. "Vibrational resonant Raman scattering in spherical quantum dots: Exciton effects". Phys. Status Solidi B 199, 81 (1997).

- [61] MENÉNDEZ PROUPIN, E. A. Tesis de Diploma. La Habana, 1995.
- [62] MIKHLIN, S. G. Variational Methods in Mathematical Physics, volumen 50 de International Series of Monographs in Pure and Applied Mathematics. Pergamon Press, Oxford, 1964.
- [63] MORSE, P. M. Y FESCHBACH, H. Methods of Theoretical Physics. McGraw-Hill, New York, 1953.
- [64] NIETO-JALIL, J. Y PÉREZ-ALVAREZ, R. "Optical phonons in II-VI quantum wells". Phys. Stat. Sol. (a) 164, 699 (1997).
- [65] NOMURA, S. Y KOBAYASHI, T. "Exciton-LO-phonon couplings in spherical semiconductor microcrystallites". Phys. Rev. B 45, 1305 (1992).
- [66] PENG, X., MANNA, L., YANG, W., WICKHAM, J., SCHER, E., KADAVANICH, A. Y ALIVISATOS, A. P. "Shape control of CdSe nanocrystals". Nature 404, 59 (2000).
- [67] PRYOR, C. "Eight-band calculations of strained InAs/GaAs quantum dots compared with one-, four-, and six-band approximations". Phys. Rev. B 57, 7190 (1998).
- [68] PUSEP, Y. A., ZANELATTO, G., DA SILVA, S. W., GALZERANI, J. C., GONZALEZ-BORRERO, P. P., TOROPOV, A. I. Y BASMAJI, P. "Raman study of interface modes subjected to strain in InAs/GaAs self-assembled quantum dots". Phys. Rev. B 58, R1770 (1998).
- [69] ROCA, E., TRALLERO-GINER, C. Y CARDONA, M. "Polar optical vibrational modes in quantum dots". Phys. Rev. B 49, 13704 (1994).
- [70] RODDEN, W. S. O., TORRES, C. M. S. Y IRONSIDE, C. N. "Three-dimensional phonon confinement in CdSe microcrystallites in glass". Semicond. Sci. Technol. 10, 807 (1995).
- [71] SCAMARCIO, G., LUGARA, M. Y MANNO, D. "Size-dependent lattice contraction in  $CdS_{1-x}Se_x$  nanocrystals embedded in glass observed by Raman scattering". Phys. Rev. B 45, 13792 (1992).
- [72] SCAMARCIO, G., SPAGNOLO, V., VENTRUTI, G., LUGARA, M. Y RIGHINI, G. C. "Size dependence of electron-LO-phonon coupling in semiconductor nanocrystals". Phys. Rev. B 53, R10489 (1996).
- [73] SHEN, M. Y., GOTO, T., KURTS, E., ZHU, Z. Y YAO, T. "Photoluminescence properties of single CdSe quantum dots in ZnSe obtained by self-organized growth". J. Phys.: Condens. Matter 10, L171 (1998).
- [74] SONG, J. Y ULLOA, S. E. "Geometrical-confinement effects on excitons in quantum disks". Phys. Rev. B 52, 9015 (1995).
- [75] SPRINGHOLZ, G., HOLY, V., PINCZOLITS, M. Y BAUER, G. "Self organized growth of three-dimensional quantum-dot crystals with fcc-like stacking and a tunable lattice constant". Science 282, 734 (1998).

- [76] STRASSBURG, M., KUTZER, V., POHL, U. W., HOFFMANN, A., BROSER, I., LEDENTSOV, N.Ñ., BIMBERG, D., ROSENAUER, A., FISCHER, U., GERTHSEN, D., KRESTNIKOV, I. L., MAXIMOV, M. V., KOP'EV, P. S. Y ALFEROV, Z. I. "Gain studies of (Cd,Zn)Se quantum islands in a ZnSe matrix". Appl. Phys. Lett. **72**, 942 (1998).
- [77] SUN, S., MURRAY, C. B., WALLER, D., FOLKS, L. Y MOSER, A. "Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices". Science 287, 1989 (2000).
- [78] SZABO, A. Y OSTLUNG, N. S. Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications Inc., New York, 1996.
- [79] TERHUME, R. W., MAKER, P. D. Y SAVAGE, C. M. "Measurements of nonlinear light scattering". Phys. Rev. Lett. 14, 681 (1965).
- [80] TRALLERO-GINER, C., CANTARERO, A. Y CARDONA, M. "One-phonon Raman scattering: Fröhlich exciton-phonon interaction". Phys. Rev. B 40, 4030 (1989).
- [81] TRALLERO-GINER, C. Y COMAS, F. "Electron-LO-phonon interaction in semiconductor double heterostructures". Phys. Rev. B 37, 4583 (1988).
- [82] TRALLERO-GINER, C. Y COMAS, F. "Phenomenological treatment of long-wavelength polar optical oscillations in semiconductor nanostructures". Phil. Mag. B **70**, 583 (1994).
- [83] TRALLERO-GINER, C., COMAS, F. Y GARCÍA-MOLINER, F. "Polar optical modes and electron-phonon interaction in semiconductor nanostructures". Phys. Rev. B 50, 1755 (1994).
- [84] TRALLERO-GINER, C., DEBERNARDI, A., CARDONA, M., MENÉNDEZ-PROUPIN, E. Y EKIMOV, A. I. "Optical vibrons in CdSe dots and dispersion relation of the bulk material". Phys. Rev. B 57, 4664 (1998).
- [85] TRALLERO-GINER, C., PÉREZ-ALVAREZ, R. Y GARCÍA-MOLINER, F. Long-wave Polar Modes in Semiconductor Heterostructures. Pergamon Press, New York, 1998.
- [86] VOGT, H. Light Scattering in Solids II, volumen 50 de Topics in Applied Physics. Springer Verlag, Heidelberg, 1982, cap. 4, p. 208.
- [87] WANG, L.-W. Y ZUNGER, A. "Linear combination of bulk bands method for large-scale electronic structure calculations on strained nanostructures". Phys. Rev. B 59, 15806 (1999).
- [88] WATANABE, K., INOUE, K. Y MINAMI, F. "Resonant phenomena of hyper-Ramanscattering of optic phonons in a TiO<sub>2</sub> crystal". Phys. Rev. B 46, 2024 (1992).
- [89] WILSON, L. R., SKOLNICK, M. S., MORIFUJI, M., STEER, M. J., LARKIN, I. A. Y HOPKINSON, M. "Magneto-optical studies of self-organized InAs/GaAs quantum dots". Phys. Rev. B 57, 2073 (1998).

- [90] WOGGON, U. Y GAPONENKO, S. V. "Excitons in quantum dots". Phys. Status Solidi 189, 285 (1990).
- [91] WOJS, A., HAWRYLAK, P., FAFARD, S. Y LACAK, L. "Electronic structure and magnetooptics of self-assembled quantum dots". Phys. Rev. B 54, 5604 (1996).
- [92] WOLF, W. L., STANLEY, S. B. Y MCCARTY, K. A. American Institute Handbook of Physics. McGraw-Hill, New York, 1963.
- [93] ZANELATTO, G., PUSEP, Y. A., MOSHEGOV, N. T., TOPOROV, A. I., BASMAJI, P. Y GALZERANI, J. C. "Raman study of the topology of InAs/GaAs self-assembled quantum dots". J. Appl. Phys. 86, 4387 (1999).