

TESIS CARRERA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
FÍSICAS

**BASES PARA EL DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE
LÁSERES DE CASCADA CUÁNTICA EN EL
INFRARROJO MEDIO**

Lic. Matías Simonetto
Maestrando

Dr. Guillermo Rozas
Director

Miembros del Jurado

Dr. Javier Gómez
Dr. Enrique Kaul
Dr. César Proetto

16 de Diciembre de 2019

Laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica
Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

A mi madre y a mi padre

Índice de contenidos

Índice de contenidos	v
Índice de figuras	vii
Índice de tablas	ix
Resumen	xi
1. Introducción	1
1.1. Láseres de cascada cuántica en el infrarrojo medio	1
1.2. De la presente tesis	2
1.2.1. Marco y objetivos	2
1.2.2. Del ordenamiento y contenido	4
2. Cálculo de estados electrónicos en heteroestructuras	5
2.1. Breve introducción a las heteroestructuras semiconductoras	5
2.2. Del método de la función envolvente	6
2.2.1. Derivación estricta del método de la función envolvente	7
2.2.2. Aproximaciones en el método de la función envolvente	9
2.2.3. Estados electrónicos <i>bulk</i> en semiconductores III-V	12
2.2.4. Modelos derivados	15
2.2.5. Estudio microscópico de la función envolvente	22
2.3. De los excitones	31
2.4. Del sistema Schrödinger-Poisson	33
3. Implementación	37
3.1. Comentarios generales acerca del programa (<i>hera</i>)	37
3.2. Método de diferencias finitas	38
3.2.1. Implementación del modelo <i>p1b</i>	39
3.2.2. Implementación del modelo <i>e2b</i>	40
3.3. Sistema iterativo Schrödinger-Poisson	42

4. Caracterización óptica mediante fotoluminiscencia	45
4.1. Fotoluminiscencia en heteroestructuras	45
4.2. Estudio de pozos de diferentes espesores	50
4.2.1. Análisis elipsométrico de heteroestructuras	50
4.2.2. Espectros de fotoluminiscencia de la serie MQW	52
4.2.3. Comparación con las energías de confinamiento teóricas	56
4.3. Acoplamiento en pozos cuánticos	58
4.3.1. El acoplamiento en los espectros de fotoluminiscencia	60
5. Efecto del campo eléctrico sobre heteroestructuras: resultados preli- minares	63
5.1. Modelado de muestras con campo eléctrico	63
5.2. Fotoluminiscencia con campo eléctrico	66
6. Conclusiones	69
Bibliografía	71
Agradecimientos	79

Índice de figuras

1.1. Diagramas de estados electrónicos en un QCL y transiciones principales	3
2.1. Estructuras de bandas de GaAs y AlAs	14
2.2. Diagrama de los estados electrónicos en un pozo cuántico simple según modelos <i>p1b</i> y <i>e2b</i>	16
2.3. Relaciones de dispersión de la banda de conducción de GaAs según los modelos <i>p1b</i> y <i>e2b</i>	19
2.4. Energías de confinamiento de los estados de la banda de conducción de un pozo cuántico simple según los diferentes modelos	20
2.5. Promedio del potencial de la estructura de pozos finos sobre el plano xy	26
2.6. Potencial no local en el centro de la estructura de pozos finos	26
2.7. Potencial de la estructura para la banda de conducción <i>s</i> y su aproximación, y estados electrónicos en Γ y X para una estructura de dos pozos acoplados	29
2.8. Potencial de mezcla entre la banda de conducción (en Γ) <i>s</i> y la banda de valencia <i>z</i>	30
2.9. Potencial de mezcla entre la banda de conducción en Γ y la banda de conducción en X	30
2.10. Energía de ligadura de un excitón en un pozo cuántico simple	33
2.11. Diagrama mostrando el efecto del dopaje en los estados electrónicos al resolver el sistema Schrödinger-Poisson	35
3.1. Comparación de las energías de los estados de un pozo simple obtenidas por el método <i>p1b</i> , implementado mediante el método de diferencias finitas versus implementado el método de matriz de transferencia	41
4.1. Esquema del proceso de fotoluminiscencia por portadores libres (no excitónico)	46
4.2. Diagrama del montaje utilizado para medir espectros de fotoluminiscencia	47
4.3. Espectros de fotoluminiscencia de muestras <i>bulk</i> y de pozos cuánticos simples con sus ajustes	48

4.4. Mediciones de elipsometría con sus ajustes	52
4.5. Espectros de fotoluminiscencia de la muestra MQW40 a diferentes temperaturas	53
4.6. Anchos de los picos de fotoluminiscencia de los distintos pozos de la muestra MQW a diferentes temperaturas	54
4.7. Energías de confinamiento combinada de los huecos y de los electrones para la serie MQW, simuladas versus medidas por fotoluminiscencia	57
4.8. Diagrama de los estados electrónicos de la banda de conducción en una estructura con pozos cuánticos acoplados	59
4.9. Espectro de fotoluminiscencia de las muestras SL20 y SL20mb a ~ 4 K	61
5.1. Diagrama mostrando el efecto de un campo eléctrico externo en los estados de un sistema de dos pozos acoplados	64
5.2. Energías y solapamientos de las transiciones interbanda de los estados de la figura 5.1	65
5.3. Esquema de la muestra estudiada bajo el efecto de campo eléctrico externo	66
5.4. Energía de transición del pico de fotoluminiscencia, intensidad de tal pico, y corriente pasando por la muestra en función del campo eléctrico aplicado	68

Índice de tablas

4.1. Valores de espesor y concentración obtenidos mediante ajuste de las mediciones de elipsometría	52
4.2. Energías de transición y solapamientos al cuadrado entre los estados de la banda de conducción y los de la banda <i>heavy-hole</i>	59
4.3. Anchos a mitad de altura de los picos de las series MQW (solo pozo de 10 nm) y SL a ~ 4 K	60

Resumen

En el presente trabajo se analizó en profundidad el cálculo de estados electrónicos en heteroestructuras utilizando el método de la función envolvente. Dos modelos que resultan adecuados para el diseño de los estados electrónicos de un láser de cascada cuántica fueron extraídos de tal análisis para ser implementados computacionalmente. La implementación fue realizada utilizando el método de diferencias finitas. Adicionalmente, se implementó también el método iterativo de Schrödinger-Poisson para el cálculo de heteroestructuras dopadas.

Por otro lado, se estudiaron espectros de fotoluminiscencia a distintas temperaturas de heteroestructuras de pozos simples aislados y de pozos acoplados. Las energías de transición obtenidas de estos espectros fue contrastada con los datos de las simulaciones.

Por último, se logró realizar la primer medición en el ámbito del Laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica de espectros de fotoluminiscencia con campo eléctrico externo aplicado.

Palabras clave: LÁSERES DE CASCADA CUÁNTICA, FUNCIÓN ENVOLVENTE, FOTOLUMINISCENCIA

Capítulo 1

Introducción

1.1. Láseres de cascada cuántica en el infrarrojo medio

El rango espectral correspondiente al infrarrojo medio (MIR, 3 a 30 μm) es especialmente importante en aplicaciones de espectroscopía [1], sensado remoto [2] e imágenes en el área de control ambiental y seguridad, entre otras. Todas estas aplicaciones surgen de que muchas moléculas de interés tienen firmas espectrales en el MIR relacionadas con transiciones roto-vibracionales. En los últimos años la demanda de fuentes potentes, compactas y sintonizables en este rango a sido cubierta en mayor medida por emisores láseres de estado sólido y, en particular, por láseres de cascada cuántica (QCLs, *Quantum Cascade Lasers*) [3] [4].

En un láser semiconductor convencional la luz emitida es generada por la recombinación radiativa de electrones de la banda de conducción y huecos de la banda de valencia. Esto restringe la energía emitida a valores mayores al gap de energía del material activo, en el mejor de los casos de varios cientos de meV (el semiconductor simple de menor gap es InAs, con un gap de 0.36 eV o 3.4 μm). En contraste, la luz en un láser de cascada cuántica (QCL) es producida por la transición de electrones de una subbanda de conducción confinada a otra en un sistema de pozos cuánticos acoplados, permitiendo controlar por diseño la energía de emisión. En principio, la energía a la cual emite un QCL puede hacerse arbitrariamente baja reduciendo la separación entre las subbandas de conducción confinadas en los pozos cuánticos, haciendo de los QCLs muy buenos candidatos para láseres en los rangos MIR y FIR (infrarrojo lejano, *far infrared*).

Un QCL es un dispositivo de estado sólido unipolar basado en transiciones electrónicas intersubbanda en heteroestructuras semiconductoras [4]. En su forma habitual, un QCL contiene desde varias decenas a más de cien periodos de una heteroestructura construida típicamente de 3 a 9 pozos cuánticos acoplados por periodo. Cada período,

esquemático en la figura 1.1, consta conceptualmente de dos niveles (inicial $|3\rangle$ y final $|2\rangle$) que forman la transición óptica, y un tercer nivel $|1\rangle$ que permite despoblar eficientemente el nivel óptico final. La aplicación de un campo eléctrico, elegido de modo tal que la subbanda colectora $|1\rangle$ de un período esté conectada a la subbanda inyectora $|3\rangle$ del siguiente, produce un flujo continuo de electrones que pasan por el sistema emitiendo un fotón de la misma energía dentro de cada período.

En la realidad, la configuración de estados electrónicos de cada período es compleja, como se muestra a la derecha de la figura 1.1, que incluye las densidades electrónicas de los estados más importantes. Una cuidadosa ingeniería de los tiempos de vida, las tasas de dispersión, los estados intermedios de conexión, y las probabilidades de túnel entre las unidades emisoras genera la inversión de población entre las dos subbandas láser dentro de la región activa, el requisito previo para la ganancia óptica. Esta ingeniería debe tener en cuenta no solo la imagen estática de la estructura, sino considerar cómo todos los parámetros involucrados se modifican para distintos campos eléctricos, así como el rol que juega la realimentación dinámica entre el transporte electrónico y la emisión óptica estimulada [4]. Esta complejidad hace de los QCLs uno de los desafíos máximos de la manipulación por diseño de estados electrónicos en heteroestructuras [3].

Desde la primera demostración de un QCL en 1994 utilizando una región activa basada en tres pozos cuánticos [5], se han introducido una variedad de diseños buscando optimizar sus prestaciones en potencia, longitud de onda y temperatura. Entre otras, se han desarrollado regiones activas basadas en resonancias dobles con fonones [6], superredes de período variable [7] [8], y transiciones de ligado a continuo [9] [10]. Además del diseño básico de la región activa, muchos de los parámetros de la estructura QCL pueden ser modificados: altura o ancho de las barreras, dopaje, energías del nivel de extracción, materiales. En vista de los muchos parámetros que intervienen y del preciso equilibrio necesario para el funcionamiento de los QCL, simulaciones precisas de las propiedades electrónicas, ópticas, y del transporte de las estructuras, adecuadamente correlacionadas con mediciones experimentales, juegan un papel importante en su diseño.

1.2. De la presente tesis

1.2.1. Marco y objetivos

Como se dijo al comienzo de la sección 1.1, muchos sistemas presentan transiciones roto-vibracionales en el MIR. Un caso de particular importancia para la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) es el de la molécula UF_6 , la cual tiene transiciones cerca de los $16 \mu\text{m}$ que pueden ser explotadas para la separación isotópica de uranio.

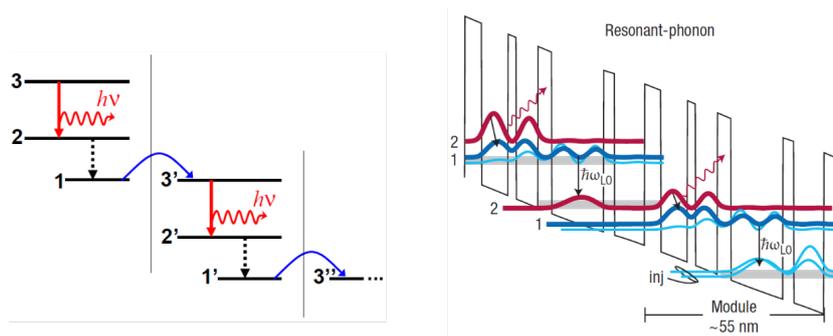


Figura 1.1: *Izquierda:* Esquema de los estados en cada bloque que conforma el período que se repite en la estructura de un QCL. *Derecha:* Esquema calculado para el perfil de la banda de conducción en función de la posición en la dirección de crecimiento de un QCL real (de referencia [11]).

Sin embargo, el rango espectral en torno a los $16 \mu\text{m}$ es inaccesible actualmente dado que coincide con la absorción de dos fonones ópticos en el material del sustrato de preferencia para los QCLs en el infrarrojo medio (InP). En vista de la estratégica potencialidad de esta tecnología, la CNEA impulsó recientemente la creación de un proyecto enfocado al desarrollo de un QCL de longitud de onda cercana a los $16 \mu\text{m}$. Tal proyecto de desarrollo es encarado en el Centro Atómico Bariloche (CAB), conformándose de miembros del Laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica y de la División de Dispositivos y Sensores, con aportes del Grupo de Teoría de la Materia Condensada.

En el marco de tal proyecto es que surge la presente tesis. En particular, el trabajo presentado en los próximos capítulos fue desarrollado en el Laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica. Sin embargo, importantes contribuciones provienen de la División de Dispositivos y Sensores, quienes se encargaron del crecimiento y procesamiento de las muestras estudiadas.

El desarrollo de un QCL se plantea sobre tres pilares fundamentales: simulación y diseño, fabricación, y caracterización experimental. El presente trabajo se enfoca en el primero y en el último de estos tres, buscando sentar adecuadamente sus bases.

En particular, dentro de lo referente a simulación y diseño, se hace foco sobre el cálculo de los estados electrónicos en heteroestructuras semiconductoras (como lo es un QCL). En esta dirección, los objetivos planteados son tanto teóricos como computacionales. Por el lado teórico, se busca no solo obtener modelos que permitan calcular de forma simple los estados electrónicos, sino que además se trata de establecer sus límites de validez. Los objetivos computacionales implican plasmar tales modelos en un programa, cuyo desarrollo debe estar pensado en función del uso como herramienta que se le espera dar. Esto implica que el *software* debe cumplir con ser rápido, versátil y a la vez completo.

Por el lado de la caracterización experimental, es imperativo comprender en pro-

fundidad heteroestructuras simples antes de avanzar hacia la complejidad de un QCL. En este sentido, se tiene como objetivo el observar y poder explicar adecuadamente el efecto que produce el variar ciertos parámetros en heteroestructuras sencillas. La consistencia entre los datos experimentales y los surgidos de las simulaciones es otro de los puntos que será estudiado. Además, no todas las técnicas ópticas necesarias para hacer frente al desarrollo de un QCL se encuentran implementadas en el Laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica. Se tiene como meta comenzar con su implementación, lo que conlleva el armado de nuevos montajes experimentales y el desarrollo de la técnica pertinente.

1.2.2. Del ordenamiento y contenido

Seis capítulos componen a esta tesis. El presente es el capítulo base, el cual trata sobre el *qué queremos hacer y por qué*. El resto de los capítulos ataca cada uno problemas de diferente índole.

El capítulo 2 es marcadamente teórico. En este se derivan o se presentan ecuaciones que son utilizadas en el resto de los capítulos, y también se evalúan algunas de las aproximaciones que se hicieron en el camino. Si la/el lectora/lector tiene interés en saber cómo es que se construye *teóricamente* un pozo cuántico, este es su capítulo, con la advertencia de que para llegar a ecuaciones simples antes hay que ensuciarse un poco. Si no le interesa la teoría, bien puede saltarse la sección 2.2. Sin embargo, algunas de las ecuaciones de esta sección son relevantes para el resto de la tesis. Para facilitarle las cosas, estas están resaltadas al igual que el resto de las ecuaciones fundamentales del capítulo.

Los modelos que son derivados en el capítulo 2 son implementados computacionalmente en el capítulo 3. En este se detallan las bases del funcionamiento del programa para cálculos de estados electrónicos que fue desarrollado en el presente trabajo. Es un capítulo conciso, pero que cubre uno de los trabajos fundamentales de esta tesis.

Lo hecho en el ámbito experimental está desarrollado en los capítulos 4 y 5. En estos se presentan las técnicas utilizadas, se analizan los resultados obtenidos de los experimentos y se los contrasta con cálculos teóricos. El capítulo 5 tiene la particularidad de que trata acerca de mediciones con campo eléctrico, las cuales no se habían realizado antes del presente trabajo dentro del Laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica.

Por último, el capítulo 6 está dedicado a las conclusiones. Se hace una recapitulación de lo hecho, se discute acerca del estado de avance en lo que respecta al diseño y caracterización de un QCL, y se plantean nuevos objetivos para el futuro.

Capítulo 2

Cálculo de estados electrónicos en heteroestructuras

2.1. Breve introducción a las heteroestructuras semiconductoras

Se denomina *heteroestructura semiconductor* (de ahora en adelante simplemente *heteroestructura*) a un cristal integrado por diferentes semiconductores, que presenta características eléctricas y ópticas diferentes a las que poseen los semiconductores que la componen por separado [12]. Las diferencias más importantes entre dos semiconductores se dan por lo general en su gap y en su índice de refracción. En heteroestructuras semiconductoras, diferencias en el gap permiten el confinamiento espacial de electrones y huecos, mientras que diferencias en los índices de refracción pueden ser usadas, por ejemplo, para formar guías de onda.

Una de las formas más comunes en la actualidad de *crecer* heteroestructuras es el método de crecimiento epitaxial por haces moleculares. En esta técnica el crecimiento se realiza en una cámara de ultra alto vacío (UHV, *Ultra High Vacuum*). Los reactivos que van a constituir la heteroestructura son depositados sobre un sustrato en forma de *haces moleculares*. Un haz molecular es creado al calentar una fuente de material hasta que se vaporiza en una celda con un pequeño orificio. A medida que el vapor escapa por el orificio, sus moléculas (o átomos) forman un haz colimado. Esto es así debido a que las condiciones de UHV fuera de la celda permiten que las moléculas (o átomos) que escapan viajen balísticamente por metros sin sufrir colisiones. Comúnmente, varios haces moleculares conteniendo los elementos necesarios para formar el semiconductor y para el dopaje de la muestra son apuntados al sustrato, donde las capas crecen epitaxialmente. En el caso de una heteroestructura planar o multicapa semiconductor, se utiliza esta técnica para crecer capas sucesivas (de algunos nm de espesor) de materiales distintos, con excelente calidad.

2.2. Del método de la función envolvente

En gran parte de los trabajos abocados al estudio de estados electrónicos en heteroestructuras se utiliza el denominado método de la función envolvente (FE). Este método se basa en el hecho de que una nanoestructura multicapa presenta dos componentes de diferente escala. La red cristalina y la naturaleza de los átomos determinan el detalle a escala atómica. A mayor escala, el detalle viene dado por el diseño de la heteroestructura, dado por los espesores y las composiciones de las capas que la componen. Los estados electrónicos en estas estructuras reflejan esta división, presentando también un detalle más bien microscópico y otro de mayor escala. El método de la FE busca sacar provecho de esto. Para eso, los estados cuánticos de los electrones se describen en término de funciones envolventes de baja frecuencia que modulan lentamente a las funciones que varían a nivel atómico.

La aplicación de este método a heteroestructuras semiconductoras se comenzó a popularizar a mediados de la década de los 70. En estos años aparecieron los primeros estudios de pozos cuánticos semiconductores [13], y el método de la FE demostró poder describirlos adecuadamente de manera simple. Grandes avances se dieron en la formulación de este método en estos años, principalmente gracias a los trabajos de Bastard [14][15], White y Sham [16], y Altarelli [17]. Sin embargo, a pesar de su éxito, estas formulaciones carecían de un sustento teórico sólido. Poco trabajo existía sobre la justificación de las aproximaciones utilizadas para arribar a las ecuaciones. En esta dirección, uno de las estrategias utilizadas para validar el método de la FE consistía en contrastar sus resultados con cálculos ab initio para el caso particular de alguna estructura [18]. El problema con esto es que solo ofrece puntos de justificación para las estructuras particulares que fueron calculadas. Fuera de estos casos puntuales, el método de la función envolvente vendría a ser algo así como un método de interpolación.

Este hueco teórico es llenado a finales de la década de los 80 por Burt, quien presenta una derivación exacta del método de la FE. Uno de los mayores beneficios de esto es que, al tratarse de una derivación exacta, permite evaluar las aproximaciones, tanto explícitas como implícitas, que eran adoptadas al aplicar este método. Otro beneficio de esta formulación es que abre las puertas al estudio de diferentes fenómenos que directamente dejaban de ser percibidos a causas de las simplificaciones.

Las secciones que siguen a continuación se dedican a desarrollar, aplicar y verificar el método de la FE en heteroestructuras semiconductoras. Para esto se comienza con una breve recapitulación de la derivación exacta del método, tomada del trabajo de Burt. Luego se presentan una serie de aproximaciones, las cuales permiten arribar a formulaciones de menor complejidad. Por último, la validez de tales aproximaciones es evaluada con ayuda del método del pseudopotencial.

2.2.1. Derivación estricta del método de la función envolvente

El punto de partida es la ecuación de Schrödinger en la representación de ondas planas. Como en el caso de semiconductores III-V la interacción espín-órbita es importante, es necesario incluir la proyección de espín en las ondas planas. Entonces, el punto de partida toma la forma:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \Psi_{\mathbf{G},s}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{G}', s'} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}, s | V + H_{SO} | \mathbf{k}' + \mathbf{G}', s' \rangle \Psi_{\mathbf{G}',s'}(\mathbf{k}') = E \Psi_{\mathbf{G},s}(\mathbf{k}) \quad . \quad (2.1)$$

En esta ecuación, \mathbf{G} es un vector de la red recíproca y \mathbf{k} es un vector de la primera zona de Brillouin (PZB). H_{SO} es la interacción espín-órbita y V es el potencial cristalino de la estructura. La proyección de espín en alguna dirección viene dada por s , la cual puede tomar los valores \uparrow ó \downarrow . Además,

$$\Psi_{\mathbf{G},s}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}, s | \Psi \rangle = \frac{1}{\Omega_T} \int \Psi_s(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] d^3\mathbf{r} \quad , \quad (2.2)$$

$$|\Psi\rangle = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}, s} \Psi_{\mathbf{G},s}(\mathbf{k}) \Delta |\mathbf{k} + \mathbf{G}, s\rangle \quad , \quad (2.3)$$

donde Ω_T es un volumen que abarca toda la estructura de interés. En los límites de Ω_T se aplican condiciones de periodicidad usuales.

Como se dijo en la introducción, el método de la FE busca separar detalles con distinta escala. Para avanzar en esta dirección, se introduce un set completo de funciones con la periodicidad de la red $U_n(\mathbf{r})$. Estas tienen expansiones en ondas planas con espín dadas por

$$|U_n\rangle = \sum_{\mathbf{G}, s} U_{n\mathbf{G}s} |\mathbf{G}, s\rangle \quad . \quad (2.4)$$

Por ser un set periódico completo,

$$|G, s\rangle = \sum_n (U^{-1})_{n\mathbf{G}s} |U_n\rangle \quad (2.5)$$

y

$$\sum_n (U^{-1})_{n\mathbf{G}'s'} U_{n\mathbf{G}s} = \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \delta_{ss'} \quad . \quad (2.6)$$

Por simplicidad, se considera que los U_n son ortonormales, con lo que $(U^{-1})_{n\mathbf{G}s} = U_{n\mathbf{G}s}^*$.

Con esta base se puede escribir

$$\Psi_{\mathbf{G},s}(\mathbf{k}) = \sum_n F_n(\mathbf{k}) U_{n\mathbf{G}s} \quad , \quad (2.7)$$

donde

$$F_n(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}', s'} \Psi_{\mathbf{G}', s'}(\mathbf{k}) U_{n\mathbf{G}'s'}^* \quad . \quad (2.8)$$

Estas F_n son las funciones envolventes (FFEE). Con estas expresiones se llega a que las FFEE verifican

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} F_n(\mathbf{k}) + \frac{\hbar}{m} \sum_{n'} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_{nn'} F_{n'}(\mathbf{k}) + \sum_{n'} \sum_{\mathbf{k}'} H_{nn'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') F_{n'}(\mathbf{k}') = E F_n(\mathbf{k}) \quad , \quad (2.9)$$

donde

$$\mathbf{p}_{nn'} = \sum_{\mathbf{G}_s} \hbar \mathbf{G} U_{n\mathbf{G}_s}^* U_{n'\mathbf{G}_s} = \langle U_n | \mathbf{p} | U_{n'} \rangle \quad (2.10)$$

$$H_{nn'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = T_{nn'} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + V_{nn'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') + H_{SO, nn'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \quad (2.11)$$

$$T_{nn'} = \sum_{\mathbf{G}, s} \frac{\hbar^2 \mathbf{G}^2}{2m} U_{n\mathbf{G}s}^* U_{n'\mathbf{G}s} = \langle U_n | \frac{\mathbf{p}^2}{2m} | U_{n'} \rangle \quad (2.12)$$

$$V_{nn'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}', s, s'} U_{n\mathbf{G}s}^* \langle \mathbf{G} + \mathbf{k}, s | V | \mathbf{G}' + \mathbf{k}', s' \rangle U_{n'\mathbf{G}'s'} \quad (2.13)$$

$$= \langle U_n | \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) V \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) | U_{n'} \rangle \quad (2.14)$$

$$H_{SO, nn'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}', s, s'} U_{n\mathbf{G}s}^* \langle \mathbf{G} + \mathbf{k}, s | H_{SO} | \mathbf{G}' + \mathbf{k}', s' \rangle U_{n'\mathbf{G}'s'} \quad (2.15)$$

$$= \langle U_n | \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) H_{SO} \exp(i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) | U_{n'} \rangle \quad . \quad (2.16)$$

La versión en el espacio real de 2.9 es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 F_n(\mathbf{r}) + \sum_{n'} -\frac{i\hbar}{m} \mathbf{p}_{nn'} \cdot \nabla F_{n'}(\mathbf{r}) + \sum_{n'} \int H_{nn'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') F_{n'}(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' = E F_n(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.17)$$

donde

$$H_{nn'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{\Omega_T} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) H_{nn'}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}') \quad . \quad (2.18)$$

Para esta transformación se usó que

$$F_n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.19)$$

y

$$F_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega_T} \int F_n(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.20)$$

Hasta este punto, todo es exacto. Las ecuaciones 2.17 y 2.18 no son más que una reformulación de la ecuación de partida (ec. 2.1). En el camino lo que se hizo fue separar los detalles de distinta escala. El detalle atómico, de mayor frecuencia y con la periodicidad de la red, se encuentra contenido en las ecuaciones 2.10-2.16. El detalle macro, dado por las F_n , queda determinado por ec. 2.9 (ec. 2.17 en espacio real). La frecuencia de este detalle macro se encuentra limitada, ya que su expansión en ondas planas se limita a la PZB.

El detalle micro y el macro no se puede separar por completo. Al fin y al cabo, la heteroestructura es una sola. La composición de una capa (detalle macro) obviamente depende de la naturaleza de los átomos en esa sección del sólido (detalle micro). En las ecuaciones, esto se ve reflejado en que las ec. 2.10-2.16 dependen tanto de \mathbf{k} como de la base U_n . Las aproximaciones realizadas en la próxima sección logran simplificar la formulación justamente gracias a que apuntan a profundizar la separación de los detalles macro y micro.

2.2.2. Aproximaciones en el método de la función envolvente

Claramente, en la ecuación 2.17 el término más complicado es el que contiene a $H(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Se puede demostrar [19] que a medida que uno se aleja de las interfaces de la heteroestructura (digamos hacia dentro de la capa de material “a”) se tiene que

$$H_{nn'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow H_{nn'}^a \Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad , \quad (2.21)$$

con

$$H_{nn'}^a = \langle U_n | H^a | U_{n'} \rangle \quad (2.22)$$

y donde $\Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es la expansión en ondas planas de la función delta restringida a la PZB. En este límite, ec. 2.17 resulta ¹:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 F_n(\mathbf{r}) + \sum_{n'} -\frac{i\hbar}{m} \mathbf{p}_{nn'} \cdot \nabla F_{n'}(\mathbf{r}) + \sum_{n'} H_{nn'}^a F_{n'}(\mathbf{r}) = E F_n(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.23)$$

Es común extender la validez de esta ecuación a toda la heteroestructura, incluyendo

¹Notar que como F_n tiene una expansión en ondas planas limitada a la primer zona de Brillouin no hay aproximación alguna al descartar la integral.

interfaces. Para esto se reemplaza a $H_{nn'}^a$ por un $H_{nn'}^{bulk}$ que depende de la posición,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 F_n(\mathbf{r}) + \sum_{n'} -\frac{i\hbar}{m}\mathbf{p}_{nn'} \cdot \nabla F_{n'}(\mathbf{r}) + \sum_{n'} H_{nn'}^{bulk}(\mathbf{r}) F_{n'}(\mathbf{r}) = E F_n(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.24)$$

donde $H_{nn'}^{bulk}(\mathbf{r}) = H_{nn'}^i$ cuando \mathbf{r} pertenece a una capa de material “i”.

Hasta ahora nada se dijo de la naturaleza de la base U_n . Podría elegirse cualquier set completo (y ortonormal) para cumplir tal rol, pero existe un set que sobresale del resto y es el que hace tan exitoso el modelo de la función envolvente. Tal set es el que se compone por las soluciones correspondiente al hamiltoniano *bulk* de alguno de los materiales de la estructura (digamos “a”). Como se necesita que tal base tenga la periodicidad de la red, se toman las soluciones del centro de zona (Γ). Entonces,

$$H^a U_n = E_n^a U_n \quad , \quad (2.25)$$

siendo E_n^a la energía de la banda n en el centro de zona. Con esta elección, para \mathbf{r} perteneciente a una capa de material “a” tenemos que $H_{nn'}(\mathbf{r}) = E_n^a \delta_{n,n'}$. De esta forma no solo estamos ganando simplicidad por la $\delta_{nn'}$, sino que además obtenemos una manera directa de conectar este formalismo con datos experimentales, siendo que E_n^a es en muchos casos fácil de medir por diversas técnicas.

Pero, ¿qué pasa con $H_{nn'}(\mathbf{r})$ cuando \mathbf{r} no corresponde a una capa de material “a”? Supongamos que estamos en una capa de material “b” en lugar de una de “a”. En este caso,

$$H_{nn'}^{bulk}(\mathbf{r}) = \langle U_n^a | H^b | U_{n'}^a \rangle \quad . \quad (2.26)$$

En general, poco se puede decir exactamente del término de la derecha. Sin embargo, en ciertos conjuntos de materiales sucede que los estados electrónicos en el centro de zona se asemejan bastante. Esto da pie a la aproximación

$$|U_n^a\rangle \sim |U_n^b\rangle \quad \rightarrow \quad \langle U_n^a | H^b | U_n^a \rangle \sim \langle U_n^b | H^b | U_n^b \rangle = E_n^b \delta_{n,n'} \quad (2.27)$$

Afortunadamente, esta aproximación es válida en los materiales que componen las heteroestructuras estudiadas en este trabajo: GaAs, AlAs y sus aleaciones². Con esto podemos reescribir la ec. 2.24 como

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 F_n(\mathbf{r}) + \sum_{n'} -\frac{i\hbar}{m}\mathbf{p}_{nn'} \cdot \nabla F_{n'}(\mathbf{r}) + E_n(\mathbf{r}) F_n(\mathbf{r}) = E F_n(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.28)$$

donde $E_n(\mathbf{r}) = E_n^i$ cuando \mathbf{r} pertenece a una capa de material “i”.

Usualmente en heteroestructuras planares se conserva la simetría cristalina de tras-

²Ver sección 2.2.5

lación en el plano perpendicular a la dirección de crecimiento. Si se considera que z es la dirección de crecimiento, y que se mantiene la simetría de translación en el plano xy , entonces las funciones envolventes tienen la forma

$$F(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_\perp \cdot \mathbf{r}) F(z) \quad (2.29)$$

De ahora en más se considera que esta simetría se mantiene y se consideraran solo los estados con $\mathbf{k}_\perp = 0$. Entonces,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 F_n}{dz^2} + \sum_{n'} -\frac{i\hbar}{m} p_{nn'}^z \frac{dF_n}{dz} + E_n(z) F_n(z) = E F_n(z) \quad (2.30)$$

Si bien esta última ecuación resulta considerablemente más amena que la ec. 2.17, todavía tenemos que lidiar con una cantidad infinita de funciones envolventes. Pero, para un autoestado de la estructura con energía E , aquellas funciones envolventes correspondientes a E_n mas cercanos a E van a contribuir más que aquellas que correspondan a $E_{n'}$ mas lejanos. Entonces, si estamos interesades en autoestados dentro de un rango de energía, podemos dividir las funciones envolventes en dos grupos. Uno, denotado con “s”, que contiene a $F_s, F_{s'}, \dots$, con $E_s, E_{s'}, \dots$, pertenecientes al rango de energía de interés. Y otro, denotado con “r”, que contiene a $F_r, F_{r'}, \dots$, con $E_r, E_{r'}, \dots$, fuera de dicho rango. Las FFEE de este último grupo pueden ser eliminadas en pos de las FFEE dominantes del grupo “s”. Para esto aplicamos la ecuación 2.30 con $n = r$ y consideramos que las funciones envolventes varían lentamente. Entonces, se tiene aproximadamente que

$$F_r \simeq (E - E_r(z))^{-1} \sum_{s'} \frac{-i\hbar}{m} p_{rs'}^z \frac{dF_{s'}}{dz} \quad (2.31)$$

Substituyendo esto en la ec. 2.30 con $n = s$ se obtiene

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{s'} \frac{d}{dz} \gamma_{ss'}(E, z) \frac{dF_{s'}}{dz} + \sum_{s'} \frac{-i\hbar}{m} p_{ss'}^z \frac{dF_{s'}}{dz} + E_s(z) F_s(z) = E F_s(z) \quad (2.32)$$

con

$$\gamma_{ss'}(E, z) = \delta_{ss'} + \frac{2}{m} \sum_r p_{sr}^z [E - E_r(z)]^{-1} p_{rs'}^z \quad (2.33)$$

Estas dos últimas ecuaciones son las bases para los modelos que se implementaron en el presente trabajo. Cabe, entonces, recapitular las aproximaciones realizadas para llegar a ellas:

1. Se despreció el efecto de las interfaces (al extender la validez de la ec. 2.21 a toda la estructura).

2. Se supuso que los autoestados *bulk* de diferentes materiales son similares (ec. 2.27)
3. Se consideró exactamente un set de FFEE, tratando al resto solo a segundo orden (ec. 2.31).

Las aproximaciones 1 y 2 son evaluadas en la sección 2.2.5. La aproximación 3 es considerada en la sección de 2.2.4, donde se ve el efecto de variar la cantidad de FFEE que son consideradas de forma exacta.

El paso siguiente es particularizar las ec. 2.32 y 2.33 para los casos relevantes en este trabajo. Esto implica elegir cuales son los estados que deben formar parte del grupo “s”. Se busca que este grupo sea lo mas pequeño posible y, al mismo tiempo, que el modelo que se derive describa adecuadamente el sistema. Las características de los principales candidatos para este grupo son presentadas en la próxima sección.

2.2.3. Estados electrónicos *bulk* en semiconductores III-V

Para sacarle el mayor provecho posible al set U_n elegido es conveniente conocerlas un poco. Como se mencionó anteriormente, este set se compone por los autoestados del hamiltoniano *bulk* de alguno de los materiales de la estructura ³. Para un material “a” (*bulk*) el hamiltoniano puede escribirse como

$$H^a = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V^a + H_{SO} \quad . \quad (2.34)$$

El problema de obtener estos autoestados para el caso de materiales con estructura tipo zinc-blenda (como el GaAs y el AlAs) fue resuelto por Kane. En su trabajo [20], Kane propuso que los autoestados del hamiltoniano anterior pueden ser descritos en términos de las soluciones W_i de

$$\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V^a \right) W_i = E_i W_i \quad . \quad (2.35)$$

Estas soluciones tienen propiedades de simetría que se derivan de la simetría de V^a (la cual es la simetría del cristal). De estas W_i , 4 (8 contando la degeneración de espín) tienen energías cercanas al *gap* del semiconductor. Las correspondientes a la banda de conducción se denotan $W_{s,\uparrow}$ y $W_{s,\downarrow}$ (\uparrow y \downarrow indican la proyección de espín). Las funciones W_s (sin tener en cuenta el espín) transforman como la representación Γ_1 del grupo (simple) T_d^2 . Las funciones de la banda de valencia vienen denotadas por $W_{x,\uparrow}$, $W_{y,\uparrow}$, $W_{z,\uparrow}$, $W_{x,\downarrow}$, $W_{y,\downarrow}$, $W_{z,\downarrow}$. Todas estas son degeneradas y, sin considerar espín, estas transforman según la representación Γ_{15} .

³Notar que, estrictamente, deben elegirse los autoestados de *uno* de los materiales que componen la estructura. Si se aplica la aproximación 2 de la sección anterior esta elección resulta irrelevante.

Debido a las simetrías de las soluciones de la ec. 2.35, los elementos de matriz del operador momento verifican que

$$p_{sz}^z = \langle W_s | p_z | W_z \rangle = p_{sx}^x = p_{sy}^y \quad (2.36)$$

$$p_{xz}^z = p_{yz}^z = p_{sx}^z = p_{sy}^z = 0 \quad , \quad (2.37)$$

lo cual será de utilidad en la próxima sección.

En el centro de zona (punto Γ), las combinaciones de W_i que diagonalizan el hamiltoniano con interacción espín-órbita (ec. 2.34) son ⁴

$$U_{c,\alpha} = W_{s,\downarrow} \quad (2.38)$$

$$U_{hh,\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2}} (W_{x,\uparrow} + iW_{y,\uparrow}) \quad (2.39)$$

$$U_{lh,\alpha} = \frac{1}{\sqrt{6}} (W_{x,\uparrow} - iW_{y,\uparrow}) + \sqrt{\frac{2}{3}} W_{z,\downarrow} \quad (2.40)$$

$$U_{so,\alpha} = \frac{1}{\sqrt{3}} (W_{x,\uparrow} - iW_{y,\uparrow}) - \frac{1}{\sqrt{3}} W_{z,\downarrow} \quad (2.41)$$

$$(2.42)$$

$$U_{c,\beta} = W_{s,\uparrow} \quad (2.43)$$

$$U_{hh,\beta} = \frac{1}{\sqrt{2}} (W_{x,\downarrow} - iW_{y,\downarrow}) \quad (2.44)$$

$$U_{lh,\beta} = -\frac{1}{\sqrt{6}} (W_{x,\downarrow} + iW_{y,\downarrow}) + \sqrt{\frac{2}{3}} W_{z,\uparrow} \quad (2.45)$$

$$U_{so,\beta} = -\frac{1}{\sqrt{3}} (W_{x,\downarrow} + iW_{y,\downarrow}) - \frac{1}{\sqrt{3}} W_{z,\uparrow} \quad . \quad (2.46)$$

Los subíndices c , hh , lh y so hacen referencia a las bandas de conducción, *heavy-hole*, *light-hole* y *split-off*, respectivamente. Los estados c pertenecen a la representación Γ_6 del grupo doble, los estados hh y lh pertenecen a Γ_8 , y los so a la Γ_7 .

En Γ , la banda de conducción se encuentra a una energía E_G por arriba de de las bandas hh y lh , las cuales son degeneradas (figura 2.1). La banda so se encuentra Δ por debajo de hh y lh . La separación de la banda *split-off* viene dada por la interacción espín-órbita, siendo

$$\Delta = \frac{3i\hbar}{4m^2c^2} \langle X | \frac{\partial V}{\partial x} p_y - \frac{\partial V}{\partial y} p_x | Y \rangle \quad . \quad (2.47)$$

Cerca del punto Γ , la dispersión de las diferentes bandas en la dirección z puede aproximarse según

$$E(k_z) \simeq \frac{\hbar}{2m_n} k_z^2 \quad (2.48)$$

⁴Usualmente los estados de la banda de conducción vienen multiplicados por i . En este caso resulta conveniente no hacerlo (ver nota al pie de página 18).

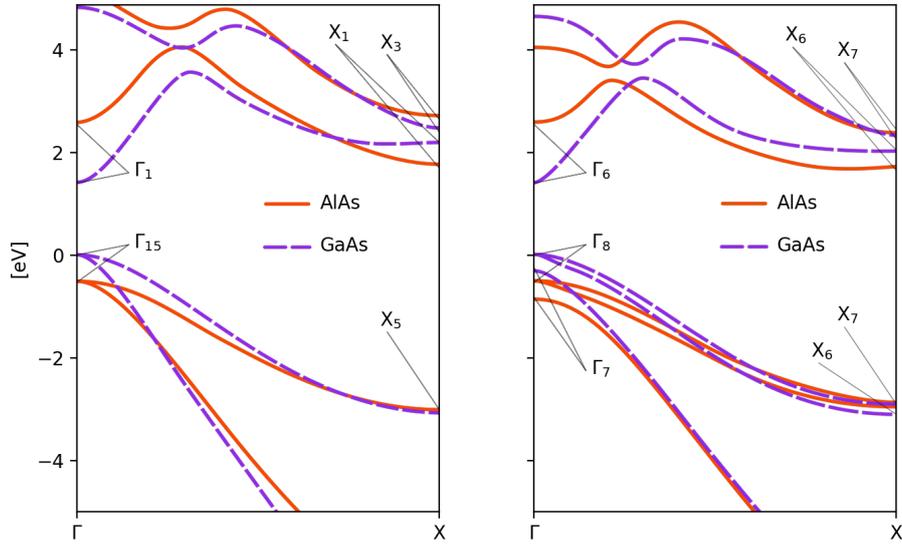


Figura 2.1: Estructura de bandas del GaAs y del AlAs en la dirección (001). *Izquierda:* sin interacción spin-órbita. *Derecha:* con interacción spin-órbita. Los estados en los puntos de alta simetría se denotan según la notación de Parmenter [21] (grupo simple para el caso de la derecha, grupo doble para el de la izquierda). Los datos fueron adaptados de referencias [22][23][24].

donde m_n es la masa efectiva de la banda n ($n = c, lh, hh, so$). La banda de conducción es cóncava hacia arriba en Γ , por lo que su masa efectiva es positiva. En cambio, las tres bandas de valencia son cóncavas hacia abajo, resultando negativas sus masas efectivas. Los nombres de las bandas hh y lh justamente hacen referencia a estas masas efectivas: la banda *heavy-hole* presenta una masa efectiva mayor (en valor absoluto) que la banda *light-hole*.

En general, la banda de conducción se encuentra casi completamente vacía, mientras que las de valencia casi llenas. A fin de simplificar la descripción del sistema se puede dar por sentado que las bandas de valencia están efectivamente llenas⁵. Entonces, en lugar de hacer un seguimiento de todos los electrones de estas bandas se hace un seguimiento de los electrones *ausentes*. La ausencia de un electrón constituye, entonces, una cuasipartícula, denominada “hueco”. Su masa es la misma que la de un electrón, pero su carga es opuesta. De ahora en más se hará uso de estos huecos cuando se hable acerca de las bandas de valencia, mientras que para la banda de conducción se recurrirá al tradicional electrón.

⁵Para muchos casos prácticos, una banda llena es despreciable. Por ejemplo, las bandas llenas no aportan a la conductividad eléctrica de un material.

2.2.4. Modelos derivados

Con lo desarrollado en las secciones anteriores ya se tiene todo lo necesario para derivar modelos específicos para este trabajo. Por supuesto, se busca que los modelos sean lo más sencillos posibles, pero que al mismo tiempo den resultados satisfactorios. Usualmente la simplicidad de un modelo físico se logra acotando su rango de utilidad, y esta no es la excepción.

El modelo más sencillo, presentado a continuación, es válido muy cerca de mínimos y máximos de bandas. En el punto Γ , es aplicable tanto a la banda de conducción como a las bandas de valencia. Si queremos alejarnos de los fondos o los topes de bandas, necesitamos complejizar el modelo. Esto puede hacerse de muchas formas, dependiendo del rango de energía de interés. Por debajo del gap las cosas son un poco más complejas que por encima, debido a la multitud de bandas de valencia. Afortunadamente, este trabajo está más bien enfocado a los estados que se encuentran por arriba del gap. Son estos los que determinan el funcionamiento (o no) de un QCL. El segundo modelo que se presenta en esta sección apunta a estos estados.

Antes de comenzar a desarrollar los modelos cabe hacer una aclaración acerca de la nomenclatura. Las formulaciones siguientes fueron implementadas numéricamente, tal como se describe en el siguiente capítulo. A la hora de programar, resultó práctico tener nombres cortos con lo que hacer referencias a los modelos. Al primero de los modelos se lo denominó *p1b*, por tratarse de un modelo parabólico de una banda. Al segundo se lo apodó *e2b*. El final de este nombre hace referencia a las dos bandas involucradas en el modelo.

Modelo parabólico de una banda (*p1b*)

La versión más simple de la ecuación 2.32 es la que surge al considerar una sola banda para el grupo “s”. Esto da:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \frac{1}{m_s(z)} \frac{d}{dz} F_s(z) - \frac{i\hbar}{m} p_{ss}^z \frac{dF_s}{dz} + E_s(z) F_s(z) = E F_s(z) \quad , \quad (2.49)$$

donde

$$\frac{1}{m_s(z)} = \frac{\gamma_{ss}(z)}{m} \quad , \quad (2.50)$$

donde se eliminó la dependencia de γ_{ss} de E suponiendo que $E - E_r(z) \simeq E_s(z) - E_r(z)$. Se considera que las $m_s(z)$ se comportan análogamente a $E_s(z)$: $m_s(z) = m_s^a(z)$ cuando z pertenece a una capa de material “a”.

Las bandas “s” relevantes en heteroestructuras son, principalmente, las que se encuentran cerca del gap. Es decir, las bandas de conducción y de valencia. En los materiales GaAs, AlAs y sus aleaciones estas bandas presentan extremos en el punto Γ (ver

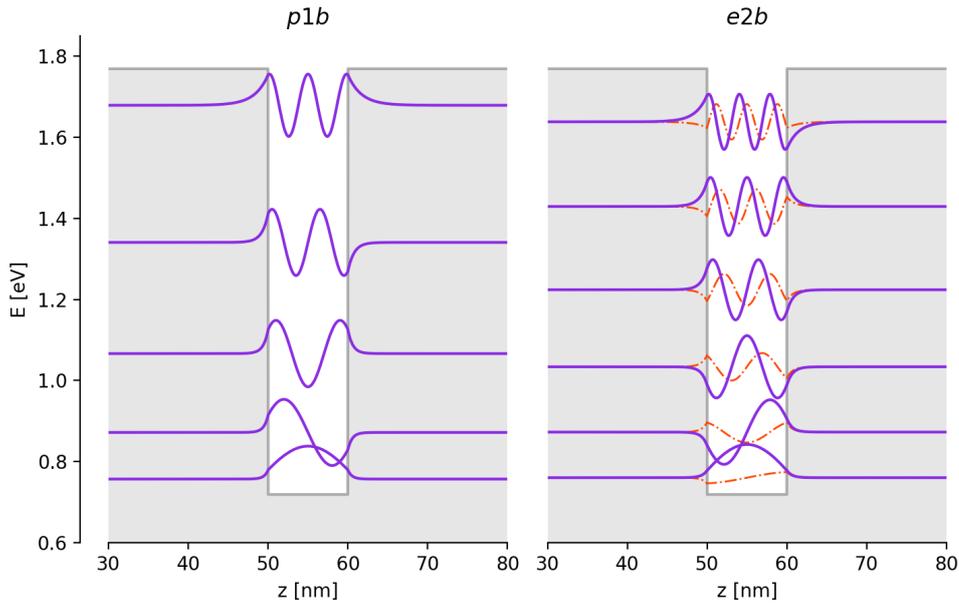


Figura 2.2: Diagrama de los estados electrónicos en un pozo cuántico simple. *Izquierda:* Calculados utilizando el modelo *p1b*. *Derecha:* Calculados utilizando el modelo *e2b*. Las líneas punteadas en el caso *e2b* representan la función envolvente de la banda efectiva de valencia.

figura 2.1), por lo que p_{ss}^z es nulo. Así, la ec. 2.49 se simplifica a

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \frac{1}{m_s(z)} \frac{d}{dz} F_s(z) + E_s(z) F_s(z) = E F_s(z) \quad . \quad (2.51)$$

En algunos trabajos suele hacerse referencia a esta ecuación como la “ecuación de masa efectiva” (*effective mass equation*). En otros recibe el nombre de “modelo de Ben Daniel-Duke”. Esta ecuación no es más que la descripción de una partícula de masa $m_s(z)$ moviéndose en un potencial de forma $E_s(z)$. ¿No es sorprendente? Todo lo anterior se redujo a resolver un problema simple de la Física Cuántica básica.

En la figura 2.2 se muestra la aplicación de este modelo a un pozo cuántico simple. Este pozo corresponde a la banda de conducción de una heteroestructura de GaAs/AlAs. La sección del pozo es una capa de GaAs, mientras que las barreras son capas de AlAs. La forma del pozo viene dada por $E_s(z)$ en la ec. 2.51, que depende de las energías de las bandas de conducción en el punto Γ de los materiales *bulk* (ver figura 2.1).

Una característica relevante de esta formulación es que la dispersión subyacente de la banda “s” en cada material es parabólica. Esto puede verse aplicando el modelo a un material *bulk*. Si bien las bandas pueden considerarse parabólicas cerca de los toques o fondos, esta aproximación pierde validez cuando nos alejamos en energía. Cada banda se comporta parabólicamente en mayor o menor medida. Por ejemplo, esta descripción funciona bien para la banda *hh* en un amplio rango. La banda de conducción, en cambio,

se desvía relativamente rápido del comportamiento parabólico. Como esta banda es la que da origen a los QCLs, resulta necesario un modelo capaz de describir esta no-parabolicidad. El siguiente modelo logra este objetivo.

Modelo efectivo no-parabólico de dos bandas (e2b)

Cuando la energía de los estados se aleja del extremo de la banda “s” las aproximaciones del modelo *p1b* comienzan a fallar. Para evitar esto se puede ampliar el grupo “s”, añadiendo bandas cercanas. En principio, podría hacerse que el grupo “s” contenga a todas las soluciones dadas en las ecuaciones 2.38-2.46. Esto mejoraría significativamente la descripción de las bandas de valencia y de conducción. Sin embargo, si uno se enfoca en la banda de conducción el tamaño del problema puede reducirse.

Comencemos, de hecho, incluyendo en el grupo “s” todos los estados cercanos al gap: *c*, *hh*, *lh* y *so*. Estos están dados en las ec. 2.38-2.46. El problema que se tiene ahora es de dimensión 8×8 . Cuando se considera que \mathbf{k}_\perp es nulo, el hamiltoniano de 8×8 que gobierna a las FFEE, dado por la ec. 2.32, resulta diagonal en bloques. Los bloques de 4×4 corresponden a los sets α y β en los que se dividen los 8 estados. Gracias que estos bloques son idénticos, solo es necesario enfocarse en uno. En otras palabras, las FFEE para los sets α y β son iguales. Lo que se tiene entonces es que

$$\mathbf{H}_F \mathbf{F} = E \mathbf{F} \quad , \quad (2.52)$$

con

$$\mathbf{H}_F = \begin{bmatrix} E_G(z) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dz} \gamma_c(z) \frac{d}{dz} & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} P \frac{d}{dz} & -\sqrt{\frac{1}{3}} P \frac{d}{dz} \\ 0 & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dz} \gamma_{hh}(z) \frac{d}{dz} & 0 & 0 \\ -\sqrt{\frac{2}{3}} P \frac{d}{dz} & 0 & \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dz} \gamma_{lh}(z) \frac{d}{dz} & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}} P \frac{d}{dz} & 0 & 0 & -\Delta(z) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dz} \gamma_{so}(z) \frac{d}{dz} \end{bmatrix} \quad , \quad (2.53)$$

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} F_c(z) \\ F_{hh}(z) \\ F_{lh}(z) \\ F_{so}(z) \end{bmatrix} \quad , \quad (2.54)$$

$$P = -\frac{i\hbar}{m} \langle S | p_z | Z \rangle \quad , \quad (2.55)$$

y donde $\gamma_i = \gamma_{ii}$ con $i = c, hh, lh, so$.

Ahora, si los estados de interés se encuentran cercanos a la banda de conducción,

entonces el problema puede reducirse usando las combinaciones

$$\begin{aligned} U_{v1} &= \sqrt{\frac{2}{3}}U_{lh} - \frac{1}{\sqrt{3}}U_{so} \\ U_{v2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}U_{lh} + \sqrt{\frac{2}{3}}U_{so} \end{aligned} \quad , \quad (2.56)$$

con lo que

$$\mathbf{H}_F = \begin{bmatrix} E_G(z) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dz} \gamma_c(z) \frac{d}{dz} & P \frac{d}{dz} & 0 \\ -P \frac{d}{dz} & -\frac{\Delta(z)}{3} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dz} \gamma_{vd1}(z) \frac{d}{dz} & \frac{\sqrt{2}}{3} \Delta(z) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dz} \gamma_{vn}(z) \frac{d}{dz} \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{3} \Delta(z) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dz} \gamma_{vn}(z) \frac{d}{dz} & -\frac{2}{3} \Delta(z) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dz} \gamma_{vd2}(z) \frac{d}{dz} \end{bmatrix} \quad , \quad (2.57)$$

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} F_c(z) \\ F_{v1}(z) \\ F_{v2}(z) \end{bmatrix} \quad , \quad (2.58)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{vd1}(z) &= \frac{1}{3} (2\gamma_{lh}(z) + \gamma_{so}(z)) \\ \gamma_{vd2}(z) &= \frac{1}{3} (\gamma_{lh}(z) + 2\gamma_{so}(z)) \quad , \\ \gamma_{vn}(z) &= \frac{\sqrt{2}}{3} (\gamma_{lh}(z) - \gamma_{so}(z)) \end{aligned} \quad (2.59)$$

donde la banda hh fue descartada por estar completamente desacoplada. Este cambio de base es útil ya que muestra que los estados cercanos a la banda de conducción van a tener contribuciones principalmente de U_c y de U_{v1} . En estas condiciones, se puede aproximar

$$F_{v2}(z) = \frac{1}{E_G + 2\Delta(z)/3} \left(\frac{\sqrt{2}\Delta(z)}{3} F_{v1}(z) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dz} \gamma_{vn}(z) \frac{d}{dz} F_{v1}(z) \right) \quad . \quad (2.60)$$

Entonces, el problema se reduce a uno de solo dos bandas, con ^{6 7}

$$\mathbf{H}_{F,e2b} = \begin{bmatrix} E_G(z) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dz} \gamma_c(z) \frac{d}{dz} & P \frac{d}{dz} \\ -P \frac{d}{dz} & E_v(z) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dz} \gamma_v \frac{d}{dz} \end{bmatrix} \quad , \quad (2.61)$$

donde

$$E_v(z) = -\frac{\Delta(z) E_G(z)}{3E_G(z) + 2\Delta(z)} \quad , \quad (2.62)$$

⁶Gracias a la base elegida, la matriz resulta real.

⁷Adicionalmente, hay que tener en cuenta el *offset* de las bandas al pasar de una capa a otra. Esto implica sumar a la diagonal de ec. 2.61 un término $vbo(z)$. Por simplicidad se lo omite, pero queda implícito.

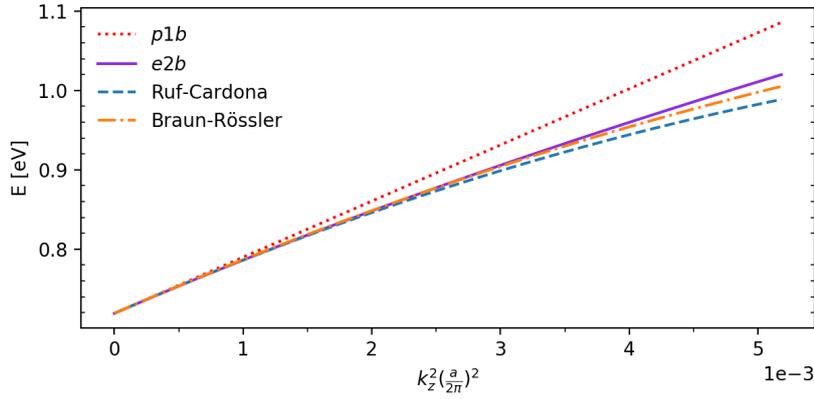


Figura 2.3: Relaciones de dispersión de la banda de conducción de GaAs *bulk* obtenida con los modelos *p1b* y *e2b*, comparada con las obtenidas en referencia [25] y [26].

$$\gamma_v(z) = \gamma_{vd1}(z) + \frac{2\sqrt{2}}{3} \frac{\Delta(z)}{E_G(z) + 2\Delta(z)/3} \gamma_{vn}(z) \quad , \quad (2.63)$$

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} F_c(z) \\ F_{v1}(z) \end{bmatrix} \quad . \quad (2.64)$$

Así, la energía del estado se obtiene resolviendo ec. 2.52 y la función de onda resulta

$$\Psi(\mathbf{r}) = F_c(z) U_c(\mathbf{r}) + F_{v1}(z) U_{v1}(\mathbf{r}) \quad (2.65)$$

Los valores de γ_c , γ_{vd} y γ_{vn} viene dados por:

$$\begin{aligned} \gamma_{lh} &= -\gamma_1 - 2\gamma_2 + \frac{2E_P}{3E_G} \\ \gamma_{so} &= -\gamma_1 + \frac{1E_P}{3E_G} \\ \gamma_c &= 1 + 2F \quad , \\ \gamma_{vd1} &= -\gamma_1 - \frac{4}{3}\gamma_2 + \frac{5E_P}{9E_G} \\ \gamma_{vn} &= -\frac{2\sqrt{2}}{3}\gamma_2 + \frac{\sqrt{2}E_P}{9E_G} \end{aligned} \quad (2.66)$$

en donde $E_P = 2mP^2/\hbar^2$. Tanto los parámetros de Luttinger γ_1 y γ_2 , como los parámetros F y E_P se encuentran tabulados para el GaAs y el AlAs [22]. Ningún parámetro queda libre.

Si bien se comenzó el desarrollo con todas las bandas de valencia y la de conducción, al final el modelo solo tiene 2 bandas. Una de estas es la de conducción, mientras que la otra es una banda efectiva que agrupa el efecto de las bandas de valencia.

Antes de aplicar este modelo a un pozo, se puede corroborar su no-parabolicidad.

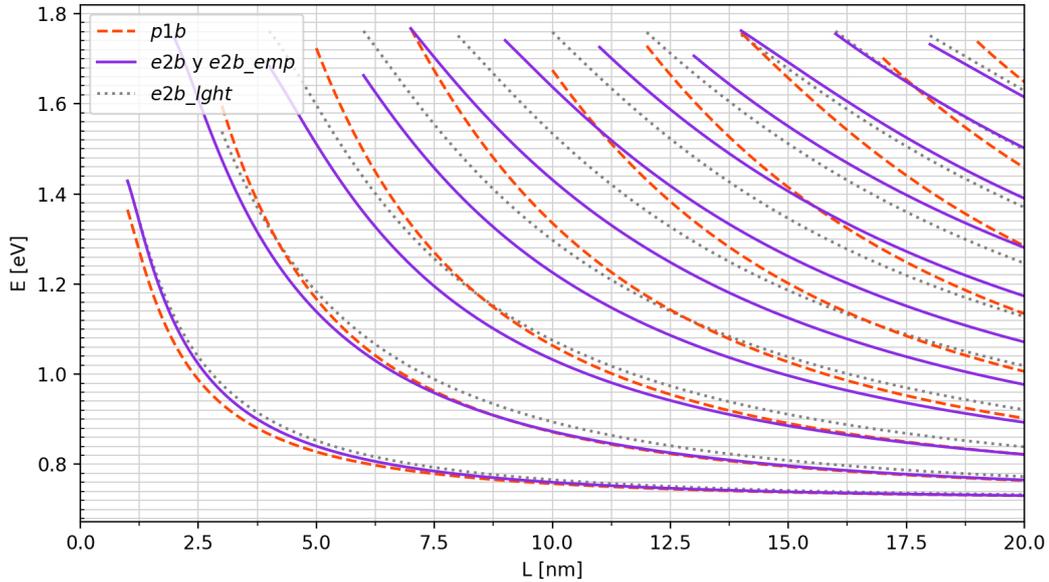


Figura 2.4: Energías de confinamiento de los estados de la banda de conducción de un pozo cuántico simple según los diferentes modelos.

Para esto se resuelve el sistema dado por las ec. 2.52, 2.61 y 2.64 para el caso del GaAs *bulk*. Los resultados para la banda de conducción se pueden ver en la figura 2.3. En esta gráfica la línea recta corresponde al modelo parabólico. El modelo *e2b* coincide con el *p1b* cuando k es pequeño, pero se desvía a hacia menores energías al aumentar k . A modo de comparación, en la misma figura se muestran resultados similares de Ruf y Cardona [25], y de Braun y Rössler [26]. Los resultados de Braun y Rössler son estimados usando un hamiltoniano similar al de ec. 2.33. Los de Ruf y Cardona resultan de mediciones magneto-ópticas⁸. En ambos casos la comparación resulta satisfactoria.

En la figura 2.2 (derecha) se muestran los resultados de aplicar este modelo al mismo pozo cuántico utilizado con el modelo *p1b*. A diferencia del caso de una banda, ahora se tienen dos FE para cada estado de la heteroestructura. A bajas energías la no-parabolicidad prácticamente no afecta los resultados. Esto se puede notar en el estado fundamental, cuya energía es similar en ambos modelos y que tiene una contribución casi nula de la segunda FE. A medida que se va hacia estados superiores, la contribución de la segunda FE aumenta, como así también lo hace la diferencia energética con el modelo *p1b*. Las energías de los estados obtenidos con el modelo *e2b* son menores, como es de esperarse ya que la no-parabolicidad actúa en esta dirección. Tanto es así que hasta se obtiene un estado confinado más con este modelo.

Lo comentado en el párrafo anterior se muestra en función del espesor del pozo en la figura 2.4. En esta figura se muestra la energía de cada uno de los estados confinados

⁸Ruf y Cardona [25] también hacen uso de un hamiltoniano de 2×2 para describir sus mediciones, con la diferencia de que se trata de uno *empírico*.

para espesores de pozo desde 1 *nm* hasta 20 *nm*. Cabe notar que el efecto de la no-parabolicidad no está determinado por la energía de confinamiento. Por ejemplo, a 1.2 *eV* el modelo *e2b* cae por encima del *p1b* para el caso del estado fundamental. A la misma energía, el modelo *e2b* cae por debajo del *p1b* para el primer estado excitado. En general, se ve que la no-parabolicidad aumenta ligeramente la energía del estado fundamental mientras que reduce la de los estados excitados. Resultados similares fueron reportados por Nelson *et. al.* [27] y por Meney *et. al.*[28]⁹.

Siendo que las FFEE varían lentamente, cabe preguntarse si son relevantes los términos con derivadas segundas en la diagonal de la ec. 2.61. Poder descartar estas derivadas segundas sería beneficioso en lo que a implementación numérica respecta, dando lugar a una versión *light* del modelo *e2b*. Para responder esta pregunta se calcularon los estados confinados en pozos cuánticos simples descartando estos términos. Los resultados se muestran en la figura 2.4 bajo la etiqueta *e2b_light*. Se puede ver que el desprejar estos términos no tiene efecto para el estado fundamental, pero trae consecuencias importantes para los estados excitados.

A pesar de que no se puede simplemente desprejar las derivadas segundas del modelo *e2b*, existe una forma de eliminarlas. Para esto se propone una versión empírica del hamiltoniano de ec. la 2.61:

$$\mathbf{H}_{F,e2b}^{emp} = \begin{bmatrix} E_G(z) & P_{emp}(z) \frac{d}{dz} \\ -P_{emp}(z) \frac{d}{dz} & E_{V,emp}(z) \end{bmatrix}, \quad (2.67)$$

donde $E_{V,emp}$ y P_{emp} son parámetros libres. A este modelo se lo denominó *e2b_emp*.

Los parámetros libres $E_{V,emp}$ y P_{emp} se ajustaron de forma tal que reproduzcan las relaciones de dispersión obtenidas para los materiales *bulk* al usar el modelo *e2b* (ver figura 2.3). Haciendo esto se obtuvo que $P_{emp}^{GaAs} = 0,87283eV/nm$, $E_{V,emp}^{GaAs} = 0,20405eV$, $P_{emp}^{AlAs} = 0,83466eV/nm$, $E_{V,emp}^{GaAs} = -0,44587eV$, considerando el cero de energía en el tope de la banda de valencia original del GaAs (ver nota al pie de página 18). Con estos valores, los resultados arrojados por el modelo *e2b_emp* son indistinguibles de los del modelo *e2b*, tanto para los materiales *bulk* como para pozos cuánticos (en la figura 2.4 ambos modelos debieron representarse con la misma línea).

Un último comentario acerca de *e2b*. Se dijo que uno de los beneficios de este modelo es su capacidad de reproducir la no-parabolicidad de la banda de conducción. Otro enfoque usado comúnmente para el mismo fin es el de usar la ecuación de masa efectiva (ec. 2.51) pero con una masa efectiva que depende de la energía. Tal ecuación puede derivarse fácilmente del hamiltoniano de *e2b_emp* (ec. 2.67) eliminando F_{v1} en

⁹En este trabajo Meney *et. al.* analizan un hamiltoniano similar al del modelo *e2b*, solo que no hacen una derivación exacta del mismo. Esto los lleva a asumir que γ_c y γ_v tienen el mismo signo, lo cual deriva en soluciones espurias. Evaluando γ_c y γ_v con las ecuaciones recién presentadas se llega a que $\gamma_c < 0$ mientras que $\gamma_v > 0$, lo que evita las soluciones espurias.

pos de F_c . Haciendo esto se llega a:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \frac{1}{m_c^*(E)(z)} \frac{d}{dz} F_c(z) + E_G(z) F_c(z) = E F_c(z) \quad , \quad (2.68)$$

con

$$m_c^*(E) = \frac{\hbar^2 (E - E_{V,emp}(z))}{2P_{emp}^2} \quad . \quad (2.69)$$

Aunque las energías de los estados que se obtienen usando este enfoque son los mismos que los de modelo $e2b_{emp}$, los autoestados no son iguales. Al resolver ec. 2.70 solo se obtiene F_c , y suele ignorarse a F_{v1} [29]. La consecuencia es que la descripción de los estados es más pobre, sobre todo para los niveles excitados.

Inclusión de campo eléctrico externo

Una de las variables externas que afectan a los estados electrónicos en heteroestructuras es el campo eléctrico que es aplicado sobre la misma. Siendo que tal *bias* es indispensable para el funcionamiento de un QCL, resulta imprescindible que los modelos propuestos sean capaces de incluirlo. Afortunadamente, resulta sencillo hacer que los modelos cumplan con este requerimiento.

En la práctica, el campo es aplicado paralelo a la dirección de crecimiento. Al aplicar este campo E_p , que se supone constante, los electrones se ven afectados por un potencial extra de forma $E_p z$. Para ver su efecto en los modelos se hace el remplazo $V \rightarrow V + E_p z$ en la ecuación 2.1 y se realiza todo el desarrollo nuevamente suponiendo despreciable la variación de $E_p z$ entre celdas unidad. Haciendo esto se llega a que

$$\mathbf{H}_F \rightarrow \mathbf{H}_F + E_p z \mathbf{I} \quad , \quad (2.70)$$

donde \mathbf{H}_F es el hamiltoniano de las FFEE de los modelos $p1b$, $e2b$ y $e2b_{emp}$ (ec. 2.51, 2.61 y 2.67, respectivamente), e \mathbf{I} es la matriz identidad correspondiente.

2.2.5. Estudio microscópico de la función envolvente

La gran ventaja que ofrece el método de la función envolvente es la posibilidad de olvidarnos del detalle microscópico de la heteroestructura. Como se demostró en secciones anteriores, realizando ciertas suposiciones es posible llegar a expresiones que nos permiten calcular estados electrónicos de la estructura las cuales solo requieren parámetros de los materiales *bulk* y el diseño de las capas.

En este capítulo se evalúan pseudo-cuantitativamente algunas de las aproximaciones realizadas en la sección “Aproximaciones en el método de la función envolvente”. Para esto es necesario un detalle microscópico de la estructura, el cual viene dado por el potencial V en ec. la 2.1. Adicionalmente, si queremos meternos en el ámbito micro,

necesitamos los estados base U_n . Ambas necesidades se pueden solventar recurriendo al método del pseudo-potencial, el cual se describe brevemente a continuación.

El camino a seguir es el siguiente. Primero, utilizando el método del pseudopotencial se obtendrán los potenciales cristalinos del GaAs y del AlAs *bulk*. Con estos, se calcularán los autoestados de los materiales en el centro de zona, resolviendo la ec. 2.35. Estos autoestados¹⁰ cumplirán el rol de U_n . Luego se construirá el potencial cristalino de dos heteroestructuras que servirán de ejemplo. Esto se hará empalmando adecuadamente los potenciales de los materiales *bulk*. Este potencial junto con los autoestados *bulk* será utilizado para evaluar el término más complicado del método de la función envolvente: $V_{nn'}(z, z')$ (la versión en el espacio real y unidimensional de la 2.14). La forma de este potencial permitirá entender y pseudo-cuantificar el efecto de las interfaces. Por simplicidad, y ya que la intención no es obtener datos exactos de rigurosa validez cuantitativa, se dejará de lado la interacción espín-órbita.

Método del pseudopotencial

Los electrones de valencia de los átomos son los responsables de muchas de las propiedades relevantes de las heteroestructuras. Estos electrones se localizan más que nada en partes externas de los átomos, mientras que el resto de los electrones lo hacen más cerca del núcleo. A pesar de esto, las funciones de onda de los electrones de valencia no son nulas cerca del núcleo. Y no solo no son nulas, sino que además pueden presentar grandes oscilaciones en esta zona debido a que deben ser ortogonales con las funciones de onda de los electrones de las capas internas.

Afortunadamente es posible extirpar de la función de onda original estas oscilaciones, obteniendo una función de onda más suave. Esta versión suavizada es denominada “pseudo-función de onda”, y verifica un “pseudo-hamiltoniano” con un “pseudo-potencial”. Las oscilaciones extraídas de la función de onda original son consideradas en el pseudo-Hamiltoniano. Puede pensarse que el rol de estas oscilaciones en este pseudo-hamiltoniano es el de “apantallar” al potencial real del núcleo. Esta versión apantallada es el pseudo-potencial. El potencial real y el pseudo-potencial convergen en las afueras de los átomos. Por el contrario, en las cercanías del núcleo el potencial real diverge mientras que el pseudo-potencial se mantiene acotado.

El pseudo-potencial de un cristal se puede armar sumando los pseudo-potenciales atómicos de los átomos que lo conforman. Así, por ejemplo, el pseudo-potencial de un cristal de GaAs puede escribirse como [30]

$$V_{GaAs}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} [v_{Ga}(|\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{Ga} - \mathbf{R}|) + v_{As}(|\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_{As} - \mathbf{R}|)] \quad (2.71a)$$

¹⁰En realidad, son los autoestados del GaAs los que se usan para la base U_n . Los autoestados del AlAs son calculados para comparaciones posteriores.

$$V_{GaAs}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega_c} \sum_{\mathbf{G}} [v_{Ga}(|\mathbf{G}|) e^{i\mathbf{G}(r-\tau_{Ga})} + v_{As}(|\mathbf{G}|) e^{i\mathbf{G}(r-\tau_{As})}] , \quad (2.71b)$$

donde \mathbf{R} y \mathbf{G} son vectores de la red directa y de la red recíproca, respectivamente, y τ_{Ga} y τ_{As} son las posiciones de correspondientes átomos dentro de la celda unidad. Ω_c es el volumen de la celda unidad. Los pseudo-potenciales atómicos v_i pueden ser determinados ajustando diversos resultados experimentales como así también de primeros principios.

Los valores de los factores atómicos $v_j(q)$ de la ecuación 2.71 disminuyen en valor absoluto aproximadamente según $1/q^2$, por lo que a fines prácticos la suma de la ec. 2.71 puede acotarse a valores de \mathbf{G} tal que $|\mathbf{G}| \leq G_0$, para algún valor G_0 . Además, resulta conveniente escribir las sumatorias de ondas planas de la ec. 2.71b explicitando que transforman de acuerdo a la representación Γ_1 del grupo de simetría del cristal (T_d^2). De esta forma,

$$V_{GaAs}(\mathbf{r}) = \sum_{i \leq i_0} \left[v_{Ga}^{(i)} U_{\Gamma_1}^{(i)}(r - \tau_{Ga}) \right] + \left[v_{As}^{(i)} U_{\Gamma_1}^{(i)}(r - \tau_{As}) \right] . \quad (2.72)$$

Teniendo el potencial¹¹, los estados *bulk* del GaAs se obtienen resolviendo la ecuación de Schrodinger con el hamiltoniano¹²:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_{GaAs} \quad . \quad (2.73)$$

Por el teorema de Bloch, las autofunciones de un hamiltoniano con simetría de traslación se pueden escribir como

$$\Psi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} U_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) , \quad (2.74)$$

donde $U_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r})$ es una función con la periodicidad de la red. Aprovechando esta periodicidad, las funciones de Bloch se expanden en ondas planas según

$$U_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{k},n}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad , \quad (2.75)$$

con

$$U_{\mathbf{k},n}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_c} \int_{\Omega_c} U_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad . \quad (2.76)$$

En la práctica, la sumatoria sobre vectores de la red recíproca se acota a vectores con módulo menor a cierto valor G_0 (puede o no ser el mismo G_0 usado para expandir el potencial).

¹¹Por brevedad, de ahora en adelante se omitirá el prefijo “pseudo”. Simplemente se hablará de funciones de onda y de potenciales, quedando implícito que en realidad se hace referencia a sus versiones “pseudo”.

¹²Se ignora la interacción espín-órbita

Reemplazando la ec. 2.74 en ec. 2.73 se obtiene que las funciones de Bloch verifican

$$\left[\frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_{GaAs} \right] U_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k},n} U_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.77)$$

Para resolver la ec. 2.77 conviene explotar la simetría del cristal. Esto se logra simetrizando la ec. 2.75 como

$$U_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r}) = \sum_{i,\alpha,j} C_{\alpha,j}^{(i)} U_{\alpha,j}^{(i)} \quad , \quad (2.78)$$

donde $U_{\alpha,j}^{(i)}$ es una combinación de ondas planas con $G^2 = (2\pi/a)^2 i$ que transforma según la fila j de la representación α del grupo de simetría del vector de onda \mathbf{k} . Con esta simetrización el hamiltoniano queda diagonal en bloques ya que los elementos de matriz del hamiltoniano entre combinaciones correspondientes a diferentes representaciones son nulos.

Usando estas ecuaciones se procedió a calcular el potencial y los autoestados *bulk*. Para obtener el potencial cristalino de la ec. 2.72 se utilizaron los factores atómicos $v_j(q)$ reportados en referencia [30]. Para la expansión tanto del potencial como de las funciones de onda se utilizaron ondas planas con $|\mathbf{G}| \leq G_0 = \sqrt{12}$. Tales expansiones se simetrizaron según el grupo T_d^2 , para lo cual se utilizaron los resultados de referencia [31], los cuales se extendieron usando los proyectores de referencia [32] hasta el valor de $G_0^2 = 12$. Los bloques de hamiltoniano correspondientes a cada representación se diagonalizaron numéricamente, obteniéndose así las soluciones *bulk* para los materiales GaAs y AlAs. De acuerdo con la notación anterior, la solución correspondiente a la banda de conducción es denominada W_s y las de la banda de valencia W_x , W_y y W_z (estas son las soluciones en Γ correspondiente al caso sin interacción espín-órbita de la figura 2.1). Adicionalmente se calculó el estado de simetría X_1 de la banda de conducción en el punto X de la zona de Brillouin (ver figura 2.1), el cual se denota W_{X_1} (no confundir con W_x).

Las energías de las soluciones concuerdan con lo reportado por quienes generaron los factores atómicos del pseudo-potencial [30], pero presentan ciertas diferencias con los valores experimentales. Sin embargo, en general este pseudo-potencial reproduce aceptablemente la estructura de bandas del GaAs y del AlAs, por lo que esta discrepancia se considera irrelevante para el presente estudio.

Siguiendo con la ruta planeada, en la próxima sección los potenciales y autoestados *bulk* son utilizados para evaluar el efecto de las interfaces en los estados electrónicos.

Efecto de las interfaces

Con el fin de apreciar el efecto de las interfaces en el método de la función envolvente se simuló dos estructuras. Ambas consisten de dos pozos de GaAs entre barreras de

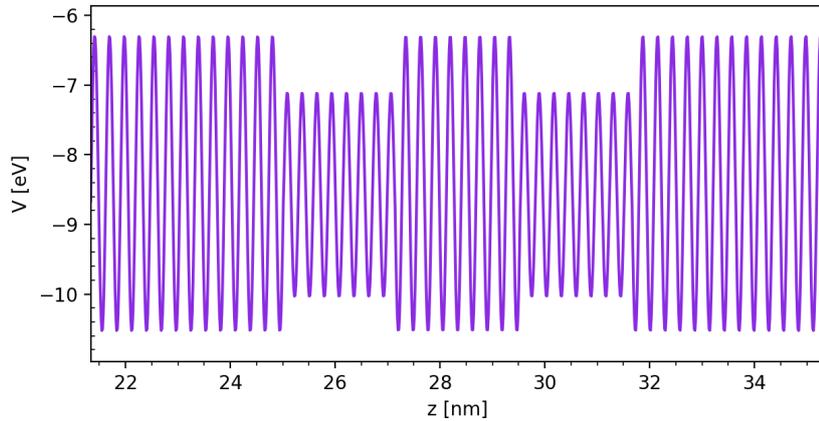


Figura 2.5: Promedio del potencial de la estructura de pozos finos sobre el plano xy .

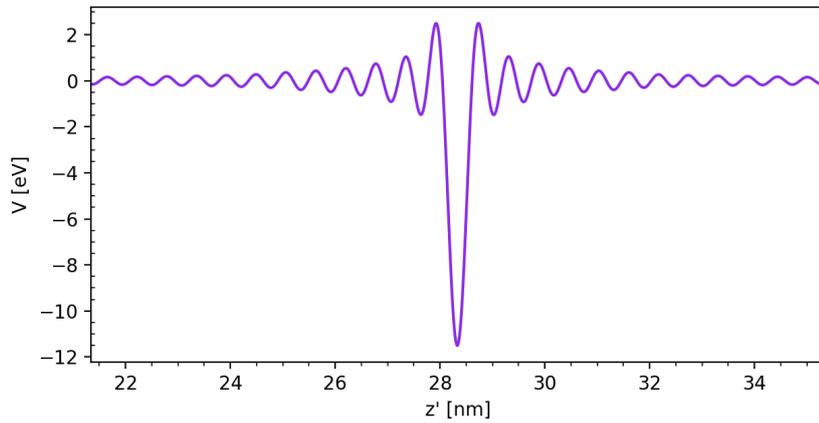


Figura 2.6: Potencial no local en el centro de la estructura de pozos finos.

AlAs. En la primera los pozos son de 15 monocapas, separados por una barrera de 17 monocapas, y con barreras de 176 monocapas a ambos lados. La segunda consiste de pozos de 79 monocapas, con una barrera intermedia de 81 monocapas, y con barreras de 80 monocapas a los lados. Las interfaces se colocaron entre medio de las monocapas, de forma que al pasar de una barrera a un pozo el potencial cambia del de AlAs al de GaAs. En la figura 2.5 se puede apreciar, a modo de ejemplo, el promedio sobre el plano xy del potencial cristalino de la estructura de pozos finos (las barreras de los costados se extienden mas allá de lo mostrado en esta figura). Las monocapas se aprecian fácilmente.

Habiéndose construido el potencial cristalino de la heteroestructura ($V(\mathbf{r})$, ver figura 2.5), y habiéndose obtenido las soluciones *bulk* ($W_i(\mathbf{r})$) se procedió a calcular $V_{nn'}(z, z')$. Este es el análogo unidimensional en espacio real de ec. 2.14. Viene dado por

$$\begin{aligned}
V_{nn'}(z, z') &= \frac{1}{L_T} \sum_{k_z, k'_z} \exp(ik_z z) V_{nn'}(k_z, k'_z) \exp(-ik'_z z') \\
&= \frac{1}{L_T} \sum_{k_z, k'_z} \exp(ik_z z) \langle W_n | \exp(-ik_z z) V(z) \exp(ik'_z z) | W_{n'} \rangle \exp(-ik'_z z') \quad .
\end{aligned} \tag{2.79}$$

donde se uso ec. 2.14 con las funciones base W_i , y donde L_T es el espesor total de la estructura. La ecuación 2.79 fue evaluada numéricamente para $n, n' = s, x, y, z, X_1$. Para esto se evaluó $W_n(z)V(z)W_{n'}$ en una grilla de 4001 puntos. A partir de esta grilla, y con ayuda del algoritmo *fft*, se obtuvo una matriz de 4001×4001 . Tal matriz se corresponde¹³ con $V_{nn'}(k, k')$. Usando nuevamente *fft*, se volvió al espacio real, obteniéndose así $V_{nn'}(z, z')$ en forma de una matriz de 4001×4001 .

Lo primero que se pudo notar fue que efectivamente la no-localidad del potencial no es relevante. En todos los casos $V_{nn'}(z, z')$ mostró un excelente acuerdo con la aproximación¹⁴

$$V_{nn'}(z, z') \simeq V_{nn'}(z) \Delta(z, z') = \sum_{k_z} \langle W_n | V(z) \exp(ik_z z) | W_{n'} \rangle \exp(-ik_z z) \Delta(z, z') \quad . \tag{2.80}$$

Esta ecuación, a comparación del comportamiento límite planteado en ec. la 2.21, contempla el efecto de las interfaces. A modo de ejemplo, en la figura 2.6 se muestra $V_{ss}(z, z')$ para z fijo en el centro de estructura, en donde se ve con claridad la función delta restringida a la PZB ($\Delta(z, z')$).

Mas allá de la no-localidad, existe otra aproximación que se hizo al despreciar las interfaces. Esta es la de considerar que $V_{nn'}(z)$ es igual a $V_{nn'}^{bulk}(z)$ en toda la estructura. $V_{nn'}^{bulk}(z)$ viene definido análogamente a $H_{nn'}^{bulk}(z)$: es igual a $V_{nn'}^a$ cuando z pertenece a una capa de material “a”, con $V_{nn'}^a = \langle W_n | V^a(z) | W_{n'} \rangle$. Claramente, es razonable que esto sea cierto lejos de las interfaces, donde la estructura se parece más a un material *bulk*. Pero no es claro que esto sea así en cercanías de las interfaces. Y no lo es. La diferencia entre $V_{nn'}$ y $V_{nn'}^{bulk}$ se puede apreciar en la figura 2.7, donde se grafica el caso particular de $n = n' = s$ para la estructura de pozos más finos. Como se espera, $V_{ss} \rightarrow V_{ss}^{bulk}$ lejos de las interfaces, mientras que en cercanía de estas se presentan oscilaciones de Gibbs, consecuencia de que las FFEE se encuentran limitadas a expansiones de ondas planas con k dentro de la PZB.

Cabe preguntarse qué tan significativa es la diferencia entre V_{ss} y V_{ss}^{bulk} . Para res-

¹³En realidad, la matriz que se obtiene usando *fft* no tiene los vectores limitados a la PZB como es necesario. Esto se arregló simplemente llevando a cero a todo elemento de la matriz con k o k' de modulo mayor a π/a (a: parámetro de red del GaAs).

¹⁴Para una fundamentación de esta aproximación ver apendice de referencia [19].

ponder a esta pregunta se calcularon los estados electrónicos utilizando el modelo $p1b$ para las estructuras mencionadas. Al hacer esto, los estados obtenidos se corresponden con V_{nn}^{bulk} , siendo que este es el que utiliza en el modelo $p1b$. La diferencia entre V_{nn} y V_{nn}^{bulk} fue entonces aplicada perturbativamente a primer orden a los estados de las diferentes bandas. Esto arrojó aumentos en las energía de confinamientos de entre 10 meV y 100 meV en la estructura de pozos más finos, dependiendo de la banda. Tal aumento de la energía de confinamiento de los estados actúa alejando los estados de las bandas de valencia de los de la de conducción. En el caso de la estructura de pozos más gruesos los resultados fueron un orden de magnitud menor. El menor efecto de las interfaces en el caso de los pozos más gruesos se deriva de que los estados electrónicos se encuentran menos confinados, por lo que tienen menor densidad en las interfaces. Por supuesto, estos cálculos aproximados no permiten sacar conclusiones precisas, pero sí dan un indicativo de qué tanto se les puede exigir a los modelos derivados en secciones anteriores. Una particularidad de $V_{nn'}^{bulk}$ es que es nulo para $n \neq n'$ para los estados s , z , x , y . Esto es consecuencia de la simetría del V^a de los materiales. Al transformar como Γ_1 , V^a no puede acoplar estados Γ_1 con Γ_{15} , ni tampoco los diferentes estados *partners* dentro de Γ_{15} (x , y , z). Sin embargo, la simetría se ve reducida en las interfaces. Por esta razón $V_{nn'}$ sí puede generar mezclado de las bandas. Un ejemplo de lo recién mencionado se puede ver en la figura 2.8. En esta gráfica se comparan V_{sz}^{bulk} y V_{sz} , corroborándose que la versión *bulk* es nula en toda la estructura, mientras que V_{sz} presenta valores no nulos justamente en las zonas de las interfaces. Por otro lado, tanto V_{sx} como V_{sy} resultan nulos incluso en las interfaces, consecuencia de que la ruptura de simetría solo se da en la dirección z .

Más allá de que V_{sz} no es nulo, su *efecto* si lo es. Simplemente sucede que las bandas s y z se encuentran demasiado lejos en energía. Pero existe un caso interesante donde el efecto de mezcla puede ser apreciable. Esto tiene lugar entre estados de la banda de conducción del punto Γ y estados de la misma banda en el punto X . Un ejemplo de tales estados se puede ver en la figura 2.7. Los estados del punto Γ (marcados con línea continua) se hallan confinados en las capas de GaAs. La situación es diferente para los estados del punto X (marcados con línea intermitente): la energía del estado W_{X_1} es mayor en el GaAs que en el AlAs (ver figura 2.1), por lo que su confinamiento se da en la capa central de AlAs. La energía de los estados confinados fundamentales de ambas bandas resultan muy similares en estas estructuras, abriendo la posibilidad de que un potencial de mezcla genere efectos apreciables. El potencial de mezcla correspondiente (V_{sX_1}) se muestra en la figura 2.9. Como se necesita que los estados tengan la periodicidad de la red fue necesario replegar la PZB, trayendo así los estados X_1 al centro de zona. Las sumatorias sobre k_z se acotaron para tener en cuenta este replegamiento. El efecto de este potencial de mezcla sobre los estados fundamentales¹⁵ en Γ fue evaluado

¹⁵En realidad, uno de estos es el fundamental (el simétrico), mientras que el otro es el primer

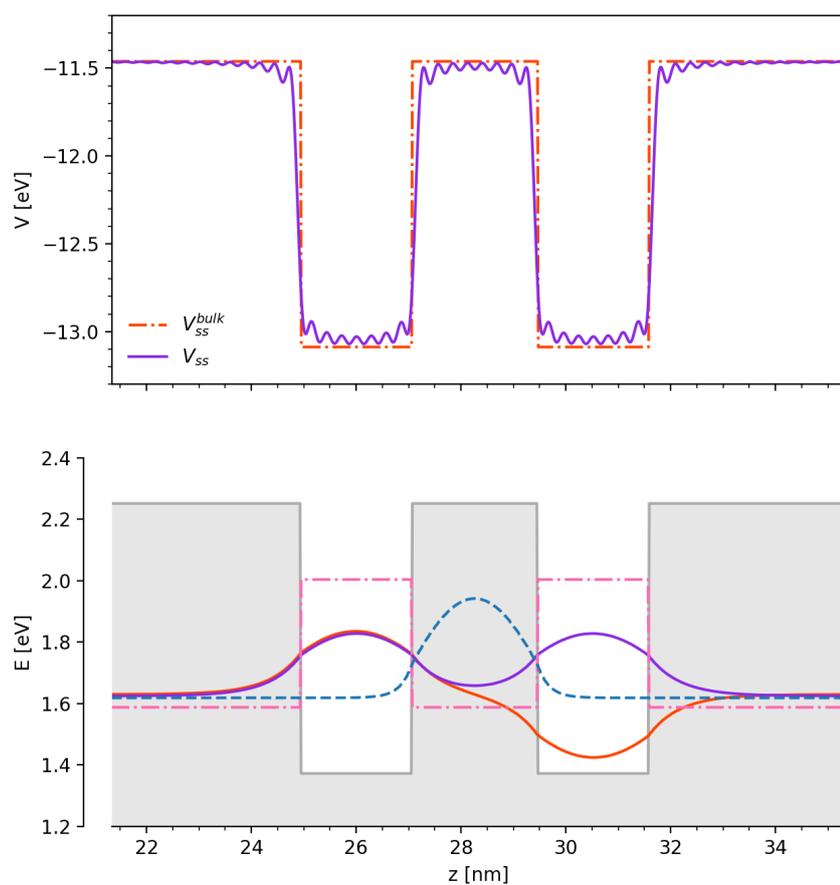


Figura 2.7: *Arriba:* Potencial de la estructura para la banda de conducción “s” y su aproximación, la cual es usada en los modelos. *Abajo:* (en líneas sólidas) perfil de la banda de conducción en Γ (H_{ss}^{bulk}) y los dos estados de menor energía obtenidos utilizando el modelo $p1b$. (en líneas punteadas) perfil de la banda de conducción en X ($H_{X_1X_1}^{bulk}$) y el estado confinado de menor energía (se ignoran los estados no confinados que se encuentran por fuera de los pozos de GaAs). La diferencia en las energías entre la parte superior y la inferior se debe a que la primera no cuenta con la energía cinética.

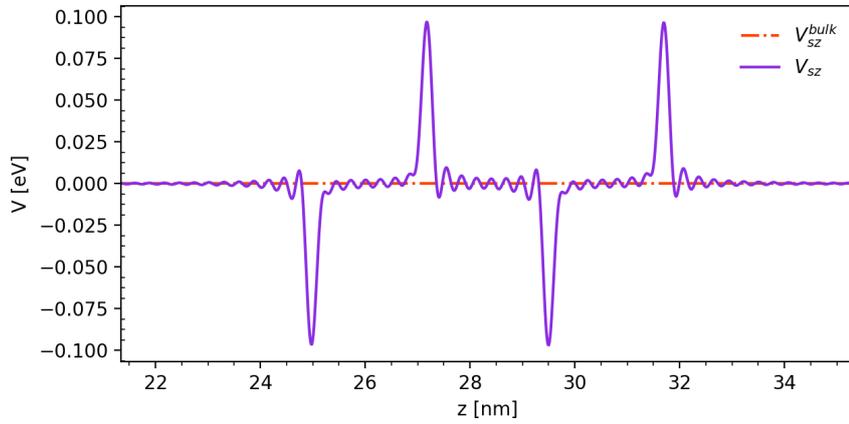


Figura 2.8: Potencial de mezcla entre la banda de conducción (en Γ) s y la banda de valencia z . Como se puede ver, el potencial de mezcla es nulo al despreciar las interfaces. Los potenciales de mezcla entre s y x o y son nulos, ya que en esas direcciones no hay ruptura de simetría.

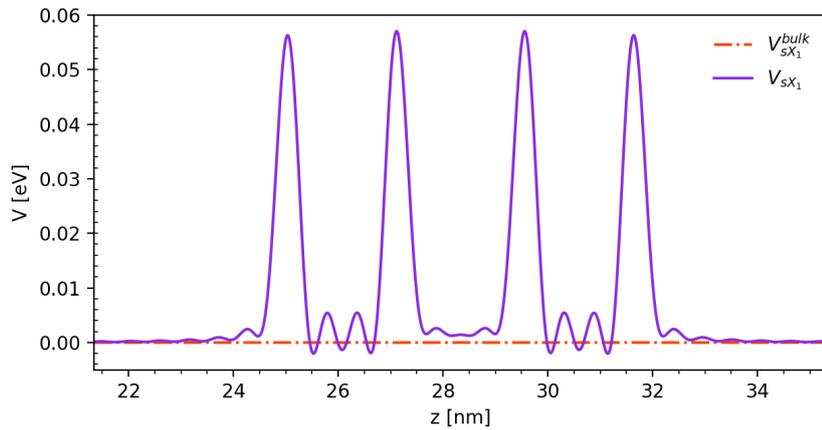


Figura 2.9: Potencial de mezcla entre la banda de conducción en Γ (s) y la banda de conducción en X (X_1). Como se puede ver, el potencial de mezcla es nulo al despreciar las interfaces.

perturbativamente a segundo orden, considerando todos los estados confinados de X (en la figura 2.7 solo se muestra el fundamental). Se obtuvieron corrimientos de algunos meV, siendo hacia menores energías para el estado antisimétrico y hacia mayores para el simétrico. Si bien los corrimientos energéticos son pequeños, la mezcla de estos estados puede traer otras consecuencias, como por ejemplo en la fuerza de oscilador de transiciones interbandas.

Efecto de las diferencias en los estados *bulk*

Otra aproximación que se evaluó fue la correspondiente a la ec. 2.27. Teniéndose ya calculados los estados *bulk* W_i del GaAs y del AlAs y los hamiltonianos correspondientes, la evaluación de esta aproximación es directa. Para el pseudo-potencial utilizado excitado (el antisimétrico). Como la diferencia de energías es pequeña, se hace referencia a los dos como “fundamentales”.

en esta sección [30] se encontró que

$$\begin{aligned} \frac{\langle W_s^{GaAs} | H^{AlAs} | W_s^{GaAs} \rangle}{\langle W_s^{AlAs} | H^{AlAs} | W_s^{AlAs} \rangle} &\simeq 0,76 \\ \frac{\langle W_z^{GaAs} | W_z^{AlAs} | W_z^{GaAs} \rangle}{\langle W_z^{AlAs} | H^{AlAs} | W_z^{AlAs} \rangle} &\simeq 0,99 \end{aligned} \quad (2.81)$$

Como se puede ver, esta aproximación funciona muy bien para la banda de valencia. Por otro lado, la diferencia es apreciable para la banda de conducción s . Sin embargo, es plausible que el realizar esta aproximación no tenga efecto considerable en los estados electrónicos del fondo de los pozos ya que estos no dependen tan marcadamente de la altura de las barreras, sobre todo en la banda de conducción donde el confinamiento es más marcado que en la banda de valencia. Además, es esperable que esta aproximación mejore al disminuir la concentración de Al al utilizar barreras de $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$.

2.3. De los excitones

En la descripción anterior nada se dijo acerca de la interacción entre los electrones y los huecos que pueblan los estados electrónicos calculados por el método de la función envolvente. Una situación típica en la que esta interacción puede ser relevante es cuando se tiene un electrón y un hueco espacialmente cerca. Tal caso se da, por ejemplo, cuando un electrón es excitado ópticamente desde alguna de las bandas de valencia a la banda de conducción, dejando atrás un hueco. El electrón y el hueco tienen carga eléctrica opuesta, por lo que van a atraerse. Esta interacción coulombiana puede ser descrita por la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{e^2}{\epsilon r} \right] \psi(r) = (E - E_g) \psi(r) \quad (2.82)$$

donde μ ahora es la masa reducida del electrón-hueco, ϵ es la constante dieléctrica del material, r la distancia entre el electrón y el hueco y E_g es el gap de energía entre los mismos (*incluyendo la energía de confinamiento*). La ecuación 2.82 es similar al del problema de un átomo hidrogenoide. Lo que se tiene, entonces, es que un hueco y un electrón interactúan para dar lugar a una estructura similar a un átomo, la cual recibe el nombre de *excitón*¹⁶.

En el caso de un material isotrópico, las soluciones de 2.82 son conocidas. En un sistema anisotrópico, un potencial anisotrópico adicional debe ser agregado, con lo que los cálculos se complejizan. En algunos casos, esta anisotropía puede evitarse considerando

¹⁶Existen dos tipos de excitones: tipo Frenkel y tipo Wannier-Mott. En semiconductores los excitones son del segundo tipo.

sistemas de más baja dimensión. En el caso de pozos cuánticos en heteroestructuras, se sabe que el sistema se encuentra entre uno de tres dimensiones (3D) y uno de dos dimensiones (2D). Ni el modelo puramente 3D ni el puramente 2D logran describir adecuadamente estos sistemas.

Siendo que los sistemas de pozos cuánticos se encuentran entre 2D y 3D, He propuso un original método [33] donde un espacio de dimensión fraccionaria es utilizado para simplificar el tratamiento matemático. En este modelo, las interacciones anisotrópicas en el espacio 3D son tratadas como isotrópicas en un espacio menor de dimensión fraccionaria, donde la dimensión α viene determinada por el grado de anisotropía. En este espacio α -dimensional el problema de los excitones en pozos cuánticos vuelve a ser el de un átomo hidrogenoide. Con este enfoque, He [33] calculó las energías de los estados ligados del excitón y sus funciones de onda como función de la dimensión espacial α resolviendo la ecuación de Schrödinger hidrogenoide en un espacio α D. Los valores de energía y de radio orbital quedan dados por

$$E_{b,n}^X = E_g - \frac{E_0}{\left[n + \frac{\alpha-3}{2}\right]^2} \quad \text{y} \quad a_n = a_0 \left[n + \frac{\alpha-3}{2}\right]^2 \quad (2.83)$$

respectivamente, donde $n = 1, 2, \dots$ es el número cuántico principal; E_0 y a_0 son, respectivamente, la constante efectiva de Rydberg y el radio efectivo de Bohr, $E_0 = (\epsilon_0/\epsilon)^2(\mu/m_0)R_H$ y $a_0 = (\epsilon/\epsilon_0)(m_0/\mu)a_H$. R_H y a_H son la constante de Rydberg y el radio de Bohr, respectivamente.

En heteroestructuras de pozos cuánticos, α varía continuamente entre 2 y 3. A medida que el espesor del pozo disminuye, las funciones envolventes tanto del electrón como del hueco se ven comprimidas, la interacción coulombiana se vuelve más anisotrópica y el valor de α tiende de 3 a 2. Para pozos cuánticos *muy* angostos, las FFEE se expanden significativamente sobre las barreras y la extensión espacial comienza a aumentar. Por tanto α nunca llega al valor de 2, sino que tiene un valor mínimo correspondiente al comienzo de esta fuga por las barreras.

El principal problema es, entonces, el de definir la dimensión fraccionaria α que describe el grado de anisotropía del sistema. Tal parámetro debe estar relacionado a uno que tome en cuenta la extensión espacial de la interacción entre electrón y hueco. En este sentido, la dimensión fraccionaria puede escribirse como [34]

$$\alpha = 3 - e^{(-\beta)} \quad (2.84)$$

donde β viene dado por la relación entre la distancia promedio electrón-hueco en la dirección de confinamiento y el radio efectivo del excitón en el caso 3D.

Diferentes aproximaciones pueden hacerse para evaluar β . En particular, para este trabajo se utilizó el desarrollo realizado en [34] para pozos cuánticos simples. Habiendo-

se obtenido β , se calculó luego la energía de ligadura de los excitones $E_{b,n}^X$ (ec. 2.83). Los resultados así obtenidos se muestran en la figura 2.9 en función del espesor del pozo para el caso $n = 1$. Se puede ver que por debajo de cierto espesor límite la energía de ligadura comienza a decrecer, consecuencia de que la dimensionalidad deja de disminuir y comienza a alejarse del valor 2D.

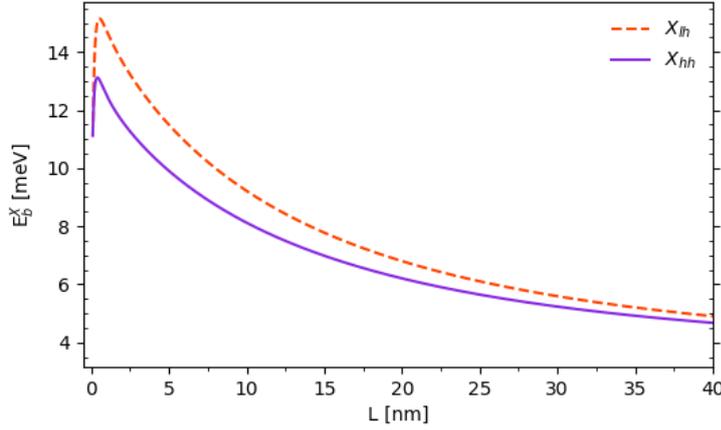


Figura 2.10: Energía de ligadura de un excitón en un pozo cuántico simple, calculada en base a referencia [34].

2.4. Del sistema Schrödinger-Poisson

La distribución electrónica en un semiconductor puede ser fuertemente afectada por la introducción de dopaje. En el caso de las heteroestructuras, la distribución y el tipo del dopaje presente constituyen variables de diseño, tanto como lo son los espesores y las composiciones de las capas. Una forma de contemplar esta nueva variable en los modelos es recurriendo a un enfoque de tipo campo medio para la interacción electrón-electrón. Tal campo medio es añadido reemplazando $V \rightarrow V + \tilde{V}$. En lo que a los modelos respecta, este reemplazo implica $\mathbf{H}_F \rightarrow \mathbf{H}_F + \tilde{V}\mathbf{I}$, al igual a como se realizó para el *bias* externo (ec. 2.70). Al potencial electrostático \tilde{V} se lo obtiene resolviendo la ecuación de Poisson:

$$e^{-1} \frac{d}{dz} \left[\epsilon(z) \frac{d\tilde{V}(z)}{dz} \right] = e \left[n_D(z) - \sum_i n_i |\Psi_i(z)|^2 \right], \quad (2.85)$$

donde e es la carga del electrón, $\epsilon(z)$ es la permitividad absoluta del material correspondiente a z , $n_D(z)$ es el perfil de dopaje y n_i es la población del estado i . Como para el cálculo de \tilde{V} son necesarios los estados electrónicos Ψ_i y viceversa, el sistema Schrödinger-Poisson debe ser resuelto iterativamente.

Una punto importante al implementar este sistema es la determinación de las poblaciones de cada estado (n_i). En principio estas poblaciones deberían ser calculadas en base a detallados simulaciones de trasporte ¹⁷. En su lugar, usualmente se aplica la distribución de Fermi-Dirac:

$$n_i = \frac{m_{\parallel}}{\pi \hbar} k_b T_L \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - E_i}{k_b T_L} \right) \right] \quad , \quad (2.86)$$

donde E_i es la energía del estado i , T_L es la temperatura de la red y μ es el potencial químico. En esta ecuación m_{\parallel} es la masa efectiva en el plano perpendicular a la dirección de confinamiento que determina la densidad de estados de cada estado. m_{\parallel} es en realidad una función de z y de E_i (a causa de la no-parabolicidad), pero bien puede ser aproximada por m_{\parallel} del material del pozo en el fondo de la banda. El potencial químico se obtiene requiriendo la condición de neutralidad carga

$$\sum_i n_i = \int_{L_T} n_D dz \quad . \quad (2.87)$$

A modo de ejemplo, en la figura 2.11 se muestran los resultados con y sin implementar el sistema Schrödinger-Poisson para una estructura de dos pozos acoplados. Al pozo de la izquierda se le fijo un dopaje tipo “n” de $7 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. Las poblaciones n_i fueron determinadas utilizando la ec. 2.86, con $T_L = 300\text{K}$. En la gráfica, la intensidad de la aurora de cada estado es proporcional al n_i . Como se puede ver, los dos estados del fondo concentran gran parte de la población electrónica. La densidad de carga negativa añadida por el dopaje se encuentra repartida entre los dos pozos. La correspondiente densidad positiva queda localizada en el pozo de la derecha. Tal separación de carga produce que en el pozo de la derecha disminuya en energía del fondo, mientras que en el de la izquierda hace que aumente.

¹⁷Tales cálculos están actualmente siendo desarrollados dentro del grupo de trabajo del Proyecto QCLs.

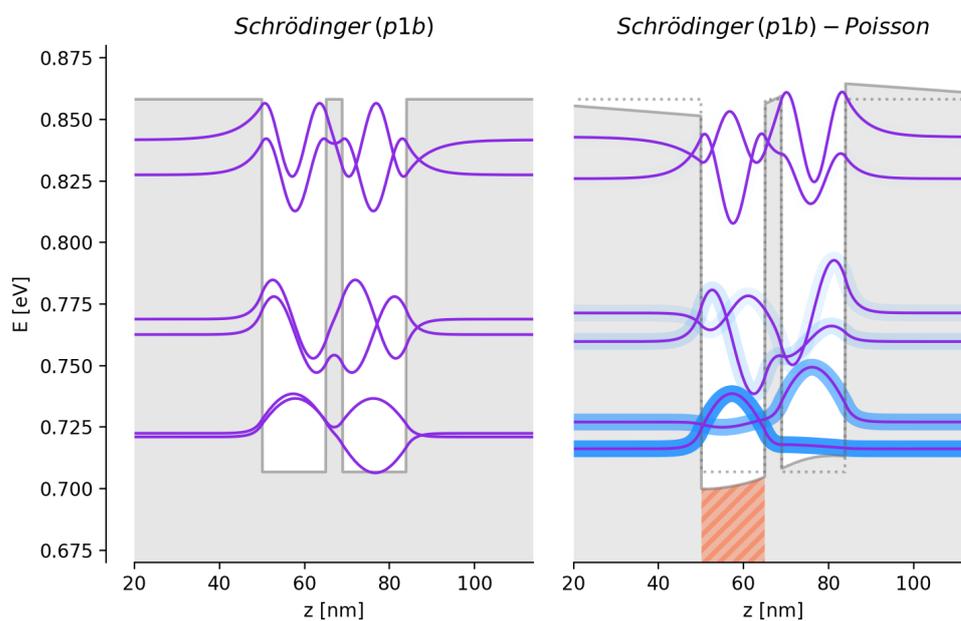


Figura 2.11: Diagrama mostrando el efecto del dopaje en los estados electrónicos. *Izquierda:* Dos pozos cuánticos acoplados, con sus estados calculados con el modelo *p1b*. *Derecha:* Los mismos pozos, pero ahora con uno de ellos con un dopaje de $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ de Si. Los estados se calcularon usando el modelo *p1b* junto con el método iterativo Schrödinger-Poisson (descrito en detalle en el capítulo 3). La intensidad de las auroras en torno a las líneas de los estados representa su población.

Capítulo 3

Implementación

La teoría desarrollada en el capítulo anterior constituye la base para el cálculo de los estados electrónicos en heteroestructuras, pero la misma debe ser implementada. La función más básica que debe cumplir esta implementación es la de obtener los autoestados de una estructura utilizando los modelos propuestos. Por supuesto, no existe una única receta para lograr ese objetivo. Multitud de implementaciones resultan factibles, algunas de tipo analítico y otras de tipo numérico, cada una de las cuales puede ser programada usando diferentes lenguajes (C++, C, Python, etc). Más allá de las opciones que se elijan, la implementación debe ser pensada en función del fin para el que se la va a utilizar. En nuestro caso tal fin es el diseño de un QCL. Lo que se busca no es solo calcular estados electrónicos en *ciertas* estructuras, sino más bien ser capaces de hacer lo inverso y diseñar estructuras con una distribución de estados deseada. Esto requiere de un software que permita variar fácilmente el diseño de la heteroestructura (número de capas, composición, espesor, etc.) y las condiciones en las que se quieren obtener los estados (temperatura, campo aplicado, etc.). Además, claramente cuanto más rápido sea este software, mejor. Por último, resulta conveniente que sea versátil, en el sentido de que permita añadir nuevas funcionalidades sin mayores complicaciones.

Teniendo esas metas en mente fue que se diseñó el programa para el cálculo de los estados electrónicos en *heteroestructuras* realizado en el marco de esta tesis, el cual se denominó *hera*. Los detalles básicos de su implementación son el tema de este capítulo.

3.1. Comentarios generales acerca del programa (*hera*)

El punto de partida no fue un archivo en blanco. Al momento de comenzar esta tesis ya se disponía dentro del grupo de trabajo de un programa enfocado al cálculo de estados electrónicos [35]. El inconveniente era que estaba basado en una implementación analítica. Esto de por sí no es un problema, pero traía complicaciones a la hora de

avanzar hacia estructuras con potenciales arbitrarios¹.

El nuevo programa, *hera*, se encuentra escrito en lenguaje C++. Consta de un módulo base que es el que se encarga del manejo de las estructuras y de los materiales que pueden componerlas. Para esto existen dos archivos fundamentales. Uno de estos es general y contiene todo lo referente a datos de los materiales y de aleaciones que puedan formarse con estos materiales. El otro es particular para cada estructura y contiene el diseño de la misma (número de capas, composición, espesores, dopaje, etc.). Ambos archivos tienen formato JSON e internamente son *parseados* utilizando la librería *rapidjson* [36]. Esto permite, entre otras cosas, que nuevos parámetros puedan ser añadidos fácilmente.

La resolución de los modelos *p1b* y *e2b*, junto la del sistema Schrödinger-Poisson se encuentran en un segundo módulo. Este módulo, que obtiene los *estados* electrónicos utilizando el método de *diferencias finitas*, se denominó *edifi*. *edifi* depende de las librerías *SLEPCs* [37] y *PETSC* [38] para la obtención de los autovalores y autovectores y para la resolución de sistemas lineales.

3.2. Método de diferencias finitas

Para evitar las restricciones en las formas de los potenciales que suelen acompañar a las implementaciones de tipo analítico se optó por una de tipo numérico. Dos de los métodos numéricos más comúnmente utilizados son el método de la matriz de transferencia y el método de diferencias finitas. El método de matriz de transferencia se podría decir que es en realidad, en cierto sentido, semi-analítico. Usa el hecho de que las soluciones de la ecuación de masa efectiva (ec. 2.51, modelo *p1b*) son conocidas para las secciones donde el potencial es lineal (son funciones exponenciales complejas cuando el potencial es constante, mientras que son funciones de Airy cuando la pendiente es no nula). Un potencial arbitrario puede ser aproximado por tales segmentos lineales. Las condiciones de continuidad impuestas a la FE surge en cada empalme de los segmentos en modo de matriz de transferencia. La matriz global de transferencia de la estructura se obtiene multiplicando todas estas matrices. Luego se imponen condiciones de contorno y se utiliza algún método numérico complementario para encontrar las energías para las cuales la matriz de transferencia consigue conectar las condiciones de contorno de cada extremo. Las energías resultantes corresponden a los autoestados del sistema. El método de transferencia tiene sus puntos fuertes. Por ejemplo, resuelve prácticamente de forma exacta aquellos potenciales formados sólo por segmentos lineales. Pero, si bien su implementación para el modelo *p1b* es directa, no es tan simple en el caso del modelo *e2b*. Una salida es usar el enfoque de la masa efectiva dependiente de la energía

¹Estos potenciales arbitrarios surgen inevitablemente en el sistema Schrödinger-Poisson.

que se describió en el capítulo anterior (sección 2.2.4), aceptando la complejidad extra que la dependencia de la energía introduce.

Por otro lado, el método de diferencias funciona discretizando la estructura y aproximando las derivadas por ecuaciones de diferencias. Una derivada primera puede ser aproximada de tres formas:

$$\begin{aligned}
 \text{diferencia progresiva : } & \frac{df}{dz} \simeq \frac{f_{i+1} - f_i}{h_z} \\
 \text{diferencia regresiva : } & \frac{df}{dz} \simeq \frac{f_i - f_{i-1}}{h_z} \\
 \text{diferencia central : } & \frac{df}{dz} \simeq \frac{f_{i+1/2} - f_{i-1/2}}{h_z}
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

donde $f_i = f(z_i)$, siendo z_i uno de los puntos de la discretización y h_z la separación entre dos puntos consecutivos. El sistema de ecuaciones de diferencias que resulta de aplicar aproximaciones de estos tipos a los hamiltonianos de los modelos puede ser escrita en forma matricial. Los autovalores y autovectores de esta matriz son energías y los estados de la estructura. El método de diferencias finitas tiene varias ventajas. Por un lado, su implementación es sencilla para los modelos planteados en este trabajo. No solo eso, sino que también cualquier otro modelo de más bandas cabe fácilmente en este método. La sencillez reside en que no hace falta más que setear adecuadamente los valores de la matriz. El trabajo de resolver el problema de autovalores es delegado a librerías especializadas. Tales librerías suelen tener métodos enfocados a la matrices dispersas como las que se derivan de los hamiltonianos, por lo que muy buenos rendimientos pueden ser obtenidos.

Considerando los puntos recién planteados se decidió basar la resolución en el método de diferencias finitas. En las próximas secciones se detalla la forma en la que los modelos *p1b* y *e2b* fueron implementados en este enfoque.

3.2.1. Implementación del modelo *p1b*

La ecuación del modelo *p1b* (ec. 2.51) contiene una derivada segunda. Para escribirla según el método de diferencias finitas se aplicó dos veces la aproximación de diferencia central (ec. 3.1), con lo que se obtiene:

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{1}{m_s(z_i)} \frac{d}{dz} F_s(z_i) \right) \simeq \left(\frac{F_{s,i-1}}{m_{s,i-1/2}} - \left(\frac{1}{m_{s,i-1/2}} + \frac{1}{m_{s,i+1/2}} \right) F_{s,i} + \frac{F_{s,i+1}}{m_{s,i+1/2}} \right) \frac{1}{h_z^2} \quad , \tag{3.2}$$

Los puntos intermedios $m_{s,i\pm 1/2}$ se aproximaron tomando el promedio de los puntos i e $i \pm 1$. Usando este resultado, la implementación del modelo *p1b* se reduce al sistema

$$A_{p1b}f = Ef \quad , \quad (3.3)$$

con

$$E_s(z) - \frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \frac{1}{m_s(z)} \frac{d}{dz} \rightarrow A_{p1b} = \begin{bmatrix} a_1^d & a_1^n & 0 & \cdots & 0 \\ a_1^n & a_2^d & a_2^n & \cdots & 0 \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ 0 & \cdots & a_{N-2}^n & a_{N-1}^d & a_{N-1}^n \\ 0 & \cdots & 0 & a_{N-1}^d & a_N^n \end{bmatrix} \quad , \quad (3.4)$$

donde

$$\begin{aligned} a_i^d &= E_s + \frac{\hbar}{2} \left(\frac{1}{m_{s,i-1/2}} + \frac{1}{m_{s,i+1/2}} \right) \frac{1}{h_z^2} \\ a_i^n &= \frac{-1}{m_{s,i+1/2}} \frac{1}{h_z^2} \end{aligned} \quad . \quad (3.5)$$

La forma de las FFEE viene dada por $f = (F_{s,1}, F_{s,2}, \dots, F_{s,N})$. Para la evaluación de a_1^d y a_N^d se necesitan los valores $m_{s,0}$ y $m_{s,N+1}$, los cuales caen fuera de la grilla. Esto se solucionó tomando $m_{s,0} = m_{s,1}$ y $m_{s,N+1} = m_{s,N}$. Cabe mencionar que dentro del sistema de ec. 3.3-3.5 está implícitamente asumido que la FE es nula por fuera de la región de simulación. Como se comentó previamente, para la solución del problema de autovalores de ec. 3.3 se recurrió a la librería *SLEPCs*. De todos los métodos que contiene *SLEPCs* para la resolución de este tipo de problemas se encontró que el denominado *CISS* (*Contour Integral Spectrum Slicing Method* [39]) lograba una buena extracción de los autovalores con un buen rendimiento ².

En la figura 3.1 se comparan los resultados obtenidos utilizando el programa pre-existente basado en la versión analítica³ del método de matriz de transferencia con los obtenidos por el método de diferencias finitas, en ambos casos para el modelo *p1b*. Los resultados obtenidos por los dos métodos coinciden muy bien.

3.2.2. Implementación del modelo *e2b*

Para el caso del modelo *e2b* se procede de forma análoga a lo realizado para el *p1b*, pero con un par de diferencias. Ahora se tiene, además de una derivada segunda, una

²Tiempos de ejecución menores a 0.5 segundos para una grilla de 2000 elementos, con un procesador Intel(R) Core(TM) i7-2600 @ 3.40GHz.

³Es decir que los potenciales no son aproximados por segmentos lineales, sino que solo potenciales realmente formados por segmentos lineales pueden ser resueltos.

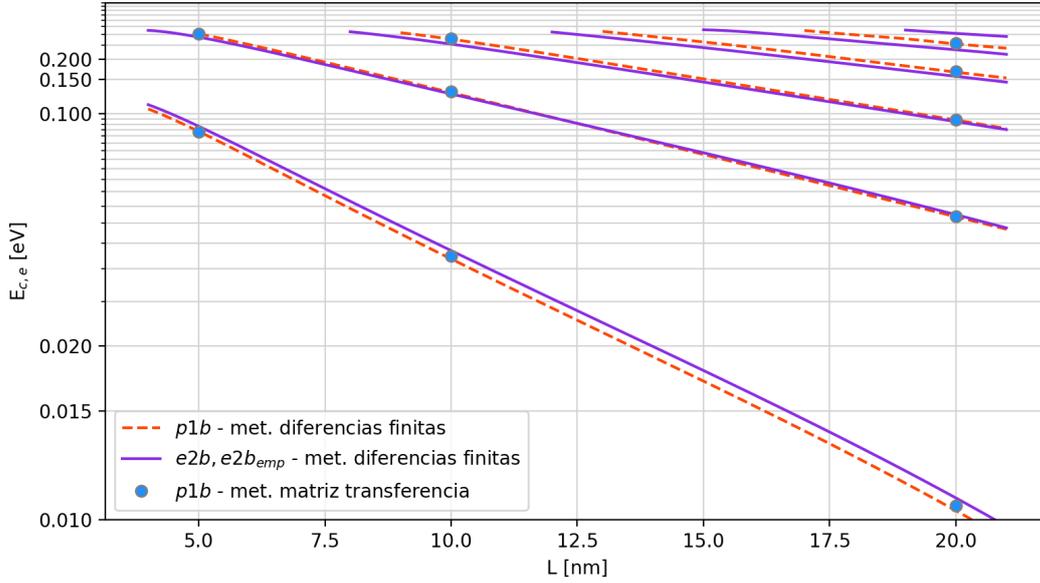


Figura 3.1: Comparación de las energías de los estados de un pozo simple obtenidas por el método *p1b* implementado mediante el método de diferencias finitas versus el mismo pero implementado utilizando matriz de transferencia. Además se muestra el mismo cálculo pero con *e2b*

derivada primera. En verdad, dos derivadas primera: una para cada función envolvente. Siguiendo lo reportado por Ma *et. al.* [40], se optó por aproximar una de estas derivadas primeras por diferencia progresiva y por diferencia regresiva a la otra. La otra diferencia es que ahora se tienen dos FFEE. Para hacer frente a las dos FFEE se agranda el tamaño del sistema, pasando de uno de $N \times N$ a uno de $2N \times 2N$, donde N sigue siendo el tamaño de la grilla. El sistema que se deriva es:

$$\begin{bmatrix} A_{e2b} & B_{e2b} \\ C_{e2b} & D_{e2b} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_c \\ f_v \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} f_c \\ f_v \end{bmatrix}, \quad (3.6)$$

con

$$E_G(z) - \frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \gamma_c(z) \frac{d}{dz} \rightarrow A_{e2b} = \begin{bmatrix} a_1^d & a_1^n & 0 & \cdots & 0 \\ a_1^n & a_2^d & a_2^n & \cdots & 0 \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ 0 & \cdots & a_{N-2}^n & a_{N-1}^d & a_{N-1}^n \\ 0 & \cdots & 0 & a_{N-1}^d & a_N^n \end{bmatrix}, \quad (3.7)$$

$$P \frac{d}{dz} \rightarrow B_{e2b} = \begin{bmatrix} b_1^d & b_1^n & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & b_2^d & b_2^n & \cdots & 0 \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & b_{N-1}^d & b_{N-1}^n \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & b_N^n \end{bmatrix}, \quad (3.8)$$

$$-P \frac{d}{dz} \rightarrow C_{e2b} = \begin{bmatrix} b_1^d & b_1^n & 0 & \cdots & 0 \\ b_1^n & b_2^d & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ 0 & \cdots & b_{N-2}^n & b_{N-1}^d & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & b_{N-1}^n & b_N^n \end{bmatrix}, \quad (3.9)$$

$$E_V(z) - \frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \gamma_v(z) \frac{d}{dz} \rightarrow D_{e2b} = \begin{bmatrix} d_1^d & d_1^n & 0 & \cdots & 0 \\ d_1^n & d_2^d & d_2^n & \cdots & 0 \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ 0 & \cdots & d_{N-2}^n & d_{N-1}^d & d_{N-1}^n \\ 0 & \cdots & 0 & d_{N-1}^d & d_N^n \end{bmatrix}. \quad (3.10)$$

Los coeficientes vienen dados por

$$\begin{aligned} a_i^d &= E_G + \frac{\hbar}{2} (\gamma_{c,i-1/2} + \gamma_{c,i+1/2}) \frac{1}{h_z^2} \\ a_i^n &= -1 \gamma_{s,i+1/2} \frac{1}{h_z^2} \end{aligned}, \quad (3.11)$$

$$b_i^d = -\frac{P_i}{h_z}, \quad b_i^n = -\frac{P_{i+1/2}}{h_z}, \quad (3.12)$$

$$\begin{aligned} d_i^d &= E_V + \frac{\hbar}{2} (\gamma_{v,i-1/2} + \gamma_{v,i+1/2}) \frac{1}{h_z^2} \\ d_i^n &= -1 \gamma_{v,i+1/2} \frac{1}{h_z^2} \end{aligned}. \quad (3.13)$$

Nuevamente, los valores en puntos intermedios $i \pm 1$ se aproximan por el promedio de los puntos vecinos y los valores con puntos que caen fuera de la grilla se aproximan al del punto más cercano. La resolución de este problema de autovalores se lleva a cabo igual que en el caso *p1b*, salvo que ahora los autovectores que se obtienen deben ser partidos a la mitad. La primera mitad corresponde a F_c y la otra a F_v .

3.3. Sistema iterativo Schrödinger-Poisson

El sistema Schrödinger-Poisson presentado en el capítulo anterior permite incluir el efecto del dopaje en los estados electrónicos. Debido a que el potencial electrostático que

surge por el dopaje (\tilde{V}) depende de los estados electrónicos y viceversa, debe recurrirse a un esquema iterativo de resolución. El procedimiento presentado a continuación es el más simple, y su simpleza deriva en problemas de convergencia en ciertos casos, sobre todo cuando el dopaje es elevado. Existen alternativas que reducen significativamente estos problemas que se están evaluando para ser implementadas [41].

En el procedimiento más sencillo el primer paso consiste en resolver los estados electrónicos para el sistema sin considerar el potencial \tilde{V} con el modelo que se considere pertinente (*p1b* o *e2b*). De tales estados se obtienen las correspondientes densidades $|\Psi|^2$. Las poblaciones n_i de cada estado se calcula en función de sus energías, utilizando la distribución de Fermi-Dirac (ec. 2.86). El potencial químico necesario para el cálculo de la distribución es obtenido por el método de la bisección, requiriendo la validez de la ec. 2.87. Con todo esto, ya se tiene todo lo necesario para resolver la ecuación de Poisson (ec. 2.85). Para esta tarea se recurre nuevamente el método de diferencias finitas. Utilizando la misma aproximación utilizada previamente para la derivada segunda (ec. 3.2) se llega al siguiente sistema lineal:

$$A_{pssn}v = b \quad , \quad (3.14)$$

con

$$e^{-1} \frac{d}{dz} \epsilon(z) \frac{d}{dz} \rightarrow A_{pssn} = \begin{bmatrix} a_1^d & a_1^n & 0 & \cdots & 0 \\ a_1^n & a_2^d & a_2^n & \cdots & 0 \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ 0 & \cdots & a_{N-2}^n & a_{N-1}^d & a_{N-1}^n \\ 0 & \cdots & 0 & a_{N-1}^d & a_N^n \end{bmatrix} \quad , \quad (3.15)$$

donde

$$\begin{aligned} a_i^d &= -(\epsilon_{i-1/2} + \epsilon_{i+1/2}) \frac{1}{eh_z^2} \\ a_i^n &= \epsilon_{i+1/2} \frac{1}{eh_z^2} \end{aligned} \quad . \quad (3.16)$$

Los elementos del vector b vienen dados por $b_i = e \left(n_{D,i} - \sum_j n_j |\Psi_{j,i}|^2 \right)$. El vector incógnita v tiene elementos $v = \tilde{V}_i$. Para obtener \tilde{V} solo basta resolver el sistema lineal de ec. 3.14. En el modulo *edifi*, esta tarea es delegada a la librería *PETSC*.

Una vez resuelta la ecuación de Poisson, el potencial \tilde{V} es incorporado en el cálculo de los estados electrónicos en la siguiente iteración. El sistema se itera hasta alcanzar la convergencia, la cual puede medirse de diferentes formas. La condición de convergencia actualmente implementada en *edifi* resulta de la norma del cuadrado de la diferencia entre los \tilde{V} del paso iterativo actual y del paso anterior.

Capítulo 4

Caracterización óptica mediante fotoluminiscencia

4.1. Fotoluminiscencia en heteroestructuras

En un semiconductor intrínseco la ocupación electrónica es tal que si la temperatura es cero, la banda de valencia (BV) está completamente llena y la de conducción (BC), vacía. Un electrón de la BV puede ser promovido a la BC mediante distintos tipos de excitaciones. Esta excitación no solo da como resultado un electrón en la BC sino que también deja un hueco en la BV. En particular, si la excitación es óptica la conservación de momento requiere que electrón y hueco tengan el mismo \mathbf{k} . Tal situación se esquematiza en la figura 4.1.

Luego de la excitación, el electrón y el hueco relajan a los fondos de sus respectivas bandas a través de diferentes procesos, entre los cuales los más importantes son las interacciones con la red y con los demás electrones (termalización, con tiempos característicos del orden de los ps). Por último, al cabo de unos pocos nanosegundos el electrón y el hueco se recombinan emitiendo un fotón de energía E_{gap} .

En la descripción anterior falta un ingrediente: la interacción Coulombiana electrón hueco. Como se discutió en la sección 2.3, la atracción entre un electrón y un hueco da lugar a un “átomo” denominado *excitón*. Al formarse el excitón la energía del conjunto disminuye, por lo que se tienen estados con energía menor que la del *gap* del semiconductor. Qué tanto disminuye la energía viene dado por la energía de ligadura del excitón (ec. 2.82).

Al primer proceso de recombinación, sin carácter excitónico, se lo denomina proceso *banda-banda* o *de portadores libres*. Al proceso que tiene en cuenta la formación del exciton se lo denomina, como es de esperarse, proceso *excitónico*. Tanto la recombinación banda-banda como la excitónica se presentan en estudios de fotoluminiscencia [42]. La proporción en la que se dan depende fuertemente de la temperatura y del sistema

en cuestión. Principalmente dos factores favorecen la recombinación excitónica: baja temperatura y confinamiento [43]. Este último se da marcadamente en pozos cuánticos, por lo que sus espectros presentan una fuerte componente excitónica [44][42], al punto de que a muy bajas temperaturas este tipo de recombinación domina por completo. El confinamiento actúa no sólo aumentando la emisión por excitones, sino que también aumenta la energía de ligadura de los mismos [45].

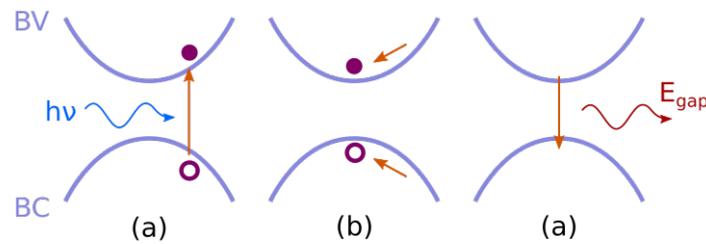


Figura 4.1: Esquema del proceso de fotoluminiscencia por portadores libres (no excitónico). (a) Un fotón de energía suficiente excita un electrón de la BV a la BC, dejando atrás un hueco. (b) Electrón y hueco relajan a los fondos de sus respectivas bandas. (c) Se produce la recombinación electrón-hueco, liberando un fotón con información del sistema.

Una diferencia importante entre ambos procesos es que en el caso excitónico los estados son discretos, mientras que en el proceso por portadores libre existe un continuo de estados¹. Es de esperarse, entonces, que estos procesos se muestren diferentes en los espectros de fotoluminiscencia. La transición debida a estados excitónicos resulta en un pico ensanchado homogéneamente a causa de la vida media del estado inicial y, a la vez, ensanchado inhomogéneamente a causa de fluctuaciones en el medio (por ejemplo, del espesor del pozo si se trata de un excitón confinado). La transición banda-banda también presenta estos efectos de ensanchamiento, pero además presenta una cola a mayores energía a causa del continuo. La forma de esta cola viene dada por la multiplicación de la densidad de estados por la población térmica. Adicionalmente, la transición banda-banda presenta un incremento en su intensidad debida a la interacción Coulombiana entre electrones y huecos (ver nota al pie 1). Tal incremento viene dado por el factor de Sommerfeld [44].

En la figura 4.2 se muestra el esquema experimental usado para medir espectros de fotoluminiscencia de las muestras. Un láser de adecuada longitud de onda es dirigido hacia la muestra generando así la excitación de los electrones. La longitud de onda debe ser tal que logre excitar electrones a energías por encima del estado que se busca estudiar. La muestra se encuentra en un crióstato a la temperatura deseada. Los fotones

¹En realidad, tal continuo también existe en los estados excitónicos, correspondiéndose a los excitones disociados. El inicio de este continuo se da cuando la energía de ligadura del excitón se hace cero, por lo que coincide con el inicio del continuo de las bandas.

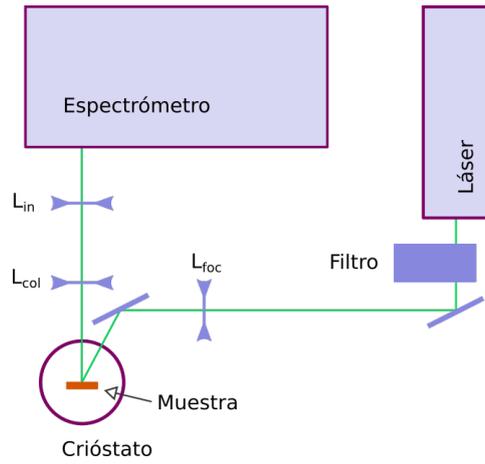


Figura 4.2: Diagrama del montaje utilizado para medir espectros de fotoluminiscencia. Se describe en el texto.

emitidos por los procesos de recombinación son recolectados por un lente, y dirigidos hacia el espectrómetro.

A modo ilustrativo, en la figura 4.3 se muestran 4 casos representativos. A la izquierda se tienen dos espectros de fotoluminiscencia de una muestra de GaAs *bulk*, tomados a temperatura ambiente (RT) y a temperatura de nitrógeno líquido (LN). A la derecha, espectros correspondientes a una muestra con 40 pozos cuánticos de GaAs de 10 nm, separados por barreras de 20 nm de AlAs, a temperaturas similares.

A fin de analizar los espectros de fotoluminiscencia, se recurrió a modelos que contemplen las recombinaciones excitónicas y las banda-banda. Para la parte excitónica se consideró un único pico, correspondiente al estado excitónico fundamental², el cual se modeló con un perfil pseudo-Voigt. Para las transiciones banda-banda se consideró la multiplicación de la densidad de estados, la distribución estadística de los portadores y el incremento de la fuerza de oscilador dada por recombinación de electrones y huecos correlacionados, dado por el factor de Sommerfeld [44]. La densidad de estados se consideró derivada de bandas parabólicas. Para la distribución estadística se utilizó la aproximación de Boltzman. Con todo esto, se obtiene:

$$I_X = A_X \left(m \exp \left(-4 \ln 2 \frac{(E - E_X)^2}{w^2} \right) + (1 - m) \frac{(w/2)^2}{(E - E_X)^2 + (w/2)^2} \right) \quad , \quad (4.1)$$

$$I_c^{2D} = A_c \exp \left(-\frac{E - E_c}{k_b T} \right) \frac{2}{1 + \exp \left(-2\pi \sqrt{\frac{E_b}{|E - E_c|}} \right)} \Theta(E - E_c) \quad , \quad (4.2)$$

$$I_c^{3D} = A_c \exp \left(-\frac{E - E_c}{k_b T} \right) \frac{2\pi \sqrt{\frac{E_b}{|E - E_c|}}}{1 + \exp \left(-2\pi \sqrt{\frac{E_b}{|E - E_c|}} \right)} \sqrt{E - E_c} \Theta(E - E_c) \quad , \quad (4.3)$$

²La intensidad de los picos de recombinación de los estados excitados es baja, ya que su fuerza de oscilador disminuye como n^{-3} [46], siendo n el número cuántico.

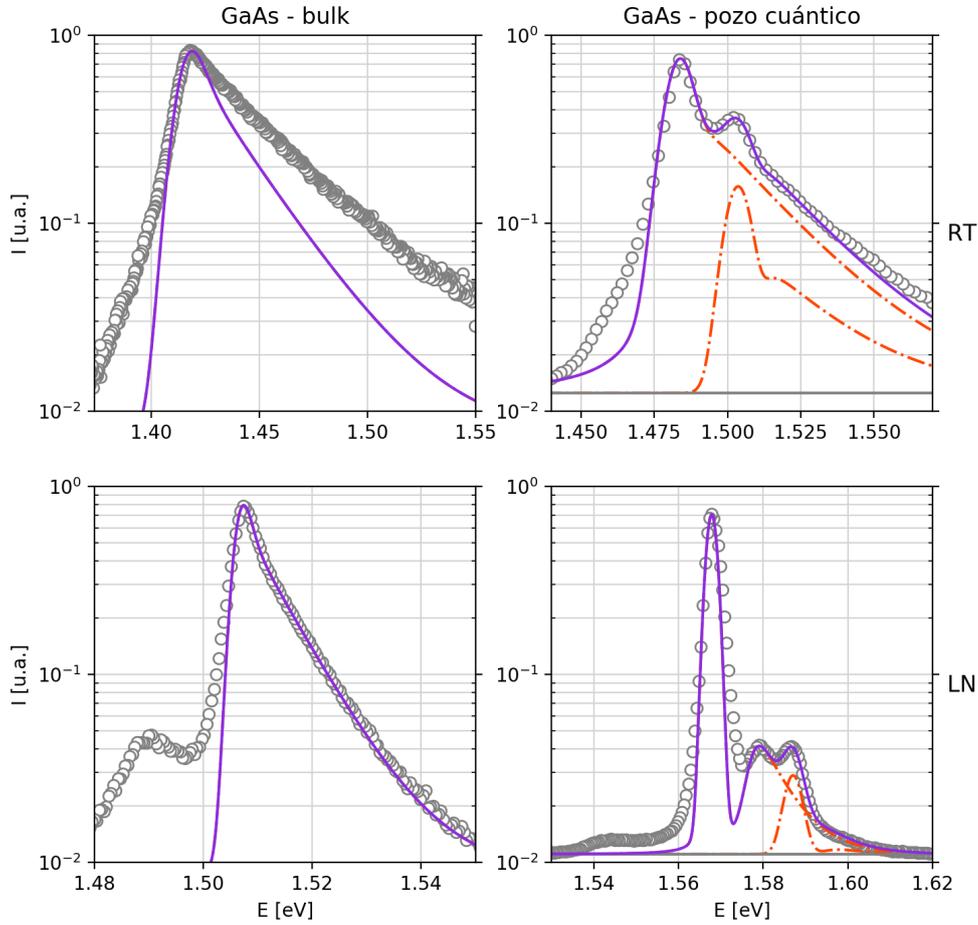


Figura 4.3: Espectros de fotoluminiscencia y sus ajustes. *Derecha:* Muestra de GaAs *bulk* a RT (*arriba*) y a LN (*abajo*). *Izquierda:* Muestra con 40 pozos cuánticos de GaAs de 10 nm separados por barreras de AlAs de 20 nm, a RT (*arriba*) y a LN (*abajo*). Los detalles del ajuste se encuentran en el texto.

siendo I_X el pico que modela la recombinación excitónica, e I_c^{2D} e I_c^{3D} los modelos correspondientes a las transiciones banda-banda en 2D y 3D, respectivamente. La versión 2D se empleó para pozos cuánticos, mientras que la 3D se usó para materiales *bulk*. En la ec. 4.1, m es el parámetro que regula la proporción de carácter Gaussiano/Lorentziano del pico, E_X es la posición del pico y w es el ancho a mitad de altura. En ecuaciones 4.2 y 4.3 E_c es inicio del continuo, k_b es la constante de Boltzman, $E_b = E_g - E_c$ es la energía de ligadura del excitón, y Θ es la función escalón. Para contemplar el ensanchamiento inhomogéneo, las funciones de ec. 4.2 y 4.3 fueron convolucionadas con un pico Gaussiano cuyo ancho se utilizó como parámetro para el ajuste.

En el caso de la muestra *bulk* sólo se utilizó la ec. 4.3 para el ajuste. La temperatura se fijó a 300 K para el caso RT, mientras que para el caso LN la temperatura tuvo que ajustarse a 100 K para lograr describir la cola a altas energías. A ambas temperaturas se

observa que por energías debajo del pico el ajuste se aleja de los datos experimentales. Esto se puede deber a transiciones asociadas a impurezas en la muestra [47]. De todas formas, este desvío se da a una intensidad un orden de magnitud por debajo del pico principal, por lo cual no afectan significativamente la calidad del ajuste. Donde sí falla el ajuste es en el caso *bulk* a RT a energías por arriba del pico. Una posibilidad es que la falla provenga de haber aproximado parabólicamente las bandas, lo cual repercute en la forma de la densidad de estados. En cambio, el ajuste del espectro *bulk* a LN es muy bueno.

Para el ajuste de los espectros de los pozos se utilizó una temperatura de 300 K para el caso a RT, mientras que una de 80 K para LN. Nuevamente, a ambas temperaturas se tiene que el ajuste se desvía a energías por debajo del pico. Es posible que el origen de esto sea el mismo que en el caso de la muestra *bulk*. El hecho de que estas desviaciones a LN se encuentren a distancias similares de los picos parece contribuir a esta teoría. Más allá de esta similitud, los espectros de la heteroestructura son bastante diferentes de los de la izquierda. Los ajustes para estos datos se realizaron considerando dos funciones que combinan el pico de la transición excitónica con la cola del continuo (esto es, ec. 4.1 más ec. 4.2). Se utilizaron dos funciones para contemplar las transiciones de la banda de conducción tanto a la banda *heavy-hole* como a la *light-hole*³. En todos los casos, las energías de ligadura de los excitones resultaron en buen acuerdo con las calculadas con la ec. 2.82, con discrepancias menores a 1 meV. La separación entre la transición a la banda *light-hole* y la transición a la banda *heavy-hole* también se encuentra en ambos casos muy cercana al valor de 18 meV que se calculó usando el modelo *p1b*. Además, los cocientes de las amplitudes de las recombinaciones excitónica y banda-banda están de acuerdo con lo usualmente encontrado en estos sistemas [44][48][42]. En general, los ajustes a ambas temperaturas para los pozos reproducen adecuadamente las principales características. Uno de los puntos débiles se encuentra a LN a energías apenas superiores al pico principal. Esto puede deberse a transiciones en donde no se conserva el momento, lo cual es un indicio de que los excitones se encuentran localizados [42].

Ajustes similares se obtuvieron para otras muestras con pozos cuánticos aislados de diferentes espesores y de diferente concentración de Al en las barreras. En todos los casos la amplitud del pico excitónico fue mayor que la del de recombinación banda-banda. Este es un resultado importante. Indica que para comparar las posiciones de los picos con los resultados de los modelos *p1b* o *e2b* es necesario tener en cuenta la energía de ligadura del excitón.

³Notar que esto no es necesario en el caso *bulk* ya que, al no haber confinamiento, las bandas *heavy-hole* y *light-hole* se encuentran degeneradas en el punto Γ .

4.2. Estudio de pozos de diferentes espesores

Con el fin de estudiar la energía de confinamiento en pozos cuánticos en función de su espesor se diseñó y fabricó una serie de muestras denominada MQW (por *Multiple Quantum Well*), la cual se compone por una sucesión de pozos cuánticos *desacoplados* de diferentes espesores de GaAs con barreras de AlGaAs. Con desacoplados se hace referencia a que las barreras son lo suficientemente gruesas como para poder considerar que los estados electrónicos de pozos aledaños no interactúan. Tres muestras distintas integran esta serie: MQW20, MQW40 y MQW100; con concentraciones atómicas de Al en las barreras iguales a 0.2, 0.8 y 1, respectivamente. Tanto MQW20 como MQW40 contienen 6 pozos de espesores nominales de 5.7 nm, 7 nm, 10 nm, 11.5 nm, 15 nm y 20 nm. La muestra MQW100 contiene los mismos pozos menos el de 5.7 nm. En tal muestra la capa de 5.7 nm de GaAs está presente y actúa como capa protectora, ya que el AlAs es fácilmente oxidado al contacto con el aire.

La determinación de los espesores de las capas, como así también su concentración, se realizó utilizando la técnica de elipsometría. Los fundamentos de esta técnica son comentados a continuación. Luego se procede a analizar los espectros de fotoluminiscencia de esta serie de muestras. Por último, los datos de elipsometría y los obtenidos de los espectros se combinan y se comparan con los predichos por la teoría.

4.2.1. Análisis elipsométrico de heteroestructuras

La técnica de elipsometría se basa en la medición del cambio de la polarización de la luz cuando la misma es reflejada (o transmitida) por una muestra. El cambio en polarización es representado como una razón de amplitudes, Ψ , y una diferencia de fase, Δ . Tanto el haz incidente como el reflejado pueden expresarse en términos de dos componentes ortogonales: una componente polarizada en el plano de incidencia (denotado por el subíndice "p") y otra con polarización perpendicular a la anterior (subíndice "s"⁴). Con esta descomposición queda que

$$\tan(\Psi) = \frac{E_{is}E_{op}}{E_{ip}E_{os}} \quad \text{y} \quad \Delta = (\phi_{is} - \phi_{ip}) + (\phi_{os} - \phi_{op}) \quad , \quad (4.4)$$

donde E_i y E_o representan la amplitud del campo eléctrico de la onda antes y después de reflejarse, respectivamente, y los ϕ representan las correspondientes fases de las ondas. Estos valores se relacionan con la razón de los coeficientes de reflexión de Fresnel según

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad . \quad (4.5)$$

⁴Por "senkrecht". "Perpendicular" en alemán.

Tomando como ejemplo el caso de una muestra masiva, usando las ecuaciones de Fresnel y la ley de Snell se llega a la relación [49]

$$\rho = \frac{\sin \theta_i \tan \theta_i - \sqrt{N_f^2 - \sin^2 \theta_i}}{\sin \theta_i \tan \theta_i + \sqrt{N_f^2 - \sin^2 \theta_i}}, \quad (4.6)$$

donde N_f es el índice de refracción complejo del material masivo. La ecuación 4.6 ejemplifica un punto clave: a un ángulo de incidencia dado, la respuesta del sistema se encuentra determinada.

En el caso de sistemas multicapas la situación es similar. Aplicando las ecuaciones de Fresnel y la ley de Snell en cada interfaz, y teniendo en cuenta las atenuaciones y cambios de fases que experimentan las ondas al atravesar cada capa, se pueden obtener valores teóricos de la respuesta del sistema. Los parámetros que entran en este cálculo son los espesores de las capas junto con los índices de refracción de los materiales que las componen. Variando estos parámetros se puede ajustar la respuesta teórica a las mediciones experimentales, obteniéndose así información de la estructura.

En el presente trabajo los valores de $\tan \Psi$ y de $\cos \Delta$ se obtuvieron utilizando un elipsómetro J. A. Woollam-VB-400 VASE. El mismo cuenta con una fuente de luz blanca que, anexada a un monocromador, permitió realizar análisis espectroscópicos dentro del rango de 1-5 eV. En este equipo el haz es polarizado linealmente antes de ser reflejado parcialmente por la muestra. La reflexión pasa luego por otro polarizador lineal, llamado analizador, cuyo ángulo de polarización es variado continuamente. Por último la intensidad de la luz es medida por un detector a cada ángulo del analizador. A partir de estos datos el software de medición calcula $\tan \Psi$ y $\cos \Delta$. Además, el sistema permite variar el ángulo de incidencia del haz en la muestra. Se utilizaron ángulos de incidencia de alrededor de 75° dado que cerca de esta posición se encuentra el ángulo de Brewster para materiales semiconductores [50]; de este modo se obtenía la máxima sensibilidad del equipo. Finalmente, empleando las curvas medidas de $\tan \Psi$ y $\cos \Delta$, se ajustaron los parámetros de un modelo propuesto a partir de conocer los valores nominales (espesores y composiciones) de la estructura de las muestras. Para esto se utilizó un software incorporado en el equipo [50].

En la figura 4.4 se muestra, a modo de ejemplo, los valores de $\tan \Psi$ y $\cos \Delta$ obtenidos por elipsometría al analizar la muestra MQW20, junto con el ajuste realizado. Mediciones similares se realizaron a todas las muestras, obteniéndose de los ajustes los valores resumidos en la tabla 4.1. Para los ajustes se utilizó un modelo que asumía que todas las barreras tienen el mismo espesor, mientras que los espesores de los pozos viene dado por su valor nominal multiplicado por un factor de espesor propio de cada muestra. Los errores de los parámetros se estimaron multiplicando por 10 los arrojos por el ajuste mismo. Trabajos anteriores indican que el error del ajuste tiende a

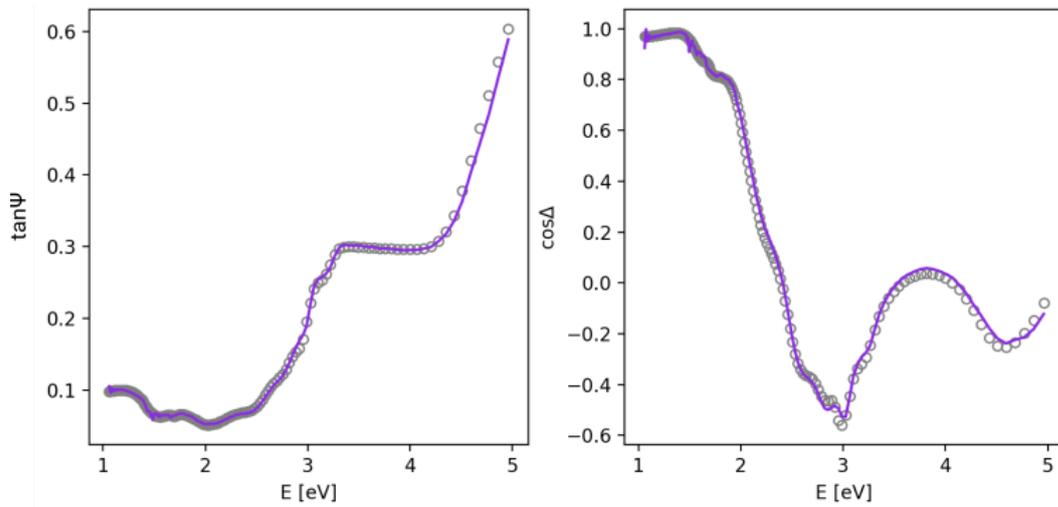


Figura 4.4: Con círculos se muestran los valores de $\tan\Psi$ (*izquierda*) y de $\cos\Delta$ (*derecha*) obtenidos por elipsometría en la muestra MQW20. La línea continua es el ajuste realizado para obtener el factor espesor, y el espesor y la concentración de las barreras (tabla 4.1).

	MQW20	MQW40	MQW100
Factor espesor GaAs	1.05 ± 0.15	0.95 ± 0.10	0.80 ± 0.10
Espesor barrera [nm]	20 ± 2	19 ± 1	22 ± 1
Concentración $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	0.17 ± 0.01	0.39 ± 0.02	-

Tabla 4.1: Valores de espesor y concentración obtenidos mediante ajuste de las mediciones de elipsometría. Los ajustes se realizaron asumiendo que todas las barreras tienen el mismo espesor y que los pozos de distinto espesor difieren de su valor nominal según un factor multiplicativo común.

subestimar el error real en un factor de ese orden.

4.2.2. Espectros de fotoluminiscencia de la serie MQW

En la figura 4.5 se muestran los espectros de luminiscencia de la muestra MQW40 a las tres temperaturas empleadas (LHe, LN y RT). Características similares presentaron los espectros del resto de las muestras. Cada pico fue asociado con un pozo de un dado espesor en base a cálculos preliminares de las energías de los estados. Claramente, los picos de mayor energía se corresponden a mayores energías de confinamiento, es decir, pozos más angostos.

El análisis de las características de los picos depende en cierta medida del carácter que se le asigne, excitónico o banda-banda. Lo visto en la sección anterior, junto con mucho de lo reportado en bibliografía, indica que en sistemas de pozos cuánticos los picos se derivan de aniquilación de excitones más que de recombinaciones de portadores libres, inclusive a RT.

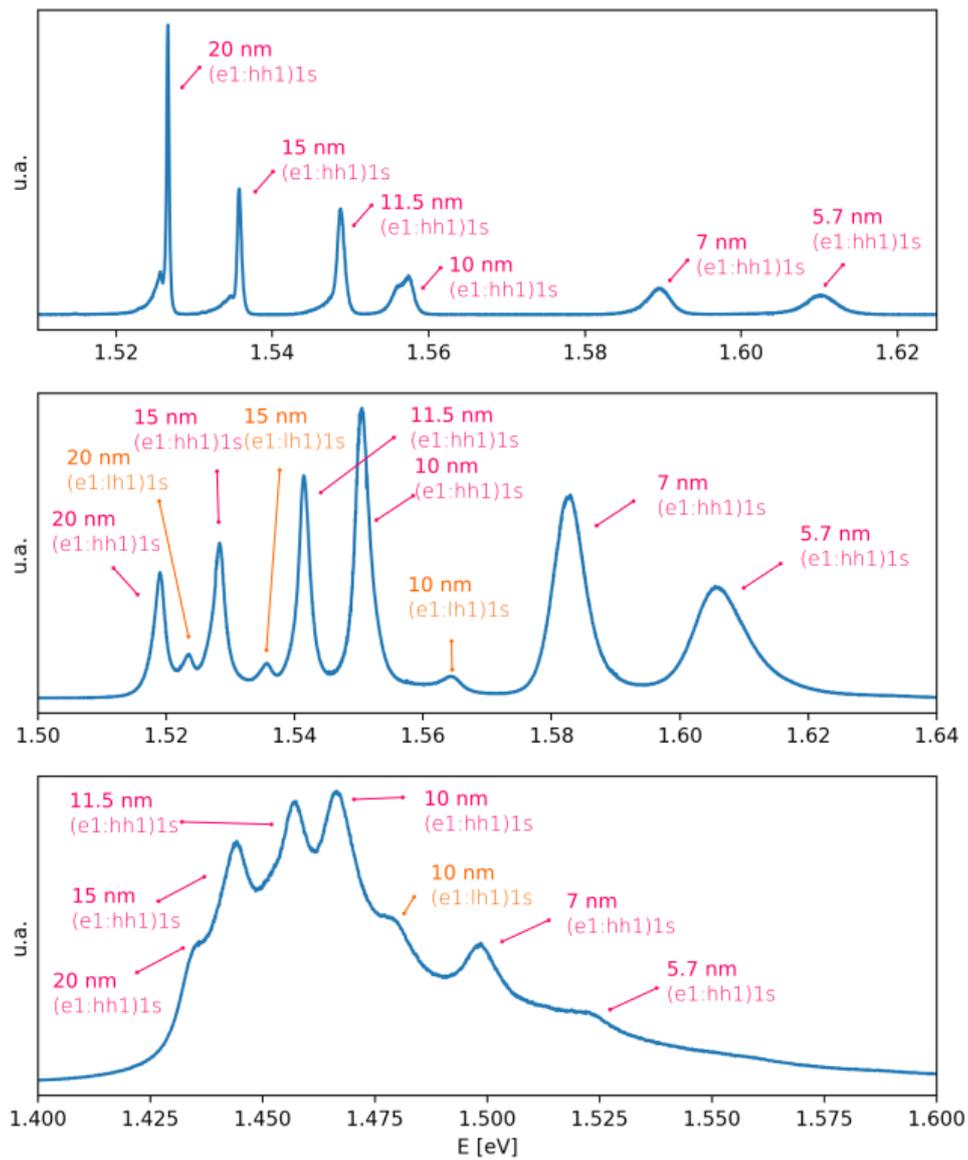


Figura 4.5: Espectros de fotoluminiscencia de la muestra MQW40 tomados a LHe (*arriba*), LN (*medio*) y RT (*abajo*). Se indica a que pozo se asocia cada transición y el tipo de la misma.

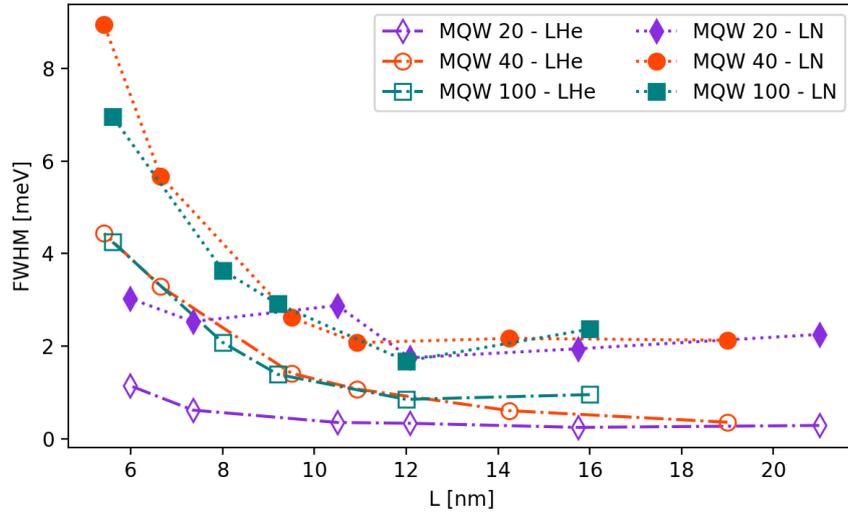


Figura 4.6: Anchos de los picos de fotoluminiscencia de los distintos pozos de la muestra MQW a RT y a LN. Los espesores indicados corresponden a derivados por el ajuste elipsométrico.

En general, puede observarse que los anchos de los picos tienden a aumentar al aumentar la temperatura. Es esperable que tanto las contribuciones excitónicas como las de banda-banda se ensanchen con la temperatura. Por un lado, la vida media de los excitones disminuye marcadamente al aumentar la temperatura a causa de interacciones con fonones ópticos, lo cual deriva en un ensanchamiento homogéneo de sus picos de aniquilación [42][43]. Por otra parte, estados de mayor energía del continuo se pueblan a mayores temperaturas. Como consecuencia, la contribución de las recombinaciones banda-banda también se ve ensanchada, aunque en este caso el ensanchamiento es asímétrico, dirigido hacia mayores energías.

A LHe y a RT fue posible extraer de los espectros el ancho a mitad de altura de los picos. Esto se resume en la figura 4.6. Se puede apreciar el efecto de la temperatura recién comentado, pero además se ve que el ancho aumenta al disminuir el espesor de los pozos. Nuevamente, esto encuentra explicación tanto en la perspectiva excitónica como en la de portadores libres. A medida que el pozo se hace más angosto, la pendiente de la energía de confinamiento ($\frac{\partial E_c}{\partial L}$) se hace más marcada (ver figura 2.4). El efecto en el ancho de la distribución estadística de los espesores que representa la rugosidad de la interfaz es proporcional a $\frac{\partial E_c}{\partial L}$ [51], lo que explica el ensanchamiento al variar el espesor. Esto aplica tanto al caso excitónico como al de portadores libres. Adicionalmente, modelos microscópicos de interfaces muestran que para el caso de la recombinación radiativa el ancho es inversamente proporcional al radio del excitón (además de ser proporcional a $\frac{\partial E_c}{\partial L}$) [51]. Esto constituye otro argumento para el ensanchamiento en función del espesor, ya que en pozos más angostos el radio del excitón es menor por encontrarse comprimido. Obviamente, tal argumento aplica solo en la perspectiva excitónica.

Los anchos de los picos a LHe permiten obtener una cota superior para la rugosidad de la barrera. Como el ensanchamiento homogéneo (causado por la vida media finita de los excitones) es menor a esta temperatura puede asumirse que todo el ensanchamiento es causa de la variación estadística del espesor. Esto nos permite obtener la cota $w_L < w_p / \frac{\partial E}{\partial L}|_{\langle L \rangle}$, donde w_L es el ancho de la distribución de los espesores y $\frac{\partial E}{\partial L}|_{\langle L \rangle}$ es la derivada evaluada en el valor medio del espesor. Tomando estas aproximaciones se encuentra que la cota de w_L se encuentra por debajo de espesor de una monocapa (0.28 nm), salvo para los pozos de 20 nm en los que esta cota esta cercana a 0.4 nm.

Por otra parte, en la figura 4.6 se puede notar que la muestra MQW20 tiene picos más angostos que los de las muestras MQW40 y MQW100. Estas dos últimas presentan picos de anchos similares. Tal observación no puede explicarse únicamente por el cambio de $\frac{\partial E_c}{\partial L}$ al variar la concentración. De ser este el único factor se tendría que los anchos de MQW100 serían considerablemente más grande, ya que la el cambio de $\frac{\partial E_c}{\partial L}$ es prácticamente lineal con la concentración. Una posible explicación viene dada por el ensanchamiento que surge por variaciones estadísticas en las concentraciones (*alloy broadening*). Este ensanchamiento presenta un máximo cuando la concentración es de 0.5, por lo cual tiene un efecto mayor en el caso de la muestra MQW40. Sin embargo, resultados obtenidos en otra serie de muestras sugieren que la finura de los picos de MQW20 es algo particular de su crecimiento. Esta otra serie⁵ contiene pozos de 10 nm con barreras similares a las de la serie MQW. Sus picos presentan anchos de 1.6 meV, 1.4 meV y 1.9 meV para 0.2, 0.4 y 1 de concentración de Al en las barreras, respectivamente. Estos anchos son similares entre sí y similares para los de MQW40 y MQW100. Parece ser que los anchos de MQW20 son un caso patológico, probablemente causado por una distribución de espesores de ensanchamiento inhomogéneo particularmente fina.

Las transiciones de los pozos de mayor espesor presentan dos picos a LHe. Tal característica puede verse claramente en el pico de menor energía de la fig. 4.5, como así también en el correspondiente al pozo de 10 nm. El pico de menor energía de tal doblete tiende, en general, a aumentar en intensidad al aumentar el espesor del pozo o al aumentar la concentración de Al en las barreras, llegando a ser el más intenso en la transición del pozo de 20 nm de la muestra MQW100. La separación entre ambos picos es de aproximadamente 1 meV en todos los casos, por lo que se descarta que se deban a la localización de los excitones en islas de la interface [52]. Una posible explicación es que el pico de menor energía de estos dobletes se deba a la aniquilación de triones. Los triones son excitones cargados negativamente, análogos al ion H^{-1} , que se forman en sistemas donde existe un exceso de electrones. Las heteroestructuras usadas para estudiar estas cuasipartículas usualmente se componen de pozos cuánticos de distintos espesores, muy similares a las muestras MQW [53]. Las barreras que separan estos

⁵Se hace referencia a la serie SL, que se encuentra descrita en sección 4.3

pozos impiden la transferencia de electrones en el punto Γ de la banda de conducción, pero se ha comprobado que puede existir transferencia electrónica de un pozo angosto a otro más ancho a través del punto X [54][55]. Los huecos no podrían tomar este camino, lo que genera un exceso de electrones en el pozo de mayor espesor, propiciando allí la creación de triones.

4.2.3. Comparación con las energías de confinamiento teóricas

De los espectros de fotoluminiscencia fue posible obtener las energías de transición de la banda de conducción a la banda *heavy-hole* de todos los pozos. A estas se les restó el valor del *gap* del GaAs a la temperatura correspondiente, para obtener la energía de confinamiento combinada del electrón y del hueco E_c . Las temperaturas que se utilizaron en los cálculos fueron 4 K para LHe, 80 K para LN y 298 K para RT. Los resultados se muestran en la figura 4.7. Para mayor claridad, la energía de confinamiento se muestra en escala⁶ x^{-2} . Los espesores de los pozos son los obtenidos de los factores de la tabla 4.1.

En la misma gráfica se muestran los resultados teóricos obtenidos usando el modelo $p1b$ ⁷, con y sin la contribución excitónica calculada con la ec. 2.82. Los resultados que tienen en cuenta la energía de ligadura del excitón tienen indicado un error estimado que contempla una estimación del error en el cálculo de la contribución excitónica y una estimación del error proveniente de la temperatura de medición⁸. Esto viene representado por la sombra que acompaña a la línea.

Si bien los resultados experimentales y teóricos concuerdan en buena medida dentro del error, existen ciertos patrones sugerentes. Las gráficas de MQW20 y MQW100 muestran comportamientos similares. En ambos casos se ve un muy buen acuerdo teoría-experimento a LHe, mientras que a LN y RT la simulación se desvía hacia menores energías. En cambio, las gráficas de la muestra MQW100 tienen un comportamiento opuesto. En esta muestra los datos teóricos se desvían hacia mayores energías a LHe, mientras que se tiene un buen acuerdo a LN y RT. Resulta factible que el factor de corrección de los espesores de la muestra MQW100 obtenido por elipsometría se encuentre subestimado. Se ha visto al estudiar otras muestras con capas con altas concentraciones de Al que el ajuste realizado por el elipsómetro tiende a sobreestimar su espesor, subestimando el del resto de las capas. Esto explicaría por qué tal factor se encuentra notablemente por debajo de los de las otras muestras. Con un factor más cercano a la unidad se tendría que los resultados de la MQW100 seguirían los patrones

⁶Esto se basa en que la energía de confinamiento de un pozo infinito es proporcional a L^{-2} .

⁷Se podría haber usado el modelo $e2b$ para calcular los estados de la banda de conducción, pero no así para la banda de *heavy-hole*. Como la diferencia entre ambos modelos para el estado fundamental es despreciable, se decidió usar el modelo parabólico para ambas bandas.

⁸Un error en la temperatura implica un error en el valor del *gap*, que se les fue sustraído a los datos experimentales

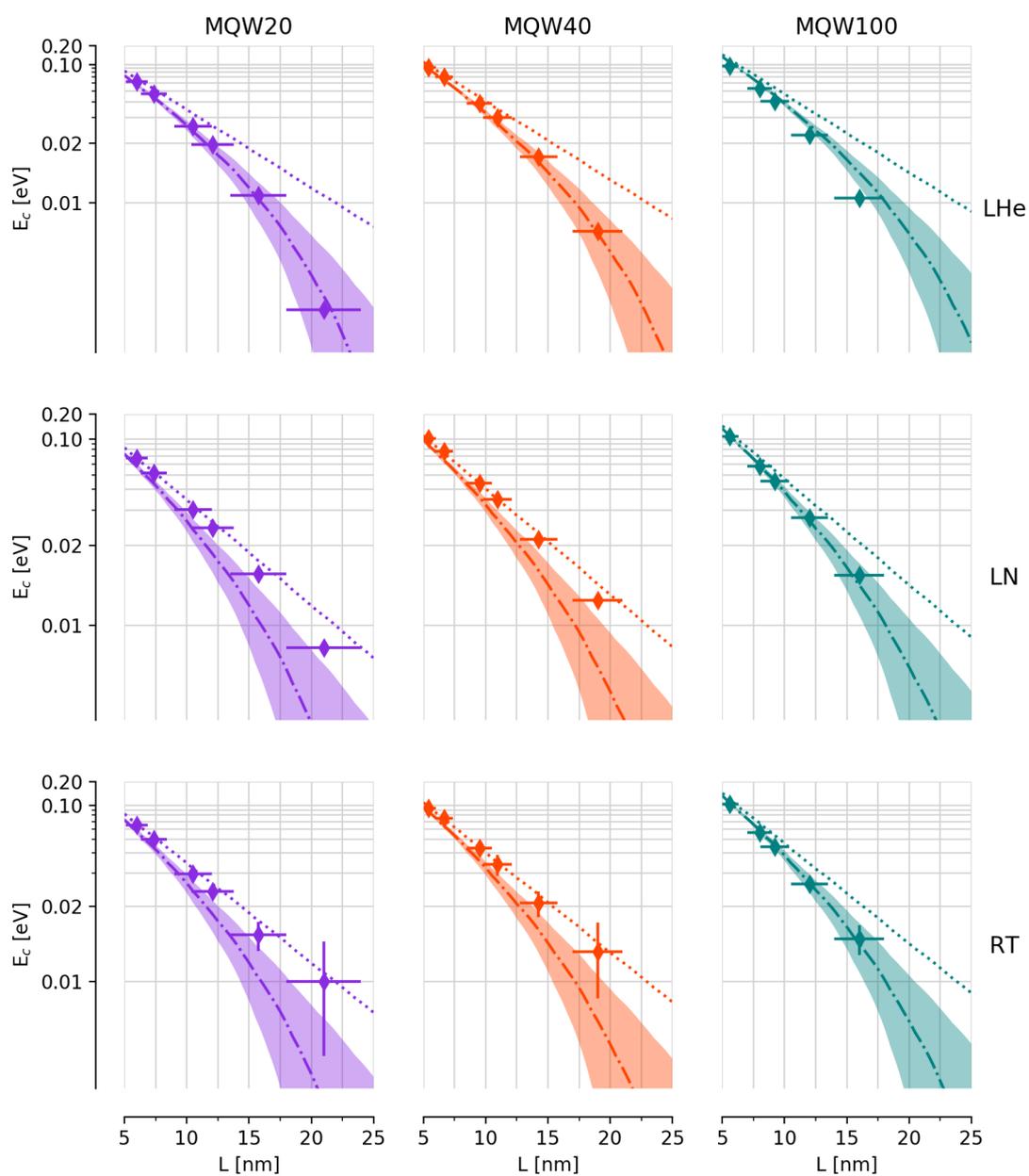


Figura 4.7: Energías de confinamiento combinada de los huecos y de los electrones para la serie MQW. (◆) Valores experimentales obtenidos por fotoluminiscencia. (---) Datos teóricos calculados con el modelo $p1b$ considerando contribución excitónica, la sombra representa el error estimado (ver texto). (····) Datos teóricos calculados con el modelo $p1b$ sin contribución excitónica.

de las muestras MQW20 y MQW40. De ser así, los resultados de todas las muestras coincidirían a LHe con los cálculos, pero diferirían de igual forma a LN y RT.

Una de las posibles explicaciones para estas desviaciones sistemáticas tiene su origen en los parámetros usados para los cálculos. Los valores de masa efectiva y de offset de la banda de valencia utilizados se consideraron independientes de la temperatura. Sin embargo, se comprobó que variaciones de hasta 10 % en tales parámetros tienen repercusiones de menos de 1 meV, por lo que es poco probable que esta sea la fuente de error.

Una explicación más satisfactoria se obtiene al considerar la localización de los excitones. A muy bajas temperaturas, la mayor vida media de los excitones les permitiría localizarse en regiones del pozo donde el espesor es mayor. En cambio, al aumentar la temperatura disminuye la vida media de los excitones, lo que no da tiempo a la localización. Para una explicación más detallada de resultados similares ver referencia [43]. Queda para trabajo futuro el estudiar esta posibilidad en mayor profundidad.

4.3. Acoplamiento en pozos cuánticos

En la serie MQW los pozos se encuentran separados por barreras lo suficientemente grandes como para suponer que los mismos se encuentran aislados⁹. Al disminuir el espesor de las barrera que separa dos pozos sus estados electrónicos comienzan a interactuar. Si los estados de los pozos aislados estaban degenerados, la interacción los separa. Esto se ilustra en la figura 4.8. Cada uno de los pozos que se observa aporta un estado. Estos estados, degenerados en el caso de pozos aislados, se combinan cuando las barreras son lo suficientemente pequeñas. Al combinarse generan tres nuevos estados con energías diferentes. En la figura 4.8 se muestra el caso para la banda de conducción, pero lo mismo sucede con los estados de los huecos.

Para entender el efecto del acoplamiento en los espectros es necesario analizar las transiciones entre los estados de la banda de conducción y los de la banda *heavy-hole*. Por ejemplo, para los tres pozos de la figura 4.8 se tienen en principio 9 transiciones posibles. Las energías de estas transiciones se muestran en la tabla 4.2. En la misma tabla se muestra el solapamiento al cuadrado de los estados de la banda de conducción y de la banda de valencia. El solapamiento es relevante porque condiciona el valor de la fuerza de oscilador de la transición, la cual a su vez determina la intensidad del pico en el espectro de fotoluminiscencia. La fuerza de oscilador es proporcional al solapamiento de las FE, pero cabe mencionar que también depende del momento dipolar entre las bandas. En el caso de transiciones entre la banda de conducción y la banda *heavy-hole*

⁹La aparición de picos atribuible a triones (ver sección anterior) y lo reportado para sistemas similares indicarían que los electrones pueden pasar de un pozo a otro. Sin embargo, esto no afectaría a los estados electrónicos.

E_t [eV]	$\langle F_e F_h \rangle^2$
1.5521	0.96
1.5522	0.00
1.5522	0.00
1.5535	0.00
1.5536	0.97
1.5536	0.00
1.5550	0.00
1.5551	0.00
1.5551	0.98

Tabla 4.2: Energías de transición y solapamientos al cuadrado entre los estados de la banda de conducción y los de la banda *heavy-hole*.

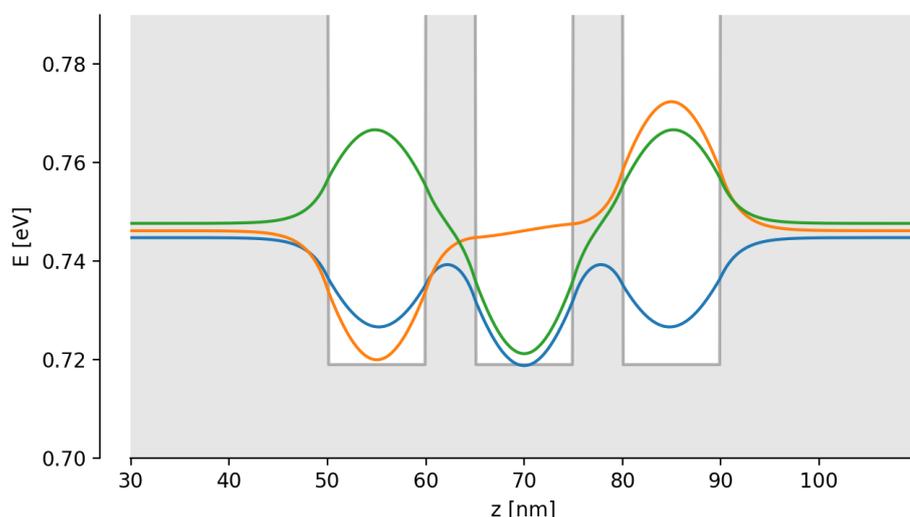


Figura 4.8: Diagrama de los estados electrónicos de la banda de conducción en una estructura con pozos cuánticos acoplados. Se muestran solo los tres de menor energía.

se tiene que su momento dipolar no es nulo. Considerando los valores de solapamiento se llega a que principalmente tres transiciones deberían verse en los espectros, con energías de 1.5521 eV, 1.5536 eV, y 1.5551 eV.

Adicionalmente debe considerarse las características de los excitones que se forman en base a estos estados. Las energías de ligadura de estos excitones no puede calcularse de la forma en la que se hizo anteriormente (ec. 2.82). El acoplamiento hace que los estados se deslocalizen sobre más de un pozo, el espesor de los pozos individuales ya no determina el nivel de confinamiento que sufre el excitón, y la ec. 2.82 deja de ser válida. La energía de ligadura tampoco puede despreciarse, ya que es del orden o incluso mayor que la separación generada por el acoplamiento. Se debe recurrir a otros métodos para obtener las características de los excitones [56][57].

Al aumentar la cantidad de pozos acoplados, aumenta de igual manera el número de estados. En el límite de un número infinito de pozos, los estados discretos pasan a formar

	Concentración Al		
	20	40	100
MQW	0.4 meV	1.4 meV	2.1 meV
SL	1.6 meV	1.4 meV	1.9 meV

Tabla 4.3: Anchos a mitad de altura de los picos de las series MQW (solo pozo de 10 nm) y SL a LHe.

un continuo denominado *minibanda*. Sin embargo, en lo que a excitones respecta, los pozos siguen introduciendo una discretización. Se espera diferentes energías de ligadura para aquellos localizados sobre distinto número de pozos. Un excitón localizado sobre un pozo tendrá una energía de ligadura mayor que el localizado sobre dos pozos, y así sucesivamente. El límite de esta sucesión viene determinado por el diámetro del excitón *bulk* (~ 30 nm).

4.3.1. El acoplamiento en los espectros de fotoluminiscencia

Para constatar el efecto del acoplamiento de los pozos se estudiaron dos series de muestras. Una de ellas esta constituida por 3 muestras con 40 pozos de GaAs de 10 nm, separados por barreras de 20 nm de AlGaAs con diferentes concentraciones: 0.2, 0.4 y 1 de Al. Son denominadas¹⁰ SL20, SL40 y SL100, respectivamente. La segunda serie es análoga, salvo que sus barreras ahora son más finas para permitir el acoplamiento de los pozos. Siguiendo con la nomenclatura anterior, éstas se denominan SL20mb, SL40mb y SL100mb. El espesor de las barreras es de 5 nm en el caso SL20mb, 3 nm para SL40mb y 5 para SL100mb. El espesor de la barrera se definió buscando un acoplamiento similar a todas las concentraciones. Por esta razón, a mayor concentración de Al (mayor altura de la barrera) se usaron barreras más finas.

Las muestras SL se pensaron tanto para verificar el efecto del acoplamiento como para corroborar la calidad de crecimiento de las muestras. Los pozos de tales muestras son similares al de 10 nm de la serie MQW. La diferencia reside en que en las SL se tienen 40 de estos pozos. En principio, los anchos de los picos de fotoluminiscencia darían información acerca de la repetitividad del crecimiento de las muestras. Sin embargo, los anchos encontrados en los picos de fotoluminiscencia (tabla 4.3) resultaron similares a los de la serie MQW, salvo para el caso MQW20. Esta muestra presentó picos considerablemente menores que la correspondiente SL20. Mas allá de este caso particular, los resultados indicarían una repetitividad en el crecimiento de los pozos muy buena, con una dispersión prácticamente nula de los valores medios de los espesores dentro de la misma muestra.

¹⁰El prefijo SL surge de la palabra *superlattice*, aunque en realidad tal palabra suele ser reservada para estructuras con pozos acoplados.

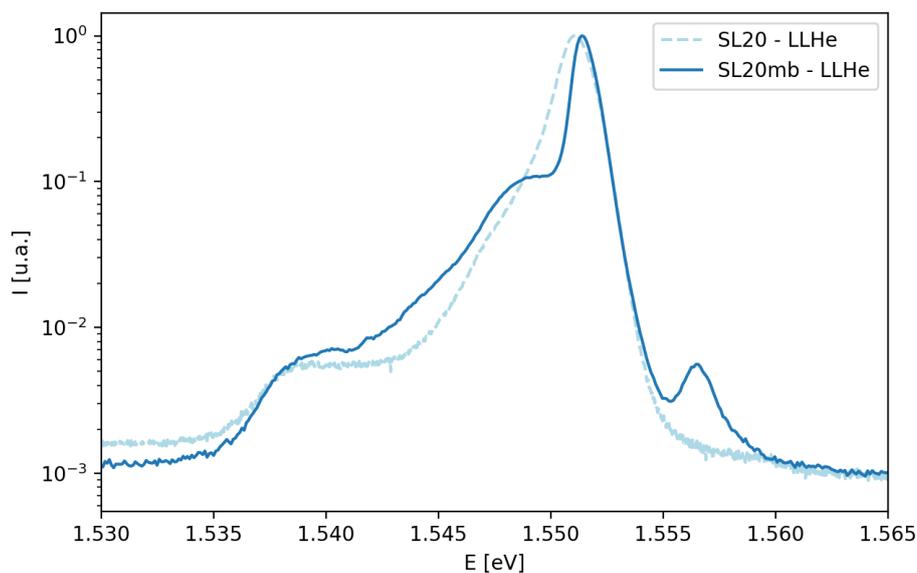


Figura 4.9: Espectro de fotoluminiscencia de las muestras SL20 y SL20mb a LHe. Se puede apreciar claramente el pico asociado con el acoplamiento de los pozos (cerca de 1.557 eV).

En la figura 4.9 se muestran un espectros de fotoluminiscencia de las muestras SL20 y SL20mb. Cerca de 15 meV por debajo del pico principal se localiza un hombro, el cual aparece en todos los espectros de ambas series, sin importar la concentración. Este hombro se asocia a la recombinación de excitones ligados a impurezas aceptoras o a impurezas donantes [58] [59]. En general, se observó que la forma de este lado del pico presenta pequeñas disimilitudes entre la serie SLmb y la SL. Esto puede deberse tanto a variaciones en las concentraciones de impurezas como al acoplamiento de los pozos. El otro lado del pico resulta más conclusivo. Cerca de 5 meV por arriba del pico principal se encuentra un pico bien marcado. Tal pico aparece en posiciones similares en todas las muestras SLmb, y se lo asocia a excitones localizados sobre más de un pozo [60]. La distancia al pico principal está de acuerdo con lo reportado para sistemas similares [61].

Capítulo 5

Efecto del campo eléctrico sobre heteroestructuras: resultados preliminares

Para avanzar hacia el desarrollo de un QCL es necesario tener la capacidad de introducir un campo externo a las heteroestructuras. Esto supone desafíos tanto en el ámbito del modelado como en la parte experimental. En el último tramo del presente trabajo se encararon tales desafíos.

Cabe mencionar que en el Laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica es la primera vez que se hacen este tipo de mediciones, por lo que debió realizarse el montaje experimental necesario y desarrollarse la técnica. Tanto montaje como técnica se encuentran en sus fases iniciales y deben ser mejoradas. Aún así, los resultados mostrados en este capítulo constituyen un importante primer paso.

5.1. Modelado de muestras con campo eléctrico

Para comenzar con el estudio de los efectos de un campo eléctrico se optó por una muestra lo más sencilla posible que sea capaz de mostrar alguna respuesta significativa. Al aplicar un campo eléctrico externo a un pozo simple (aislado) se da el denominado efecto Stark confinado. El problema es que para observar este efecto se requieren campos relativamente grandes [62], lo que implica la necesidad de un montaje que permita disipar una cantidad importante de potencia. Como todavía no se dispone del equipo necesario para esto, se debió optar por otro camino. En cambio, se decidió emprender el estudio con una estructura de dos pozos acoplados, en búsqueda de constatar el efecto de un campo eléctrico a través de observar el comportamiento de transiciones *cruzadas* entre la banda de conducción de un pozo y la de valencia del otro. La energía de esta transición indirecta presenta una dependencia con el campo considerablemente más

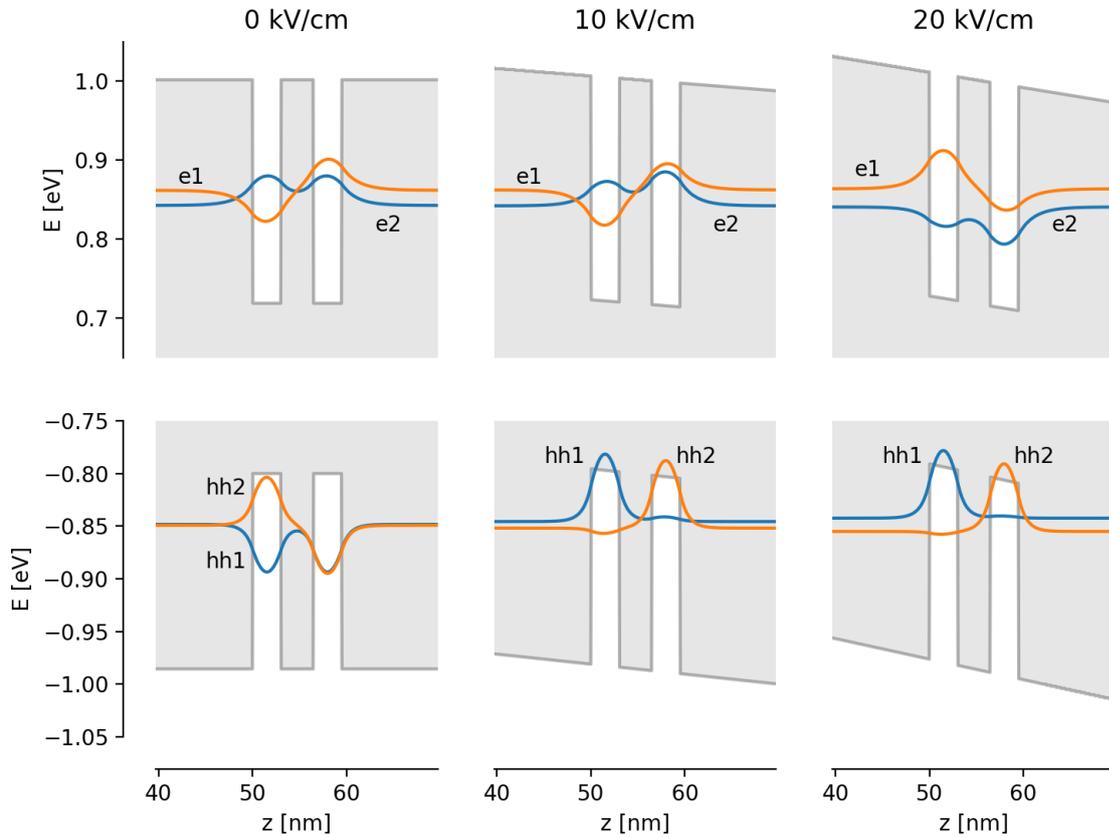


Figura 5.1: Diagrama mostrando el efecto de un campo eléctrico externo en los estados de un sistema de dos pozos acoplados. Solo se muestran los 4 estados más cercanos al *gap*.

marcada que las transiciones directas que se pueden observar en un pozo simple. Esto puede verse gráficamente en la figura 5.1, donde los primeros dos estados de la banda de conducción y de la banda *heavy-hole* se muestran a distintos campos aplicados (F). Estos fueron calculados utilizando el modelo *p1b*. Sin campo externo, se tiene que los estados se encuentran completamente deslocalizados sobre los dos pozos. Al ir aumentando el campo aplicado los estados se comienzan a localizar en cada pozo. Este proceso sucede a menores campos para los estados de la banda de valencia debido a que tienen una masa efectiva mayor (en valor absoluto).

Las energías de las 4 transiciones posibles entre estos estados se muestran en la figura 5.2. En la misma figura se muestran los solapamientos correspondientes, elevados al cuadrado. Las transiciones se pueden separar en dos grupos. Uno con las transiciones e2-hh1 y e1-hh2, y otro con las transiciones e2-hh2 y la e1-hh1. El primer grupo corresponde a transiciones *cruzadas*, que van de un pozo al otro. Estas transiciones presentan una fuerte dependencia con F . Por otro lado, como a medida que se aumenta el campo los estados se localizan en cada pozo, estas transiciones cruzadas muestran un marcado decaimiento del solapamiento. El segundo grupo de transiciones correspon-

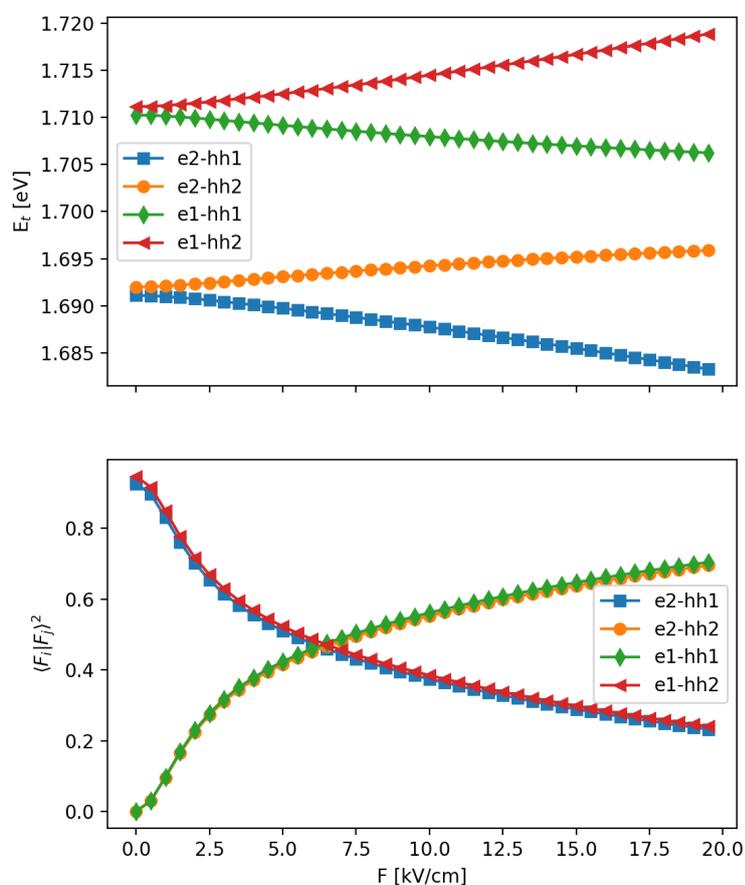


Figura 5.2: *Arriba:* Energías de las 4 transiciones posibles entre los estados de la figura 5.1 en función del campo aplicado. *Abajo:* solapamiento al cuadrado de los estados en función del campo.

de a transiciones dentro del mismo pozo. El campo aplicado tiene poca influencia en estas transiciones. Su solapamiento aumenta con el campo, justamente a causa de la localización de los estados. La muestra que fue fabricada se diseño de forma tal que el cruce del solapamiento que se ve en la parte inferior de la figura quede dentro del rango de campos a los que actualmente se tiene acceso, pero no a campos tan bajos como para que la resolución de la fuente usada sea un problema. Esto se consiguió realizando simulaciones probando con diferentes valores de espesor del pozo y de la barrera. Los valores que se definieron fueron: 3.5 nm para la barrera y 3 nm para cada pozo. Los datos de las figuras 5.1 y 5.2 se corresponden justamente con estos valores.

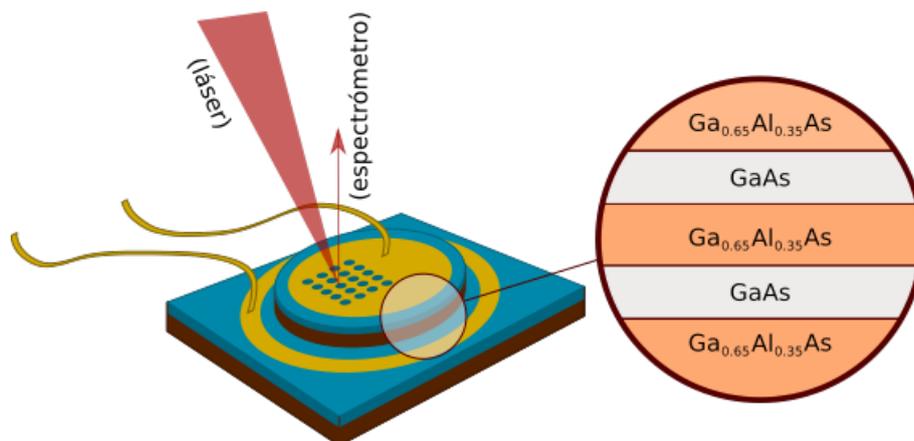


Figura 5.3: Esquema de la muestra estudiada bajo el efecto de campo externo. En azul se muestran las capas que actúan de contacto (altamente dopadas). Por encima de estas, en amarillo, están los films depositados de Au. Estos son conectados a la fuente de voltaje DC, junto con el voltímetro y el amperímetro (en el arreglo adecuado). El film superior de Au tiene unos pequeños agujeros para poder realizar fotoluminiscencia.

5.2. Fotoluminiscencia con campo eléctrico

La estructura de la primera muestra estudiada bajo el efecto de campo eléctrico se muestra en la figura 5.3. Se constituye por dos pozos de 3nm de GaAs separados por una barrera de $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$ de 3.5 nm. Los pozos se encuentran entre dos capas espaciadoras de 500 nm de $\text{Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$. A su vez, todo el conjunto se encuentra entre dos capas fuertemente dopadas con Si que funcionan como contactos. Como la capa contacto inferior queda por debajo del resto de las capas y por encima del sustrato, para contactarla es necesario realizar un comido químico de las capas superiores. Esto se hace realizando una máscara para proteger una zona de la muestra, que es la que finalmente será analizada. Una vez descubierta la capa inferior se procede a depositar un film de oro sobre ambos contactos. Tal depósito se hace utilizando una máscara litográfica para conseguir que el contacto superior tenga pequeños agujeros. Estos son para tener por dónde hacer incidir el láser para la excitación y por dónde poder recolectar la señal de fotoluminiscencia. Un procesamiento especial debe realizarse luego para lograr que los contactos se comporten Óhmicamente. Toda este trabajo de procesamiento de la muestra fue realizado por la División de Dispositivos y Sensores del Centro Atómico Bariloche. Para realizar las mediciones a LHe se colocó la muestra en un crióstato, al cual tuvo que realizársele el cableado necesario para introducir un voltaje. Un sistema convencional compuesto por una fuente de voltaje DC, un voltímetro y un amperímetro fue utilizado para aplicar el campo externo y para medir la corriente que circuló por la muestra.

Los primeros resultados experimentales de fotoluminiscencia con campo aplicado muestran en la figura 5.4. En esta figura se muestran la energía de la transición, la intensidad del pico y la corriente medidos a diferentes valores de campo. El pico en

cuestión tiene un ancho a mitad de altura de aproximadamente 10 meV a lo largo del rango de F . Este valor está dentro de lo esperable en base a lo visto en el análisis de la serie MQW (ver figura 4.6). Las diferencias en las energías de transición calculadas se encuentran cercanas a tal valor de ancho, por lo que es posible que lo que en verdad se está observando es la superposición de más de un pico. Más allá de esto, resulta claro que efectivamente la muestra está respondiendo al campo aplicado. La posición del pico de la energía de transición, como así también los dos picos de intensidad cercanos a $F = 0$, sugieren que la muestra tiene un campo incorporado (*built-in field*). Marcados comportamientos se pueden ver en el rango de -5 kV/cm a 5 kV/cm, tanto en la energía de la transición, como en su intensidad y también, en menor medida, en la corriente. Cabe señalar que los límites de tal rango coinciden con el cruce en los solapamientos (fig. 5.2). Sin embargo, los datos teóricos recién presentados no pueden ser usados directamente para tratar de explicar los resultados experimentales. Antes es necesario incluir la interacción Coulombiana, es decir, los excitones. Las energías de ligaduras de estos están en el orden de las diferencias de las transiciones mostradas en fig. 5.2, por lo que incluirlas puede cambiar significativamente el panorama. Todavía no se tiene implementado el cálculo de los estados excitónicos para estructuras arbitrarias, por lo que queda para trabajo futuro un análisis detallado de los resultados. Sin embargo, resulta plausible que el cruce de los solapamientos que se da cerca de los 5 kV/cm tenga un efecto en la estructura energética de los excitones. Esto se basa en que tal cruce marca el comienzo de la localización de los estados en los pozos. Tal hipótesis se ve validada por lo reportado por Sivalertporn *et. al.* para un sistema similar [63]. Los cálculos mostrados en este trabajo indican que, efectivamente, cerca de 5 kV/cm se produce un anticruce entre un estado excitónico directo y uno indirecto.

Fuera del rango central, para $|F|$ mayores a 5 kV/cm, se presenta una significativa asimetría en las energías de transición y en la intensidades del pico. La razón de esta inesperada asimetría se encuentra en estudio.

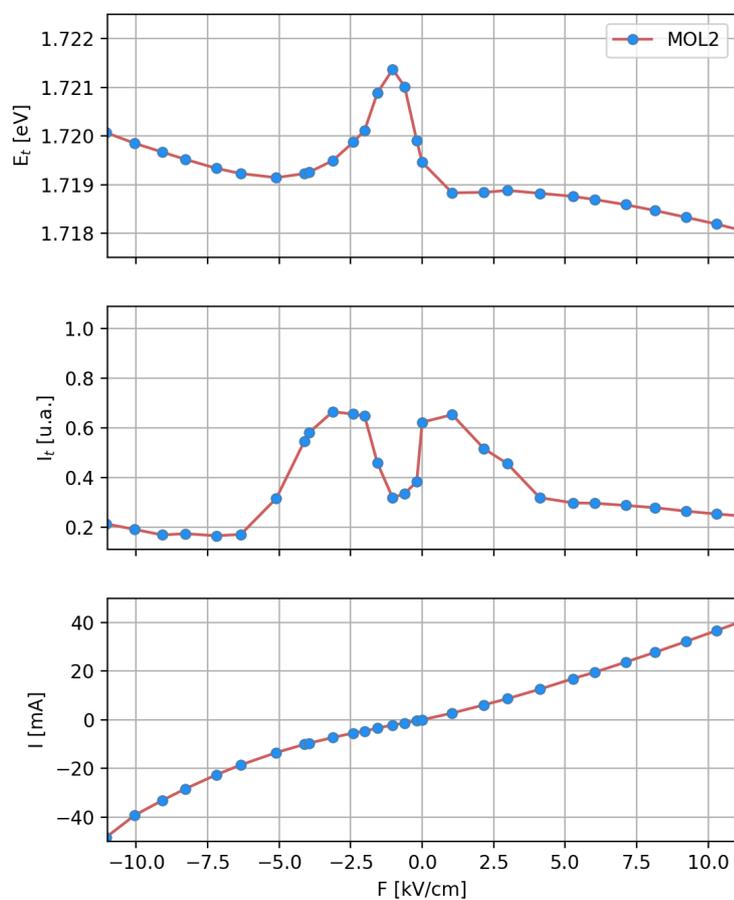


Figura 5.4: En función del campo aplicado: energía de transición del pico de fotoluminiscencia (*arriba*), intensidad de tal pico (*medio*), corriente pasando por la muestra (*abajo*)

Capítulo 6

Conclusiones

Se ha estudiado en profundidad el cálculo de estados electrónicos en heteroestructuras semiconductoras. Tal estudio se realizó en búsqueda de los modelos que resulten adecuados para el trabajo que implica el diseño de un QCL. En particular, la atención se dirigió hacia modelos que se especializan en los estados confinados en la banda de conducción, ya que es en esta en la que los QCLs basan su funcionamiento. De esta forma se arribó a los modelos *p1b* y *e2b*. El primero de estos permite obtener estados electrónicos tanto de la banda de valencia como de las bandas de conducción, lo cual es imprescindible a la hora de analizar resultados de fotoluminiscencia. Sin embargo, su simplicidad no permite describir la no-parabolicidad de la banda de conducción, característica que es importante a la hora de calcular estados confinados excitados. Estos estados excitados forman parte de la estructura de estados que da forma a un QCL, por lo cual es necesario tener la capacidad de describirlos adecuadamente. El modelo *e2b* está focalizado a la banda de conducción e incluye su no-parabolicidad, pero al mismo tiempo mantiene la mayor simplicidad posible. La simplicidad del modelo *e2b* da lugar a implementaciones computacionales sencillas y rápidas. Esto lo hace un modelo muy adecuado para el cálculo de los estados electrónicos de un QCL.

La teoría que subyace a ambos modelos fue adecuadamente compilada y analizada, constituyéndose así una sólida base teórica para trabajos venideros. Particular énfasis fue puesto en el relevamiento y evaluación de las aproximaciones implicadas en los desarrollos.

Por otra lado, se ha desarrollado un programa computacional pensado para hacer frente al diseño de un QCL. Tal programa cuenta con las funcionalidades necesarias para manejar de forma práctica y rápida la multitud de parámetros que describen a una heteroestructura. Tal programa cuenta con la implementación numérica de los modelos *p1b* y *e2b* basada en el método de diferencias finitas. Ambos modelos se integraron con el sistema iterativo Schrödinger-Poisson, lo que permite el cálculo de estados en heteroestructuras con dopaje. Dentro de lo que es implementación, uno de los objetivos a

futuro es el desarrollo del cálculo de estados excitónicos en heteroestructuras arbitrarias. Tal cálculo no es imprescindible en lo que al modelado de un QCL respecta, pero sí es fundamental para poder explicar resultados experimentales obtenidos por técnicas que involucren excitones, como lo es la fotoluminiscencia.

En el ámbito de caracterización se avanzó sobre el entendimiento de los espectros de fotoluminiscencia de heteroestructuras simples. Esto abre el camino hacia la caracterización de estructuras de complejidad mayor. Los datos extraídos de espectros de fotoluminiscencia fueron cotejados satisfactoriamente con los datos simulados con el modelo $p1b$. La técnica de fotoluminiscencia sólo aportó datos sobre los estados fundamentales, para los cuales $p1b$ y $e2b$ arrojan resultados similares. Por esta razón el modelo $e2b$ no pudo ser contrastado con resultados experimentales. Para tal fin se necesitan datos acerca de los estados electrónicos excitados, lo cuales pueden medirse con una técnica denominada de excitación fotoluminiscente (*PLE, photoluminescence excitation*). Al momento de este trabajo, esta técnica todavía no se encontraba disponible en el Laboratorio de Óptica y Fotónica, pero se prevé que pronto lo esté. La utilización de esta técnica para cotejar el modelo $e2b$ queda, entonces, como uno de las propuestas de trabajo a futuro.

Un paso importante que se dió en el ámbito del laboratorio fue la realización de las primeras mediciones de fotoluminiscencia con campo aplicado. Los resultados obtenidos confirman que efectivamente los estados electrónicos están siendo manipulados con el campo. El análisis detallado de estos resultados depende de la implementación del cálculo de los estados excitónicos. Sin embargo, los resultados preliminares de simulaciones sin considerar los excitones parecen concordar con los datos experimentales.

Como conclusión general, podemos decir que el presente trabajo ha logrado sentar las bases de modelado y caracterización óptica necesarias para el desarrollo futuro de láseres de cascada cuántica en el ámbito de la CNEA. El trabajo futuro en esta línea estará abocado a combinar estos resultados con desarrollos paralelos dentro del grupo de trabajo en lo que respecta al transporte, y en aplicar estos modelos a estructuras cada vez más complejas.

Bibliografía

- [1] Wagner, J., Ostendorf, R., Grahmann, J., Merten, A., Hugger, S., Jarvis, J.-P., *et al.* Widely tunable quantum cascade lasers for spectroscopic sensing. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, **9370**, 02 2015. [1](#)
- [2] Nelson, D. D., McManus, B., Urbanski, S., Herndon, S., Zahniser, M. S. High precision measurements of atmospheric nitrous oxide and methane using thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade lasers and detectors. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **60** (14), 3325 – 3335, 2004. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138614250400109X>. [1](#)
- [3] Vitiello, M. S., Scalari, G., Williams, B., Natale, P. D. Quantum cascade lasers: 20 years of challenges. *Opt. Express*, **23** (4), 5167–5182, Feb 2015. URL <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-23-4-5167>. [1](#), [2](#)
- [4] Faist, J. Quantum Cascade Lasers. Oxford University Press, 2015. [1](#), [2](#)
- [5] Faist, J., Capasso, F., Sivco, D. L., Sirtori, C., Hutchinson, A. L., Cho, A. Y. Quantum cascade laser. *Science*, **264** (5158), 553–556, 1994. URL <http://science.sciencemag.org/content/264/5158/553>. [2](#)
- [6] Beck, M., Hofstetter, D., Aellen, T., Faist, J., Oesterle, U., Ilegems, M., *et al.* Continuous wave operation of a mid-infrared semiconductor laser at room temperature. *Science*, **295** (5553), 301–305, 2002. URL <http://science.sciencemag.org/content/295/5553/301>. [2](#)
- [7] Capasso, F., Tredicucci, A., Gmachl, C., Sivco, D., Hutchinson, A., Cho, A., *et al.* High-performance superlattice quantum cascade lasers. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, **5**, 792 – 807, 06 1999. [2](#)
- [8] Köhler, R., Tredicucci, A., Beltram, F., Beere, H. E., Linfield, E. H., Davies, A. G., *et al.* Terahertz semiconductor-heterostructure laser. *Nature*, **417**, 156 EP –, May 2002. URL <https://doi.org/10.1038/417156a>. [2](#)

- [9] Kruck, P., Page, H., Sirtori, C., Barbieri, S., Stellmacher, M., Nagle, J. Improved temperature performance of $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum-cascade lasers with emission wavelength at $\lambda \simeq 11\mu\text{m}$. *Applied Physics Letters*, **76**, 3340 – 3342, 07 2000. 2
- [10] Scalari, G., Ajili, L., Faist, J., Beere, H., Linfield, E., Ritchie, D., *et al.* Far-infrared ($\lambda \simeq 87\mu\text{m}$) bound-to-continuum quantum-cascade lasers operating up to 90 k. *Applied Physics Letters*, **82** (19), 3165–3167, 2003. URL <https://doi.org/10.1063/1.1571653>. 2
- [11] Williams, B. S. Terahertz quantum-cascade lasers. *Nature Photonics*, **1**, 517 EP –, Sep 2007. URL <https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.166>, review Article. 3
- [12] Casey, H. C. J., Woodall, J. M. Semiconductor heterostructures, 2018/12/10/ 2014. URL <https://www.accessscience.com:443/content/semiconductor-heterostructures/614030>. 5
- [13] Dingle, R., Wiegmann, W., Henry, C. H. Quantum states of confined carriers in very thin $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{GaAs}-\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 827–830, Sep 1974. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.33.827>. 6
- [14] Bastard, G. Superlattice band structure in the envelope-function approximation. *Phys. Rev. B*, **24**, 5693–5697, Nov 1981. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.24.5693>. 6
- [15] Bastard, G. Theoretical investigations of superlattice band structure in the envelope-function approximation. *Phys. Rev. B*, **25**, 7584–7597, Jun 1982. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.25.7584>. 6
- [16] White, S. R., Sham, L. J. Electronic properties of flat-band semiconductor heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, **47**, 879–882, Sep 1981. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.47.879>. 6
- [17] Altarelli, M. Electronic structure and semiconductor-semimetal transition in InAs/GaSb superlattices. *Phys. Rev. B*, **28**, 842–845, Jul 1983. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.28.842>. 6
- [18] Schuurmans, M. F. H., 't Hooft, G. W. Simple calculations of confinement states in a quantum well. *Phys. Rev. B*, **31**, 8041–8048, Jun 1985. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.8041>. 6

- [19] Burt, M. G. The justification for applying the effective-mass approximation to microstructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **4** (32), 6651–6690, aug 1992. [9](#), [27](#)
- [20] Kane, E. O. Band structure of indium antimonide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **1** (4), 249 – 261, 1957. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369757900136>. [12](#)
- [21] Parmenter, R. H. Symmetry properties of the energy bands of the zinc blende structure. *Phys. Rev.*, **100**, 573–579, Oct 1955. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.100.573>. [14](#)
- [22] Vurgaftman, I., Meyer, J. R., Ram-Mohan, L. R. Band parameters for iii–v compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*, **89** (11), 5815–5875, 2001. URL <https://doi.org/10.1063/1.1368156>. [14](#), [19](#)
- [23] Jiang, M., Xiao, H., Peng, S., Qiao, L., Yang, G., Liu, Z., *et al.* First-principles study of point defects in gaas/alas superlattice: the phase stability and the effects on the band structure and carrier mobility. *Nanoscale research letters*, **13** (1), 301–301, Sep 2018. URL <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30259329>, 30259329[pmid]. [14](#)
- [24] Boyer-Richard, S., Raouafi, F., Bondi, A., Pedesseau, L., Katan, C., Jancu, J., *et al.* 30-band k.p method for quantum semiconductor heterostructures. *Applied Physics Letters*, **98**, 251913 – 251913, 07 2011. [14](#)
- [25] Ruf, T., Cardona, M. Nonparabolicity of the conduction band in gaas. *Phys. Rev. B*, **41**, 10747–10753, May 1990. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.10747>. [19](#), [20](#)
- [26] Braun, M., Rossler, U. Magneto-optic transitions and non-parabolicity parameters in the conduction band of semiconductors. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **18** (17), 3365–3377, jun 1985. [19](#), [20](#)
- [27] Nelson, D. F., Miller, R. C., Kleinman, D. A. Band nonparabolicity effects in semiconductor quantum wells. *Phys. Rev. B*, **35**, 7770–7773, May 1987. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.35.7770>. [21](#)
- [28] Meney, A. T., Gonul, B., O'Reilly, E. P. Evaluation of various approximations used in the envelope-function method. *Phys. Rev. B*, **50**, 10893–10904, Oct 1994. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.10893>. [21](#)

- [29] Jirauschek, C., Kubis, T. Modeling techniques for quantum cascade lasers. *Applied Physics Reviews*, **1** (1), 011307, 2014. URL <https://doi.org/10.1063/1.4863665>. 22
- [30] Mäder, K., Zunger, A. Empirical atomic pseudopotentials for alas/gaas superlattices, alloys, and nanostructures. *Physical review. B, Condensed matter*, **50**, 17393–17405, 01 1995. 23, 25, 31
- [31] Bassani, F., Yoshimine, M. Electronic band structure of group iv elements and of iii-v compounds. *Phys. Rev.*, **130**, 20–33, Apr 1963. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.130.20>. 25
- [32] Schlosser, H. Symmetrized combinations of plane waves and matrix elements of the hamiltonian for cubic lattices. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **23** (7), 963 – 969, 1962. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369762901543>. 25
- [33] He, X.-F. Excitons in anisotropic solids: The model of fractional-dimensional space. *Phys. Rev. B*, **43**, 2063–2069, Jan 1991. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.2063>. 32
- [34] Mathieu, H., Lefebvre, P., Christol, P. Simple analytical method for calculating exciton binding energies in semiconductor quantum wells. *Physical review. B, Condensed matter*, **46**, 4092–4101, 09 1992. 32, 33
- [35] Rozas, G. Dispositivos de fonones acústicos en nanoestructuras semiconductoras piezoeléctricas. Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, 2005. 37
- [36] Rapidjson, a fast json parser/generator for c++ with both sax/dom style api. <http://rapidjson.org/>. Accedida: 2019-11-29. 38
- [37] Slepc, the scalable library for eigenvalue problem computations. <http://slepc.upv.es/>. Accedida: 2019-11-29. 38
- [38] Petsc/tao, portable, extensible toolkit for scientific computation. <https://www.mcs.anl.gov/petsc/>. Accedida: 2019-11-29. 38
- [39] Contour integral spectrum slicing method in slepc. <http://slepc.upv.es/documentation/reports/str11.pdf>. Accedida: 2019-11-29. 40
- [40] Ma, X., Li, K., Zhang, Z., Hu, H., Wang, Q., Wei, X., *et al.* Two-band finite difference method for the bandstructure calculation with nonparabolicity effects in quantum cascade lasers. *Journal of Applied Physics*, **114** (6), 063101, 2013. URL <https://doi.org/10.1063/1.4817795>. 41

- [41] Trellakis, A., Galick, A. T., Pacelli, A., Ravaioli, U. Iteration scheme for the solution of the two-dimensional schrödinger-poisson equations in quantum structures. *Journal of Applied Physics*, **81** (12), 7880–7884, 1997. URL <https://doi.org/10.1063/1.365396>. 43
- [42] Christen, J., Bimberg, D. Line shapes of intersubband and excitonic recombination in quantum wells: Influence of final-state interaction, statistical broadening, and momentum conservation. *Phys. Rev. B*, **42**, 7213–7219, Oct 1990. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.42.7213>. 45, 46, 49, 54
- [43] Jiang, D. S., Jung, H., Ploog, K. Temperature dependence of photoluminescence from gaas single and multiple quantum-well heterostructures grown by molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, **64** (3), 1371–1377, 1988. URL <https://doi.org/10.1063/1.341862>. 46, 54, 58
- [44] Donchev, V., Ivanov, T., Ivanov, I., Angelov, M., Germanova, K. High-temperature excitons in gaas quantum wells embedded in alas/gaas superlattices. *Vacuum*, **58** (2), 478 – 484, 2000. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X00002086>. 46, 47, 49
- [45] Chomette, A., Deveaud, B., Clerot, F., Lambert, B., Regreny, A. Optical properties of small period superlattices. *Journal of Luminescence*, **48-49**, 699, 02 1991. 46
- [46] Yu, P., Cardona, M. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, tomo-1. 1997. 47
- [47] Ozeki, M., Nakai, K., Dazai, K., Ryuzan, O. Photoluminescence study of carbon doped gallium arsenide. *Japanese Journal of Applied Physics*, **13** (7), 1121–1126, jul 1974. 49
- [48] Donchev, V., Shtinkov, N., Germanova, K., Ivanov, I., Brachkov, H., Ivanov, T. Photoluminescence line-shape analysis in quantum wells embedded in superlattices. *Materials Science and Engineering: C*, **15** (1), 75 – 77, 2001. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493101002399>. 49
- [49] Gupta, Y., Palakkandy, A. First step to ellipsometry. *International Journal of Physics*, **3**, 8–11, 01 2015. 51
- [50] Inc., J. W. C. Guide to using wvase32 software for spectroscopic ellipsometry data acquisition and analysis. 51

- [51] Singh, J., Bajaj, K. K. Role of interface roughness and alloy disorder in photoluminescence in quantum-well structures. *Journal of Applied Physics*, **57** (12), 5433–5437, 1985. URL <https://doi.org/10.1063/1.334818>. 54
- [52] Tu, C., Miller, R., Wilson, B., Petroff, P., Harris, T., Kopf, R., *et al.* Properties of (al,ga)as/gaas heterostructures grown by molecular beam epitaxy with growth interruption. *Journal of Crystal Growth*, **81** (1), 159 – 163, 1987. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024887903848>. 55
- [53] Bar-Joseph, I. Trions in GaAs quantum wells. *Semiconductor Science and Technology*, **20** (6), R29–R39, may 2005. 55
- [54] Manassen, A., Cohen, E., Ron, A., Linder, E., Pfeiffer, L. N. Exciton and trion spectral line shape in the presence of an electron gas in gaas/alas quantum wells. *Phys. Rev. B*, **54**, 10609–10613, Oct 1996. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.10609>. 56
- [55] Esser, A., Runge, E., Zimmermann, R., Langbein, W. Photoluminescence and radiative lifetime of trions in gaas quantum wells. *Phys. Rev. B*, **62**, 09 2000. 56
- [56] Birkedal, D., El Sayed, K., Sanders, G., Spiegelberg, C., Lyssenko, V. G., Stanton, C., *et al.* Interwell excitons in gaas superlattices. *Phys. Rev. B*, **54**, 10316–10319, Oct 1996. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.10316>. 59
- [57] Khramtsov, E. S., Belov, P. A., Grigoryev, P. S., Ignatiev, I. V., Verbin, S. Y., Efimov, Y. P., *et al.* Radiative decay rate of excitons in square quantum wells: Microscopic modeling and experiment. *Journal of Applied Physics*, **119** (18), 184301, 2016. URL <https://doi.org/10.1063/1.4948664>. 59
- [58] Miller, R. C., Gossard, A. C., Tsang, W. T. Extrinsic photoluminescence from gaas quantum wells. *Physica B+C*, **117-118**, 714 – 716, 1983. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436383906320>. 61
- [59] Masselink, W., Chang, Y.-C., Morkoç, H., Reynolds, D., Litton, C., Bajaj, K., *et al.* Shallow impurity levels in algaas/gaas semiconductor quantum wells. *Solid-State Electronics*, **29** (2), 205 – 214, 1986. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038110186900419>. 61
- [60] Krahl, M., Christen, J., Bimberg, D., Weimann, G., Schlapp, W. Influence of coupling of wells on spontaneous emission line shape in gaas/gaalas multiple quantum wells. *Applied Physics Letters*, **52** (10), 798–800, 1988. URL <https://doi.org/10.1063/1.99287>. 61

-
- [61] Krahl, M., Christen, J., Bimberg, D., Mars, D., Miller, J. Impact of well coupling on the spontaneous emission properties of GaAs/AlGaAs multiple-quantum-well structures. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **25** (11), 2281–2288, Nov 1989. [61](#)
- [62] Kajikawa, Y., Haru Sugiyama, N., Kamijoh, T., Katayama, Y. Enhancement of quantum-confined stark effect in GaAs-AlGaAs quantum wells by quantization along the [111] axis. *Japanese Journal of Applied Physics*, **28** (Part 2, No. 6), L1022–L1024, Jun 1989. [63](#)
- [63] Sivalertporn, K., Mouchliadis, L., Ivanov, A. L., Philp, R., Muljarov, E. A. Direct and indirect excitons in semiconductor coupled quantum wells in an applied electric field. *Phys. Rev. B*, **85**, 045207, Jan 2012. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.045207>. [67](#)

Agradecimientos

A todos los que forman parte del Proyecto QCLs.

A mi director y a todo el grupo del Laboratorio de Fotónica y Optoelectrónica.

A mi familia y a mis amigos.

