



Departament de Ciències Experimentals  
Àrea de Química Física

# Propiedades optoelectrónicas de nanocristales semiconductores

Tesis Doctoral:

**José Gabriel Díaz García**

Castellón, Febrero 2005



El Doctor Josep Planelles Fuster, catedràtic de Química Física del Departament de Ciències Experimentals de la Universitat Jaume I,

CERTIFICA:

que la present memòria presentada pel llicenciat José Gabriel Díaz García sota el títol **Propiedades optoelectrónicas de nanocristales semiconductores** ha estat realitzada sota la meua direcció i constitueix la Tesi Doctoral de l'esmentat llicenciat. Autoritze la presentació d'aquesta mitjançant el present escrit.

Castelló de la Plana, a 4 de febrer de 2005.

Dr. Josep Planelles Fuster



## Prefacio

La presente memoria resume el trabajo que comenzó hace algo más de cuatro años en el Departamento de Ciències Experimentals de la Universitat Jaume I, bajo la supervisión del Dr. Josep Planelles. La penúltima lectura que hago de estas notas me deja satisfecho con el trabajo realizado, pero también me indica que restan muchos aspectos importantes por tratar. Por ello considero que esta Tesis no supone un punto final, sino simplemente es preámbulo de nuevos y cada vez más interesantes desafíos de los que confío seguir disfrutando en un futuro.

Me gustaría agradecer al Dr. Josep Planelles estos años en los que he tenido la suerte de trabajar junto a él. Su dirección ha constituido un estímulo constante que me ha permitido madurar tanto en el plano personal como académico y desarrollar esta Tesis en un cálido ambiente de trabajo. Al mismo han contribuido el resto de integrantes del grupo, el Dr. Fernando Rajadell, J. L. Movilla y J. I. Climente. Éste último se encuentra aliviado por las perspectivas de futuro que indican que podrá, al fin, desembarazarse de mi tras largos años (*Lepiej późno niż wcale*).

Además, quisiera extender mi gratitud a los Drs. Antonio Alcaraz y Sergio Martí, o mejor dicho a Toni y Xexo, por la amistad brindada durante estos años. En particular, quisiera responsabilizar al primero de la extensión de esta memoria. Si bien la naturaleza no me ha bendecido con su fina retórica, esta memoria es testigo de que en este tiempo me he impregnado de su locuacidad sofista. Al segundo le han de agradecer que este trabajo exhiba la forma actual y no sea un manuscrito. Esta Tesis es deudora de sus inagotables soluciones informáticas.

Confío en responder a la confianza que en mí han depositado los profesores Włodzimierz Jaskólski (UMK, Toruń) y Garnett W. Bryant (NIST, Washington). Ambos son parte importante de esta Tesis. Será un placer continuar aprendiendo de ellos en los próximos años.

Finalmente, agradezco a la Generalitat Valenciana el apoyo económico del que he disfrutado para realizar esta Tesis.



**A mis padres.**





# Índice

<b>I</b>	<b>Presentación</b>	<b>1</b>
1.	Estructuras de baja dimensión: síntesis y propiedades	1
2.	Estudio teórico de los puntos cuánticos	8
<b>II</b>	<b>Fundamentos Teóricos e Implementaciones</b>	<b>17</b>
<b>3.</b>	<b>Desarrollo de un modelo <i>macroscópico</i>: método <math>k \cdot p</math></b>	<b>17</b>
3.1.	Fundamentos teóricos . . . . .	17
3.1.1.	Funciones de Bloch y Hamiltoniano $k \cdot p$ . . . . .	17
3.1.2.	Aproximación de una banda. Concepto de masa efectiva . . . . .	22
3.1.3.	Modelo Multibanda (8 bandas con espín-órbita) . . . . .	24
3.1.4.	Modelo de la función envolvente (EFA) . . . . .	30
3.2.	Simetría axial: resolución numérica . . . . .	36
3.3.	Transiciones ópticas interbanda . . . . .	43
3.4.	Aplicación de un campo magnético . . . . .	46
3.5.	Sistemas de nanocristales interaccionantes . . . . .	54
3.6.	Refinamientos del modelo . . . . .	57
3.6.1.	Hamiltoniano de 6 bandas . . . . .	57
3.6.2.	Sistemas con masa variable . . . . .	59
<b>4.</b>	<b>Desarrollo de un modelo <i>atomista</i>: método <i>tight-binding</i></b>	<b>63</b>
4.1.	Fundamentos teóricos del método TB: el <i>bulk</i> . . . . .	63
4.1.1.	Modelo Efectivo de Enlace Orbital (EBOM) . . . . .	67
4.1.2.	Modelo <i>tight-binding</i> semi-empírico . . . . .	77
4.2.	El modelo <i>tight-binding</i> aplicado a las nanoestructuras . . . . .	91
4.2.1.	Construcción de los nanocristales: nuevas geometrías . . . . .	94
4.2.2.	Estructura cristalina: red de wurtzita . . . . .	97
4.2.3.	Introducción del acoplamiento espín-órbita . . . . .	100
4.2.4.	Diagonalización del Hamiltoniano TB . . . . .	102
4.2.5.	Transiciones ópticas interbanda . . . . .	103
4.2.6.	Sistemas de puntos cuánticos acoplados . . . . .	105

<b>III</b>	<b>Resultados Numéricos</b>	<b>107</b>
<b>5.</b>	<b>Efectos de la aplicación de un campo magnético</b>	<b>107</b>
5.1.	Nanocristales uniformes . . . . .	109
5.2.	Heteroestructuras multicapa . . . . .	117
<b>6.</b>	<b>Propiedades colectivas: sistemas de puntos cuánticos acoplados</b>	<b>126</b>
6.1.	Moléculas artificiales . . . . .	128
6.2.	Cadenas de puntos cuánticos . . . . .	135
6.3.	El papel del desorden . . . . .	152
<b>7.</b>	<b>Detalles finos e interpretación de espectros experimentales</b>	<b>155</b>
7.1.	$k \cdot p$ frente a TB: comparativa entre modelos . . . . .	165
7.2.	La teoría TB como modelo predictivo . . . . .	173
<b>IV</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>187</b>
<b>V</b>	<b>Tablas de Parámetros</b>	<b>191</b>
<b>VI</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>193</b>
<b>VII</b>	<b>Currículum</b>	<b>201</b>
<b>VIII</b>	<b>Presentation</b>	<b>I</b>
<b>1.</b>	<b>Low-dimensional structures: synthesis and properties</b>	<b>I</b>
<b>2.</b>	<b>Theoretical study of quantum dots</b>	<b>VII</b>
<b>IX</b>	<b>Conclusions</b>	<b>xv</b>
<b>X</b>	<b>Publications</b>	<b>xix</b>

# Presentación

## 1. Estructuras de baja dimensión: síntesis y propiedades

Puntos cuánticos es el nombre genérico con el que designamos a los nanocristales integrados por unos miles de átomos (Au, Ag, Pb,...) o moléculas (CdS, CdSe, ..., GaAs, InAs, ...) que presentan comportamiento metálico o semiconductor.

Los puntos cuánticos son, asimismo, estructuras tridimensionales de tamaño nanoscópico en las cuales los electrones y huecos se encuentran confinados en las tres direcciones del espacio, lo que origina un espectro discreto.

Las dos definiciones, química y física, del tema de estudio de la presente Tesis plasman la doble motivación, teórica y aplicada, con la que se ha concebido este trabajo. Teórica porque los puntos cuánticos son estructuras en las que se acentúan toda una serie de efectos cuánticos debido a que el electrón se comporta como si tuviera una masa efectiva menor (es decir, una longitud de onda más grande). Estas estructuras no pueden ser descritas directamente con el conjunto de métodos de cálculo mecano-cuánticos desarrollados en la década de los 60 para estudiar las propiedades de los átomos y moléculas. Por lo tanto, es necesario desarrollar herramientas mecano-cuánticas que permitan tratar de forma adecuada estos sistemas. Y tecnológica (aplicada) porque los puntos cuánticos son sintetizados de forma casi rutinaria en la actualidad. Es por ello que ésta, como muchas otras investigaciones en ciencia básica, presenta una potencialidad aplicativa muy elevada (y no necesariamente a largo plazo), estrechamente ligada a los problemas y demandas del mundo actual. El empleo de las nanoestructuras en los receptores microondas utilizados en los satélites de televisión o como diodos láser en los reproductores de CD son sólo algunos ejemplos que ilustran cómo en un futuro inmediato estos sistemas pueden formar parte de nuestra vida cotidiana.

La dualidad teórico-aplicada de este campo se ha manifestado desde sus albores en la década de los 70. No en vano, el desarrollo de las técnicas de crecimiento cristalino epitaxial, que permitió la deposición secuencial de capas atómicas sobre la superficie de un cristal, supuso el nacimiento de la nanoelectrónica. Su eclosión ha supuesto una auténtica revolución tecnológica, vigente en la actualidad, que se encamina hacia la *miniaturización*; es decir, hacia la integración de un gran número de componentes (transistores, condensadores y resistencias...) en unas pequeñas dimensiones (una pequeña plaqueta de silicio), y hacia la fabricación de *nuevos materiales* con propiedades fotoluminiscentes, de conducción eléctrica... Estos nuevos materiales se denominan *estructuras de bajas dimensión*. Sus propiedades opto-electrónicas dependen de los parámetros de diseño seleccionados (propiedades químicas de los

materiales que se combinan, grosor de las capas de los materiales escogidos...) por lo que, previamente a la síntesis, es posible diseñar de forma teórica la nanoestructura conforme a las particulares aplicaciones con la que la concebimos.

Durante mucho tiempo, la investigación en el campo de los sistemas electrónicos se limitó al estudio de los átomos, moléculas y cristales que nos proporciona la naturaleza. Estos sistemas son tridimensionales, en el sentido que el confinamiento espacial es del mismo orden en las tres direcciones del espacio, aunque también existen ordenamientos cuasi-unidimensionales o cuasi-bidimensionales, sobre todo de sustancias poliméricas. Sin embargo, la flexibilidad y control en el diseño de estructuras semiconductoras de tamaño nano- o meso-scópico en las cuales los portadores de carga se confinan a voluntad (más o menos severamente) en una, dos o las tres direcciones del espacio supuso una auténtica innovación tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de la investigación básica.

Los puntos cuánticos (0D) que hemos comenzado definiendo son un miembro de las estructuras cuánticas de baja dimensión, entre las que también se encuentran los pozos y las barreras cuánticas (2D) y los hilos cuánticos (1D). La diferencia entre estas estructuras reside en el grado de confinamiento. Un *pozo cuántico* se sintetiza por la deposición de unas capas atómicas de material *B*, que se sitúa en un cristal de material *A*, el cual presenta una energía para la banda de conducción superior a la del material *B*. En esta estructura, la periodicidad que existe en el plano *xy* se rompe en la dirección *z* de crecimiento cristalino (ver figura 1). Un ejemplo típico es la pareja GaAs/AlAs. Ambos materiales presentan la misma estructura cristalina y difieren en menos del 0.15 % en sus distancias interatómicas. Sin embargo, sus propiedades electrónicas son muy distintas. Mientras que para el GaAs el *gap* de energía prohibida entre la banda de conducción y valencia es de 1.2 eV, en el AlAs tiene un valor de 2.3 eV.

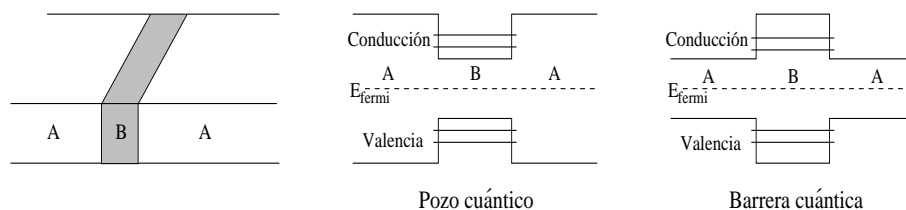


Figura 1: Esquema de bandas correspondiente al pozo y la barrera cuántica.

La diferencia energética entre la banda de conducción de los dos materiales provoca que el electrón se encuentre ligado en la estrecha capa de GaAs, ocupando niveles discretos de energía (en realidad, se trata de bandas estrechas de energía

debido a la periodicidad en el plano  $xy$ ). Alternativamente, si el material  $B$  presenta una banda de conducción más energética que el  $A$  obtenemos una barrera cuántica que puede actuar como diodo eléctrico, capaz de permitir la conducción por efecto túnel cuando los niveles energéticos de la estructura son *sintonizados* por medio de un campo externo.

Además si el pozo o la barrera cuántica presentan paredes demasiado altas para los propósitos tecnológicos es posible sintetizar otros de la altura deseada con relativa facilidad. Gracias a la similitud en las estructuras cristalinas es posible mezclar ambos materiales en cualquier proporción  $x$  entre 0 y 1, con el fin de obtener aleaciones del tipo  $Al_xGa_{1-x}As$ . De esta manera, alterando tanto la composición química como el grosor de las capas, modificamos la estructura energética con el fin de adaptarla a necesidades particulares. Otra posibilidad para ajustar la posición de los niveles en los pozos es aplicar un campo magnético o eléctrico, de manera que los niveles electrónicos se acerquen o alejen, según convenga.

Los pozos cuánticos presentan confinamiento en la dirección  $z$  de crecimiento de la heteroestructura. Por ello, podemos considerarlos como objetos cuasi-bidimensionales (2D). Los hilos cuánticos son objetos cuasi-monodimensionales (1D) y los puntos cuánticos son objetos totalmente confinados (0D), donde encontramos estados puramente discretos como en los átomos, de aquí que comúnmente reciben el apelativo de *átomos artificiales*. La analogía sería completa si la simetría de los estados estuviera determinada exclusivamente por el confinamiento. Para el caso de los estados de electrones más bajos esta analogía funciona bien en la mayoría de semiconductores puesto que los estados de conducción se encuentran bien descritos por una única banda que deriva de los orbitales atómicos tipo  $s$  del catión. Por lo tanto, la simetría de un estado particular de electrones viene dada por la simetría espacial de la función envolvente que es determinada, a su vez, por el confinamiento. En cambio, la banda de valencia está integrada fundamentalmente por orbitales atómicos de tipo  $p$  situados en el anión y, por consiguiente, necesita ser descrita mediante un modelo multibanda en el que cada componente de la función envolvente puede reflejar una simetría espacial distinta. En consecuencia, la analogía atómica no es tan inmediata para los estados de huecos como lo es para los de electrones.

Desde que en 1986, Reed et al. del *Texas Instruments Incorporated* obtuvieran por primera vez un punto cuántico rectangular de 250 nm de longitud lateral [1], un sinnúmero de centros de investigación han publicado la síntesis de puntos cuánticos de diferentes tamaños y geometrías (esféricas, lenticulares, piramidales, anulares...). Las primitivas técnicas de corrosión (*deep etching*) que empleaban ácidos para atacar las partes desprotegidas de una heteroestructura (generalmente un pozo cuántico obtenido por crecimiento cristalino epitaxial) han dado paso a nuevos protocolos

sintéticos que permiten controlar con precisión la forma y el tamaño de los puntos cuánticos. Estas técnicas no sólo permiten reducir el tamaño de los puntos cuánticos sintetizados (las dimensiones laterales de un punto cuántico obtenido por técnicas de corrosión son de unos 50 nm) sino que carecen de las tradicionales desventajas asociadas a la técnica de corrosión, como la aparición de defectos en la intercara.

Actualmente, las dos vías más importantes para la obtención de los puntos cuánticos son: la técnica de *Stranski-Krastanow* y la síntesis mediante *química húmeda*. La técnica de Stranski-Krastanow (SK) permite sintetizar matrices de puntos cuánticos auto-ordenados (*self-assembled*) con geometría piramidal o lenticular (figura 2). Esta técnica se fundamenta en los campos de tensión / deformación (*stress/strain*) que se generan al depositar un material sobre la superficie de otro con una constante de red distinta. Este hecho provoca el crecimiento organizado de islas coherentes de unos 10 nm sobre el sustrato de material semiconductor. Diferentes geometrías entre las que se incluyen pirámides [2]-[4], pirámides truncadas [5]-[8] y lentes [9, 10] se han empleado para describir la morfología de estos puntos cuánticos.

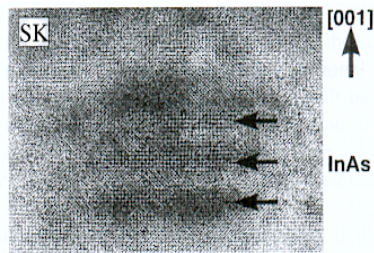


Figura 2: Imagen de microscopía electrónica de alta resolución para una cadena de puntos cuánticos acoplados verticalmente de InAs embebidos en una matriz de GaAs (sección transversal) [6]. La síntesis se ha realizado mediante la técnica de Stranski-Krastanow.

Sin embargo, la vía de síntesis en la que en la actualidad se están concentrando un mayor número de esfuerzos es la síntesis química. Los nanocristales semiconductores sintetizados en forma de soluciones coloidales son los puntos cuánticos más pequeños que exhiben el mayor confinamiento tridimensional [11]-[16]. Sus tamaños varían desde 1 hasta 10 nm y normalmente presentan formas esféricas, aunque la geometría concreta depende de las particulares condiciones de síntesis [17, 18]. Recientemente, se han empleado micelas inversas para la obtención de puntos cuánticos triangulares [19, 20] (figura 3).

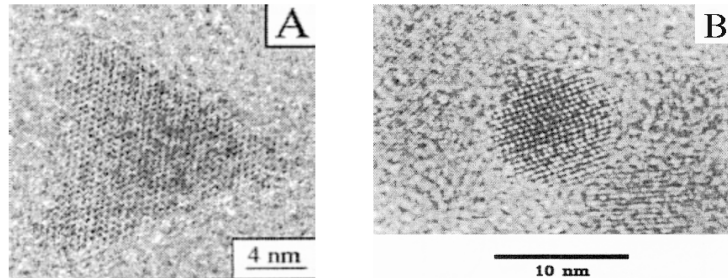


Figura 3: Imagen de microscopía electrónica de alta resolución para: (a) un nanocrystal triangular de CdS obtenido mediante el empleo de micelas inversas [20]. (b) un nanocrystal esférico de CdSe sintetizado mediante protocolos estándar de química húmeda [17].

Los protocolos de la química húmeda también resultan interesantes porque permiten sintetizar estructuras multicapa constituidas por capas concéntricas de distintos materiales semiconductores. Estas capas cuyo espesor puede ser de tan sólo una monocapa se alternan originando modelos de pozo y barrera cuántica, por lo que a los efectos del confinamiento global en la nanoestructura debemos sumar los de confinamiento local en las capas esféricas que actúan como pozo. Este hecho potencia todavía más las posibilidades de diseño del espectro óptico.

Las actuales técnicas sintéticas de la química húmeda permiten reducir la distribución en tamaño de los nanocrisales por debajo del 5 %, tras aplicar protocolos estándar de fraccionamiento. Este hecho unido al desarrollo de las técnicas espectroscópicas (*fluorescence line narrowing, hole burning...*) que eliminan los efectos del ensanchamiento inhomogéneo de las bandas permite la observación de la estructura óptica fina de los nanocrisales [13, 21]. Por ello, los modelos teóricos deben ser cada vez más precisos si se quiere interpretar y predecir con este detalle las propiedades opto-electrónicas de los sistemas. La posibilidad de sintetizar nanocrisales monodispersos de gran calidad con una forma, estructura cristalina y un pasivado superficial bien establecido determina que los nanocrisales obtenidos mediante química húmeda sean objeto principal de estudio en la presente Tesis.

Otra ventaja de los nanocrisales coloidales es su forma esférica, la cual explica su elevada tendencia natural a empaquetarse de manera compacta. Este hecho permite sintetizar matrices bi- y tri- dimensionales de estos puntos cuánticos [22]- [26] que dan lugar a compuestos con una alta densidad de constituyentes ópticamente activos, importantes por sus potenciales aplicaciones en los campos de la comunicación (multi-*qbits* [27]-[29], detectores de terahertzios [30, 31]), óptica (fotodetectores [32] y láseres [33]) y biomedicina [34] (figura 4). Sin embargo, dependiendo de las

condiciones experimentales, también se pueden obtener super-redes monodimensionales. De hecho, se han sintetizado hilos cuánticos compuestos por nanopartículas metálicas [35, 36], cadenas finitas integradas por microesferas de sílice [37] y se han empleado películas finas de compuestos orgánicos a modo de sustrato para fijar los nanocristales [38].

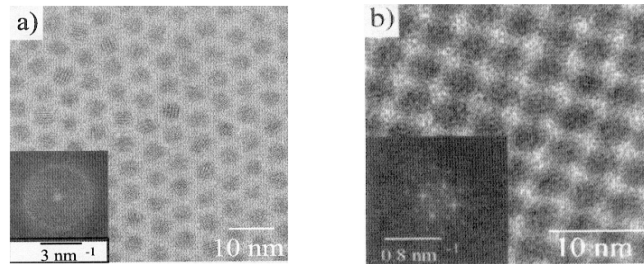


Figura 4: Imagen de microscopía electrónica de alta resolución para: (a) una matriz bidimensional integrada por nanocristales de CdSe de 3.5 nm de diámetro, (b) la proyección a lo largo de la dirección (110) de una red tri-dimensional de los nanocristales anteriores [26].

Existen dos fuerzas de signo opuesto que compiten en la formación de las super-redes de puntos cuánticos: el desorden y el acoplamiento entre los nanocristales. Afortunadamente, los protocolos sintéticos de la química húmeda permiten reducir las distribuciones en tamaño por debajo del 5%. Para estas fluctuaciones en tamaño es posible interpretar los cambios que se observan en el espectro óptico cuando los nanocristales se agregan, en base a la formación de estados deslocalizados [39, 40]. Así pues, la posibilidad de obtener tanto *moléculas artificiales* compuestas por un número finito de nanocristales, como redes monodimensionales de puntos cuánticos acoplados ofrece un extenso abanico de posibilidades que comienza a ser explorado tanto experimental como teóricamente [41].

Una de las características que diferencian a los puntos cuánticos de los átomos es su respuesta frente a la aplicación de campos externos. En particular, la respuesta frente a la aplicación de un campo magnético. Los electrones de los átomos debido a la fuerte atracción Coulómbica del núcleo presentan una densidad electrónica muy baja excepto en las cercanías de los núcleos. Dado que esta atracción no se encuentra presente en las nanoestructuras, éstas presentan una densidad electrónica repartida por todo el volumen de forma más homogénea. Esta circunstancia es la responsable del diferente comportamiento de los átomos y de los puntos cuánticos frente a un campo magnético externo. Esto es así porque la interacción de una distribución de carga con un campo magnético presenta dos contribuciones, una lineal y otra que crece con la segunda potencia del campo. La contribución cuadrática presenta como



factor multiplicativo la distancia de la carga al eje que marca la dirección del campo,  $\rho^2$ . En consecuencia, mientras el término cuadrático apenas tiene efecto sobre los átomos, pasa a ser el dominante en nanocristales con tamaño mesoscópico y en aquéllos que localizan su densidad de carga en el exterior del nanocristal.

En definitiva, el estudio de los efectos del campo magnético presenta, a su vez, un doble interés teórico y aplicado. Teórico porque el menor confinamiento cuántico y el hecho de que el electrón se comporte como si tuviera una masa efectiva menor que en la física atómica permite observar efectos que para los átomos naturales requerirían campos magnéticos varios órdenes de magnitud superiores a aquéllos que se pueden generar normalmente en un laboratorio. Y aplicado, puesto que los campos magnéticos se pueden emplear para *sintonizar* láseres y otros dispositivos ópticos o para manipular el efecto túnel a través de la barrera que separa dos puntos cuánticos.

## 2. Estudio teórico de los puntos cuánticos

Una vez descritos qué son, cómo se pueden sintetizar y alguna de sus potenciales aplicaciones prácticas, el siguiente paso consiste en analizar qué metodología debemos adoptar para describir desde el punto de vista teórico las nanoestructuras semiconductoras.

La primera opción sería recurrir a métodos atomistas *ab initio*. Sin embargo, el enorme tamaño de los microcristales hace impracticable su uso incluso para los puntos cuánticos más pequeños. La utilización de la teoría del funcional de la densidad en su aproximación local de la densidad (*Local Density Approach*, LDA) da lugar a predicciones de los *gaps* que normalmente difieren bastante de los *gaps* ópticos observados. A este respecto, Zunger y colaboradores [42] han introducido el método del *pseudopotencial empírico*, en el cual el potencial LDA se modifica y ajusta para reproducir los *gaps* ópticos y masas efectivas observadas experimentalmente. No obstante, el aparato numérico que requiere este método es muy pesado y sólo permite tratar nanocristales pequeños. Por lo que respecta a su capacidad predictiva, los resultados son dependientes de los pseudopotenciales empleados. Además, debemos unir a este hecho la dificultad que presentan estos métodos para obtener una descripción precisa de los estados excitados.

Por todo ello, en la presente Tesis hemos optado por recurrir a métodos más simples y computacionalmente más tratables. En particular, hacemos uso de las metodologías *k · p* y *tight-binding*. Ambas fueron diseñadas inicialmente para predecir las propiedades del sólido extendido (*bulk*) pero permiten ser adaptadas para la descripción de nanoestructuras.

En la descripción del *bulk* ambas metodologías hacen uso del *Teorema de Bloch* que permite escribir la función de onda de un electrón sometido al potencial cristalino como producto de una función definida en la celda unidad que se repite periódicamente por otra función llamada envolvente que la modula a lo largo del cristal.

Cuando estudiamos el *bulk* consideramos que el cristal es tan grande respecto de la escala de un electrón que es como si los bordes del cristal estuviesen situados en el infinito. Si introducimos una heterounión o consideramos un nanocristal continúa existiendo una periodicidad *local*, sin embargo ahora no podemos considerarnos infinitamente lejos del borde donde se rompe la simetría translacional.

Podemos introducir este efecto de borde como un potencial que se superpone al potencial cristalino y que presenta una variación muy pequeña en la escala de una constante de red. Por este motivo su influencia sobre la parte periódica de la función

de onda será escasa mientras que podrá afectar significativamente a la envolvente. En presencia de esta perturbación las funciones de onda no serán translacionalmente invariantes (de Bloch) si bien podrán escribirse de forma aproximada como productos de una función local por una envolvente global. Esta es la base física de la llamada *aproximación de la función envolvente* (EFA) en el método  $k \cdot p$  la cual, como detallaremos en la subsección (3.1.4), supone además que las partes periódicas son idénticas en toda la heteroestructura y las integra, obteniéndose un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales para la envolvente.

En el caso del método TB, el Hamiltoniano de un cristal periódico resulta diagonal en pequeños bloques  $nxn$ , cuando éste se escribe en una base de  $nxN$  funciones de Bloch, donde  $N$  es el número de puntos de la red y  $n$  el número de orbitales correspondientes a un sitio de la red. La pérdida de la simetría translacional hace que el Hamiltoniano deje de ser automáticamente diagonal a bloques y por ello haya que diagonalizar grandes matrices  $(nxN) \times (nxN)$  para obtener los autovalores y autovectores.

Así pues, mientras podemos considerar al método  $k \cdot p$  - EFA como un método macroscópico (en el sentido que se promedian los detalles de la celda unidad en una serie de parámetros,  $\langle u_\alpha | \vec{p} | u_\beta \rangle$ , llamados de Kane, resultantes de la integración de las funciones periódicas), el método TB lo podemos considerar atomístico, en el sentido que cada átomo de la nanoestructura se modela, se seleccionan los orbitales más relevantes de cada átomo y se expande el Hamiltoniano en esta base, de modo que su espectro de energías se encuentra completamente determinado por un reducido número de elementos de matriz distintos que son tratados como parámetros fenomenológicos ajustados para reproducir los *gaps* energéticos y las masas efectivas del experimento.

Por supuesto, ambos métodos presentan sus respectivas ventajas e inconvenientes las cuales iremos detallando a lo largo de la memoria. Los objetivos del estudio y las características intrínsecas de los sistemas determinarán si conviene emplear uno u otro método. En algunos apartados del presente trabajo hemos empleado ambos con el fin de contrastar los respectivos resultados en la interpretación de un mismo fenómeno físico. Creemos que el hecho que dos métodos que se fundamentan en aproximaciones distintas y que abordan el estudio de los sistemas con perspectivas muy distintas (atomista en el caso TB y macroscópica en  $k \cdot p$  - EFA), den lugar a una misma estructura opto-electrónica o a idéntica interpretación de un fenómeno refuerza las conclusiones obtenidas.

La memoria se estructura de la siguiente manera: la presente *introducción*, un segundo capítulo donde se presentan los fundamentos teóricos del *método  $k \cdot p$*  y del *método TB*, así como las implementaciones que hemos necesitado desarrollar. Un tercer capítulo de *resultados* numéricos y discusión. La memoria se cierra con un capítulo de conclusiones y un apéndice donde se recogen los parámetros empleados en los artículos. El capítulo VII recoge el *currículum vitae* del doctorando. Al tratarse de una Tesis Europea, incluimos la traducción al inglés de la *Presentación* y las *Conclusiones* junto con las *Publicaciones* a las que ha dado lugar la presente Tesis Doctoral:

- Planelles, J.; Díaz, J. G.; Climente, J.; Jaskólski, W. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 245302 (ref. [43]). Seleccionado para *Virtual Journal of Nanoscale & Technology*, 10 Junio 2002, Vol. 5 (23).
- Planelles, J.; Climente, J.; Díaz, J. G.; Jaskólski, W. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 12537 (ref. [44]).
- Díaz, J. G.; Planelles, J.; Jaskólski, W.; Aizpurua, J.; Bryant, G. W. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 7484 (ref. [45]). Seleccionado para *Virtual Journal of Nanoscale & Technology*, 13 Octubre 2003, Vol. 8 (15).
- Díaz, J. G.; Planelles, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2873 (ref. [46]).
- Díaz, J. G.; Planelles, J.; Bryant, G. W.; Aizpurua, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17800 (ref. [47]).
- Díaz, J. G.; Planelles, J. *Langmuir* **2004**, *20*, 11278 (ref. [48]).

El apartado (3) se inicia con una revisión de los fundamentos teóricos del método  $k \cdot p$  aplicado a la descripción de las propiedades del sólido extendido (3.1). El carácter periódico de los cristales propicia que éstos puedan ser descritos mediante funciones de Bloch. Como hemos comentado, el *Teorema de Bloch* permite escribir la función de onda del electrón en el cristal como el producto de una parte periódica definida sobre la celda unidad y una envolvente que la modula. Al sustituir esta función de onda en la ecuación de autovalores obtenemos la expresión general del Hamiltoniano  $k \cdot p$  (subsección 3.1.1). El Hamiltoniano  $k \cdot p$  puede proyectarse en una base completa de funciones. Si tomamos un solo elemento de esta base tenemos un modelo de una banda. Es posible introducir una mejora perturbacional del modelo propuesto a través del concepto de masa efectiva (subsección 3.1.2).

Con el objetivo de obtener una descripción completa de las bandas energéticas más importantes en el espacio  $k$  se presenta el *Modelo de 8 bandas* con interacción

espín-órbita (subsección 3.1.3). Este modelo nos permite describir las bandas necesarias para la adecuada descripción de un semiconductor concreto. Nuestro objetivo es implementar una teoría multibanda capaz de describir los estados de electrones y huecos para diferentes nanocristales semiconductores. En estos sistemas se pierde la invarianza translacional, si bien la función de onda continúa aproximándose mediante una función local periódica y una envolvente que la modula (subsección 3.1.4) [49]-[53].

Concebimos la implementación y utilización del método  $k \cdot p$  con un doble objetivo: estudiar los efectos de la aplicación de un *campo magnético* sobre las nanoestructuras semiconductoras [54, 55] y evaluar las *propiedades colectivas* en sistemas de puntos cuánticos acoplados [57]-[62]. Estos dos objetivos tienen en común que la simetría global del sistema es axial, aun cuando los nanocristales individuales presentan simetría esférica. Por ello, realizamos la integración numérica en coordenadas cilíndricas  $(\rho, z)$  de la correspondiente ecuación de masa efectiva en el modelo de una banda para describir los estados de electrones, y de las cuatro ecuaciones diferenciales acopladas, las cuales consideran el acoplamiento entre las subbandas de *heavy hole* y *light hole*, para describir los estados de huecos.

Los detalles de la transformación del Hamiltoniano desde coordenadas cartesianas a cilíndricas se incluyen en la sección (3.2). Al objeto de estudiar la respuesta optoelectrónica de los nanocristales hemos programado códigos en lenguaje FORTRAN, capaces de calcular las posiciones y fuerzas de oscilador de las principales transiciones del espectro óptico (subsección 3.3). Sobre estas herramientas mecano-cuánticas introducimos convenientemente un campo magnético, según se describe en la sección (3.4) [63]. Además, efectuamos un cambio en las condiciones de contorno del sistema con el fin de describir las redes monodimensionales de puntos cuánticos acoplados (sección 3.5).

Una vez abordados estos problemas nos propusimos emplear el método  $k \cdot p$  en la descripción de la respuesta óptica fina de los nanocristales esféricos, sintetizados mediante química húmeda (sección 3.6). La posibilidad de trabajar en coordenadas esféricas simplifica el problema, ya que se obtiene un modelo computacionalmente más tratable (dos conjuntos de dos ecuaciones diferenciales acopladas en la variable radial para el caso del modelo de 4 bandas). El menor coste computacional de la integración en coordenadas esféricas nos permite incluir la banda de *split-off* en la descripción de los estados de huecos de semiconductores que, como el CdS, presentan una separación de la banda de *split-off* pequeña, sin un coste adicional excesivo (subsección 3.6.1). Además, para describir con mayor precisión los estados electrónicos introducimos refinamientos adicionales como la dependencia de la masa con la posición y la energía (subsección 3.6.2) [56].

Sin embargo, para evaluar cómo afectan las variaciones en composición, tamaño y morfología a la respuesta óptica fina de los nanocristales resulta conveniente la utilización de una teoría atomista que dé cuenta de estos fenómenos. El modelo *tight-binding* que se ha implementado complementa al  $k \cdot p$  con el fin de describir un mayor número de sistemas y problemas de interés. Ambos métodos pueden emplearse en el estudio de un mismo sistema, con el objetivo de conseguir un mayor entendimiento de la física implicada. De esta forma, el modelo *tight-binding* semiempírico contribuye a completar un cuerpo teórico sólido con el que abordar el estudio de las nanoestructuras.

El apartado (4) se inicia, tal y como efectuamos previamente con el método  $k \cdot p$ , detallando los fundamentos teóricos de la metodología (*tight-binding*, en este caso) aplicada a los semiconductores en el *bulk* (sección 4.1). Comenzamos introduciendo una versión simplificada, el Modelo de Enlace Orbital Efectivo (*Effective Bond Orbital Model*, EBOM), puesto que en esta formulación *tight-binding* (TB) los parámetros empíricos se escogen de forma que se consigue reproducir la estructura de bandas en las cercanías del centro de la zona de Brillouin (punto  $\Gamma$ ) de forma similar a como se realiza en el método  $k \cdot p$  (subsección 4.1.1). Esta similitud entre las filosofías adoptadas en ambos métodos hace del EBOM una versión en el espacio real del modelo  $k \cdot p$  [50]. Los efectos del acoplamiento espín-órbita sobre la estructura de bandas se evalúan con el modelo EBOM 8x8.

El modelo EBOM nos facilita la comparativa entre las filosofías TB y  $k \cdot p$ . Sin embargo, la formulación TB que hemos adoptado en los cálculos es la de Vogl [64]. El modelo *tight-binding* semiempírico propuesto por Vogl sigue el espíritu de la teoría *tight-binding* según fue propuesta inicialmente por Harrison [65, 66], en cuanto que pretende minimizar el número de parámetros semiempíricos, y solventa, mediante la introducción de una base  $sp^3s^*$ , las tradicionales deficiencias de otras formulaciones como la EBOM en la descripción adecuada de la banda de conducción. De hecho, con la formulación de Vogl podemos describir la existencia de un *gap* indirecto en semiconductores como el GaP. Además, el Hamiltoniano obtenido presenta interesantes propiedades de escalado y exhibe rasgos químicos del semiconductor descrito, como se demuestra con la formulación del modelo universal (subsección 4.1.2).

Esta misma formulación *tight-binding*, que ha demostrado ser eficiente a la hora de reproducir la estructura de bandas de los semiconductores en el *bulk*, se ha adoptado con el objetivo de describir la estructura optoelectrónica de los nanocristales confinados tridimensionalmente (sección 4.2). Con ese objetivo, hemos colaborado con el profesor *Garnett W. Bryant* en el desarrollo de un código TB en el cual se asume que los átomos de la nanopartícula ocupan las posiciones de una red regular con estructura de zincblenda. Cada átomo se describe mediante el orbital  $s$  más externo,

los tres orbitales  $p$  externos y un orbital  $s^*$  ficticio que se incluye para reproducir los efectos de los estados excitados. En este modelo, se consideran acoplamientos entre orbitales hasta primeros vecinos.

La contribución concreta de esta Tesis a dicho código ha sido eliminar las restricciones en el tratamiento de las heteroestructuras en cuanto al número de capas y la naturaleza química de los materiales se refiere. Además, se han incorporado nuevas geometrías de interés que permiten la descripción de estructuras que han sido sintetizadas recientemente, como los nanocristales triangulares (tetraedros -con o sin truncamiento- y prismas triangulares), tal y como se detalla en la subsección (4.2.1).

En los cálculos efectuados se han incluido explícitamente los efectos del acoplamiento espín-órbita mediante la inclusión de una base de 10 espín-orbitales  $\{s \uparrow, p_x \uparrow, p_y \uparrow, p_z \uparrow, s^* \uparrow, s \downarrow, p_x \downarrow, p_y \downarrow, p_z \downarrow, s^* \downarrow\}$  (subsección 4.2.3).

Por último, se ha considerado la posibilidad de que los nanocristales cristalicen en forma de wurtzita. Este hecho es importante porque la mayoría de nanocristales de los grupos II-VI cristalizan en la forma hexagonal (aunque dependiendo de las condiciones experimentales también lo pueden hacer en la forma de zincblenda). Con las modificaciones efectuadas sobre el código podemos determinar cuál es la influencia de la geometría interna sobre el espectro energético (subsección 4.2.2).

En definitiva, el modelo *tight-binding* que hemos implementado permite estudiar la estructura electrónica (subsección 4.2.4) y caracterizar la respuesta óptica (subsección 4.2.5) tanto de nanocristales aislados como de sistemas de puntos cuánticos acoplados (subsección 4.2.6), desde un punto de vista atomista.

Debemos señalar que los códigos desarrollados y los estudios derivados describen sistemas integrados por electrones no interactuantes. Este hecho no supone una restricción severa respecto a la validez general de las conclusiones obtenidas para sistemas integrados por varios electrones. De hecho, bajo la aproximación de potencial parabólico, se puede demostrar que las energías de excitación del infrarrojo lejano son independientes del número de electrones. Es decir, que las interacciones electrón-electrón no modifican el espectro (teorema de Kohn generalizado) [55]. Además, si quisiéramos obtener una descripción completa del espectro energético deberíamos estudiar no solamente los estados ligados, sino las resonancias también. Ambos aspectos, tanto las interacciones electrón-electrón como el estudio de las resonancias, están siendo abordados en la actualidad (*Complete spectrum of two-electron quantum dot*) [67] y constituyen una de las posibles continuaciones naturales del presente trabajo de Tesis Doctoral.

En la parte final de esta memoria (capítulo III) se exponen los resultados más importantes obtenidos y una discusión acerca de los mismos. Tres han sido los temas principales de estudio: el efecto de la aplicación de un campo magnético sobre la estructura electrónica (apartado 5), el estudio de las propiedades colectivas en sistemas de puntos cuánticos acoplados (apartado 6) y la determinación de la estructura óptica fina en la interpretación y predicción de los espectros experimentales (apartado 7).

Por lo que respecta a los efectos del campo magnético (apartado 5), se ha evaluado su influencia sobre el espectro de electrones y huecos en nanocristales esféricos uniformes (subsección 5.1) y en heteroestructuras multicapa (subsección 5.2). Estos estudios se realizaron con el método  $k \cdot p$  y la aproximación de función envolvente debido al tamaño mesoscópico de algunos sistemas considerados y al inmediato etiquetado de los estados según su simetría.

Los cálculos demuestran que la dependencia del espectro energético con el campo magnético varía de forma importante según sea el tamaño y la composición de los nanocristales. Además, se describen interesantes fenómenos físicos como la separación de la densidad de carga en sistemas con estructura de pozo o el cambio de confinamiento desde la capa exterior hasta el *core* interno en sistemas de barrera. Por último, se observa que la regla  $\delta_{IL}$  que prohíbe las transiciones hueco-electrón entre estados de diferente momento angular orbital cuando no existe campo magnético, y por tanto el momento angular es un buen número cuántico, se cumple de forma aproximada incluso en presencia de campos magnéticos elevados, lo que demuestra que en estas nanoestructuras el confinamiento magnético es claramente inferior al espacial [43, 44].

Por lo que respecta a las propiedades colectivas de los sistemas de puntos cuánticos interaccionantes (apartado 6), se ha estudiado la estructura electrónica tanto de *moléculas artificiales* (subsección 6.1) como de redes monodimensionales formadas por nanocristales semiconductores esféricos (subsección 6.2), en presencia y ausencia de campo magnético. De nuevo, se han considerado nanocristales uniformes y multicapa. Los cálculos han sido realizados mayoritariamente con el modelo  $k \cdot p$ . Aunque, a modo de comparación, algunos cálculos también se han reproducido con el modelo *tight-binding*.

Los diagramas de contorno que ilustran la transformación de la carga en los sistemas de dos puntos cuánticos interaccionantes demuestran que la formación del enlace en estos sistemas es cualitativamente similar al caso de las moléculas diatómicas. En las cadenas de puntos cuánticos esféricos, la (alta) simetría esférica de cada uno de los *eslabones* de la cadena conduce a una estructura de minibandas única, donde las sucesivas minibandas presentan, en el régimen de acoplamiento débil,



cuasi-degeneración ( $2L + 1$ ), siendo  $L$  el número cuántico del momento angular, y exhiben anchuras muy distintas. La aplicación de un campo magnético destruye esta cuasi-degeneración y conduce a una mezcla sucesiva de minibandas anchas y estrechas.

Para aquellos sistemas en los que existe una interacción importante entre las entidades que constituyen la cadena, las minibandas más anchas (las cuales corresponden a la misma simetría,  $M_z = 0$ ) pueden superar la distancia energética que las separa y originan una estructura semimetálica a partir de una densidad dada. Sin embargo, un aumento ulterior de esta densidad, que se traduce en una mayor interacción entre los nanocristales, destruye el carácter semimetálico debido a la repulsión entre minibandas de la misma simetría (*anticrossings*) generándose un nuevo sistema de minibandas y *minigaps* [45, 46].

Estas propiedades, características de las cadenas obtenidas mediante química húmeda, son radicalmente distintas a las observadas en los sistemas de puntos cuánticos acoplados verticalmente, sintetizados mediante la técnica de Stranski-Krastanow. En dichos sistemas, la geometría aproximadamente hemiesférica de los puntos cuánticos provoca que las minibandas sucesivas, las cuales pertenecen a distintas simetrías  $M_z$ , presenten anchuras similares y se solapan para una determinada distancia de interacción, produciendo un continuo de energía [46].

Un hecho particularmente interesante es que en las cadenas constituidas por nanocristales esféricos con topología de *antidot* (la densidad de carga se concentra en la capa más externa que actúa como pozo), la minibanda fundamental se estrecha en el régimen de acoplamiento fuerte y se separa del resto del espectro. En consecuencia, se predice que un fuerte desplazamiento batocrómico acompañará al aumento de interacción en la cadena. Esta minibanda fundamental permanece inalterada frente a la acción de un campo magnético aplicado en la dirección de interacción.

Asimismo, también se ha evaluado el papel del desorden en las cadenas de puntos cuánticos esféricos (subsección 6.3). Fluctuaciones en el tamaño de los nanocristales uniformes inferiores al 5%, las cuales son compatibles con los actuales protocolos sintéticos de la química húmeda, permiten la formación de estados deslocalizados a lo largo de toda la cadena [45].

Finalmente, abordamos el estudio de la respuesta óptica fina en la interpretación y predicción de espectros experimentales (apartado 7). El primer caso que tratamos es el de los nanocristales cuasi-esféricos de CdS, el cual nos ofrece la excelente oportunidad de contrastar los resultados obtenidos con la teoría  $k \cdot p$  macroscópica con los de la atomista *tight-binding*. Ambos métodos describen de forma correcta

la separación energética entre las dos transiciones ópticamente activas más bajas así como sus intensidades relativas, y proporcionan idéntico etiquetado de las transiciones más importantes del espectro óptico (subsección 7.1).

La teoría *tight-binding* desarrollada nos permite estudiar la influencia de la geometría interna del enlace para las dos formas polimórficas del CdS: zincblenda y wurtzita. Además, podemos evaluar cómo las fluctuaciones (dentro del rango de incerteza experimental) en tamaño, forma, pasivado superficial y acoplamiento espín-órbita afectan al espectro energético, en general, y a la separación  $1S_{3/2}$ - $1S_{1/2}$ , en particular [47].

Asimismo, mediante la teoría *tight-binding* realizamos el modelado teórico del espectro óptico de los nanocristales triangulares de CdS que han sido recientemente sintetizados. De nuevo, se consideran las formas cristalinas de zincblenda y wurtzita. Los cálculos demuestran que las propiedades ópticas de los prismas triangulares son muy diferentes de las exhibidas por los nanocristales tetraédricos, especialmente cuando empleamos luz polarizada en la dirección  $z$ . En particular, la transición fundamental que es oscura para los prismas triangulares se convierte en activa y muy intensa para los tetraedros. La alta sensibilidad de las propiedades ópticas finas respecto de la forma del nanocristal nos permite discriminar entre las geometrías de tetraedro truncado y prisma triangular, así como estimar el grosor de los nanocristales, lo que permite resolver algunos interrogantes planteados en el análisis de los resultados experimentales. Concluimos que la utilización de los espectros con luz polarizada en la dirección  $z$  es una herramienta de gran utilidad, complementaria a la microscopía electrónica, para determinar la forma y el tamaño de los nanocristales [48].

Por último, en el capítulo de *Conclusiones* (IV) resumimos los aspectos teóricos y aplicados más relevantes que aporta la presente Tesis.

# Fundamentos Teóricos e Implementaciones

“The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations too much complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation.”

*Dirac (1902-1984)*

## 3. Desarrollo de un modelo *macroscópico*: método $k \cdot p$

### 3.1. Fundamentos teóricos

#### 3.1.1. Funciones de Bloch y Hamiltoniano $k \cdot p$

La ecuación de ondas de un electrón en un cristal viene dada por la siguiente expresión:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) - E \right) \Psi(\vec{r}) = 0 \quad (1)$$

donde  $V(\vec{r})$  es un potencial periódico,  $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \sum_i n_i \vec{a}_i)$ . La inclusión de un potencial periódico en el Hamiltoniano de un electrón libre genera unas ventanas de energía prohibida (*gaps*) en su espectro continuo de energías. Desde un punto de vista cualitativo lo podemos interpretar si describimos al electrón libre por medio de una onda que se propaga. Cualquier energía traslacional es entonces posible, lo que da lugar a un espectro continuo. Cuando esta onda viajera penetra en un cristal encuentra una red de difracción. Para que se dé la difracción debe cumplirse la *condición de Bragg* ( $k \simeq n \frac{\pi}{a}$ ), siendo  $a$  la constante de red. En tal caso, la onda rebota. Los estados de propagación y sus correspondientes energías se encuentran prohibidos, y generan *gaps* en el continuo inicial de energías. De lo contrario, la onda viajera encuentra un medio transparente que no altera su estado.

El Hamiltoniano (1) presenta simetría traslacional; es decir, conmuta con el operador traslacional,  $[\hat{T}, \hat{\mathcal{H}}] = 0$ . De forma que  $\Psi_n(\vec{r})$  es función propia simultánea de  $\hat{\mathcal{H}}$  y también de  $\hat{T}$ . Así pues:

$$\hat{T} \Psi_n(\vec{r}) = \Psi_n(\vec{r} + \vec{d}) = t \Psi_n(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{d}} \Psi_n(\vec{r}) \quad (2)$$

donde  $t = e^{i\vec{k}\vec{d}}$  es el carácter de las representaciones unidimensionales irreducibles del grupo de translaciones.

Si queremos describir electrones que puedan viajar libremente a través de una pieza *finita* de cristal tiene sentido considerar esta pieza como parte de un cristal infinito, dado que como el cristal (finito) es macroscópico sus propiedades electrónicas no dependen de su tamaño. Asimismo, su superficie es despreciable frente a su volumen. Por lo tanto, los efectos superficiales para estados del *bulk* pueden ser igualmente despreciados.

La manera en que el cristal se extiende hasta el infinito puede ser escogida con total libertad ya que no afecta a los estados del *bulk*. *Born* y *Von-Karman* propusieron una forma de extender el cristal que describimos a continuación.

Consideremos, por simplicidad, un cristal monodimensional de longitud  $L$  y extendamos esta pieza de material periódicamente hasta  $L, 2L, 3L, \dots, -L, -2L, -3L, \dots$  (ver figura 5a). Si ahora imponemos la restricción de que cualquier función con significado físico en el cristal tenga el mismo valor en 0 que en  $L$  equivale, desde un punto de vista gráfico, a doblar el cristal sobre sí mismo para formar un círculo. Las translaciones periódicas  $L, 2L, 3L, \dots$  se corresponden con rotaciones  $2\pi, 4\pi, 6\pi, \dots$  en la figura (5b), las cuales no afectan a las propiedades físicas del cristal.

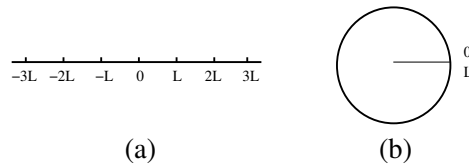


Figura 5: Condiciones de contorno periódicas de Born y Von-Karman. (a) Extensión periódica del cristal; (b) Equivalencia entre las translaciones y las rotaciones

El subgrupo de translaciones considerado es abeliano o conmutativo, lo que equivale a decir que todas sus representaciones lineales irreducibles son monodimensionales, y es isomorfo al grupo finito de rotaciones,  $C_n$ ; lo que implica que ambos grupos presentarán la misma tabla de caracteres.

Consideremos en primer lugar el subgrupo de translaciones <sup>1</sup> según el eje  $x$ , el cual presenta  $N_x$  representaciones irreducibles. Las traslaciones pueden representarse mediante el siguiente *operador de Seitz* <sup>2</sup>,  $\{E|m\vec{a}\}$ , donde  $m = 0, 1, 2, \dots, N_x - 1$ . Las tablas de caracteres de  $C_n$  las podemos etiquetar mediante  $\Gamma = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1)$ , de forma que el carácter de  $C_n^m$  en la  $\Gamma$ -ésima representación irreducible viene dado por la expresión siguiente:

$$\chi^\Gamma(C_n^m) = e^{i\frac{2\pi}{n}\Gamma m} \equiv e^{2\pi i k_x m} = \chi^{k_x}(T_m), \quad (3)$$

donde ahora  $k_x$  no es un entero, sino que varía en el intervalo  $0 \leq k_x \leq 1$ .

Si consideramos el caso tridimensional, tenemos:

$$\begin{aligned} \hat{T} &= \{E|m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}\} \\ &= \{E|m\vec{a}\} + \{E|n\vec{b}\} + \{E|p\vec{c}\} \\ &= \hat{T}_x \hat{T}_y \hat{T}_z \end{aligned}$$

donde  $\hat{T}_x f = e^{2\pi i k_x m} f$ ;  $\hat{T}_y f = e^{2\pi i k_y n} f$  y  $\hat{T}_z f = e^{2\pi i k_z p} f$ .

En conclusión, el carácter de la representación irreducible  $(k_x, k_y, k_z)$  de la operación  $T$  es la exponencial  $e^{2\pi i(k_x m + k_y n + k_z p)}$ . Como  $(m, n, p)$  son las coordenadas de  $\vec{d}$  en la base directa, podemos considerar que  $(k_x, k_y, k_z)$  son las componentes del vector  $\vec{k}$  que etiqueta la representación irreducible en la base recíproca  $\vec{a}^* \vec{b}^* \vec{c}^*$ . De esta forma queda justificada la particular forma que toma el autovalor  $t$  en la ecuación (2).

Dado que  $\Psi_n(\vec{r})$  es una función propia de  $\hat{T}$ , ligada al número cuántico  $k$ , la podemos denotar como  $\Psi_{nk}(\vec{r})$ , donde:

- $k$  es el número cuántico traslacional.
- $n$  representa el conjunto de números cuánticos que, junto a  $k$ , definen completamente el estado del sistema.

<sup>1</sup>Definimos el *grupo espacial* de un cristal como el conjunto de operaciones de simetría que deja invariante el patrón cristalino. Este grupo puede considerarse como el producto de las *traslaciones* por un subgrupo de transformaciones que dejan invariante la posición de un punto (*grupo puntual*).

<sup>2</sup>El operador de Seitz,  $\{p|\vec{w}\}$ , equivale a efectuar una operación  $p$  del grupo puntual (la identidad,  $E$ , en nuestro caso) seguida de una traslación,  $\vec{w}$ .

El *Teorema de Bloch* permite escribir esta función de onda de la forma:

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = N e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{nk}(\vec{r}) \quad (4)$$

donde  $u_{nk}(\vec{r} + \sum_i n_i \vec{a}_i) = u_{nk}(\vec{r})$ ; esto es,  $u_{nk}(\vec{r})$  es una función periódica, denominada de Bloch, la cual está definida sobre la celda unidad y describe las perturbaciones que la red introduce en el movimiento de los electrones libres en el cristal. Por su parte,  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ , se extiende por todo el cristal actuando como una envolvente que modula  $u_{nk}(\vec{r})$  a lo largo de dicho cristal.

Si sustituimos  $\Psi_{nk}$  en la ecuación (1) de autovalores obtenemos la forma general del *Hamiltoniano*  $k \cdot p$ , que escribimos de la forma <sup>3</sup>:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar \vec{k}}{m} \vec{p} \right) u_{nk} = E_{nk} u_{nk}. \quad (5)$$

Tras fijar  $k = k_0 = 0$  y resolver la ecuación anterior obtendremos un conjunto completo de funciones,  $\{u_{l0}(\vec{r}), l = 1, 2, \dots, \infty\}$ , de forma que cualquier función  $u_{nk}$ , donde  $k \neq 0$ , puede escribirse en términos de esta base:

$$u_{nk}(\vec{r}) = \sum_l^\infty u_{l0}(\vec{r}) c_{nl}. \quad (6)$$

Debe indicarse que las funciones  $u_{l0}(\vec{r})$  son base del grupo puntual de simetría del cristal. En el caso de semiconductores tipo zincblenda el grupo puntual de simetría es  $T_d$  (en otros casos, como el diamante, éste es  $O_h$ ). La simetría particular de cada banda puede caracterizarse experimentalmente. En el caso mencionado de la zincblenda la primera banda de conducción es de simetría  $\Gamma_1$  y las últimas de valencia, de simetría  $\Gamma_{15}$  <sup>4</sup>. Puesto que los orbitales atómicos  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  forman base de estas mismas representaciones irreducibles, las funciones periódicas se suelen etiquetar de la forma:  $|s\rangle$ ,  $|p_x\rangle$ ,  $|p_y\rangle$ ,  $|p_z\rangle$ , y hablamos de banda de conducción o banda  $s$  y bandas de valencia o bandas  $p$ , cosa que nos recuerda a los orbitales atómicos de valencia de los átomos constituyentes, los cuales se combinan linealmente para formar las bandas en una descripción tipo *tight-binding*.

<sup>3</sup>Nótese que  $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$  y que se ha obviado el carácter vectorial de  $\vec{\nabla}$ . Además, en adelante se omite la dependencia de la función de Bloch,  $u_{nk}$ , con el vector  $\vec{r}$ .

<sup>4</sup>La etiqueta cristalográfica  $\Gamma_{15}$  corresponde al grupo  $O_h$ . Sin embargo, en la mayoría de textos [50, 64], las bandas de valencia de los semiconductores se denotan mediante la representación  $O_h$ , aunque cristalicen en el grupo puntual  $T_d$ . La notación cristalográfica para la representación  $T_2$  (grupo  $T_d$ ) es  $\Gamma_5$ .

Reescribimos el Hamiltoniano  $k \cdot p$  (ec. 5) en unidades atómicas ( $\hbar = 1$ ), respecto de su valor en el punto  $\Gamma$ , centro de la zona de Brillouin donde  $k = k_0 = 0$ :

$$\hat{\mathcal{H}}_{kp} = \hat{\mathcal{H}}_{kp}(k_0 = 0) + \frac{k^2}{2m} + \frac{1}{m} \vec{k} \vec{p} \quad (7)$$

Si representamos ahora este Hamiltoniano en la base completa  $\{u_{l0}(\vec{r})\}$ ,  $l = 1, 2, \dots, \infty$ , el elemento arbitrario de matriz  $[H_{kp}]_{nl}$  se puede expresar como:

$$\langle u_{n0} | \hat{\mathcal{H}}_{kp} | u_{l0} \rangle = \left( E_{l0} + \frac{k^2}{2m} \right) \delta_{nl} + \frac{1}{m} k \vec{P}_{nl} \quad (8)$$

donde  $\vec{P}_{nl} = \langle u_{n0} | \vec{p} | u_{l0} \rangle$  es el llamado parámetro de Kane.

### 3.1.2. Aproximación de una banda. Concepto de masa efectiva

De toda la base  $u_{l0}$  sólo consideramos un elemento. La matriz que representa al Hamiltoniano  $k \cdot p$  en la base  $u_{l0}$  se reduce a una matriz (1x1), para la cual:

$$\langle u_{n0} | \hat{\mathcal{H}}_{kp} | u_{n0} \rangle = E_{n0} + \frac{k^2}{2m} \quad (9)$$

ya que  $\langle u_{n0} | \vec{p} | u_{n0} \rangle = 0$ , al ser  $\vec{p}$  impar.

Es posible introducir una mejora perturbacional del modelo propuesto a través del concepto de masa efectiva. Consideremos el elemento  $u_{n0}$  como la función de orden cero sobre la cual aplicamos teoría perturbacional.

$$\hat{\mathcal{H}}_{kp} = \underbrace{\hat{\mathcal{H}}(k_0 = 0)}_{\hat{\mathcal{H}}_0} + \underbrace{\frac{1}{2m} k^2 + \frac{1}{m} \vec{k} \vec{p}}_{\hat{\mathcal{H}}'} \quad (10)$$

- Orden cero.

$$E_{nk}^{(0)} = E_{n0} \quad (11)$$

- Primer orden.

$$E_{nk}^{(1)} = \langle u_{n0} | \frac{1}{2m} k^2 + \frac{1}{m} \vec{k} \vec{p} | u_{n0} \rangle = \frac{1}{2m} k^2 \quad (12)$$

ya que  $\vec{P}_{nn} = 0$ , por simetría.

- Segundo orden.

El segundo orden afecta a los elementos extradiagonales, por lo que el término constante  $\frac{1}{2m} k^2$  presenta una contribución nula a la energía de segundo orden, ya que  $\langle n | cte | l \rangle = \delta_{nl}$ . Luego basta considerar el término  $\frac{\vec{k}}{m} \vec{p}$  del operador de perturbación:

$$E_{nk}^{(2)} = - \sum_l \frac{|\langle u_{n0} | \frac{\vec{k}}{m} \vec{p} | u_{l0} \rangle|^2}{E_{l0} - E_{n0}} \quad (13)$$

Si nos fijamos en el numerador, éste presenta una forma cuadrática. Este hecho es de especial relevancia ya que siempre es posible realizar una elección de ejes que diagonalice una forma cuadrática. Si elegimos dichos ejes, se obtiene:

$$E_{nk}^{(2)} = \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_l \frac{k_\alpha^2 P_{nl}^{(\alpha)2}}{m^2 (E_{n0} - E_{l0})}. \quad (14)$$



Luego, la energía hasta segundo orden resulta:

$$E_{nk} = E_{n0} + \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{k_{\alpha}^2}{2} \underbrace{\left( \frac{1}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_l \frac{P_{nl}^{(\alpha)2}}{E_{n0} - E_{l0}} \right)}_{\frac{1}{m_{\alpha}^*}}, \quad (15)$$

esto es,

$$E_{nk} = E_{n0} + \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{k_{\alpha}^2}{2 m_{\alpha}^*}, \quad (16)$$

donde  $\frac{1}{m_{\alpha}^*}$  es la inversa de la llamada masa efectiva.

El modelo pone de manifiesto que la inclusión de un potencial periódico sobre el movimiento de una partícula se incorpora como un cambio efectivo de su masa. Para el caso de un electrón libre, la energía es función de  $k$ , y viene dada por la expresión:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2, \quad (17)$$

de donde se deduce que la masa, es decir la inercia de un electrón frente a la acción de una fuerza, es para el caso del electrón libre una constante, la cual viene determinada por la curvatura de la relación de dispersión:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}. \quad (18)$$

La presencia de un potencial periódico cristalino provoca una respuesta dinámica del electrón frente a la acción de una fuerza externa. La inercia no es ahora una constante sino que varía con  $k$ , puesto que la curvatura tampoco es constante. Este hecho explica la existencia de masas efectivas negativas ( $\frac{\partial E}{\partial k} < 0$ ), para el caso en que la acción y la respuesta se encuentran en direcciones contrarias (como ocurre para el caso de los huecos).

### 3.1.3. Modelo Multibanda (8 bandas con espín-órbita)

En muchos semiconductores, la interacción espín-órbita no es despreciable, como sucede en las moléculas ligeras, y debe incorporarse en el Hamiltoniano si se quiere obtener una descripción precisa de las bandas. Por ello, completamos el Hamiltoniano (ec. 7) con el término de interacción espín-órbita:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}(k_0 = 0) + \frac{1}{2m} k^2 + \frac{1}{m} \vec{k} \vec{p} + \xi \hat{L} \hat{S}. \quad (19)$$

Si el término espín-órbita es importante, entonces no es posible la separación espacio-espín y debemos usar una base con espín:  $\{|s \uparrow\rangle, |p_x \uparrow\rangle, |p_y \uparrow\rangle, |p_z \uparrow\rangle, |s \downarrow\rangle, |p_x \downarrow\rangle, |p_y \downarrow\rangle, |p_z \downarrow\rangle\}$ . Conviene escoger una base que diagonalice  $\hat{\mathcal{H}}$  en  $k = 0$ . Puesto que en el Hamiltoniano encontramos el término  $\hat{H}_{SO} = \xi \hat{L} \hat{S} = \frac{1}{2} \xi [J^2 - L^2 - S^2]$ , escogeremos una base propia de  $J^2$ ,  $L^2$  y  $S^2$ .

Esta nueva base, que es combinación lineal de la anterior, la denotamos con la nomenclatura  $|J, M_J\rangle$ , que etiqueta los autovalores de los operadores  $J$  y  $J_z$ , respectivamente. Además se ha incluido un índice extra ( $c$  ó  $v$ ), que se asocia con la banda de conducción o valencia, según corresponda <sup>5</sup>:

$ (c, v)J, M_J\rangle$	$\Psi_{J, M_J}$	$\varepsilon_i(k = 0)$
$ c \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ s\rangle \alpha\rangle$	0
$ c \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ s\rangle \beta\rangle$	0
$ v \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} p_+\rangle \alpha\rangle$	$-\varepsilon_0$
$ v \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\sqrt{\frac{2}{3}} p_z\rangle \alpha\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} p_+\rangle \beta\rangle$	$-\varepsilon_0$
$ v \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$\sqrt{\frac{2}{3}} p_z\rangle \beta\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} p_-\rangle \alpha\rangle$	$-\varepsilon_0$
$ v \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}} p_-\rangle \beta\rangle$	$-\varepsilon_0$
$ v \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{3}} p_+\rangle \beta\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} p_z\rangle \alpha\rangle$	$-\varepsilon_0 - \Delta$
$ v \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} p_-\rangle \alpha\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} p_z\rangle \beta\rangle$	$-\varepsilon_0 - \Delta$

<sup>5</sup>Nótese que en la expresión (20) representamos por  $|p_\pm\rangle$  a la combinación  $|p_x\rangle \pm i |p_y\rangle$

Si representamos el Hamiltoniano  $k \cdot p$  en esta base obtenemos la matriz 8x8 que viene recogida en la tabla (1). En dicha tabla se ha restado  $E_c$  en la diagonal principal y se ha definido la energía de *gap*,  $\varepsilon_0 = E_c - E_v$ . El origen de energías se ha situado en el fondo de la banda de conducción. Finalmente, llamamos  $k_{\pm}$  a la combinación  $\frac{1}{\sqrt{2}}(k_x \pm ik_y)$ . Las autoenergías resultantes dependen de tres parámetros: el *bandgap*,  $\varepsilon_0$ ; la separación espín-órbita de la banda de *split-off*,  $\Delta$ ; y el elemento de matriz interbanda del operador momento lineal (ec. 21):

$$P = \frac{-i}{m_0} \langle s | \vec{p} | p_x \rangle = \frac{-i}{m_0} \langle s | \vec{p} | p_y \rangle = \frac{-i}{m_0} \langle s | \vec{p} | p_z \rangle \quad (21)$$

A modo de ejemplo, mostramos el cálculo de algún elemento de matriz. El elemento:

$$\langle c \frac{1}{2} \frac{1}{2} (s) | \hat{H} + \frac{k^2}{2m} + \frac{\vec{k}}{m} \vec{p} + \xi \hat{L} \hat{S} | c \frac{1}{2} \frac{1}{2} (s) \rangle \quad (22)$$

resulta de especial relevancia ya que mediante él se describen los estados de electrones en la aproximación de una banda. Separando la integral (22) como suma de integrales se obtiene:

- $\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2} (s) | \hat{H} | \frac{1}{2} \frac{1}{2} (s) \rangle = E_c$
- $\langle s | \vec{p} | s \rangle = 0$  La integral se anula por simetría, dado que  $\vec{p}$  es impar.
- $\langle s | \frac{1}{2} (\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) | s \rangle = 0$ , puesto que  $L = 0$  y, por tanto,  $J = S$ .

de todas las consideraciones anteriores resulta la ecuación (23):

$$\hat{\mathcal{H}}_{11} = E_c + \frac{k^2}{2m}. \quad (23)$$

Si fijamos  $k = 0$  encontramos 3 autovalores distintos para la matriz Hamiltoniana 8x8, a los cuales se les puede dar significado físico:

1.  $\varepsilon = 0$ , energía de la banda de conducción.
2.  $\varepsilon = -\varepsilon_0$ , energía de la banda de valencia.
3.  $\varepsilon = -\varepsilon_0 - \Delta$ , energía de la llamada banda de *split-off*, que se separa energéticamente en una magnitud  $\Delta$  del tope de la banda de valencia debido al término de interacción espín-orbital.

	$ i s \uparrow\rangle$	$ \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$ i s \downarrow\rangle$	$ \frac{3}{2} -\frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2} -\frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$
$ i s \uparrow\rangle$	$\frac{k^2}{2m}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P k_z$	$P k_+$	$\frac{1}{\sqrt{3}} P k_z$	0	$-\frac{1}{\sqrt{3}} P k_-$	0	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P k_-$
$ \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P k_z$	$-\varepsilon_0 + \frac{k^2}{2m}$	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}} P k_-$	0	0	0
$ \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$P k_+$	0	$-\varepsilon_0 + \frac{k^2}{2m}$	0	0	0	0	0
$ \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} P k_z$	0	0	$-\varepsilon_0 - \Delta + \frac{k^2}{2m}$	$\sqrt{\frac{2}{3}} P k_-$	0	0	0
$ i s \downarrow\rangle$	0	$\frac{1}{\sqrt{3}} P k_-$	0	$\sqrt{\frac{2}{3}} P k_-$	$\frac{k^2}{2m}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P k_z$	$P k_-$	$\frac{1}{\sqrt{3}} P k_z$
$ \frac{3}{2} -\frac{1}{2}\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} P k_-$	0	0	0	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P k_z$	$-\varepsilon_0 + \frac{k^2}{2m}$	0	0
$ \frac{3}{2} -\frac{3}{2}\rangle$	0	0	0	0	$P k_-$	0	$-\varepsilon_0 + \frac{k^2}{2m}$	0
$ \frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P k_-$	0	0	0	$\frac{1}{\sqrt{3}} P k_z$	0	0	$-\varepsilon_0 - \Delta + \frac{k^2}{2m}$

Tabla 1: Representación del Hamiltoniano  $k \cdot p$  en la base propia de  $J^2$ ,  $L^2$  y  $S^2$ .

En las cercanías de  $k = 0$ , los elementos extradiagonales pueden considerarse como una perturbación. Si en lugar de cuantizar  $J$  a lo largo de un eje de referencia fijado, asumimos que  $J$  es paralelo a  $k$  y a  $z$ , la matriz queda bloqueada en su diagonal ( $k_{\pm} = 0$ ,  $k = k_z$ ). Bajo esta premisa, la matriz que describe el Hamiltoniano perturbacional  $\hat{\mathcal{H}}'$  está recogida en la tabla (2).

La corrección perturbacional hasta segundo orden de los elementos diagonales resulta ser:

- Banda de conducción  $\{|s \uparrow\rangle, |s \downarrow\rangle\}$   $E^{(2)} = \frac{2}{3} \frac{P^2 k^2}{\varepsilon_0} + \frac{1}{3} \frac{P^2 k^2}{\varepsilon + \Delta}$
- Banda de valencia
  1. *Heavy Hole*  $\{|\frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2} - \frac{3}{2}\rangle\}$   $E^{(2)} = 0$
  2. *Light Hole*  $\{|\frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle\}$   $E^{(2)} = -\frac{2}{3} \frac{P^2 k^2}{\varepsilon_0}$
  3. *Split Off*  $\{|\frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle, |\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle\}$   $E^{(2)} = -\frac{1}{3} \frac{P^2 k^2}{\varepsilon_0 + \Delta}$

La representación esquemática de las energías en el espacio  $k$  se muestra en la figura (6).

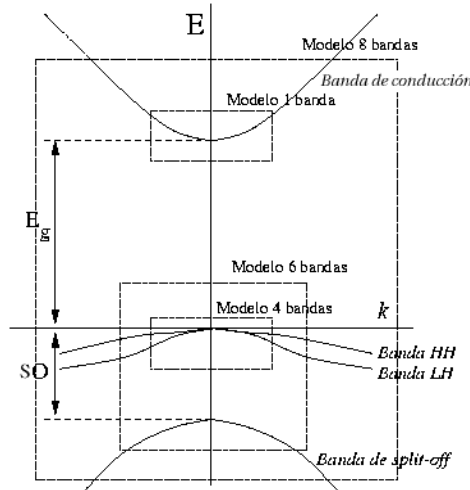


Figura 6: Representación de las energías en el espacio  $k$ .

	$ i s \uparrow\rangle$	$ \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$ i s \downarrow\rangle$	$ \frac{3}{2} -\frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2} -\frac{3}{2}\rangle$	$ \frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$
$ i s \uparrow\rangle$	0	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P k$	0	$\frac{1}{\sqrt{3}} P k$	0	0	0	0
$ \frac{3}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P k$	0	0	0	0	0	0	0
$ \frac{3}{2} \frac{3}{2}\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0
$ \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{3}} P k$	0	0	0	0	0	0	0
$ i s \downarrow\rangle$	0	0	0	0	0	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P k$	0	$\frac{P}{\sqrt{3}} k$
$ \frac{3}{2} -\frac{1}{2}\rangle$	0	0	0	0	$-\sqrt{\frac{2}{3}} P k$	0	0	0
$ \frac{3}{2} -\frac{3}{2}\rangle$	0	0	0	0	0	0	0	0
$ \frac{1}{2} -\frac{1}{2}\rangle$	0	0	0	0	$\frac{P}{\sqrt{3}} k$	0	0	0

Tabla 2: Hamiltoniano perturbacional  $\mathcal{H}'$

Resulta ilustrativo evaluar las masas efectivas de la banda de valencia. La energía de orden 0 para la banda de valencia es  $E^{(0)} = -\varepsilon_0 + \frac{k^2}{2m}$ , pero al aplicar teoría perturbacional distinguimos:

- la banda de *heavy hole*,  $E^{(2)} = 0$ , donde la masa efectiva coincide con la del electrón en la estructura considerada.
- la banda de *light hole*,  $E^{(2)} = -\frac{2}{3} \frac{P^2 k^2}{\varepsilon_0}$ , donde el hueco presenta una masa efectiva inferior a la del *heavy hole*. Sacando factor común se obtiene  $\frac{k^2}{2} \left( \frac{1}{m_0} - \frac{4P^2}{3\varepsilon_0} \right)$ . La inversa de la masa efectiva es ahora:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_0} - \frac{4P^2}{3\varepsilon_0} \quad (24)$$

La diferencia entre las masas efectivas de las bandas explica su nomenclatura y determina sus diferentes curvaturas.

### 3.1.4. Modelo de la función envolvente (EFA)

Una vez establecidas las líneas teóricas de la formulación del Hamiltoniano  $k \cdot p$  según el modelo de Kane, nos preguntamos cómo podemos tratar las heteroestructuras semiconductoras formadas por la deposición de capas atómicas de distintos materiales sobre un cristal. El modelo de la función envolvente (*Envelope Function Approach*, EFA) da respuesta a este interrogante.

Las premisas de las que parte el modelo EFA es que los materiales que componen una determinada heteroestructura presenten la misma estructura cristalográfica (zincblenda, en la mayoría de los casos) y que posean constantes de celda similares. Finalmente se asume que la intercara que los separa se encuentra libre de defectos.

Tal y como hemos visto anteriormente, el teorema de Bloch permite escribir la función de onda de un electrón en un cristal, merced a la simetría traslacional, según:

$$\Psi_{nk}(\vec{r}) = N e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{nk}(\vec{r}) \quad (25)$$

es decir, asumimos que el electrón se comporta como una onda plana,  $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ , que es perturbada dentro de la celda unidad por la función  $u_{nk}(\vec{r})$ , la cual describe las particularidades que la red introduce en el movimiento de los electrones.

Cuando  $k \neq 0$ , podemos expandir la función  $u_{nk}(\vec{r})$  en términos de la base  $u_{l0}$ :

$$u_{nk}(\vec{r}) = \sum_l c_{nl} u_{l0}(\vec{r}) \quad (26)$$

de donde resulta <sup>6</sup>:

$$\Psi_{nk} = \sum_l N e^{i\vec{k}\vec{r}} c_{nl} u_{l0}(\vec{r}) = \sum_l f_l(\vec{r}) u_{l0}(\vec{r}) \quad (27)$$

Si truncamos la simetría traslacional en la dirección  $z$  pero la mantenemos en las direcciones perpendiculares (plano  $xy$ ), la función envolvente adquiere la forma:

$$f_l(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_\perp \vec{r}_\perp} \chi(z) \quad (28)$$

donde  $(\vec{k}_\perp, \vec{r}_\perp)$  se refiere al plano  $xy$ , mientras que  $\chi(z)$  es la función desconocida que describe la envolvente en la dirección  $z$ .

---

<sup>6</sup>La forma particular de la función envolvente en  $k \neq 0$ ,  $f_l(\vec{r}) = N e^{i\vec{k}\vec{r}} c_{nl}$ , como superposición de ondas planas deriva de la simetría traslacional (Teorema de Bloch).



### Modelo EFA para una banda

Tomemos el caso más sencillo; es decir, el modelo de una banda y simetría truncada en la dirección  $z$ :

$$\Psi_k(\vec{r}) = e^{ik_{\perp} \vec{r}_{\perp}} \chi(z) u_0(\vec{r}) \quad (29)$$

La aproximación EFA considera iguales las funciones periódicas (de Bloch) en las capas de los distintos materiales  $A$  y  $B$  que componen la heteroestructura debido a que, como hemos establecido con anterioridad, éstas presentan la misma estructura cristalográfica y constantes de red similares.

$$u_l^A(\vec{r}) = u_l^B(\vec{r}) = u_0(\vec{r}) \quad (30)$$

de forma que,

$$\Psi_k(\vec{r}) = e^{ik_{\perp} \vec{r}_{\perp}} \chi^{A,B}(z) u_0(\vec{r}) = f(z) u_0(\vec{r}). \quad (31)$$

Antes de llevar a cabo el ulterior desarrollo matemático conviene realizar una serie de consideraciones:

1. Si en los cristales puros  $A$  y  $B$  escribimos el Hamiltoniano correspondiente:

$$H_{A,B} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{A,B}(\vec{r}) \quad (32)$$

resulta  $H_{A,B} u_0(\vec{r}) = \varepsilon_0^{A,B} u_0(\vec{r})$ .

Para la heteroestructura, podemos reescribir el Hamiltoniano como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_A Y_A + V_B Y_B \quad (33)$$

donde  $Y_A$  y  $Y_B$  son funciones de *Heaviside*, las cuales se representan en la figura (7).

Al integrar sobre la celda unidad resulta:

$$\langle u_0 | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_A Y_A + V_B Y_B | u_0 \rangle = \varepsilon_0^A Y_A + \varepsilon_0^B Y_B \quad (34)$$

2. El operador  $\nabla^2$  al actuar sobre  $\Psi = f u_0$  origina:

$$\nabla^2 f u_0 = f \nabla^2 u_0 + 2 \nabla f \nabla u_0 + u_0 \nabla^2 f \quad (35)$$

3. La integral  $\langle u_0 | \nabla | u_0 \rangle$  se anula por simetría, al ser impar el operador  $\nabla$ .
4. La particular forma de la función envolvente,  $f = e^{i \vec{k}_\perp \cdot \vec{r}_\perp} \chi(z)$ , aconseja la descomposición del operador  $\nabla$  como:

$$\nabla = (\nabla_\perp + \hat{1}_z \frac{\partial}{\partial z}) \quad (36)$$

de forma que al actuar sobre la función envolvente resulta:

$$\nabla^2 f = \left( -k_\perp^2 \chi(z) + \frac{d^2 \chi}{dz^2} \right) e^{i \vec{k}_\perp \cdot \vec{r}_\perp}. \quad (37)$$

Multiplicando por la izquierda por  $e^{-i \vec{k}_\perp \cdot \vec{r}_\perp}$  obtenemos:

$$e^{-i \vec{k}_\perp \cdot \vec{r}_\perp} \nabla^2 f = -k_\perp^2 \chi(z) + \frac{d^2 \chi}{dz^2} \quad (38)$$

5. La aproximación EFA asume la aproximación que si  $f(\vec{r})$  es la función envolvente y  $u_0(\vec{r}) = u_0(\vec{r} + \sum_i n_i \vec{a}_i)$  es la función periódica, entonces podemos escribir:

$$\int_\Omega f(\vec{r}) u_0(\vec{r}) d^3 r \approx \frac{1}{\Omega} \left( \int_\Omega u_0(\vec{r}) d^3 r \right) \left( \int_\Omega f(\vec{r}) d^3 r \right) \quad (39)$$

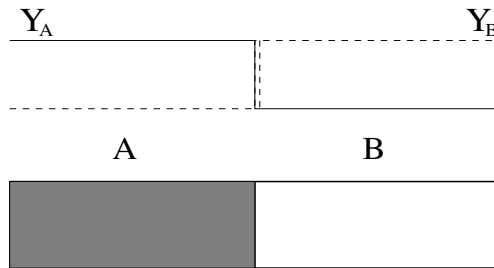


Figura 7: Representación de las funciones de *Heaviside* en la heteroestructura

dato que la variación de la función  $f(\vec{r})$  es lenta en comparación con la rápida y periódica variación de  $u_0(\vec{r})$ .

Una vez efectuadas estas consideraciones previas estamos en disposición de operar en la ecuación de autovalores,  $H \Psi = H f u_0 = E f u_0$ ,

$$H f u_0 = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) f u_0 \quad (40)$$

haciendo uso del punto (2) establecemos como actúa  $\nabla^2$  sobre  $\Psi = f u_0$ .

$$H f u_0 = f \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) u_0 - \frac{\hbar^2}{2m} u_0 \nabla^2 f - \frac{\hbar^2}{m} \nabla f \nabla u_0 \quad (41)$$

según el punto (1) podemos desarrollar el primer término de la igualdad,

$$f (\varepsilon_0^A Y_A + \varepsilon_0^B Y_B) u_0 - \frac{\hbar^2}{2m} u_0 \nabla^2 f - \frac{\hbar^2}{m} \nabla f \nabla u_0 = E f u_0 \quad (42)$$

Si ahora integramos sobre la celda unidad, tenemos en cuenta que  $\langle u_0 | u_0 \rangle = 1$ , y considerando, según la premisa (5), que  $f$ ,  $\nabla f$  y  $\nabla^2 f$  permanecen constantes en ese volumen de integración, se obtiene:

$$\langle u_0 | H | f u_0 \rangle_{\Omega_0} = f (\varepsilon_A^0 Y_A + \varepsilon_B^0 Y_B) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 f - \frac{\hbar}{m} \nabla f \langle u_0 | \nabla | u_0 \rangle = E f \quad (43)$$

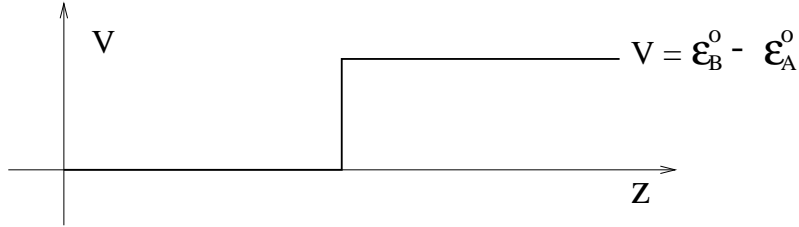
donde el último término se anula por simetría según la premisa (3).

Al sustituir el operador  $\nabla$  según la descomposición efectuada en el punto (4) y aplicarlo sobre la función envolvente  $f$  resulta la siguiente ecuación que se obtiene tras multiplicar por la izquierda por  $e^{-i\vec{k}_\perp \vec{r}_\perp}$ .

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( -k_\perp^2 \chi(z) + \frac{d^2 \chi}{dz^2} \right) + (\varepsilon_A^0 Y_A + \varepsilon_B^0 Y_B) \chi(z) \cong E \chi(z) \quad (44)$$

Definiendo un nuevo potencial (fig. 8):

$$V(z) = \begin{cases} \varepsilon_B^0 - \varepsilon_A^0 & \text{si } z \in B \\ 0 & \text{si } z \in A \end{cases}$$

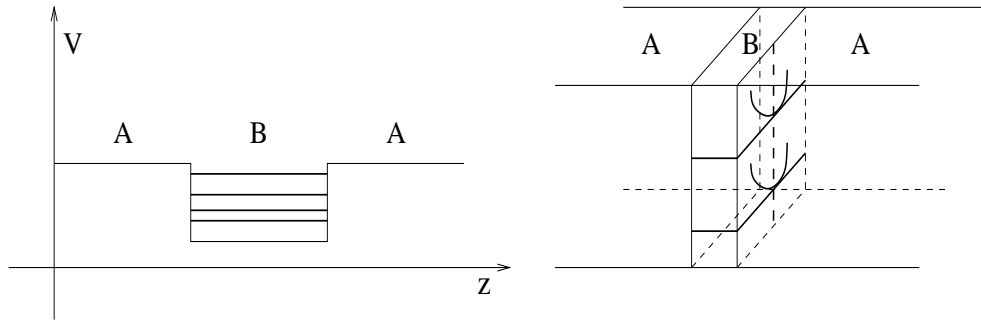
Figura 8: Representación del potencial en heteroestructuras  $AB$ 

se obtiene la ecuación:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m} + \varepsilon_A^0 \right) \chi(z) = E \chi(z) \quad (45)$$

La ecuación (45) corresponde a un movimiento unidimensional con una energía potencial en escalón, determinada por la diferencia energética entre las bandas de conducción de los dos materiales, más una constante añadida,  $\frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m} + \varepsilon_A^0$ .

Para el caso de una estructura tipo pozo cuántico,  $(ABA)$ , obtenemos una colección de minibandas. Si fijamos  $k_{\perp}$  se origina una serie de niveles discretos, cada uno de los cuales es el origen de la minibanda al variar  $k_{\perp}$ , tal como se muestra en la figura (9).

Figura 9: Niveles discretos de la heteroestructura, cada uno de los cuales se convierte en una banda al variar  $k_{\perp}$ .

### Extensión del modelo EFA: 8 bandas

Es posible extender el modelo EFA para el caso de un Hamiltoniano de 8 bandas. La forma de tratar este problema es análoga al caso de 1 banda. La función de onda adquiere en este caso la forma  $\Psi(r) = \sum_l^8 f_l(\vec{r}) u_{l0}(\vec{r})$ . Si planteamos de nuevo la ecuación de autovalores tenemos <sup>7</sup>:

$$\langle u_{m0} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi(\vec{r}) \rangle = E \langle u_{m0} | \Psi(\vec{r}) \rangle \quad (46)$$

$$\sum_l \langle u_{m0} | \hat{\mathcal{H}} | f_l u_{l0} \rangle = E \sum_l \underbrace{\langle u_{m0} | u_{l0} \rangle}_{\delta_{lm}} f_l = E f_m \quad (47)$$

Operando de forma análoga a como se ha detallado para el modelo de 1 banda tenemos:

$$\sum_l \langle u_{m0} | (\varepsilon_l^A Y_A + \varepsilon_l^B Y_B) f_l | u_{l0} \rangle - \frac{\hbar^2}{2m} \langle u_{l0} | \nabla^2 f_l - \frac{\hbar^2}{m} \langle \nabla u_{nl} | \nabla f_l = E f_m \quad (48)$$

$$\sum_l (\varepsilon_l^A Y_A + \varepsilon_l^B Y_B) \delta_{ml} f_l - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 f_l \delta_{ml} - \frac{\hbar^2}{m} \langle u_m | \nabla | u_l \rangle \nabla f_l = E f_m \quad (49)$$

Al resolver la ecuación de Schrödinger obtenemos un sistema de 8 ecuaciones y 8 incógnitas, idéntico al modelo  $k \cdot p$  mostrado con la salvedad de que  $\hbar \vec{k}$  se ha sustituido por  $\vec{p} = -i \hbar \nabla$  y debe considerarse la existencia de un término diagonal adicional,  $V_z$ , que deriva de la diferencia energética entre las bandas de los distintos materiales (ec. 50).

$$\sum_l \delta_{ml} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \underbrace{(\varepsilon_l^A Y_A + \varepsilon_l^B Y_B)}_{V_l(z)} \right] f_l - \frac{1}{m} \underbrace{\langle u_m | \vec{p} | u_l \rangle}_{P_{ml}} \vec{p} f_l = E f_m \quad (50)$$

<sup>7</sup>Nótese que en todos estos desarrollos la ecuación de valores propios tiene un significado variacional en el sentido que si aproximamos la función de onda como combinación lineal de un número finito de bandas, la resolución del problema de autovalores nos da la mejor energía posible en el subespacio de Hilbert donde hemos proyectado nuestro Hamiltoniano.

### 3.2. Simetría axial: resolución numérica

Una vez detalladas las líneas básicas del modelo  $k \cdot p$  y la aproximación de la función envolvente (EFA) particularizaremos esta teoría general a los sistemas objeto de estudio. Nuestro objetivo es describir sistemas con simetría axial, bien porque la aplicación de un campo magnético rompe la simetría esférica primitiva, bien porque consideramos puntos cuánticos acoplados linealmente. Por ello, debemos expresar el Hamiltoniano en las correspondientes coordenadas cilíndricas.

Para la descripción de los estados de electrones en los sistemas considerados (materiales con un *band gap*,  $\varepsilon_0$ , elevado) es suficiente con emplear el modelo de una banda en el marco de la aproximación de masa efectiva. El Hamiltoniano para los electrones de la banda de conducción en un punto cuántico con potencial  $V_e(\rho, z)$  se expresa en coordenadas cilíndricas mediante la ecuación (51):

$$\left\{ -\frac{1}{2m} \nabla^2 + V_e(\rho, z) - E_{n,M} \right\} \Phi_{n,M} = 0 \quad (51)$$

donde  $\nabla^2 = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ;  $m$  es la masa efectiva; y  $n$  es el número cuántico principal. Por comparación con los estados de simetría esférica que se encuentran para nanocristales esféricos aislados en ausencia de campo magnético etiquetamos los estados consecutivos mediante la notación:  $\tilde{n}L_M$ , donde  $\tilde{n}$  numera los diferentes estados de simetría esférica,  $L_M$ . En heteroestructuras con simetría de revolución la función de onda puede expresarse como el producto de una onda plana en la dirección  $\phi$  y una función desconocida en  $\rho$  y  $z$ :  $\Psi(\rho, z, \phi) = \phi(\rho, z) e^{iM\phi}$ . La integración analítica previa sobre la coordenada  $\phi$  da lugar a:

$$\left\{ -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{1}{2m} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{1}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{M^2}{2m} \frac{1}{\rho^2} + V_e(\rho, z) - E_{n,M} \right\} \Phi_{n,M} = 0 \quad (52)$$

Para la integración numérica de la ecuación (52) se ha empleado el método de las diferencias finitas, con derivadas centradas y discretización de tres puntos<sup>8</sup>. Mediante esta técnica es posible evaluar las derivadas a partir de puntos discretos del mallado que se genera en el espacio  $\rho, z$  (ver figura 10).

<sup>8</sup>Ulteriores sofisticaciones de la metodología de integración (incluyendo la discretización de cinco puntos y la extrapolación de Richardson) se han utilizado sin que se haya observado un cambio apreciable de los resultados para discretizaciones con un número de puntos suficiente, como las que se emplean en los cálculos.

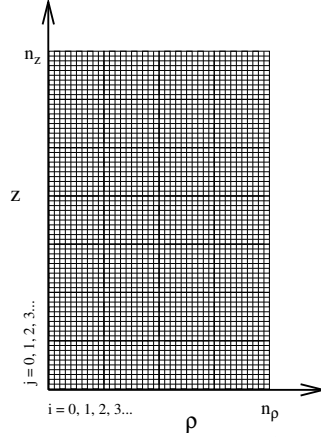


Figura 10: Mallado bidimensional en el espacio bidimensional  $(\rho, z)$  donde se inscribe el nanocristal.

La función  $\Phi(\rho, z)$  está representada por sus valores en un conjunto discreto de puntos:

$$\begin{aligned}\rho_i &= \rho_0 + ih; & i &= 0, 1, 2, 3 \dots n_\rho \\ z_j &= z_0 + jh; & j &= 0, 1, 2, 3 \dots n_z\end{aligned}$$

donde  $h$  es el espaciado del mallado.

Atendiendo a la definición de derivada central (por ejemplo, respecto a  $\rho$ ):

$$\frac{\partial \Phi(\rho, z)}{\partial \rho} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{\Phi(\rho + \frac{h}{2}, z) - \Phi(\rho - \frac{h}{2}, z)}{h} \quad (53)$$

aproximamos las correspondientes derivadas de la ecuación (52) en función de los puntos anterior, central y posterior del mallado, bajo la condición de que  $h$  es suficientemente pequeño <sup>9</sup>.

$$\frac{\partial \Phi_{i,j}}{\partial \rho} \approx \frac{1}{2h} (\Phi_{i+1,j} - \Phi_{i-1,j}) \quad (54)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_{i,j}}{\partial \rho^2} \approx \frac{1}{h^2} (\Phi_{i+1,j} - 2\Phi_{i,j} + \Phi_{i-1,j}) \quad (55)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_{i,j}}{\partial z^2} \approx \frac{1}{h^2} (\Phi_{i,j+1} - 2\Phi_{i,j} + \Phi_{i,j-1}) \quad (56)$$

<sup>9</sup>En las fórmulas se emplea la nomenclatura  $\Phi_{i,j}$  para referirnos a  $\Phi(\rho_i, z_j)$  al ser la primera más compacta.

Utilizando las definiciones anteriores (ecs. 54-56) y reorganizando los términos según el punto de la función al que multiplican (anterior, central o posterior) obtenemos una ecuación lineal del tipo:

$$\mathcal{A}_i \Phi_{i+1,j} + \mathcal{B}_{ij} \Phi_{ij} + \mathcal{C}_i \Phi_{i-1,j} + \mathcal{D} \Phi_{i,j+1} + \mathcal{D} \Phi_{i,j-1} = E \Phi_{ij} \quad (57)$$

donde:<sup>10</sup>

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_i &= -\frac{1}{2mh^2} - \frac{1}{4mh\rho_i}; & \mathcal{B}_{ij} &= \frac{2}{mh^2} + \frac{M^2}{2m\rho_i^2} + V_{ij}; \\ \mathcal{C}_i &= -\frac{1}{2mh^2} + \frac{1}{4mh\rho_i}; & \mathcal{D} &= -\frac{1}{2mh^2}; \end{aligned}$$

Las condiciones de contorno que imponemos sobre el sistema son:

- Puesto que el punto cuántico está limitado por un potencial escalón, todos sus estados ligados decaerán fuertemente a partir de dicho escalón. Es por ello que asumiremos que la función es cero a partir de una distancia dada al escalón, la cual se determinará por la insensibilidad de las soluciones ante un aumento de ésta. Así, por ejemplo, para un punto cuántico esférico circunscrito en un cilindro (fig. 11) se debe cumplir que  $\phi_{ij}$  será nula si:

$$\sqrt{i^2 + \left(j - \frac{n_z}{2}\right)^2} \geq n_\rho \quad (58)$$

donde  $n_\rho$  es el número de puntos a lo largo de del eje  $i$  (coordenada  $\rho$ ), mientras que  $n_z$  da cuenta de la discretización a lo largo del eje  $j$  (coordenada  $z$ ).

- que la función se anule en el eje de las  $z$ , si  $M \neq 0$ ; ó que sea la derivada la que se anule cuando  $M = 0$ .

$$\begin{aligned} \text{si } M = 0, & \quad \Phi'_{0,j} = 0; & \text{es decir, } & \Phi_{0,j} = \Phi_{1,j}. \\ \text{si } M \neq 0, & \quad \Phi_{0,j} = 0. \end{aligned} \quad (59)$$

La discretización de la ecuación diferencial conduce a un problema de autovalores con una matriz rala (*sparse*)<sup>11</sup>, la cual se ha diagonalizado empleando el método de las factorizaciones iterativas de Arnoldi [68], que se encuentra implementado en la librería de libre distribución, ARPACK [69].

<sup>10</sup>Los subíndices  $i, j$  en los términos  $\chi_{ij}$  indican que estos coeficientes dependen de  $\rho$  y  $z$ , respectivamente.

<sup>11</sup>El empleo de la fórmula de tres puntos origina cinco diagonales. El número de elementos no nulos de la matriz es inferior al 5% para discretizaciones con  $n \geq 100$ .



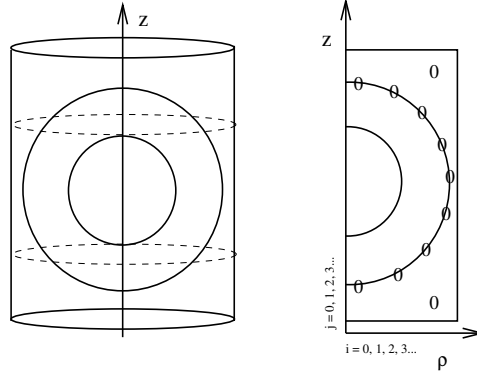


Figura 11: Diagrama esquemático para una nanoestructura esférica en la cual se han impuesto condiciones frontera.

Por lo que respecta a la descripción de los huecos de la banda de valencia tomamos un modelo de cuatro bandas, el cual tiene en cuenta el acoplamiento entre el *heavy hole* y el *light hole* [52]. Este Hamiltoniano representado en la convencional base de Luttinger-Kohn,  $|J, J_z\rangle$ , se explicita a continuación:

	$ 3/2, 3/2\rangle$	$ 3/2, 1/2\rangle$	$ 3/2, -1/2\rangle$	$ 3/2, -3/2\rangle$	
$ 3/2, 3/2\rangle$	$-(P + Q)$	$-iL$	$-M$	$0$	(60)
$ 3/2, 1/2\rangle$	$iL^*$	$-(P - Q)$	$0$	$-M$	
$ 3/2, -1/2\rangle$	$-M^*$	$0$	$-(P - Q)$	$iL$	
$ 3/2, -3/2\rangle$	$0$	$-M^*$	$-iL^*$	$-(P + Q)$	

Cuando se consideran estructuras cero-dimensionales, en las que los huecos pueden encontrarse totalmente confinados en las tres dimensiones del espacio, podemos aplicar la aproximación de la función envolvente (EFA); es decir, los elementos del Hamiltoniano anterior se convierten en operadores que actúan sobre las componentes,  $f_i$ , de la función envolvente.<sup>12</sup> Estos operadores presentan la siguiente forma en la aproximación esférica (unidades atómicas):

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{\gamma_1}{2} p^2, & Q &= \frac{\gamma}{2} (p_{\perp}^2 - 2p_z^2), & L &= -i\sqrt{3}\gamma p_z p_{-} \\
 M &= \frac{\sqrt{3}\gamma}{2} p_{-}^2, & p_{\pm} &= p_x \pm ip_y, & p_{\perp}^2 &= p_x^2 + p_y^2 \\
 p^2 &= p_{\perp}^2 + p_z^2, & p_{\alpha} &= -i\nabla_{\alpha}
 \end{aligned}
 \tag{61}$$

donde  $\gamma, \gamma_1$  son los parámetros de Luttinger y  $\alpha = x, y$  ó  $z$ .

<sup>12</sup>La función de onda para los huecos viene definida por  $\Psi = \sum_{i=1}^4 u_i f_i$ .

Para nanocristales esféricos aislados en ausencia de campo magnético, el Hamiltoniano (60) se escribe normalmente en coordenadas esféricas, obteniéndose dos conjuntos de dos ecuaciones diferenciales acopladas. En este caso, los estados de la banda de valencia se etiquetan mediante la nomenclatura  $\tilde{n}Q_F$ , donde  $Q$  es la notación espectroscópica para el valor más bajo del número cuántico  $L$  de la función envolvente, y  $F$  es el número cuántico correspondiente al momento angular total,  $F = L + J$ . Por su parte,  $J$  es el momento angular de la función de Bloch ( $J = 3/2$ ) y  $\tilde{n}$  numera los distintos estados de simetría  $Q_F$ . [51, 52, 53]

Cuando aplicamos un campo magnético o consideramos acoplamiento entre los puntos cuánticos individuales, la simetría esférica se rompe y el Hamiltoniano conmuta únicamente con el operador  $F_z$ ; es decir, la proyección de  $F$  sobre el eje  $z$  (eje del campo magnético o del acoplamiento, según corresponda). Los estados se etiquetan ahora mediante el valor de  $F_z$ . Se pueden correlacionar estos estados con los que se obtienen para el nanocristal aislado en ausencia de campo magnético utilizando coordenadas esféricas. Este hecho permite re-etiquetar los estados en coordenadas cilíndricas como  $\tilde{n}Q_F, F_z$  [73].

Para los sistemas con simetría de revolución se suele utilizar la *aproximación axial* para escribir el Hamiltoniano en coordenadas cilíndricas. Sin embargo, en nuestros cálculos se ha preferido utilizar la denominada *aproximación esférica*, la cual implica únicamente dos parámetros de Luttinger, para posibilitar la correlación con el caso esférico (campo magnético nulo o ausencia de interacción entre los nanocristales esféricos que forman una cadena lineal).

El Hamiltoniano (60) se encuentra expresado en coordenadas cartesianas. Para llevar a cabo la conversión a coordenadas cilíndricas debemos reescribir los operadores descritos en (61) en términos de  $\rho$ ,  $z$  y  $\phi$  (ecs. 62).

$$\begin{aligned} p_x &= \frac{e^{i\phi} - e^{-i\phi}}{2\rho} \frac{\partial}{\partial\phi} - i \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2\rho} \frac{\partial}{\partial\rho} \\ i p_y &= \frac{e^{i\phi} + e^{-i\phi}}{2\rho} \frac{\partial}{\partial\phi} + i \frac{e^{-i\phi} - e^{i\phi}}{2\rho} \frac{\partial}{\partial\rho} \\ p_z &= -i \frac{\partial}{\partial z} \\ p_{\perp}^2 &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial\rho} \left( \rho \frac{\partial}{\partial\rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \end{aligned} \quad (62)$$

Si existe simetría axial, la función de onda puede expresarse como sigue:

$$\Psi(\rho, z, \phi) = \sum_{M = F_z - \frac{3}{2}}^{F_z + \frac{3}{2}} e^{iM\phi} \Phi(\rho, z) \quad (63)$$

Este hecho nos permite realizar una integración analítica previa sobre la coordenada  $\phi$ , de manera que obtenemos finalmente cuatro ecuaciones diferenciales acopladas con derivadas en  $\rho$  y  $z$  (ec. 64).

Dado que estamos interesados en los estados ligados de los sistemas estudiados debemos imponer que todas las componentes de la función envolvente se anulen para valores grandes de  $\rho$  y  $z$ . Para las estructuras multicapa el potencial  $V_h(\rho, z)$  está formado por la diferencia energética entre las bandas de valencia de los distintos materiales. Las masas efectivas para los huecos (al igual que para los electrones) son diferentes en los distintos materiales que componen la heteroestructura, por lo que deberíamos fijar condiciones de enganche adecuadas en la interfase. Por simplicidad, se ha considerado una masa efectiva (para el electrón) y unos parámetros de Luttinger (para los huecos) uniformes en toda la heteroestructura e iguales al del material del pozo, donde se concentrará la mayoría de la carga.

De forma análoga a como se ha detallado para el caso de electrones, las ecuaciones correspondientes a los huecos (tabla 64) se han integrado numéricamente utilizando el método de las diferencias finitas en un mallado bidimensional  $(\rho, z)$ . La discretización de las ecuaciones diferenciales conducen a un problema de autovalores con matrices de tipo *sparse*, asimétricas y de dimensiones considerables, las cuales se han diagonalizado, asimismo, empleando el método de las factorizaciones iterativas de Arnoldi [68], que se encuentra implementado en la librería ARPACK [69].

$\pi(\gamma + \gamma_1) \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\partial^2}{(F_z - 1.5)^2} \right] + \pi(\gamma_1 - 2\gamma) \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_h(\rho, z)$	$2\pi\sqrt{3}\gamma \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho \partial z} + \frac{F_z - 0.5}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \right]$	$-\sqrt{3}\pi\gamma \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2F_z}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{F_z(F_z - 1) - 0.75}{\rho^2} \right]$	0
$2\pi\sqrt{3}\gamma \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho \partial z} - \frac{F_z - 1.5}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \right] + V_h(\rho, z)$	$\pi(\gamma_1 - \gamma) \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\partial^2}{(F_z - 0.5)^2} \right] + \pi(\gamma_1 + 2\gamma) \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_h(\rho, z)$	0	$-\sqrt{3}\pi\gamma \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2(F_z + 1)}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{F_z(F_z + 1) - 0.75}{\rho^2} \right]$
$-\sqrt{3}\pi\gamma \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{2(F_z - 1)}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{F_z(F_z - 1) - 0.75}{\rho^2} \right] + V_h(\rho, z)$	0	$\pi(\gamma_1 - \gamma) \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\partial^2}{(F_z + 0.5)^2} \right] + \pi(\gamma_1 + 2\gamma) \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_h(\rho, z)$	$-2\pi\sqrt{3}\gamma \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho \partial z} + \frac{F_z + 1.5}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \right]$
0	$-\sqrt{3}\pi\gamma \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{2F_z}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{F_z(F_z + 1) - 0.75}{\rho^2} \right] + V_h(\rho, z)$	$-2\pi\sqrt{3}\gamma \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho \partial z} - \frac{F_z + 0.5}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \right]$	$\pi(\gamma + \gamma_1) \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{\partial^2}{(F_z + 1.5)^2} \right] + \pi(\gamma_1 - 2\gamma) \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_h(\rho, z)$

(64)

### 3.3. Transiciones ópticas interbanda

El desarrollo de las técnicas espectroscópicas permite en la actualidad la descripción detallada de la estructura fina de los puntos cuánticos. Diferentes técnicas como la *fluorescence line narrowing* o el *hole burning* permiten eliminar los efectos de ensanchamiento de las bandas espectrales ocasionadas por la dispersión en tamaño y forma en la muestras de nanocristales [13]. Estas nuevas técnicas junto con los espectros de fotoluminiscencia permiten caracterizar las propiedades optoelectrónicas de los nanocristales.

El fundamento básico de un experimento rutinario de fotoluminiscencia consiste en excitar los electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción mediante la aplicación de un haz láser con la longitud de onda apropiada, de forma que se cree un par hueco-electrón. Estos pares pueden ser excitados directamente a niveles discretos del punto cuántico. Una fracción de estas partículas generadas se relaja de forma no radiativa hasta el estado fundamental. Otra fracción se recombina radiativamente, emitiendo fotones que son registrados.

El espectro óptico de los nanocristales semiconductores ha sido obtenido de forma teórica con el mismo nivel de precisión con el que hemos calculado las correspondientes energías y funciones envolventes para los estados electrónicos; a saber, mediante el modelo de una banda para los electrones y el de cuatro bandas (acoplamiento HH-LH) para los huecos. Con el fin de estudiar las transiciones magneto-ópticas se ha empleado la simetría axial.

En coordenadas cilíndricas, la función de onda que describe a los electrones viene dada por la expresión (65):

$$\Psi_{F_z}^e = f_m^e(\rho, z) e^{im\phi} | S \sigma \rangle \quad (65)$$

De forma similar, el correspondiente Hamiltoniano de huecos (ec. 64) conmuta únicamente con el operador  $F_z$  (proyección del momento angular total,  $F$ , sobre el eje del campo). La función de onda para los huecos tiene cuatro componentes (ec. 66):

$$\Psi_{F_z}^h = \sum_{M=F_z-3/2}^{F_z+3/2} f_M^h(\rho, z) e^{iM\phi} | 3/2, (F_z - M) \rangle \quad (66)$$

Las transiciones ópticas entre los estados de las bandas de valencia y conducción se han calculado excluyendo los efectos excitónicos (atracción coulombica hueco-electrón)<sup>13</sup>. La posición de las señales espectroscópicas que implican transiciones desde un estado de la banda de valencia,  $\{\tilde{n}, F_z\}$ , hasta un estado de la banda de conducción,  $\{\tilde{n}', F'_z\}$ , viene dada por la expresión (67):

$$E_{\tilde{n},\tilde{n}',F_z,F'_z} = E_{\tilde{n}',F'_z} + E_{gap} - E_{\tilde{n},F_z} \quad (67)$$

donde  $E_{\tilde{n}',F'_z}$  es la energía de enlace del estado de electrones, definida respecto al fondo de la banda de conducción;  $E_{gap}$  es la energía de *gap* para el semiconductor considerado, la cual depende de parámetros físico-químicos tales como el tipo de estructura cristalina ó la temperatura; y  $E_{\tilde{n},F_z}$  es la energía del estado de huecos, la cual se define respecto al fondo de la banda de valencia y presenta signo negativo.

La probabilidad de una determinada transición óptica se calcula a partir del cuadrado del módulo del elemento de matriz de transición óptica (ec. 68):

$$\text{Intensidad} \propto |\langle \Psi_{F'_z}^e | \vec{p} | \Psi_{F_z}^h \rangle|^2 \quad (68)$$

donde:

$$|\langle \Psi_{F'_z}^e | \vec{p} | \Psi_{F_z}^h \rangle|^2 = \left| \sum_M \int f_m^e f_M^h \rho d\rho dz \delta_{mM} \langle S, \sigma | \vec{p} | 3/2, (F_z - M) \rangle \right|^2 \quad (69)$$

$$|\langle \Psi_{F'_z}^e | \vec{p} | \Psi_{F_z}^h \rangle|^2 = S_{eh}^2 |\langle S, \sigma | \vec{p} | 3/2, (F_z - M) \rangle|^2 \delta_{mM} \quad (70)$$

El elemento de matriz de transición óptica es el producto del solape hueco-electrón,  $S_{eh}^2$ , y el factor angular. Este factor angular se calcula en términos del cuadrado del parámetro de Kane:

$$P^2 = |\langle S | p_x | X \rangle|^2 = |\langle S | p_y | Y \rangle|^2 = |\langle S | p_z | Z \rangle|^2 \quad (71)$$

---

<sup>13</sup>La energía de enlace puede ser estimada perturbacionalmente mediante una constante dieléctrica media. La contribución dominante al par de interacción hueco-electrón es la energía de Hartree, la cual es similar para todos los estados excitónicos. Este hecho provoca una reorganización paralela de todo el espectro. Debido a que la energía de Hartree puede ser considerada como una constante cuya magnitud se encuentra dentro del rango de incerteza experimental del *gap* excitónico la excluimos de nuestros cálculos [70]. Es posible incluir los efectos de intercambio tras efectuar un cálculo mucho más complejo [71]. Sin embargo, para nanocristales pequeños como el estudiado en [47] son esperables ligeras diferencias (en el rango el meV) [72].

La siguiente tabla resume los posibles valores de la parte angular:

$ \frac{1}{2}, \sigma\rangle$	$ \frac{3}{2}, J_z\rangle$	$ \langle\frac{1}{2}, \sigma   \vec{p}   \frac{3}{2}, J_z\rangle ^2$
$ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$P^2$
	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{2}{3}P^2$
	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$\frac{1}{3}P^2$
	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	0
$ \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	0
	$ \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{1}{3}P^2$
	$ \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$\frac{2}{3}P^2$
	$ \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	$P^2$

(72)

Cabe hacer notar que la regla de selección  $\delta_{mM}$  selecciona, en caso de estar permitida la transición, una sola componente de las cuatro que presenta la función de onda para los huecos.

Si sumamos las partes angulares que resultan de acoplar los dos posibles espinorbitales de electrones ( $|S\alpha\rangle$  y  $|S\beta\rangle$ ) con una misma función  $|\frac{3}{2}, J_z\rangle$  y asumimos luz no polarizada (es decir, sumamos las componentes  $x, y, z$  del momento de transición) el resultado es simplemente  $P^2$ , de modo que la integral viene dada fundamentalmente por la integral de solape (en unidades  $P^2$ ):

$$\text{Int} \propto |\langle\Psi^e | \vec{p} | \Psi^h\rangle|^2 = S_{eh}^2 P^2. \quad (73)$$

### 3.4. Aplicación de un campo magnético

La aplicación de un campo externo sobre un nanocristal esférico provoca que se pierda la simetría esférica. En la ecuación (74) se muestra la forma particular que presenta el Hamiltoniano en coordenadas cilíndricas para el modelo de una banda con simetría axial.

$$\hat{\mathcal{H}}_B = \frac{1}{2m^*} \Delta + \frac{B^2}{8m^*} \rho^2 + \frac{BM}{2m^*} + V(\rho, z) \quad (74)$$

El campo magnético posee un término lineal que predomina a bajas intensidades y una componente cuadrática que cobra importancia para campos más altos (ec. 75).

$$V_B = \frac{e^2 B^2}{8m^*} \rho^2 + \frac{eB}{2m^*} M \quad (75)$$

Para mostrar el origen de estos dos términos consideremos el caso de una partícula cargada que se mueve en presencia de un campo magnético homogéneo  $B = B_0 \vec{k}$ , y asumamos que no existe confinamiento espacial,  $V(r) = 0$  [73]. El Hamiltoniano clásico de dicho sistema se puede expresar <sup>14</sup>:

$$H = \frac{1}{2m} \pi^2 = \frac{1}{2m} (p - eA)^2 \quad (76)$$

donde  $\pi = m \frac{d\vec{r}}{dt}$ , es el momento cinemático;  $p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v}$ , es el momento canónico conjugado;  $\mathcal{L}$ , la lagrangiana;  $e$ , la carga de la partícula;  $m$ , su masa y  $A$ , el potencial vector en función del cual podemos escribir el campo magnético,  $B = \nabla \wedge A$ .

El potencial vector  $A(x, y, z, t)$  no está unívocamente determinado por el campo  $B$  (que es la magnitud que tiene significado físico). De hecho, dada la magnitud escalar  $\chi(x, y, z, t)$ , tanto  $A$  como  $(A - \nabla\chi)$  originan el mismo campo magnético  $B$ , puesto que:

$$\nabla \wedge (\nabla \chi) = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{z} \\ \partial_x & \partial_y & \partial_z \\ \partial_x \chi & \partial_y \chi & \partial_z \chi \end{vmatrix} = 0.$$

Habida cuenta que tenemos libertad para escoger  $\chi$ , tomamos ésta de forma que  $\nabla A = 0$ . Esta elección se denomina *gauge* simétrico o de Coulomb. Sin embargo, aun con esta condición, el potencial vector  $A$  no está completamente determinado y podemos añadir nuevas condiciones para fijarlo. Para representar un

<sup>14</sup>Se ha obviado la notación vectorial de  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$ ,  $\vec{p}$ .



campo axial constante,  $B = B_0 \vec{k}$ , escogemos arbitrariamente el potencial vector  $A = (-1/2 y B_0, 1/2 x B_0, 0)$ , el cual es consistente con las condiciones:  $\nabla \wedge A = B_0 \vec{k}$  y  $\nabla A = 0$ .

El paso a la mecánica cuántica se realiza después de desarrollar el término cuadrático que aparece en la expresión (77), sustituyendo magnitudes físicas por operadores:

$$(p - eA)^2 = p^2 + e^2 A^2 - eAp - epA \quad (77)$$

Debido a las propiedades de no conmutatividad de los operadores mecanocuánticos asociados con  $p$  y  $A$ , los dos términos finales no son, en general, iguales (ec. 78).

$$pA\Psi = -i\hbar \nabla A \Psi = -i\hbar [(\nabla A) \Psi + A(\nabla \Psi)] = [-i\hbar \nabla A + Ap] \Psi \quad (78)$$

Bajo la condición de *gauge* simétrico que hemos impuesto,  $\nabla A = 0$ , obtenemos que  $p$  y  $A$ , conmutan; es decir,  $pA\Psi = Ap\Psi$ , con lo que el Hamiltoniano resulta:

$$\hat{\mathcal{H}} = \frac{p^2}{2m} - \frac{e}{m} Ap + \frac{e^2}{2m} A^2 \quad (79)$$

Si calculamos el producto  $Ap$ , donde  $A = (1/2 y B_0, 1/2 x B_0, 0)$  y  $p = -i\hbar \nabla$ , resulta:

$$Ap = -\frac{1}{2} i\hbar B_0 \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} B_0 L_z, \quad (80)$$

donde  $L_z$  es la componente  $z$  del momento angular  $L$ .

Análogamente, calculamos  $A^2$ :

$$A^2 = \frac{1}{4} B_0^2 (x^2 + y^2) = \frac{1}{4} B_0^2 \rho^2 \quad (81)$$

Sustituyendo las ecuaciones (80) y (81) en la expresión del Hamiltoniano (ec. 79) obtenemos la expresión general (ec. 75) que habíamos incluido en el Hamiltoniano de una banda, el cual reescribimos a continuación en unidades atómicas ( $\hbar = e = 1$ ) y particularizado para un electrón (carga negativa):

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{B^2}{8m} \rho^2 + \frac{B}{2m} L_z. \quad (82)$$

En la ecuación de autovalores de este Hamiltoniano,  $H\Psi = E\Psi$ , podemos separar la coordenada  $z$ . De forma que la función de onda se puede factorizar como un producto de una función que depende de  $(x, y)$  y otra de  $z$ ,  $\Psi(x, y, z) = \psi(x, y)Z(z)$ . El Hamiltoniano que depende de  $(x, y)$  habitualmente se encuentra re-escrito según la expresión (83).

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{8} m w_c^2 (x^2 + y^2) + \frac{1}{2} w_c L_z \quad (83)$$

donde  $w_c = -\frac{eB}{m}$  ( $e = -1$ ) es la denominada frecuencia del ciclotrón.

La ecuación (83) puede ser interpretada como el Hamiltoniano correspondiente a un oscilador armónico bidimensional, primer y segundo término, con una frecuencia de oscilación  $w = \frac{1}{2} w_c$ , perturbado por el potencial,  $\frac{1}{2} w_c L_z = w L_z$ . Es decir,  $H = H_{Osc} + H'$ , donde:

$$H_{Osc} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2) + \frac{B^2}{8m} (x^2 + y^2), \quad (84)$$

$$H' = \frac{B L_z}{2m}. \quad (85)$$

Si reescribimos  $H_{Osc}$  en coordenadas cilíndricas resulta:

$$H_{Osc} = -\frac{1}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{L_z^2}{\rho^2} \right) + \frac{B^2}{8m} \rho^2 \quad (86)$$

donde  $L_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$ .

La ecuación de autovalores de  $H_{Osc}$  separa las variables  $(\rho, \phi)$ , lo cual implica la conmutación de  $H$  y  $H'$ :  $[H, H'] = [H_{Osc}, H'] = 0$ . Esta última propiedad permite establecer que  $H$ ,  $H_{Osc}$  y  $H'$  poseen un conjunto de funciones propias comunes. En consecuencia, la energía del Hamiltoniano completo,  $H$ , será la suma de los autovalores de  $H_{Osc}$  y  $H'$ . Es decir:

$$E_{Osc} = (2n + |M| + 1) w \quad (87)$$

donde  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$  y  $M = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

$$E' = \frac{B}{2m} M = wM. \quad (88)$$

La energía total del sistema resulta:

$$E(n, M) = (2n + |M| + M + 1) w. \quad (89)$$

Las distintas energías, las cuales presentan un comportamiento lineal frente al campo, reciben el nombre de niveles de Landau. Los estados con  $M \leq 0$  se encuentran infinitamente degenerados, mientras que el resto presentan degeneración finita e igual a  $n + M + 1$ . Debemos recalcar que para sistemas con un confinamiento espacial tridimensional el comportamiento de las energías frente al campo magnético no es lineal sino cuadrático. El oscilador es un caso muy particular que contempla el término cuadrático como un potencial propio.

Por lo que respecta a la estructura energética de la banda de valencia, ésta no puede ser descrita mediante la ecuación de masa efectiva en el modelo de una banda. En este caso, debemos considerar el Hamiltoniano  $k \cdot p$  multibanda, que permite la mezcla de las subbandas de valencia. Para el caso más general, es decir, cuando tenemos  $N$  bandas degeneradas, o al menos energéticamente cercanas, la función de onda monoeléctronica para la aproximación de función envolvente (EFA) se representa mediante la expresión (90).

$$\Psi(r) = \sum_i^N u_i f_i(r) \quad (90)$$

donde  $u_i$  son las funciones de Bloch y  $f_i$  son las componentes de la función envolvente.

Para obtener el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas para las componentes de la función envolvente debemos aplicar el Hamiltoniano de la ecuación (74) sobre las componentes de la función de onda (90), multiplicar por la izquierda por  $u_j$  e integrar sobre la celda unidad. En el modelo de 8 bandas (que es el adecuado para el estudio de los semiconductores con un *gap* energético pequeño), las bandas de conducción, *heavy hole*, *light hole* y *split-off* se encuentran acopladas. Las funciones de Bloch,  $u_i$ , se escogen en la convencional base de Luttinger-Kohn,  $| (c/v), J, J_z \rangle$ :

$ (c, v)J, M_J\rangle$	$\Psi_{J, M_J}$	$\varepsilon_i(k=0)$
$ c \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$ s\rangle \alpha\rangle$	0
$ c \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$ s\rangle \beta\rangle$	0
$ v \frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{2}} p_+\rangle \alpha\rangle$	$-\varepsilon_0$
$ v \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\sqrt{\frac{2}{3}} p_z\rangle \alpha\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} p_+\rangle \beta\rangle$	$-\varepsilon_0$
$ v \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$\sqrt{\frac{2}{3}} p_z\rangle \beta\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} p_-\rangle \alpha\rangle$	$-\varepsilon_0$
$ v \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$	$+\frac{1}{\sqrt{2}} p_-\rangle \beta\rangle$	$-\varepsilon_0$
$ v \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{3}} p_+\rangle \beta\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} p_z\rangle \alpha\rangle$	$-\varepsilon_0 - \Delta$
$ v \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$-\frac{1}{\sqrt{3}} p_-\rangle \alpha\rangle + \frac{1}{\sqrt{3}} p_z\rangle \beta\rangle$	$-\varepsilon_0 - \Delta$

(91)

Para evaluar la influencia del campo magnético sobre las ecuaciones multibanda para las componentes de la función envolvente debemos calcular las integrales  $\langle u_j | W(|u_i\rangle | f_i) \rangle$ , donde  $|u_i\rangle$  pertenece a la base de Luttinger-Kohn (ec. 91) y  $W$  es el término de interacción magnética (ec. 92).

$$W = -\frac{eBL_z}{2m} + \frac{e^2 B^2}{8m} \rho^2 \quad (92)$$

El segundo término de la ecuación (92) es puramente multiplicativo y, por lo tanto, diagonal. Si integramos sobre la celda unidad en el elemento  $\langle u_j | L_z(|u_i\rangle | f_i) \rangle$  obtenemos:

$$\langle u_j | L_z(|u_i\rangle | f_i) \rangle = \langle u_j | L_z | u_i \rangle | f_i \rangle + \delta_{ij} L_z | f_i \rangle \quad (93)$$

El segundo término de la ecuación (93) es también diagonal. En cuanto al primer término, dado que  $L_z |s\rangle = 0$ ,  $L_z |p_z\rangle = 0$  y  $L_z |p_\pm\rangle = \pm |p_\pm\rangle$ , se deduce que los únicos términos extradiagonales serán aquellos que acoplan las subbandas  $|v, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle$  y  $|v, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$ , por un lado, y las subbandas  $|v, \frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  y  $|v, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ , por otro. El valor de los coeficientes,  $c_{ij} = \langle u_j | L_z | u_i \rangle$ , es igual a  $\frac{1}{3\sqrt{2}}$ , en ambos casos. Los correspondientes coeficientes diagonales,  $c_{ii} = c_i$ , son  $\{0, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{6}, -\frac{1}{6}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, -\frac{1}{3}\}$  para las consecutivas subbandas de la expresión (91).

Para cualquier sistema con simetría axial, es decir cuando  $V(r) = V(\rho, z)$ , el Hamiltoniano conmuta con la componente  $z$  del momento angular total  $F = J + L$ , donde  $L$  es el momento angular de la función envolvente y  $J$  es el momento angular de la función de Bloch ( $J = \frac{3}{2}$ , para las subbandas de *heavy hole* y *light hole*; y

$J = \frac{1}{2}$ , para la subbanda de *split-off*). Las componentes de la función envolvente se pueden expresar mediante la ecuación (94).

$$f_i(\rho, z, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(F_z - M_i)\phi} f_i(\rho, z) \quad (94)$$

donde  $M_i$  es el número cuántico correspondiente a la componente  $z$  para el momento angular de Bloch de las correspondientes bandas.

Si consideramos el Hamiltoniano de 4 bandas, el cual acopla sólo las subbandas de *heavy hole* y *light hole* obtenemos que el término de interacción magnética es totalmente diagonal (ec. 95).

$$\langle u_i | L_z(|u_i\rangle | f_i\rangle) = (F_z - M_i) | f_i\rangle + c_i | f_i\rangle \quad (95)$$

por lo que la contribución del campo magnético al correspondiente Hamiltoniano  $k \cdot p$  es también completamente diagonal. Tras incluir la interacción con las bandas remotas, el término de interacción magnética (en u.a.) se expresa como:

$$\mathcal{W}_i = -\frac{(F_z - M_i)B}{2m^*} - \frac{c_i B}{2m^*} - \frac{B^2 \rho^2}{8m^*} \quad (96)$$

donde  $m^*$  es la masa efectiva del *heavy hole* o del *light hole*.

Como el término  $(F_z - M_i)$  es igual a la componente  $z$  del momento angular para la función envolvente, el primer término de la ecuación (96) es el denominado efecto Zeeman (lineal) orbital para el hueco efectivo. Este término describe la influencia del campo magnético sobre las propiedades globales de los huecos del tope de la banda de valencia en un determinado sistema cero-dimensional. El segundo término corresponde al efecto Zeeman interno (o local) asociado con el momento angular de Bloch. Describe la influencia del campo magnético sobre las propiedades locales (dentro de la celda unidad) para los huecos. Finalmente, el último término constituye la componente cuadrática del campo magnético.

De aquí en adelante nos referiremos al Hamiltoniano 4x4 que incluye los términos magnéticos como  $\mathcal{H}_{ex}$ . Este Hamiltoniano (coordenadas cilíndricas) en ausencia de campo magnético se ha detallado en la ecuación (64). Los términos que describen la interacción magnética afectan exclusivamente a la diagonal principal y se detallan en la tabla (3)a.

<i>a</i>	$-(\gamma_1 - 2\gamma) \left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{(F_z - 1)B}{2} \right]$	$-(\gamma_1 + 2\gamma)$	$\left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{(F_z - \frac{1}{3})B}{2} \right]$	$-(\gamma_1 + 2\gamma)$	$\left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{(F_z + \frac{1}{3})B}{2} \right]$	$-(\gamma_1 - 2\gamma) \left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{(F_z + 1)B}{2} \right]$
<i>b</i>	$-(\gamma_1 - 2\gamma) \left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{(F_z - 1.5)B}{2} \right]$	$-(\gamma_1 + 2\gamma)$	$\left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{(F_z - 0.5)B}{2} \right]$	$-(\gamma_1 + 2\gamma)$	$\left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{(F_z + 0.5)B}{2} \right]$	$-(\gamma_1 - 2\gamma) \left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{(F_z + 1.5)B}{2} \right]$
<i>c</i>	$-(\gamma_1 - 2\gamma) \left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{F_z B}{2} \right]$	$-(\gamma_1 + 2\gamma)$	$\left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{F_z B}{2} \right]$	$-(\gamma_1 + 2\gamma)$	$\left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{F_z B}{2} \right]$	$-(\gamma_1 - 2\gamma) \left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{F_z B}{2} \right]$

Tabla 3: Términos diagonales que describen la interacción magnética  $\mathcal{W}_j$ , para los diferentes Hamiltonianos  $k \cdot p$  EFA: (a)  $\mathcal{H}_{ex}$ , (b)  $\mathcal{H}_{gl}$ , (c)  $\mathcal{H}_{\alpha v}$ .

Como las ecuaciones envolventes multibanda describen las propiedades globales de los huecos en un determinado sistema semiconductor bajo la acción de un campo magnético, el término Zeeman *local* debiera ser, en general, menor que el *global*. Al Hamiltoniano aproximado en el que el segundo término de la interacción magnética,  $\mathcal{W}_i$ , (ec. 96) se ha obviado, lo denominamos  $\mathcal{H}_{gl}$ . Los términos magnéticos correspondientes al Hamiltoniano  $\mathcal{H}_{gl}$  se recogen en la tabla (3)b.

Otros dos Hamiltonianos de 4 bandas han sido empleados para calcular el efecto de la aplicación de un campo magnético sobre la estructura energética de los huecos. En el primero de éstos, los valores para la interacción Zeeman  $(F_z - M_i) + c_i$  se promedian; es decir, se reemplazan por  $F_z$  (ver tabla 3c). Este Hamiltoniano, que denotamos como  $\mathcal{H}_{av}$  se empleó para el cálculo de la estructura energética de los huecos en el artículo [44]. La introducción del campo magnético según  $\mathcal{H}_{av}$  constituye una (buena) aproximación, ya que representa el efecto promedio de la acción del término lineal Zeeman del campo magnético sobre nuestro sistema.

En el segundo de estos Hamiltonianos, introducido originalmente por Luttinger [74] y empleado recientemente por Pacheco et al. [75], la interacción con el campo magnético se incluye después de obtener el Hamiltoniano  $k \cdot p$  y aplicar la aproximación de función envolvente, EFA. Esta metodología conduce a un Hamiltoniano en el que aparecen términos extradiagonales. Una interesante discusión acerca de la relación existente entre todos estos Hamiltonianos se encuentra en la referencia [63].

### 3.5. Sistemas de nanocristales interaccionantes

Bajo la nomenclatura de *sistemas de puntos cuánticos acoplados* agrupamos tanto las *moléculas artificiales* integradas por un número finito de nanocristales semiconductores como las *cadena*s infinitas de nanopartículas. Para la descripción de las *moléculas artificiales* debemos modelar cada una de las nanopartículas que integran el nanosistema. No obstante, podemos hacer uso de las propiedades de simetría. Por ejemplo, para el modelado de puntos cuánticos con simetría de revolución no es necesario describir la nanopartícula entera. Por el contrario, aplicamos adecuadas condiciones frontera en el eje  $z$ . De esta manera, para el caso de los nanocristales esféricos no describimos una esfera completa, sino sólo una hemiesfera (figura 12) a la que imponemos las condiciones frontera:

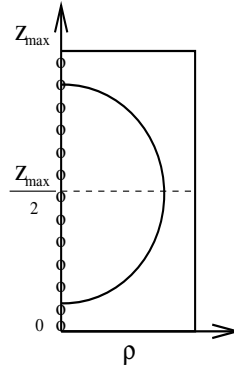


Figura 12: Imposición de las condiciones de contorno en un mallado bidimensional  $(\rho, z)$  para un nanocristal esférico descrito mediante una hemiesfera.

$$\begin{aligned} \chi(0, z) &= 0, & \text{para } M_z \neq 0. \\ \left( \frac{\partial \chi}{\partial \rho} \right)_{(0, z)} &= 0, & \text{para } M_z = 0. \end{aligned} \quad (97)$$

donde  $\chi$  representa tanto la correspondiente función envolvente de electrones como de huecos. Es más, en el caso de electrones, podemos seguir explotando la simetría de la nanopartícula y construir únicamente 1/4 del total de la esfera<sup>15</sup>. Para ello debemos tener presente la paridad (par o impar) de la solución (figura 13), y aplicar las correspondientes condiciones de contorno.

<sup>15</sup>En el caso de huecos, descritos mediante un modelo multibanda, la función de onda también tiene una paridad definida. Ahora bien, cada componente de la envolvente ( $f_M = e^{iM\phi} \chi_M(\rho, z)$ ;  $M = F_z - J_z$ ,  $J_z = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ ) es el producto de la exponencial  $e^{iM\phi}$  (cuya respuesta a la inversión es distinta según  $M$  sea par o impar) y la función  $\chi_M(\rho, z)$  que, de hecho, calculamos (cuya paridad debe ser tal que complementa a  $e^{iM\phi}$  para obtener la paridad de la función de onda). Por ello no es tan obvio el modo de usar esta simetría en huecos como en electrones.



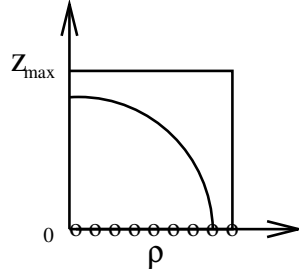


Figura 13: Imposición de las condiciones de contorno en un mallado bidimensional  $(\rho, z)$  para un nanocristal esférico descrito mediante 1/4 de esfera.

$$\begin{aligned} \chi(\rho, 0) &= 0, & \text{función impar.} \\ \left(\frac{\partial \chi}{\partial \rho}\right)_{(\rho, 0)} &= 0, & \text{función par.} \end{aligned} \quad (98)$$

El fundamento de esta idea es el mismo por el cual para obtener las soluciones del oscilador armónico es equivalente calcular las soluciones para todo el oscilador que para medio oscilador. Así pues si, por ejemplo, pretendemos describir los fenómenos de acoplamiento en un sistema integrado por cinco nanocristales idénticos alineados en la dirección  $z$ , basta con definir dos hemiesferas y un cuarto de esfera. Por supuesto, en el caso de que pretendamos considerar dispersiones en tamaño o forma de los nanocristales esta simetría deja de existir y debemos estudiar el sistema completo.

El caso límite sería considerar una cadena infinita de nanocristales acoplados. En la literatura se designa normalmente a estos sistemas de puntos cuánticos acoplados como super-redes [57]-[62]. Para describir estas cadenas infinitas de nanocristales semiconductores debemos realizar un cambio en las condiciones frontera del sistema. Las condiciones de contorno en un eje de coordenadas  $(\rho, z)$  (fig. 14) son <sup>16</sup>:

$$\begin{aligned} \chi(\rho, -z_{max}) &= 0 \\ \chi(\rho, z_{max}) &= 0 \end{aligned} \quad (99)$$

En la cadena de nanocristales existe periodicidad en la dirección  $z$ , por lo tanto las condiciones de contorno de la cadena infinita serán:

$$\chi(\rho, z + D) = e^{iqD} \chi(\rho, z) \quad (100)$$

<sup>16</sup>La función de onda se anula en los límites del rectángulo donde se inscribe la nanopartícula.

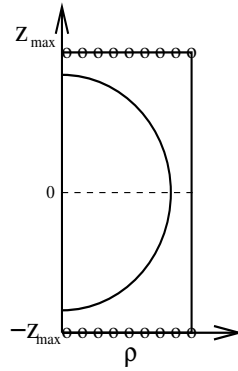


Figura 14: Imposición de las condiciones de contorno en la dirección  $z$  de interacción.

donde  $D$  es la constante de la super-red (ver figura 15) y  $q$  es el vector de onda de la super-red, el cual se encuentra en el intervalo  $0 \leq q \leq \pi/D$ .

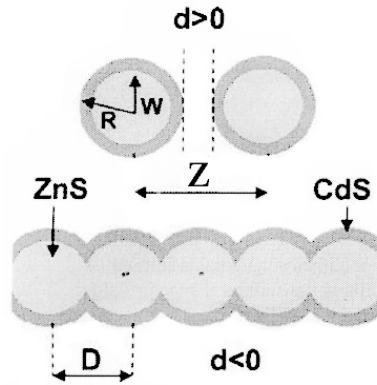


Figura 15: Diagrama de los sistemas estudiados: *molécula artificial* integrada por dos nanocristales (parte superior) y cadena infinita de nanopartículas (parte inferior). En la figura se distingue entre la distancia de separación,  $d$ , y la constante de la super-red,  $D$ .

Las dispersiones de las minibandas,  $E(q)$ , se obtienen diagonalizando las matrices Hamiltonianas,  $H(q)$ , para diferentes valores de  $q$ , en el intervalo descrito. En el caso de los electrones, para  $q = 0$  ( $e^{iqD} = 1$ ) y para  $q = \pi/D$  ( $e^{iqD} = -1$ ) obtenemos los límites de la minibanda. Este no es el caso para los huecos, donde el acoplamiento entre los nanocristales modifica la interacción entre las bandas de *heavy hole* y *light hole*. Este hecho provoca que los límites de las minibandas pueden aparecer a valores de  $q$  diferentes de  $q = 0, \pi/D$ .

### 3.6. Refinamientos del modelo

#### 3.6.1. Hamiltoniano de 6 bandas

El modelo  $k \cdot p$  de 4 bandas discretizado en coordenadas cilíndricas y simetría axial nos permite describir correctamente los efectos del campo magnético y del acoplamiento en sistemas de nanoestructuras semiconductoras para las cuales el *gap* energético sea lo suficientemente grande como para desacoplar la banda de conducción de las de valencia y en los que, asimismo, la banda de *split-off* se encuentre lo bastante alejada energéticamente de las de *heavy hole* y *light hole*. Podemos emplear el Hamiltoniano de cuatro bandas si queremos describir la física de un problema pero no necesitamos conocer con precisión la posición energética de los niveles electrónicos. Es decir, siempre que busquemos una descripción cualitativa o semicuantitativa. Eventualmente, la comparación con otros métodos, como por ejemplo el método *tight-binding*, que realizamos en ocasiones dentro de la presente Tesis nos permite concluir que, para los sistemas estudiados, la incertidumbre asociada se encuentra dentro del rango de incerteza experimental.

En ocasiones, sin embargo, debido a la naturaleza particular del sistema estudiado (por ejemplo, en el caso del CdS la separación energética de la banda de *split-off* es de tan solo unos 70 meV, lo que hace necesaria la inclusión de la banda de *split-off* junto a las de *heavy hole* y *light hole* si pretendemos describir correctamente la estructura fina del espectro de huecos) o debido a la magnitud energética del fenómeno físico de interés (el desplazamiento *Stokes*-diferencia energética entre los estados más bajos de absorción y emisión- es del orden de unos pocos meV) el modelo de 4 bandas puede resultar insuficiente.

La extensión del modelo de 4 bandas al de 6 bandas en coordenadas cilíndricas resulta costosa desde el punto de vista computacional. No obstante, si nuestro objetivo es describir la estructura óptica fina de un nanocrystal aislado sintetizado mediante química húmeda, podemos hacer uso de su simetría esférica, escribir el Hamiltoniano de 6 bandas en coordenadas esféricas, integrar las coordenadas angulares analíticamente y obtener dos conjuntos de 3 ecuaciones diferenciales acopladas dependientes sólo de la coordenada radial, cuyo coste computacional es moderado. Con esta herramienta computacional podemos describir correctamente los huecos de la banda de valencia para semiconductores con una separación,  $\Delta$ , pequeña de la banda de *split-off*, como es el caso del CdS.

En coordenadas esféricas el momento angular  $F = J + L$ , donde  $J$  es el momento angular de Bloch (3/2, para las subbandas de *heavy hole* y *light hole*; y 1/2, para la subbanda de *split-off*) y  $L$  es el momento angular envolvente para el nanocrystal esférico, conmuta con el Hamiltoniano de huecos. Así pues, los estados de huecos

son funciones propias de  $F$  y  $F_z$  (ec. 101).

$$| F F_z; \tilde{n} Q \rangle = \sum_{J,L \geq Q} \sum_{J_z L_z} \langle J J_z L L_z; F F_z \rangle | J J_z \rangle | \tilde{n} L L_z \rangle \quad (101)$$

donde  $| J J_z \rangle$  son los estados de Bloch apropiados;  $\langle r | \tilde{n} L L_z \rangle = f_{\tilde{n}L}(r) Y_{LL_z}$ ,  $f_{\tilde{n}L}(r)$  son las funciones envolventes radiales y  $Y_{LL_z}$  son los armónicos esféricos.

Para etiquetar los distintos estados de huecos empleamos la notación  $\tilde{n}Q_F$ , la cual ya había sido introducida previamente para denotar un estado particular en el límite de nanocrystal aislado en ausencia de campo magnético.  $\tilde{n}$  indica el número cuántico radial para los huecos y  $Q_F$  responde a la notación espectroscópica para el valor más bajo del momento angular envolvente,  $L$ , correspondiente a un valor de  $F$  determinado.

### 3.6.2. Sistemas con masa variable

Dado que las bandas en un material  $A$  son distintas de las de un material  $B$  para una determinada heteroestructura, las masas efectivas son distintas en los diferentes materiales. Tanto en los trabajos realizados sobre la aplicación de un campo magnético homogéneo [43, 44] como en aquéllos que discutían los efectos de acoplamiento [45, 46] se ha considerado una masa homogénea y constante para toda la nanoestructura, aun cuando tratáramos con heteroestructuras compuestas por distintos materiales. La razón de esta aproximación es que los materiales que componen dichas heteroestructuras presentan *band-offsets* grandes, de forma que la densidad de carga se encuentra fundamentalmente localizada en el material que actúa como pozo. La física de los sistemas descritos no se ve alterada al considerar una masa igual a la del pozo para el material que constituye la barrera puesto que estamos interesados en los estados ligados dentro del pozo. Dichos estados son aquéllos que pueden ser bien descritos mediante el método  $k \cdot p$  y la aproximación EFA.

Sin embargo, en ocasiones, debido a que nos interesa conocer la estructura fina del espectro, pretendemos describir un fenómeno físico de unos pocos meV (como el desplazamiento *Stokes*) o simplemente queremos conocer cuáles son las limitaciones de nuestro modelo, debemos emplear una masa variable, dependiente de la posición, en la nanoestructura considerada. El objetivo es describir nuestro sistema con el mayor detalle posible para facilitar la comparación con otra metodología distinta o con el experimento.

El modelo más simple que incluye masas dependientes de la posición es el modelo de una banda de Ben Daniel Duke, para el cual podemos escribir el Hamiltoniano (102) [56]:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{\mu(z)} \frac{\partial}{\partial z} + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2\mu(z)} + \varepsilon_S + V_S(z) \right) \chi(z) = E \chi(z) \quad (102)$$

donde  $\mu(z)$  corresponde a la masa efectiva de los diferentes materiales que componen la heteroestructura:

$$\mu(z) = \begin{cases} m_A^* & \text{si } z \in A \\ m_B^* & \text{si } z \in B \end{cases}$$

Para sistemas con masa dependiente de la posición, masa y momento no conmutan:  $[\mu(z), \hat{p}_z] = -i\hbar \frac{d\mu(z)}{dz} \neq 0$ .

En tales circunstancias, no resulta trivial asignar el orden correcto de los operadores que componen la energía cinética:  $\frac{1}{\mu}$ ,  $\vec{p}$ ,  $\vec{p}$ . Los operadores se han de ordenar de forma que se garantice la hermiticidad y las reglas de conexión de las funciones de onda a través de la heterounión abrupta. Existe consenso en asumir que el Hamiltoniano presentará la forma  $H = \frac{1}{2} [\vec{p} \frac{1}{\mu} \vec{p}] + V$ .

Con el objetivo de generalizar la solución numérica para el caso de sistemas con masa dependiente de la posición, re-escribimos la ecuación (102) de la siguiente forma:

$$\frac{\partial}{\partial z} \frac{1}{\mu(z)} \frac{\partial}{\partial z} \Psi(z) = \frac{2}{\hbar^2} [V(z) - E] \Psi(z) \quad (103)$$

La ecuación (103) corresponde a un movimiento modimensional y es idéntica a la ecuación (102), con la única diferencia que la constante añadida de esta última ecuación,  $\varepsilon_S + \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu(z)}$ , se incluye dentro de la expresión del potencial,  $V(z)$ , en la ecuación (103).

En este punto, el operador de energía cinética se puede expandir directamente a partir de la expresión (103), obteniéndose:

$$-\frac{1}{\mu(z)^2} \frac{\partial}{\partial z} \mu(z) \frac{\partial}{\partial z} \Psi(z) + \frac{1}{\mu(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \Psi(z) = \frac{2}{\hbar} [V(z) - E] \Psi(z) \quad (104)$$

Sin embargo, las ecuaciones numéricas derivadas a partir de la expresión anterior expandiendo las derivadas en términos de las diferencias finitas conducen a imprecisiones computacionales que son significativas para el caso de sistemas como los de GaAs/AlAs, en los que existe un abrupto cambio en la masa efectiva,  $\mu(z)$ , en la heterounión. La fuente de esta imprecisión proviene de la naturaleza de función de tipo  $\delta$  que presenta el término  $\partial\mu(z)/\partial z$ .

Por ello, se utiliza un esquema alternativo que se muestra más robusto y consiste en expandir primero la derivada  $\partial/\partial z$  de la parte izquierda en la ecuación (103):

$$\frac{\left| \frac{1}{\mu(z+\delta z)} \frac{\partial \Psi(z)}{\partial z} \right|_{z+\delta z} - \left| \frac{1}{\mu(z-\delta z)} \frac{\partial \Psi(z)}{\partial z} \right|_{z-\delta z}}{2\delta z} = \frac{2}{\hbar^2} [V(z) - E] \Psi(z) \quad (105)$$

que re-escribimos como:

$$\left| \frac{1}{\mu(z+\delta z)} \frac{\partial \Psi(z)}{\partial z} \right|_{z+\delta z} - \left| \frac{1}{\mu(z-\delta z)} \frac{\partial \Psi(z)}{\partial z} \right|_{z-\delta z} = \frac{2(2\delta z)}{\hbar^2} [V(z) - E] \Psi(z) \quad (106)$$

A continuación expandimos la primera derivada que queda en la ecuación (106):

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\mu(z+\delta z)} \left[ \frac{\Psi(z+2\delta z) - \Psi(z)}{2\delta z} \right] - \frac{1}{\mu(z-\delta z)} \left[ \frac{\Psi(z) - \Psi(z-2\delta z)}{2\delta z} \right] = \\ & = \frac{2(2\delta z)}{\hbar^2} [V(z) - E] \Psi(z) \end{aligned} \quad (107)$$

Las ecuaciones anteriores corresponden a un movimiento unidimensional en la dirección  $z$ . En el artículo [47] se efectuaron cálculos discretizando la ecuación diferencial en la dirección radial.

Podemos seguir refinando nuestro modelo tomando en consideración que la masa de un determinado semiconductor no sólo depende del tipo de material que constituye el nanocristal, sino que ésta puede ser ligeramente distinta en los diferentes estados excitados. Si recordamos la definición de masa efectiva:

$$\mu = \hbar^2 \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (108)$$

observamos que  $\mu$  es una función de  $k$  (en el caso ideal de bandas parabólicas es constante)<sup>17</sup>. Como, en general,  $\mu$  es una función de  $k$ , lo será también de la energía. A la implementación de la dependencia de la masa efectiva con la energía se le denomina corrección de *no-parabolicidad*.

Las reglas de dispersión parabólicas,  $E(k) \approx k^2$ , son válidas sin duda cuando nos encontramos en las proximidades del punto  $\Gamma$ . Al aumentar el valor de  $k$ , la masa efectiva aumenta en distinta proporción dependiendo del semiconductor considerado. Para el caso de la banda de conducción, la masa efectiva no-parabólica se describe mediante la expresión [49]:

$$\frac{\mu(z, E)}{\mu(z, 0)} = \frac{[E + E_g(z)] [E + E_g(z) + \Delta_{SO}(z)] [E_g(z) + \frac{2}{3}\Delta_{SO}(z)]}{E_g [E_g(z) + \Delta_{SO}(z)] [E + E_g(z) + \frac{2}{3}\Delta_{SO}(z)]} \quad (109)$$

donde  $\mu(z, 0)$  es la masa efectiva del electrón en el punto  $\Gamma$ ;  $E$  responde a la energía del estado objeto de estudio;  $E_g(z)$  representa el *gap* energético entre las bandas de conducción y valencia; y  $\Delta_{SO}(z)$ , la separación energética de la banda de *split-off*. Ambas magnitudes,  $E_g(z)$  y  $\Delta_{SO}(z)$ , son dependientes de la posición en estructuras multicapa.

---

<sup>17</sup>Notemos que si el potencial es parabólico, la curvatura es constante. Por lo tanto, la masa también es constante.

La expresión (109) permite una solución iterativa para las energías de los distintos estados electrónicos.

Tal y como hemos mencionado anteriormente, los efectos de no-parabolicidad son dependientes del material considerado. Así pues, mientras que en la literatura se describe al CdS como un semiconductor para el cual la aproximación parabólica funciona correctamente, el InAs representa el caso contrario.

No obstante, incluso para el InAs, la no-parabolicidad es un fenómeno altamente dependiente del volumen del nanocrystal. *Li et al.* emplearon un modelo de una banda y masa dependiente de la energía y de la posición, similar al presentado, para mostrar cómo en nanocrystal con un volumen superior a los  $200 \text{ nm}^3$  los resultados obtenidos considerando la no-parabolicidad convergen con los parabólicos [76, 77].

Los efectos de la no-parabolicidad se han evaluado en los nanocrystal de InAs estudiados en los artículos [43, 46]. La no-parabolicidad no afecta ni a la evolución de los estados en presencia de campo magnético ni a la forma de las minibandas. El único efecto apreciable es una ligera estabilización de los estados energéticos, especialmente de los más excitados, ya que, como era de suponer, los efectos de no-parabolicidad son más acusados para los estados excitados que para el estado fundamental.



## 4. Desarrollo de un modelo atomista: método *tight-binding*

### 4.1. Fundamentos teóricos del método TB: el *bulk*

Nuestro objetivo consiste en resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ec. 110) para obtener la estructura de bandas de los semiconductores:

$$H | \Psi_{n,k} \rangle = E_n(k) | \Psi_{n,k} \rangle, \quad (110)$$

donde:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad (111)$$

es el Hamiltoniano monoeléctrico en presencia de un potencial periódico,  $V(r) = V(r + R)$ . La función de onda  $| \Psi_{n,k} \rangle$  del electrón en el cristal se expande como una combinación lineal de orbitales atómicos  $\phi_\alpha(r)$  centrados en los puntos de la red cristalina<sup>18</sup>.

Antes de realizar la expansión de la función de onda, construimos combinaciones lineales de orbitales atómicos que satisfagan la condición de Bloch. Asumimos que el volumen macroscópico contiene  $N$  celdas primitivas. Las *sumas de Bloch* de orbitales atómicos se escriben:

$$\chi_{\alpha k}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ikR} \phi_\alpha(r - R). \quad (112)$$

En la ecuación (112),  $k$  es el momento del cristal,  $R$  es el vector que nos traslada por todos los puntos de la red y  $\phi_\alpha(r - R)$  representa el orbital atómico centrado en  $R$ <sup>19</sup>.

---

<sup>18</sup>Para semiconductores con estructura de zincblenda (como los considerados mayoritariamente en este trabajo), el modelo EBOM describe el nanocristal como una red cúbica centrada en las caras con una base de dos átomos (anión/catión). Los orbitales se centran en cada punto de la red. Otras formulaciones *tight-binding* (como la de Vogl [64]) centran los orbitales en cada una de las posiciones atómicas.

<sup>19</sup>La notación vectorial de  $k$ ,  $r$  y  $R$  se ha omitido.

Comprobamos que las sumas  $\chi_{\alpha k}(r)$  satisfacen la condición de Bloch:

$$\begin{aligned}
\chi_{\alpha k}(r+S) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ikR} \phi_{\alpha}(r-(R-S)) \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikS} \sum_R e^{ik(R-S)} \phi_{\alpha}(r-(R-S)) \\
&= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikS} \sum_T e^{ikT} \phi_{\alpha}(r-T) \\
&= e^{ikS} \chi_{\alpha k}(r)
\end{aligned} \tag{113}$$

donde  $T = R - S$ .

Verificamos que el conjunto de funciones  $\chi_{\alpha,k}$  es ortonormal:

$$\langle \chi_{\alpha k} | \chi_{\alpha' k'} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{RR'} e^{-ikR} e^{ik'R'} \int dr \phi_{\alpha}^*(r-R) \phi_{\alpha'}(r-R'). \tag{114}$$

La integral se extiende a lo largo de todo el espacio. Si efectuamos el cambio de variables que se muestra a continuación:

$$S = R' - R, \quad s = r - R; \tag{115}$$

obtenemos:

$$\begin{aligned}
\langle \chi_{\alpha k} | \chi_{\alpha' k'} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_R e^{i(k'-k)R} \sum_S e^{ik'S} \int ds \phi_{\alpha}^*(s) \phi_{\alpha'}(s-S) \\
&= \delta_{kk'} \sum_S e^{ik'S} \int ds \phi_{\alpha}^*(s) \phi_{\alpha'}(s-S)
\end{aligned} \tag{116}$$

En la ecuación (116) hemos empleado la relación  $\frac{1}{N} \sum_R e^{i(k'-k)R} = \delta_{kk'}$ .

Consideramos solape nulo entre orbitales vecinos y ortogonalidad entre los orbitales centrados en un mismo sitio de la red. Por ello, sólo el término  $S = 0$  contribuye a la suma, y las funciones de onda  $\chi_{\alpha k}$  son ortonormales:

$$\begin{aligned}
\langle \chi_{\alpha k} | \chi_{\alpha' k'} \rangle &= \delta_{kk'} \int ds \phi_{\alpha}^*(s) \phi_{\alpha'}(s) \\
&= \delta_{kk'} \delta_{\alpha\alpha'}.
\end{aligned} \tag{117}$$

Finalmente, expandimos las autofunciones  $|\Psi_{n,k}\rangle$  en términos de sumas de Bloch:

$$|\Psi_{n,k}\rangle = \sum_{\alpha' k'} c_{\alpha'}(k') |\chi_{\alpha' k'}\rangle \tag{118}$$

La suma en la ecuación (118) es sobre todas las  $k'$  de la primera zona de Brillouin y sobre todos los orbitales atómicos,  $\phi_{\alpha'}$ , centrados en un mismo punto de la red. Si sustituimos la expresión (118) en la ecuación de autovalores (ec. 110) y realizamos el producto escalar de cada término con  $\langle \chi_{\alpha k} |$  se obtiene la ecuación:

$$\sum_{\alpha' k'} \langle \chi_{\alpha k} | H | \chi_{\alpha' k'} \rangle c_{\alpha'}(k') = E c_{\alpha}(k) \quad (119)$$

La evaluación del elemento de matriz  $\langle \chi_{\alpha k} | H | \chi_{\alpha' k'} \rangle$  demostrará que la matriz  $\mathcal{H}$  del operador  $H$  en esta base queda bloqueada según  $k$ :

$$\langle \chi_{\alpha k} | H | \chi_{\alpha' k'} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{RR'} e^{-ikR} e^{ik'R'} \int dr \phi_{\alpha}^*(r-R) H(r) \phi_{\alpha'}(r-R') \quad (120)$$

Efectuando, de nuevo, un cambio de variables:

$$S = R' - R, \quad s = r - R, \quad (121)$$

y reconociendo que  $H(r) = H(r+R)$  para cualquier vector de red  $R$ , obtenemos:

$$\langle \chi_{\alpha k} | H | \chi_{\alpha' k'} \rangle = \delta_{kk'} \sum_S e^{ikS} \int ds \phi_{\alpha}^*(s) H(s) \phi_{\alpha'}(s-S). \quad (122)$$

Como  $H$  es diagonal en  $k$ , podemos determinar las energías de banda  $E(k)$  resolviendo la ecuación matricial secular siguiente para toda  $k$ :

$$\sum_{\alpha'} \langle \chi_{\alpha k} | H | \chi_{\alpha' k} \rangle c_{\alpha'}(k) = E(k) c_{\alpha}(k) \quad (123)$$

El uso de la simetría translacional, que ha sido incorporada al transformar la base inicial  $\{\phi_{\alpha}(r-R)\}$  centrada en cada punto  $R$  de la red en una nueva base de funciones deslocalizadas  $\{\chi_{\alpha k}\}$ , permite descomponer la representación matricial de la ecuación de Schrödinger inicial (ec. 110) en un conjunto  $k$  de ecuaciones de autovalores representadas por pequeñas matrices (ec. 123) de dimensión  $\alpha' \times \alpha'$ , con el consiguiente ahorro computacional.

En la aproximación TB restringimos la expansión (118) a un conjunto finito de funciones de base  $|\chi_{nk}\rangle$ , e incluimos interacciones hasta un número finito de vecinos  $S$  en la matriz de elementos (122). Las bandas de energía se obtienen diagonalizando las matrices finitas descritas en la ecuación (123) para cada valor de  $k$ . La forma exacta de la matriz a diagonalizar dependerá de la red cristalina, los orbitales atómicos  $\phi_{\alpha}$  y el número de interacciones con vecinos incluido. Las integrales, en término

de las cuales se escriben los elementos de matriz del Hamiltoniano, son tratadas como parámetros empíricos que se ajustan al experimento [50].

A continuación, presentamos el Modelo Efectivo de Enlace Orbital (EBOM) 4x4, en el cual se centran 4 orbitales atómicos de simetría  $s$ ,  $x$ ,  $y$  y  $z$  en cada punto de la red. Si bien para la presente memoria no se han realizado cálculos TB con este modelo, es relevante mencionarlo porque permite establecer una comparativa inmediata con el método  $k \cdot p$ . No en vano, se considera que el EBOM es una versión en el espacio real del modelo  $k \cdot p$  [50].

Finalmente, presentaremos la formulación *tight-binding* de Vogl et. al en la que los orbitales se centran en los átomos de la celda unidad y no en los puntos de la red. Ésta es la formulación que hemos empleado en nuestros cálculos porque, como se mostrará, presenta mayores prestaciones.

#### 4.1.1. Modelo Efectivo de Enlace Orbital (EBOM)

En el modelo EBOM 4x4 expandimos la función electrónica haciendo uso de 4 *orbitales atómicos efectivos*, los cuales presentan las simetrías  $s$  y  $p$ :  $\{\phi_s(r), \phi_{p_x}(r), \phi_{p_y}(r), \phi_{p_z}(r)\}$ .

$$\begin{aligned}\phi_s(r) &= R_s(r) Y_0^0(\theta, \phi), & \phi_{p_x}(r) &= R_p(r) p_x(\theta, \phi), \\ \phi_{p_y}(r) &= R_p(r) p_y(\theta, \phi), & \phi_{p_z}(r) &= R_p(r) Y_1^0(\theta, \phi).\end{aligned}\quad (124)$$

Las partes angulares de los orbitales  $\phi_{p_x}$  y  $\phi_{p_y}$  son combinaciones lineales de las funciones  $Y_1^{\pm 1}$ :  $p_x(\theta, \phi) = -\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^1 - Y_1^{-1})$ ,  $p_y(\theta, \phi) = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_1^1 + Y_1^{-1})$ . Por lo que respecta a las partes radiales no las definiremos de forma concreta, sólo exigiremos que sean reales y presenten un decrecimiento rápido al aumentar  $r$ .

Con cada tipo de función de base construimos una función de Bloch.  $\{\{\chi_s^{(k)}\}_k, \{\chi_{p_x}^{(k)}\}_k, \{\chi_{p_y}^{(k)}\}_k, \{\chi_{p_z}^{(k)}\}_k\}$ . Como el Hamiltoniano está bloqueado según  $k$  ( $\delta_{kk'}$ ), para cada valor de  $k$  tenemos una submatriz que cumple la ecuación de autovalores:

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix} \langle \chi_s | H | \chi_s \rangle & \langle \chi_s | H | \chi_{p_x} \rangle & \langle \chi_s | H | \chi_{p_y} \rangle & \langle \chi_s | H | \chi_{p_z} \rangle \\ \langle \chi_{p_x} | H | \chi_s \rangle & \langle \chi_{p_x} | H | \chi_{p_x} \rangle & \langle \chi_{p_x} | H | \chi_{p_y} \rangle & \langle \chi_{p_x} | H | \chi_{p_z} \rangle \\ \langle \chi_{p_y} | H | \chi_s \rangle & \langle \chi_{p_y} | H | \chi_{p_x} \rangle & \langle \chi_{p_y} | H | \chi_{p_y} \rangle & \langle \chi_{p_y} | H | \chi_{p_z} \rangle \\ \langle \chi_{p_z} | H | \chi_s \rangle & \langle \chi_{p_z} | H | \chi_{p_x} \rangle & \langle \chi_{p_z} | H | \chi_{p_y} \rangle & \langle \chi_{p_z} | H | \chi_{p_z} \rangle \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s(k) \\ c_{p_x}(k) \\ c_{p_y}(k) \\ c_{p_z}(k) \end{pmatrix} \\ = E(k) \begin{pmatrix} s(k) \\ c_{p_x}(k) \\ c_{p_y}(k) \\ c_{p_z}(k) \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (125)$$

Una vez definido el Hamiltoniano debemos evaluar los elementos de matriz. Consideraremos sumas en la ecuación (122) hasta *segundos vecinos*; es decir, hasta átomos alejados hasta en dos distancias desde el átomo de referencia. Para este propósito, debemos examinar la red cristalina con el objetivo de determinar las posiciones de los *primeros vecinos*,  $\{n, n\}$  y de los *segundos vecinos*,  $\{n, n, n\}$ . Para el caso particular de la estructura de zincblenda considerada, primeros y segundos vecinos se encuentran en las siguientes posiciones:

$$\begin{aligned}\{n, n\} &= \left\{ \pm \frac{a}{2} \langle 1, 1, 0 \rangle, \pm \frac{a}{2} \langle 1, -1, 0 \rangle, \right. \\ &\quad \left. \pm \frac{a}{2} \langle 0, 1, 1 \rangle, \pm \frac{a}{2} \langle 0, 1, -1 \rangle, \right. \\ &\quad \left. \pm \frac{a}{2} \langle 1, 0, 1 \rangle, \pm \frac{a}{2} \langle 1, 0, -1 \rangle \right\}\end{aligned}\quad (126)$$

$$\{n, n, n\} = \left\{ \pm \frac{a}{2} \langle 2, 0, 0 \rangle, \pm \frac{a}{2} \langle 0, 2, 0 \rangle, \pm \frac{a}{2} \langle 0, 0, 2 \rangle \right\}$$

donde  $a$  es la constante de red para una celda unidad centrada en las caras ( $a = 5.65$  Å, para GaAs). Así pues, en total existen 12 primeros vecinos,  $\{n, n\}$ , y 6 segundos vecinos,  $\{n, n, n\}$ .

Tomemos la expresión general para el elemento de matriz:

$$\langle \chi_\alpha | H | \chi_\beta \rangle = \sum_{S=0, \{n, n\}, \{n, n, n\}} e^{ikS} \int dr \phi_\alpha^*(r) H(r) \phi_\beta(r - S) \quad (127)$$

Si explotamos las propiedades de simetría de los orbitales atómicos  $\phi_\alpha$  podemos evaluar y simplificar la expresión (127). De hecho, es posible expresar todos los elementos de matriz del Hamiltoniano (125) en términos de integrales:

$$E_{\alpha\beta}(n, m, l) = \int dr \phi_\alpha^*(r) H(r) \phi_\beta(r - \frac{a}{2}\langle n, l, m \rangle). \quad (128)$$

Comenzaremos por evaluar el término  $\langle \chi_s | H | \chi_s \rangle$ . Este es el caso más simple ya que como los orbitales  $s$  presentan simetría esférica, las integrales de solape en la ecuación (127) dependen únicamente de la distancia  $S$  entre los orbitales, por lo que sólo tenemos tres integrales distintas:

$$\begin{aligned} \text{Mismo centro:} \quad E_{ss}(0, 0, 0) &= \int dr \phi_s^*(r) H(r) \phi_s(r) \\ \text{Primeros vecinos:} \quad E_{ss}(1, 1, 0) &= \int dr \phi_s^*(r) H(r) \phi_s(r - \frac{a}{2}\langle 1, 1, 0 \rangle) \\ \text{Segundos vecinos:} \quad E_{ss}(2, 0, 0) &= \int dr \phi_s^*(r) H(r) \phi_s(r - \frac{a}{2}\langle 2, 0, 0 \rangle) \end{aligned} \quad (129)$$

Las integrales anteriores no se calculan en la práctica, sino que se consideran parámetros de ajuste.

Por lo tanto, la suma descrita en la ecuación (127) para  $\alpha = \beta = S$  resulta:

$$\begin{aligned} \langle \chi_s | H | \chi_s \rangle &= e^{ik0} E_{ss}(0, 0, 0) + E_{ss}(1, 1, 0) [e^{i\frac{a}{2}k\langle 1, 1, 0 \rangle} + e^{-i\frac{a}{2}k\langle 1, 1, 0 \rangle} \\ &\quad + e^{i\frac{a}{2}k\langle 1, -1, 0 \rangle} + e^{-i\frac{a}{2}k\langle 1, -1, 0 \rangle} + e^{i\frac{a}{2}k\langle 0, 1, 1 \rangle} + e^{-i\frac{a}{2}k\langle 0, 1, 1 \rangle} \\ &\quad + e^{i\frac{a}{2}k\langle 0, 1, -1 \rangle} + e^{-i\frac{a}{2}k\langle 0, 1, -1 \rangle} + e^{i\frac{a}{2}k\langle 1, 0, 1 \rangle} + e^{-i\frac{a}{2}k\langle 1, 0, 1 \rangle} \\ &\quad + e^{i\frac{a}{2}k\langle 1, 0, -1 \rangle} + e^{-i\frac{a}{2}k\langle 1, 0, -1 \rangle}] \\ &\quad + E_{ss}(2, 0, 0) [e^{iak\langle 1, 0, 0 \rangle} + e^{-iak\langle 1, 0, 0 \rangle} \\ &\quad + e^{iak\langle 0, 1, 0 \rangle} + e^{-iak\langle 0, 1, 0 \rangle} + e^{iak\langle 0, 0, 1 \rangle} + e^{-iak\langle 0, 0, 1 \rangle}] \end{aligned} \quad (130)$$

Si empleamos las definiciones  $\xi = k_x a/2$ ,  $\eta = k_y a/2$ ,  $\rho = k_z a/2$ , y hacemos uso de las identidades trigonométricas, podemos simplificar la expresión de  $\langle \chi_s | H | \chi_s \rangle$ :

$$\langle \chi_s | H | \chi_s \rangle = E_{ss}(0,0,0) + 4E_{ss}(1,1,0) [\cos\xi \cos\eta + \cos\eta \cos\rho + \cos\xi \cos\rho] + 2E_{ss}(2,0,0) [\cos(2\xi) + \cos(2\eta) + \cos(2\rho)] \quad (131)$$

La expresión (131) es válida para todo  $k$  ( $\xi$ ,  $\eta$  y  $\rho$  son funciones de  $k$ ) y depende de tres parámetros empíricos:  $E_{ss}(0,0,0)$ ,  $E_{ss}(1,1,0)$  y  $E_{ss}(2,0,0)$ .

La evaluación del elemento  $\langle \chi_s | H | \chi_{p_x} \rangle$  es algo más complicada debido a que los dos lóbulos de los orbitales  $p$  presentan signos opuestos. Tal y como se muestra en la figura (16), el orbital  $p_x$  cambia de signo cuando se refleja en el plano  $yz$ , por lo que  $E_{sx}(1,1,0) = -E_{sx}(-1,1,0)$ .

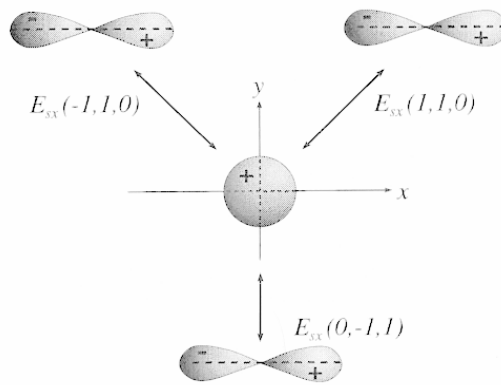


Figura 16: Representación gráfica de las interacciones entre primeros vecinos,  $E_{sx}$  [50].

De forma análoga,  $E_{sx}(0,l,m) = 0$  para todo valor de  $l$  y  $m$ , ya que el orbital  $s$  se solapa de igual modo con los lóbulos positivo y negativo de un orbital  $p$  centrado en  $a/2\langle 0,l,m \rangle$ . Tras estas observaciones, podemos evaluar el resto de elementos de matriz:

$$\langle \chi_s | H | \chi_{p_x} \rangle = 4iE_{sx}(1,1,0) [\text{sen}\xi \cos\eta + \text{sen}\xi \cos\rho] + 2iE_{sx}(2,0,0) \text{sen}(2\xi) \quad (132)$$

Los elementos  $\langle \chi_{p_x} | H | \chi_{p_x} \rangle$  y  $\langle \chi_{p_x} | H | \chi_{p_y} \rangle$  se calculan de forma similar:

$$\begin{aligned} \langle \chi_{p_x} | H | \chi_{p_x} \rangle = & E_{xx}(0, 0, 0) + 4E_{xx}(1, 1, 0) \cos\xi [\cos\eta + \cos\rho] \\ & + 4E_{xx}(0, 1, 1) \cos\eta \cos\rho + 2E_{xx}(2, 0, 0) \cos(2\xi) \\ & + 2E_{xx}(0, 0, 2) [\cos(2\eta) + \cos(2\rho)] \end{aligned} \quad (133)$$

$$\langle \chi_{p_x} | H | \chi_{p_y} \rangle = -4E_{xy}(1, 1, 0) \operatorname{sen}\xi \operatorname{sen}\eta \quad (134)$$

Las expresiones (131-134) son suficientes para determinar de forma completa la matriz (125), ya que el resto de elementos se obtienen mediante una permutación cíclica ( $x \rightarrow y, y \rightarrow z, z \rightarrow x$ ).

Ahora ya estamos en disposición de resolver la matriz EBOM 4x4 (ec. 125) para un punto  $k$  cualquiera. Sin embargo, antes minimizaremos el número de parámetros desconocidos, simplificando las propias integrales.

Cada elemento  $E_{\alpha\beta}$  incluye el orbital  $\phi_\alpha$  localizado en la posición  $(0, 0, 0)$ ; el orbital  $\phi_\beta$ , que se encuentra situado en  $(n, l, m)$  y el potencial generado por todos y cada uno del resto de átomos del cristal. Por esta razón, la integral recibe el nombre de *tricéntrica*, ya que incluye las contribuciones de, al menos, tres posiciones distintas del espacio. Si ignoramos el potencial generado por todos aquellos átomos que no se sitúan en  $(0, 0, 0)$  y  $(n, l, m)$ , tenemos integrales *bicéntricas*. Existen dos variedades de estas integrales, las combinaciones enlazantes  $\sigma$  y  $\pi$ , que se describen en la figura (17).

Por comparación con la figura (17) podemos aproximar las integrales tricéntricas en términos de las bicéntricas <sup>20</sup>.

$$\begin{aligned} E_{ss}(0, 0, 0) &\rightarrow V_{ss0}^\sigma, & E_{xx}(0, 0, 0) &\rightarrow V_{pp0}^\sigma, \\ E_{ss}(1, 1, 0) &\rightarrow V_{ss1}^\sigma, & E_{sx}(1, 1, 0) &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} V_{sp1}^\sigma, \\ E_{ss}(2, 0, 0) &\rightarrow V_{ss2}^\sigma, & E_{sx}(2, 0, 0) &\rightarrow V_{sp2}^\sigma, \\ E_{xx}(2, 0, 0) &\rightarrow V_{pp2}^\sigma, & E_{xx}(0, 0, 2) &\rightarrow V_{pp2}^\pi. \end{aligned} \quad (135)$$

En la expresión (135) hemos introducido la notación  $V_{\alpha\beta j}^{\sigma(\pi)}$  para referirnos a la interacción entre los orbitales  $\alpha$  y  $\beta$ , localizados a una distancia  $j$  ( $j = 0$ , misma posición;  $j = 1$ , vecino primero;  $j = 2$ , vecino segundo). Del mismo modo, podemos

<sup>20</sup>En la formulación de Loehr se considera que  $V_{sp2}^\sigma = 0$ , ya que a priori se trata de la interacción más pequeña [50].



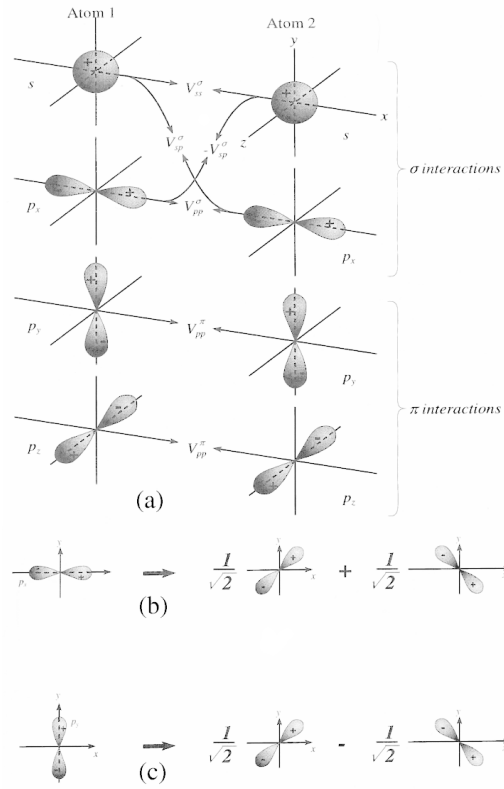


Figura 17: Representación gráfica de las interacciones bicéntricas (a). Descomposición de los orbitales  $p_x$  (b) y  $p_y$  (c) en los orbitales paralelo y perpendicular a la dirección  $(1,1,0)$ . [66].

aproximar las integrales de tipo  $p$  mediante interacciones enlazantes de tipo  $\sigma$  y  $\pi$ , si reconocemos que los orbitales  $p$  se transforman bajo las rotaciones de la misma manera que lo hacen los mismos ejes de coordenadas. De esta forma resulta:

$$\begin{aligned}
 E_{xx}(1, 1, 0) &\rightarrow \frac{1}{2} V_{pp1}^{\sigma} + \frac{1}{2} V_{pp1}^{\pi}, \\
 E_{xx}(0, 1, 1) &\rightarrow V_{pp1}^{\pi}, \\
 E_{xy}(1, 1, 0) &\rightarrow \frac{1}{2} V_{pp1}^{\sigma} - \frac{1}{2} V_{pp1}^{\pi}.
 \end{aligned}
 \tag{136}$$

De las expresiones (135) y (136) se concluye que existe un menor número de parámetros bicéntricos que de tricéntricos. Este hecho confirma que la representación bicéntrica es menos precisa que la tricéntrica. Sin embargo, no necesitamos esta información extra cuando ajustamos los parámetros a los experimentos, por lo que la versión bicéntrica es la adecuada para nuestros propósitos.

Los valores numéricos de los parámetros integrales  $V_{\alpha\beta j}^{\sigma(\pi)}$  se determinan ajustando nuestro modelo de estructura de bandas a los datos empíricos. Si comparamos las soluciones del Hamiltoniano de la expresión (125) con los experimentos realizados para determinados *puntos críticos* a lo largo de direcciones específicas en el espacio  $k$  obtenemos las ecuaciones de ligadura para estos parámetros. Debemos ajustar 9 parámetros empíricos independientes:  $V_{ss0}^{\sigma}$ ,  $V_{ss1}^{\sigma}$ ,  $V_{ss2}^{\sigma}$ ,  $V_{sp1}^{\sigma}$ ,  $V_{pp0}^{\sigma}$ ,  $V_{pp1}^{\sigma}$ ,  $V_{pp1}^{\pi}$ ,  $V_{pp2}^{\sigma}$  y  $V_{pp2}^{\pi}$ .

### Ligaduras asociados a la energía

Para el punto  $\Gamma$ , el Hamiltoniano de la expresión (125) es diagonal y origina las ecuaciones:

$$\begin{aligned}\varepsilon_c &= V_{ss0}^{\sigma} + 12 V_{ss1}^{\sigma} + 6 V_{ss2}^{\sigma}, \\ \varepsilon_v &= V_{pp0}^{\sigma} + 4 V_{pp1}^{\sigma} + 8 V_{pp1}^{\pi} + 2 V_{pp2}^{\sigma} + 4 V_{pp2}^{\pi},\end{aligned}\tag{137}$$

donde  $\varepsilon_c$  y  $\varepsilon_v$  se corresponden con los datos experimentales para el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia, respectivamente.

Para el punto  $X$ , el Hamiltoniano de la expresión (125) no es diagonal, aunque resulta fácil de resolver. En este punto, obtenemos tres ligaduras más. Los puntos críticos donde se ha efectuado el ajuste se muestran en la figura (18):

$$\begin{aligned}\varepsilon_{X_{1c}} &= V_{ss0}^{\sigma} - 4 V_{ss1}^{\sigma} + 6 V_{ss2}^{\sigma}, && \text{No degenerada.} \\ \varepsilon_{X_{5v}} &= V_{pp0}^{\sigma} - 4 V_{pp1}^{\pi} + 2 V_{pp2}^{\sigma} + 4 V_{pp2}^{\pi}, && \text{Doblemente degenerada.} \\ \varepsilon_{X_{3v}} &= V_{pp0}^{\sigma} - 4 V_{pp1}^{\sigma} + 2 V_{pp2}^{\sigma} + 4 V_{pp2}^{\pi}, && \text{No degenerada.}\end{aligned}\tag{138}$$

### Ligaduras asociadas a la relación de dispersión

Las cuatro ligaduras que nos faltan se obtienen a partir de las curvaturas de las bandas alrededor de la zona centro. El procedimiento para obtener estas ligaduras consiste en realizar una expansión en serie de Taylor hasta segundo orden en  $k$  de los elementos de matriz (131)-(134) y diagonalizar. Sin embargo, puesto que nos basta conocer los autovalores hasta segundo orden en  $k$ , podemos aproximarlos perturbacionalmente.

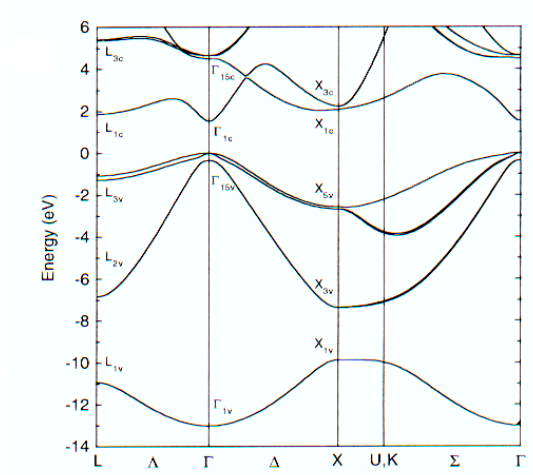


Figura 18: Estructura de bandas para el GaAs obtenida con el método del pseudopotencial empírico [78].

Conocidos los valores experimentales de las masas efectivas,  $m_e$  y  $\gamma_i$ , las cuatro ecuaciones de ligadura restantes son:

$$\begin{aligned}
 \frac{3\hbar^2}{2m_0a^2}\gamma_1 &= V_{pp1}^\sigma + 2V_{pp1}^\pi + V_{pp2}^\sigma + 2V_{pp2}^\pi + \frac{\nu^2}{E_g a^2}, \\
 \frac{24\hbar^2}{2m_0a^2}\gamma_2 &= V_{pp1}^\sigma - V_{pp1}^\pi + 4V_{pp2}^\sigma - 4V_{pp2}^\pi, \\
 \frac{12\hbar^2}{2m_0a^2}\gamma_3 &= V_{pp1}^\sigma - V_{pp1}^\pi + \frac{2\nu^2}{E_g a^2}, \\
 \frac{\hbar^2}{2m_0m_e a^2} &= -V_{ss1}^\sigma - V_{ss2}^\sigma + \frac{\nu^2}{E_g a^2}.
 \end{aligned} \tag{139}$$

De esta forma, se obtienen las nueve ecuaciones de ligadura (ecs. 137-139) para las nueve integrales bicéntricas desconocidas. Conocidos los valores experimentales para las bandas de energía en los apropiados puntos críticos y las curvaturas de las bandas (masas efectivas) podemos evaluar los parámetros empíricos  $E_{\alpha\beta}(nlm)$ , resolver de forma numérica la ecuación de autovalores (125) para distintos valores de  $k$ , y obtener la estructura de bandas para un semiconductor cualquiera, por ejemplo el GaAs.

Si comparamos los resultados obtenidos empleando el modelo EBOM 4x4 con la estructura de bandas que resulta de aplicar el método del pseudopotencial empírico <sup>21</sup> (figura 19a) observamos ciertas discrepancias, incluso en las cercanías del punto  $\Gamma$  (figura 19b). A pesar de que la formulación EBOM propuesta por Loehr describe correctamente la banda de conducción no sucede lo mismo para la parte superior de la banda de valencia. En el modelo EBOM 4x4, los estados de HH apenas se diferencian de los de LH (se encuentran degenerados en las direcciones  $\Delta$  y  $\Sigma$ ). Además no existe separación espín-órbita entre la banda de *split-off* y las de *heavy hole/light hole*.

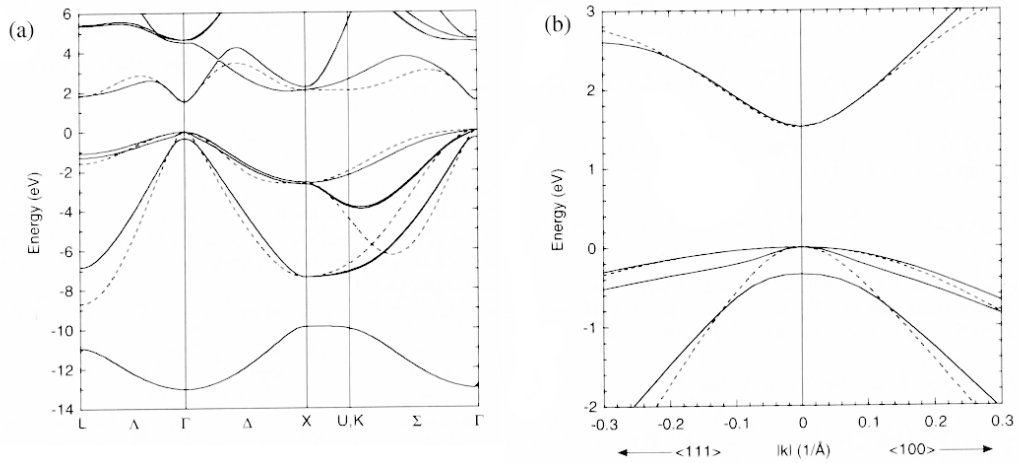


Figura 19: Comparativa entre la estructura de bandas obtenida con el método EBOM 4x4 (línea discontinua) y la que resulta de emplear el método del pseudopotencial empírico (línea continua) para (a) toda la zona reducida, (b) en las cercanías del punto  $\Gamma$  [50].

Para obtener resultados razonablemente buenos debemos incluir los efectos de interacción espín-órbita:

$$\langle \chi_\alpha | H_{SO} | \chi_{\alpha'} \rangle = \int dr \phi^*(r) [\xi(r) LS] \phi_{\alpha'}(r) \quad (140)$$

<sup>21</sup>La estructura de bandas obtenida con el método TB se compara con la que resulta de aplicar cálculos *ab initio* más sofisticados, basados en la aproximación local de la densidad y el empleo de pseudopotenciales [79, 80]. En la práctica, para un gran número de semiconductores, la estructura de bandas de referencia ha sido calculada con el método del pseudopotencial empírico, el cual debiera proporcionarnos una descripción realista de la bandas en las cercanías de los puntos críticos donde se ajusta [78, 81].

En este caso, en lugar de la base de orbitales  $\{s, p_x, p_y, p_z\}$ , debemos considerar los productos de dichos orbitales con los espines  $\alpha$  y  $\beta$ , lo que genera la base de 8 espín-orbitales:

$$\begin{aligned} &\phi_s(r) \uparrow, \quad \phi_{p_x}(r) \uparrow, \quad \phi_{p_y}(r) \uparrow, \quad \phi_{p_z}(r) \uparrow, \\ &\phi_s(r) \downarrow, \quad \phi_{p_x}(r) \downarrow, \quad \phi_{p_y}(r) \downarrow, \quad \phi_{p_z}(r) \downarrow. \end{aligned}$$

A partir de la base anterior podemos construir una representación 8x8 del Hamiltoniano, la cual es función de 9 parámetros empíricos que ya aparecían en el modelo EBOM 4x4, más un parámetro de *split-off*,  $\Delta$ . En la figura (20) se muestra la comparativa entre la estructura de bandas obtenida mediante el modelo EBOM 8x8 y la que resulta de emplear el método del pseudopotencial. La figura (20a) demuestra que las bandas de conducción, *heavy hole* y *light hole* se ajustan bien a los datos experimentales, no así la banda de *split-off*. Esto es debido a que en la formulación TB propuesta por Loehr la curvatura de la banda de *split-off* no se ajusta. El hecho fundamental es, sin embargo, que podemos reproducir de forma precisa las curvaturas de las bandas de conducción, *heavy hole* y *light hole* alrededor de la zona centro (figura 20b), además de los *gaps* energéticos en los puntos críticos  $\Gamma$  y  $X$  (nótese que para la descripción detallada de las propiedades optoelectrónicas de los semiconductores nos interesa fundamentalmente la estructura energética en la zona centro).

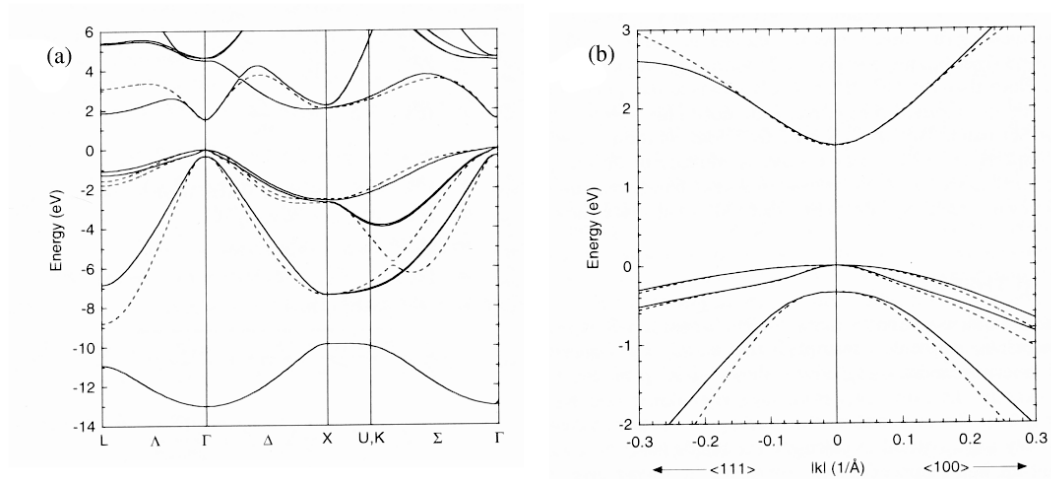


Figura 20: Comparativa entre la estructura de bandas obtenida con el método EBOM 8x8 (línea discontinua) y la que resulta de emplear el método del pseudopotencial empírico (línea continua) para (a) toda la zona reducida, (b) en las cercanías del punto  $\Gamma$  [50].

Un hecho interesante es que el Hamiltoniano de 8 bandas que se obtiene con el modelo EBOM [50] es análogo al del modelo  $k \cdot p$  de 8 bandas. Con el modelo  $k \cdot p$  se obtiene la misma estructura de bandas que si realizamos una expansión en serie de Taylor del modelo EBOM  $8 \times 8$  alrededor del punto  $\Gamma$ . Ambos métodos divergen fuera de la zona reducida, tal y como se muestra en la figura (21).

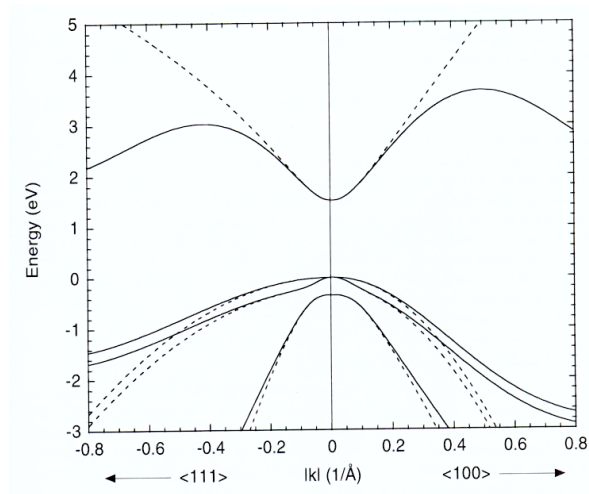


Figura 21: Comparativa entre la estructura de bandas para el GaAs obtenida con el método  $k \cdot p$  (línea discontinua) y con el método EBOM (línea continua) en las cercanías del punto  $\Gamma$  [50].

#### 4.1.2. Modelo *tight-binding* semi-empírico

Una vez establecida la relación entre la metodología *tight-binding* (modelo EBOM) y el método  $k \cdot p$  presentamos la formulación *tight-binding* que hemos implementado. Esta formulación fue presentada por primera vez por Vogl et al. para describir la estructura de bandas de los semiconductores en el *bulk* [64]. En ella se emplea una base  $sp^3s^*$ .

La formulación TB semiempírica propuesta por Vogl mantiene el espíritu del Modelo Orbital de Enlace, propuesto originalmente por Harrison [65, 66]. El modelo original de Harrison proporciona una descripción *tight-binding* hasta primeros vecinos de las bandas de valencia y tiene presente la influencia de la naturaleza química del semiconductor sobre la estructura de bandas. Con este modelo se puede describir la naturaleza de las bandas de valencia de casi cualquier semiconductor. Este hecho supuso un notable adelanto ya que permitió predecir las propiedades electrónicas de semiconductores *exóticos* antes de que se sintetizaran. Además revolucionó las teorías existentes, las cuales se concentraban en la descripción detallada de unos pocos semiconductores, pero dejaban desatendido el amplio abanico de posibilidades que ofrece la química del estado sólido.

Vogl et al. proponen una teoría TB de primeros vecinos que preserva la filosofía del modelo de Harrison (el Hamiltoniano exhibe las propiedades químicas del semiconductor), al tiempo que reproduce de forma satisfactoria tanto las bandas de valencia como las de conducción. Para conseguir este propósito, Vogl et al. encontraron mediante ensayo-error un Hamiltoniano TB *químicamente correcto*, en el que se emplean un número mínimo de parámetros. En él, los elementos diagonales de la matriz vienen determinados por las energías orbitales del átomo libre que integra el semiconductor. De aquí que indiquemos que el Hamiltoniano exhibe *rasgos químicos*. Estos elementos diagonales sólo se ven afectados de forma débil por el particular entorno que los rodea. Por su parte, los elementos extradiagonales sólo son importantes para átomos localizados en posiciones adyacentes (primeros vecinos).

Estas particularidades dotan al modelo semiempírico de Vogl de una serie de propiedades. A saber:

- La naturaleza del enlace  $sp^3$  se preserva de forma explícita.
- Los elementos diagonales del Hamiltoniano se relacionan con las energías atómicas de los constituyentes químicos. Este hecho permite la exploración de los rasgos químicos de la estructura de bandas y el tratamiento de aleaciones.
- Los elementos de matriz extradiagonales son inversamente proporcionales al cuadrado de la distancia de enlace. A esta propiedad, que también está presente

en el Modelo de Enlace Orbital, Harrison la designó con el nombre de *regla de escalado  $d^{-2}$* .

- El modelo emplea un número de parámetros mínimo. Sólo se consideran elementos de matriz entre primeros vecinos.
- Esta teoría reproduce de forma satisfactoria tanto las bandas de valencia como las de conducción, **incluso** para semiconductores con un *gap indirecto*.

El resto de formulaciones TB, incluido el modelo EBOM que hemos presentado, carecen de una o más de estas propiedades. De aquí que hayamos adoptado la aproximación metodológica de Vogl.

La precisión del modelo en la descripción de la estructura de bandas y su relación con la base empleada merece un breve comentario. El enlace  $sp^3$  de las estructuras cristalinas tipo diamante, zincblenda o wurtzita (estructuras en las que cristalizan la mayoría de semiconductores) necesita de una base compuesta por, al menos, 4 orbitales por cada uno de los átomos de la celda unidad; es decir, de un orbital  $s$  y de tres orbitales  $p$  por átomo. Las formulaciones TB con más elementos de matriz que los correspondientes a las interacciones entre primeros vecinos han sido tratadas con exhaustividad en el clásico artículo de Slater y Koster [83]. Este refinamiento del modelo introduce un gran número de parámetros ajustables. Por ejemplo, una estructura de tipo zincblenda descrita con una base  $sp^3$  para cada átomo requiere de 9 parámetros ajustables para el caso de que se trate mediante una teoría TB de primeros vecinos y de 23 si la extendemos hasta los segundos vecinos.

En la práctica, los intentos que se han llevado a cabo para extender la teoría TB más allá de los primeros vecinos generan un número tal de parámetros ajustables que normalmente se realizan ajustes por mínimos cuadrados a las bandas obtenidas mediante el método del pseudopotencial [84]. Los parámetros que se obtienen, a pesar de resultar muy útiles para la descripción detallada del semiconductor analizado, no pueden emplearse con garantías, por ejemplo en interpolaciones para la descripción de aleaciones. La razón es que el procedimiento de ajuste a las bandas obtenidas mediante el método del pseudopotencial no es sensible a la química de los átomos del semiconductor. Es más, el espíritu de la teoría *tight-binding* es minimizar el número de parámetros empíricos restringiendo los elementos de matriz no nulos. Por lo tanto, con el objetivo de preservar la simplicidad y permitir una sencilla identificación de las características químicas de la estructura de bandas, la teoría TB escogida para la realización de cálculos en la presente Tesis se limita a primeros vecinos.



Debe mencionarse que los intentos realizados para ajustar las bandas de conducción de los semiconductores mediante un modelo TB  $sp^3$  de primeros vecinos no han fructificado. Chadi et al. [85] mostraron que este modelo no podía reproducir un *band gap* indirecto en materiales con estructura cristalina de diamante o zincblenda. Por lo tanto, con este modelo no podemos describir adecuadamente las bandas de conducción de semiconductores tan importantes como el Si, Ge, AlAs ó GaP. La razón por la cual el modelo  $sp^3$  de primeros vecinos falla a la hora de reproducir el *gap indirecto* para el Si es porque omite una parte de la química que resulta fundamental: los estados atómicos excitados, como el estado  $s^*$ , se acoplan con los estados de conducción de tipo  $p$ , en las proximidades de los puntos  $X$  y  $L$  de la zona de Brillouin, y los estabilizan.

La formulación TB de Vogl subsana esta deficiencia incluyendo un estado excitado de tipo  $s$  ( $s^*$ ) para cada átomo. Este hecho implica la utilización de una base  $sp^3s^*$  que origina una teoría de 10 bandas. Desde un punto de vista práctico, el estado excitado  $s^*$  repele los niveles energéticos desocupados más bajos de los átomos vecinos y, en particular, desplaza el mínimo indirecto de la banda de conducción hacia energías inferiores.

En una base  $sp^3$  hay cuatro elementos de matriz diagonales (las energías de los orbitales  $s$  y  $p$  para cada átomo) y cinco elementos de matriz de transferencia entre primeros vecinos:  $V(s, s)$ ,  $V(x, x)$ ,  $V(x, y)$ ,  $V(sa, pc)$  y  $V(sc, pa)$ . Todos estos parámetros poseen significado físico. La metodología de trabajo que se lleva a cabo es, en primer lugar, determinar su valor ajustándolos a las bandas obtenidas mediante el método del pseudopotencial y, tras esto, aumentar la base con un estado  $s^*$ , el cual introduce un elemento de matriz diagonal,  $E(s^*, a/c)$ , y otro extradiagonal,  $V(s^*a/c, pc/a)$ , para cada uno de los átomos que conforman el semiconductor. Sólo se consideran las interacciones de los orbitales  $s^*$  con los  $p$  localizados en posiciones contiguas. Si bien los estados  $s^*$  introducen parámetros que nos permiten obtener unos mínimos indirectos de banda precisos, a dichos parámetros no se les debe buscar una interpretación química muy concreta, como discutiremos más adelante. Por ello, se ajustan *a posteriori*, una vez ajustados y fijados los parámetros asociados a la base  $sp^3$ .

La inclusión de estados excitados resulta importante desde el punto de vista físico (aunque no es necesario que las funciones de onda introducidas describan de forma fiel y cuantitativa dichos estados excitados). Este hecho se observa si se realizan cálculos de estructura de bandas basados en primeros principios. Se necesitan de varios estados excitados (incluidos estados de tipo  $d$ ) para obtener la estructura de bandas correcta, ya que estos estados repelen los niveles de energía que se encuentran por debajo de ellos y modifican la anchura de las bandas de conducción. Un

punto central de esta formulación TB es que cualquier estado excitado que establezca energéticamente los estados que se encuentran por debajo de él puede ser empleado para mejorar la descripción de las bandas de conducción que nos ofrece el modelo TB con una base  $sp^3$ . Por lo tanto, la introducción de un estado  $s^*$  evita tener que extender el modelo, con la consiguiente proliferación en el número de parámetros ajustables.

A continuación, presentaremos el Hamiltoniano TB que describe el modelo  $sp^3s^*$  propuesto e indicaremos las prescripciones que nos permiten obtener los correspondientes elementos de matriz. Para finalizar incluimos una breve discusión acerca de las propiedades de escalado y demás rasgos químicos del Hamiltoniano que posibilitan la formulación de un *modelo universal*.

### El Hamiltoniano TB semiempírico para estructuras zincblenda

Construimos el Hamiltoniano *tight-binding* en la base siguiente, combinación lineal de funciones pseudo-atómicas <sup>22</sup>:

$$|nbk\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l,b} e^{ikR_l + ikv_b} |nbR_l\rangle, \quad (141)$$

donde el número cuántico  $n$  indica el tipo de orbital de la base que consideramos:  $\{s, p_x, p_y, p_z \text{ y } s^*\}$ , y  $b$  es el índice que determina si el átomo es un anión ( $a$ ) o un catión ( $c$ ). Los  $N$  vectores de onda  $k$  considerados se encuentran en la primera zona de Brillouin. Las posiciones aniónicas vienen dadas por el vector  $R_l$ , mientras que  $v_b = \delta_{b,c} \frac{a}{4} (1, 1, 1)$  describe las posiciones catiónicas.

La ecuación de Schrödinger para las funciones tipo Bloch  $|k\lambda\rangle$  es:

$$[H - \varepsilon(k\lambda)] |k\lambda\rangle = 0 \quad (142)$$

donde  $\lambda$  es el índice de banda ( $\lambda = 1, 2, \dots, 10$ ).

La matriz Hamiltoniana expresada en la base  $|nbk\rangle$  se muestra en la tabla (4) (página siguiente).

<sup>22</sup>Las funciones pseudo-atómicas son orbitales de Löwdin; es decir, orbitales atómicos ortogonalizados. Si empleamos orbitales de Löwdin en lugar de orbitales atómicos obtenemos una ecuación secular de la forma  $|H - \varepsilon| = 0$ , en lugar de la correspondiente con los solapes,  $|H - \varepsilon S| = 0$ .

$ sa\rangle$	$ sc\rangle$	$ pa,a\rangle$	$ py,a\rangle$	$ pz,a\rangle$	$ px,c\rangle$	$ py,c\rangle$	$ pz,c\rangle$	$ s^*a\rangle$	$ s^*c\rangle$
$ sa\rangle$	$E(s,a)$	0	0	0	$V(sa,pc)g_1$	$V(sa,pc)g_2$	$V(sa,pc)g_3$	0	0
$ sc\rangle$	$V(s,s)g_0^*$	$-V(pa,sc)g_1^*$	$-V(pa,sc)g_2^*$	$-V(pa,sc)g_3^*$	0	0	0	0	0
$ pa,a\rangle$	0	$E(p,a)$	0	0	$V(x,x)g_0$	$V(x,y)g_3$	0	0	0
$ py,a\rangle$	0	$-V(pa,sc)g_2$	$E(p,a)$	0	$V(x,y)g_3$	$V(x,x)g_0$	$V(x,y)g_1$	0	$-V(pa,s^*c)g_1$
$ pz,a\rangle$	0	$-V(pa,sc)g_3$	0	$E(p,a)$	$V(x,y)g_2$	$V(x,y)g_1$	$V(x,x)g_0$	0	$-V(pa,s^*c)g_2$
$ px,c\rangle$	$V(sa,pc)g_1^*$	$V(x,x)g_0^*$	$V(x,y)g_3^*$	$V(x,y)g_2^*$	$E(p,c)$	0	0	$V(s^*a,pc)g_1$	0
$ py,c\rangle$	$V(sa,pc)g_2^*$	$V(x,y)g_3^*$	$V(x,x)g_0^*$	$V(x,y)g_1^*$	0	$E(p,c)$	0	$V(s^*a,pc)g_2$	0
$ pz,c\rangle$	$V(sa,pc)g_3^*$	$V(x,y)g_2^*$	$V(x,y)g_1^*$	$V(x,x)g_0^*$	0	0	$E(p,c)$	$V(s^*a,pc)g_3$	0
$ s^*a\rangle$	0	0	0	0	$V(s^*a,pc)g_1$	$V(s^*a,pc)g_2$	$V(s^*a,pc)g_3$	$E(s^*,a)$	0
$ s^*c\rangle$	0	$-V(pa,s^*c)g_1^*$	$-V(pa,s^*c)g_2^*$	$-V(pa,s^*c)g_3^*$	0	0	0	0	$E(s^*,c)$

Tabla 4: Hamiltoniano TB para un modelo  $sp^3s^*$ .

En dicha matriz hemos empleado las siguientes definiciones:

$$\begin{aligned}
g_0(k) &= \cos\left(\frac{k_1 a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_2 a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_3 a}{4}\right) - i \operatorname{sen}\left(\frac{k_1 a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_2 a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_3 a}{4}\right) \\
g_1(k) &= -\cos\left(\frac{k_1 a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_2 a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_3 a}{4}\right) + i \operatorname{sen}\left(\frac{k_1 a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_2 a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_3 a}{4}\right) \\
g_2(k) &= -\operatorname{sen}\left(\frac{k_1 a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_2 a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_3 a}{4}\right) + i \cos\left(\frac{k_1 a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_2 a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_3 a}{4}\right) \\
g_3(k) &= -\operatorname{sen}\left(\frac{k_1 a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_2 a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_3 a}{4}\right) + i \cos\left(\frac{k_1 a}{4}\right) \cos\left(\frac{k_2 a}{4}\right) \operatorname{sen}\left(\frac{k_3 a}{4}\right)
\end{aligned} \tag{143}$$

Los elementos de la matriz TB, los cuales se obtienen a partir de los datos experimentales, se expresan en la base de Löwdin de orbitales atómicos ortogonalizados  $|nbR\rangle$ :

$$\begin{aligned}
E(s, b) &= \langle sbR | H | sbR \rangle \\
E(p, b) &= \langle p_x bR | H | p_x bR \rangle \\
V(s, s) &= 4 \langle saR | H | scR \rangle \\
V(x, x) &= 4 \langle p_x aR | H | p_x cR \rangle \\
V(x, y) &= 4 \langle p_x aR | H | p_y cR \rangle \\
V(sa, pc) &= 4 \langle saR | H | p_x cR \rangle \\
V(pa, sc) &= 4 \langle p_x aR | H | scR \rangle
\end{aligned} \tag{144}$$

donde  $b = a$  (anión) ó  $c$  (catión). Los anteriores 9 parámetros (4 energías diagonales,  $E$ , -dos de aniones,  $b = a$ , y dos de cationes,  $b = c$ - y 5 elementos de matriz de transferencia,  $V$ ) determinan la estructura de bandas en un modelo TB de 8 bandas ( $sp^3$ ). Tal y como hemos comentado anteriormente, incluimos un estado excitado de tipo  $s$  ( $s^*$ ) lo que origina un modelo de 10 bandas  $sp^3 s^*$ . Sólo consideramos el acoplamiento de los orbitales  $s^*$  con los de tipo  $p$  localizados en posiciones adyacentes.<sup>23</sup> Por lo tanto, hemos introducido 4 elementos de matriz adicionales: 2 energías diagonales,  $E$ , y dos elementos de matriz de transferencia,  $V$ , (extradiagonales).

$$\begin{aligned}
E(s^*, b) &= \langle s^* bR | H | s^* bR \rangle; \quad b = a, c. \\
V(s^* a, pc) &= 4 \langle s^* aR | H | p_x cR \rangle \\
V(pa, s^* c) &= 4 \langle p_x aR | H | s^* cR \rangle
\end{aligned} \tag{145}$$

<sup>23</sup>Omitimos, por simplicidad, el acoplamiento con orbitales de tipo  $s$  situados en átomos contiguos. Es decir, los siguientes elementos de matriz se consideran nulos:  $\langle s^* aR | H | s^* cR \rangle$ ,  $\langle s^* aR | H | scR \rangle$  y  $\langle saR | H | s^* cR \rangle$ .

## Determinación de los elementos de matriz del Hamiltoniano

A la hora de seleccionar un esquema para determinar los elementos de matriz debemos recordar que nuestro objetivo es obtener bandas de energía que reproduzcan aquéllas que se obtienen con el método del pseudopotencial [78]. Además, se intenta reproducir la densidad espectral de estados.

Para ilustrar la metodología de trabajo mostraremos la comparativa entre la estructura de bandas calculada mediante el modelo *tight-binding* y mediante el método del pseudopotencial para el semiconductor de GaP. La elección de este material no es arbitraria. El GaP es un semiconductor de *gap* indirecto; es decir, mientras el máximo de la banda de valencia de menor energía (en valor absoluto) se encuentra en el punto  $\Gamma$ , el mínimo de la banda de conducción más baja está en el punto  $X$ . Para este tipo de semiconductores, el modelo  $sp^3$  no describe con precisión la estructura de la banda de conducción. Por lo tanto, este semiconductor resulta una buena piedra de toque para evaluar la bondad del modelo  $sp^3s^*$ .

En la presente formulación TB se presta especial atención al tratamiento de los puntos  $\Gamma$  y  $X$  en detrimento de los métodos de ajuste por mínimos cuadrados convencionales. En primer lugar, mostraremos la estructura de bandas obtenida mediante el modelo  $sp^3$ , y después estudiaremos cómo la inclusión de un estado  $s^*$  modifica dicha estructura de bandas para el caso del semiconductor GaP.

- El modelo  $sp^3$

Las expresiones que determinan los elementos de matriz de transferencia en función de las energías experimentales en los puntos  $\Gamma$  y  $X$ , y de las energías diagonales,  $E$ , son las siguientes:

$$\begin{aligned}
V(s, s) &= \frac{1}{2} \sqrt{[E(\Gamma_1^c) - E(\Gamma_1^v)]^2 - [E(s, c) - E(s, a)]^2}, \\
V(x, x) &= \frac{1}{2} \sqrt{[E(\Gamma_{15}^c) - E(\Gamma_{15}^v)]^2 - [E(p, c) - E(p, a)]^2}, \\
V(x, y) &= \frac{1}{2} \sqrt{[E(\Gamma_{15}^c) - E(X_5^v)]^2 - [E(p, c) - E(p, a)]^2}, \\
V(sa, pc) &= \frac{1}{2} \sqrt{[E(s, a) + E(p, c) - 4E(X_1^v)]^2 - [E(s, a) - E(p, c)]^2}, \\
V(pa, sc) &= \frac{1}{2} \sqrt{[E(s, c) + E(p, a) - 4E(X_3^v)]^2 - [E(s, c) - E(p, a)]^2}.
\end{aligned} \tag{146}$$

Las sumas de las energías diagonales se relacionan con las energías en el punto  $\Gamma$ :

$$\begin{aligned}
E(s, c) + E(s, a) &= E(\Gamma_1^v) + E(\Gamma_1^c), \\
E(p, c) + E(p, a) &= E(\Gamma_{15}^c) - E(\Gamma_{15}^v).
\end{aligned} \tag{147}$$

Siete de estas nueve energías se encuentran fijadas por la estructura de bandas en siete puntos críticos:  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_{15}$ ,  $X_1$ ,  $X_3$  y  $X_5$  en la banda de valencia, más  $\Gamma_1$  y  $\Gamma_{15}$  en la banda de conducción. En este punto, conviene realizar un inciso: la estructura de bandas calculada mediante el método del pseudopotencial es el resultado de ajustar los datos experimentales de reflectividad y fotoemisión. Por lo tanto, cuando decimos que estamos reproduciendo la estructura de bandas del método del pseudopotencial con el modelo TB, en realidad estamos ajustando nuestro modelo a los datos experimentales primitivos.

Las dos energías restantes se determinan a partir de las diferencias en los elementos diagonales de la matriz:

$$D_l = E(l, c) - E(l, a) \tag{148}$$

Tal y como hemos comentado, las energías  $E(l, b)$ , donde  $l$  es el estado  $s$  ó  $p$ , son funciones de las energías de los orbitales atómicos,  $w(l, b)$ . Asumiendo que la diferencia entre las energías de los orbitales atómicos es proporcional a  $D_l$ <sup>24</sup> podemos escribir:

$$\begin{aligned} D_l &= E(l, c) - E(l, a) \\ &\cong \beta_l [w(l, c) - w(l, a)] \end{aligned} \quad (149)$$

Las constantes  $\beta_l$  debieran ser aproximadamente iguales para una amplia variedad de estructuras cristalizadas en la forma de zincblenda, ya que los átomos que integran el semiconductor son parecidos desde el punto de vista químico (especialmente los de un mismo grupo). Para los semiconductores del grupo III-V,  $\beta_p = 0.6$  [64]. La forma de obtener este valor es aproximar la diferencia  $D_p$  mediante la expresión:

$$\begin{aligned} D_p &= E(p, c) - E(p, a) \\ &\cong \frac{E(\Gamma_{15}^c) [2\Delta_0 - \Delta_a - \Delta_c]}{\Delta_a - \Delta_c} \end{aligned} \quad (150)$$

donde  $E(\Gamma_{15}^c)$  es la energía de la banda de conducción;  $\Delta_0$  es la diferencia energética entre la banda de HH y la banda de *split-off* en el punto  $\Gamma$ ; mientras que  $\Delta_a$  y  $\Delta_c$  se corresponden con las separaciones espín-órbita del catión y del anión, respectivamente.

Si representamos  $D_p$  frente a las diferencias orbitálicas de los átomos neutros  $w(c, p) - w(p, a)$  para diferentes semiconductores del grupo III-V y realizamos un ajuste lineal se obtiene el valor  $\beta_p = 0.6$ .

Explotando la relación para las energías en el punto  $X$ , tenemos:

$$\begin{aligned} D_s &= E(s, c) - E(s, a) \\ &= E(p, c) - E(p, a) + E(X_3^v) - E(X_1^v) + E(X_3^c) - E(X_3^v) \end{aligned} \quad (151)$$

Siguiendo idéntico procedimiento se obtiene que  $\beta_s = 0.9$ . Estas dos ligaduras nos sirven para determinar de forma completa los parámetros en el modelo TB  $sp^3$ .

<sup>24</sup>Para un semiconductor homonuclear  $D_l = 0$ .

La cantidad de carga transferida desde el catión hasta el anión constituye una prueba determinante a la hora de verificar la consistencia del modelo. Para que los elementos de matriz diagonales puedan ser empleados para describir un mismo átomo en un entorno químico distinto, dichos *pseudo-átomos* se deben comportar como entidades aproximadamente neutras. Los cálculos efectuados demuestran que la carga neta por anión / catión es, en efecto, pequeña (alrededor de una décima de la carga electrónica) [64].

En la figura (22) se muestra la estructura de bandas para el GaP calculada mediante el modelo  $sp^3$ . La comparativa con la estructura de bandas obtenida con el método del pseudopotencial [78] muestra un buen acuerdo en la descripción de las bandas de valencia. No ocurre lo mismo para la banda de conducción más baja. El modelo  $sp^3$  no es capaz de describir el mínimo relativo en el punto  $X$  ni la curvatura de la banda  $\Gamma_1^c$ .

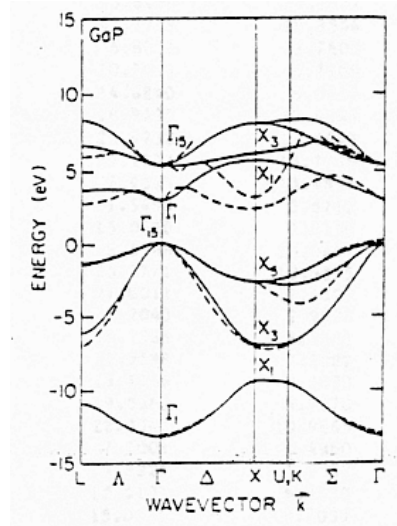


Figura 22: Estructura de bandas para el GaP obtenida con el modelo TB  $sp^3$  (línea continua) y con el método del pseudopotencial (línea discontinua) [64].

- El modelo  $sp^3s^*$

Para solventar esta deficiencia del modelo  $sp^3$  añadimos un orbital  $s^*$  a nuestra base y permitimos que se acople con los orbitales de tipo  $p$ . De esta forma, reproducimos mejor la curvatura de la banda de conducción más baja y estabilizamos la energía del mínimo relativo en el punto  $X$  (ver figura 23).



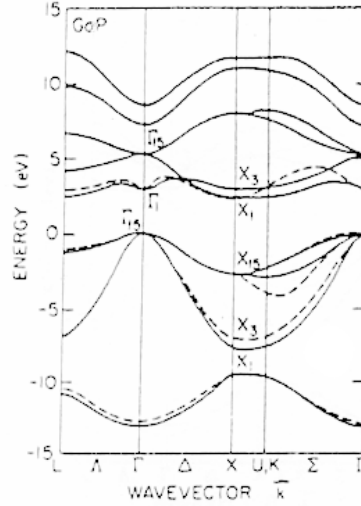


Figura 23: Comparativa entre el modelo TB  $sp^3s^*$  (línea continua) y el método del pseudopotencial (línea discontinua) para la estructura de bandas del GaP [64].

El orbital  $s^*$  actúa a modo de dispositivo *ad hoc* que nos permite ajustar la banda de conducción en las cercanías de los puntos  $X$  y  $L$ . La inclusión de dicho orbital resulta más sencilla que aumentar la base con orbitales  $d$ , para los cuales necesitaríamos realizar el correspondiente tratamiento para estados con un momento angular más alto, y elaborar las prescripciones empíricas para los elementos de matriz  $d$ . Asimismo, es preferible añadir un orbital excitado a extender el modelo hasta vecinos segundos (o más distantes) ya que pretendemos economizar el número de parámetros empíricos.

El acoplamiento de los orbitales  $s^*$  con los  $p$  se escoge de forma que se reproduzcan las energías en el punto  $X$  de las dos bandas de conducción más bajas. Para el caso de la estructura de zincblenda,  $V(s^*a, pc)$  se ajusta para reproducir la energía  $X_1^c$ , mientras que  $V(pa, s^*c)$  reproduce la energía  $X_3^c$ . El resto de parámetros del modelo  $sp^3s^*$  mantienen su valor primitivo al haber sido ajustados con el modelo  $sp^3$ . La estructura de bandas obtenida con el modelo  $sp^3s^*$  muestra un buen acuerdo con la del de pseudopotencial (y, por tanto, con los datos primigenios) y, en particular, reproduce el *gap* indirecto. Además, describe correctamente la densidad de estados y exhibe los rasgos químicos del semiconductor estudiado.

### Propiedades de escalado y el modelo universal

Una evidencia significativa de que, pese a su carácter semiempírico, el modelo TB no constituye un simple ajuste por mínimos cuadrados sino que se fundamenta y refleja las propiedades físico-químicas intrínsecas de los semiconductores para obtener la *correcta* estructura de bandas nos la proporciona el hecho de que los elementos de matriz mantienen las propiedades de escalado, que definimos seguidamente.

Esta regla prescribe que los elementos de matriz inter-atómicos:  $V(s, s)$ ,  $V(x, x)$ ,  $V(x, y)$ ,  $V(sa, pc)$  y  $V(sc, pa)$  son inversamente proporcionales al cuadrado de la distancia de enlace,  $d = \sqrt{3}a/4$ . Tal y como se muestra en la figura (24), en buena aproximación podemos considerar que los elementos de matriz extradiagonales obtenidos mediante el modelo  $sp^3$  siguen la regla de escalado  $d^{-2}$  del Modelo Orbital de Enlace.

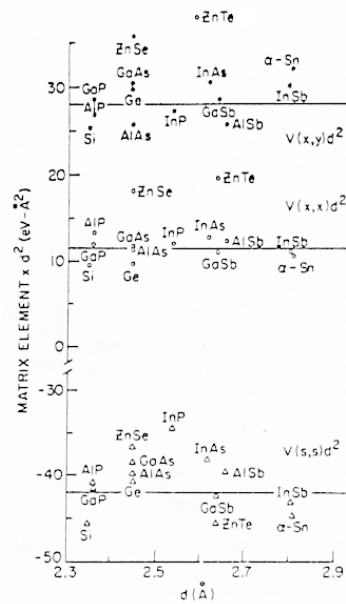


Figura 24: Representación de los elementos de matriz interatómicos:  $V(s, s)$ ,  $V(x, x)$  y  $V(x, y)$  multiplicados por el cuadrado de la distancia de enlace frente a la distancia de enlace,  $d$  [64].

Esta propiedad es, por otra parte, extraordinariamente útil a la hora de tratar los efectos de la relajación de la red cristalina alrededor de un defecto o en las superficies, ya que nos otorga las prescripciones necesarias para expresar los elementos de matriz del material relajado en términos de aquéllos del cristal *perfecto* (libre de defectos).

Por otra parte, las diferencias en los elementos de matriz diagonales,  $E(l, c) - E(l, a)$ , son proporcionales a las diferencias en las energías atómicas,  $w(l, c) - w(l, a)$ . Es más, los elementos de matriz correspondientes al estado  $s^*$  apenas varían de un semiconductor a otro.

Todos estos hechos ponen de relevancia que, a excepción de las sumas de los elementos de matriz diagonales  $E(l, c) + E(l, a)$ , el modelo  $sp^3s^*$  posee todos los elementos de matriz fijados (al menos de forma aproximada) por las energías atómicas de sus constituyentes químicos y las distancias de enlace. En otras palabras, esta formulación TB sugiere que los semiconductores, independientemente de que su estructura cristalina sea diamante, zincblenda o wurtzita, podrían ser descritos mediante un modelo universal para las bandas de energía, el cual únicamente implicaría energías atómicas y un conjunto universal de elementos de matriz extradiagonales.

De hecho, podemos formular dicho modelo universal si expresamos también las sumas de los elementos diagonales de matriz,  $E(l, c) + E(l, a)$ , en función de las energías atómicas:

$$E(l, c) + E(l, a) = [1 + \alpha_l] [w(l, c) + w(l, a)] \quad (152)$$

En este modelo universal, los elementos de matriz diagonales (los cuales representan las energías de los orbitales en el sólido) están definidos en términos de las energías orbitálicas de los átomos neutros. Mientras que los elementos de matriz extradiagonales, también conocidos como energías de transferencia, se obtienen mediante la regla de escalado  $d^{-2}$ ,  $V(i) = V^0(i)d^{-2}$ . Para obtener los cinco valores de los coeficientes  $V^0(i)$  debemos realizar un promedio entre distintos semiconductores. Para el caso de los semiconductores III-V, los coeficientes resultantes son [64] (en eV):  $V^0(s, s) = -42.15$ ,  $V^0(x, x) = 11.19$ ,  $V^0(x, y) = 27.88$ ,  $V^0(sa, pc) = 29.61$  y  $V^0(sc, pa) = 33.76$ .

Tal y como muestra la estructura de bandas para el semiconductor GaP calculada mediante el *modelo universal* (figura 25), dicho modelo nos permite describir de forma precisa las energías de la banda de valencia. Además, también reproduce correctamente la densidad espectral de estados. En cambio, la zona centro de la banda de conducción se describe sólo de forma cualitativa. El modelo falla a la hora de describir los detalles de la estructura de bandas y, en especial, en la predicción del *band-gap* indirecto<sup>25</sup>. Por este motivo hemos utilizado el modelo  $sp^3s^*$  original, y no este modelo *universal*, en nuestros cálculos. No obstante, más allá de las discre-

<sup>25</sup>En semiconductores de *band-gap* directo la magnitud del *band-gap* tampoco se describe de forma adecuada.

pancias particulares del modelo y de sus posibles aplicaciones a la hora de predecir las discontinuidades en las interfases de heteroestructuras, el modelo universal constituye un caso límite que nos permite precisar el calificativo de semiempírico que hemos atribuido a la formulación  $sp^3s^*$  del modelo TB.

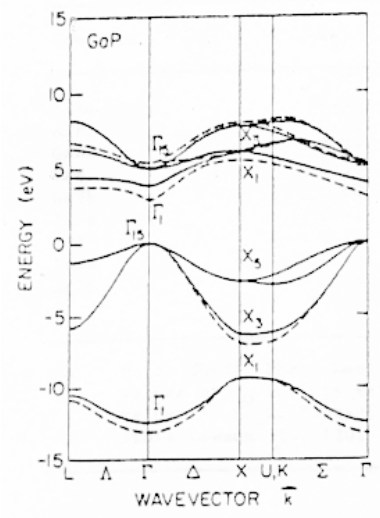


Figura 25: Estructura de bandas para el GaP obtenida con el modelo universal (línea continua) y con el modelo  $sp^3$  (línea discontinua) [64].

## 4.2. El modelo *tight-binding* aplicado a las nanoestructuras

El método *tight-binding* ha sido adaptado para posibilitar la descripción de nanoestructuras. En el modelo que hemos implementado se describe cada átomo que integra la nanoestructura, por lo que disponemos de una teoría atomista que permite modelar de forma precisa y unívoca los efectos del tamaño, la forma y los cambios en la composición en el rango de una monocapa. Por ello, este modelo resulta especialmente indicado para describir la estructura electrónica fina tanto en nanocristales uniformes como en heteroestructuras multicapa compuestas por finas capas de distintos materiales semiconductores [72]. El precio que tenemos que pagar al perder la simetría translacional es la necesidad de diagonalizar una matriz enorme. Aun así, a diferencia de otras teorías *ab initio*, el método *tight-binding* permite describir nanocristales grandes. En concreto, en la presente Tesis se han estudiado heteroestructuras con un número de átomos del orden de  $10^4$ .

El modelo *tight-binding* que se ha implementado sigue, como decíamos, la formulación TB de Vogl [64] y ha sido desarrollado en colaboración con el grupo del profesor *Garnett W. Bryant*, del *National Institute of Standards and Technology*, en Gaithersburg (Washington, D. C.). La contribución de la presente Tesis a dicho código ha sido eliminar las restricciones en el número de capas y en la naturaleza química de los materiales que conforman las heteroestructuras, así como incorporar las rutinas necesarias para el estudio de sistemas cristalizados en estructura hexagonal compacta (wurtzita). La posibilidad de describir nanocristales con estructura de wurtzita resulta especialmente interesante, puesto que una amplia variedad de semiconductores (AlN, CdS, CdSe, ZnS, ZnO...) cristalizan predominantemente en la forma hexagonal compacta.

Conviene subrayar que, tradicionalmente, los modelos que han descrito estos nanocristales se basan en la hipótesis introducida por Chang, de que la estructura concreta en la que cristaliza un determinado nanocristal no es esencial a la hora de describir sus propiedades electrónicas y puede ser reemplazada por una red cúbica centrada en las caras (red de zincblenda), la cual es fácil de tratar [87]. Sin embargo, la consideración de la estructura cristalina correcta de un semiconductor puede provocar cambios más notables que pequeñas diferencias en la estructura electrónica fina. Por ejemplo, la transición fundamental de los nanocristales esféricos de CdSe ( $R \approx 2$  nm) es muy intensa cuando el CdSe cristaliza en la forma polimórfica de zincblenda [88], y muy débil (oscura) para el caso de la wurtzita [89]. La posibilidad de describir las dos variedades polimórficas en las que cristaliza el semiconductor nos permite discernir el efecto de la geometría interna del enlace sobre la estructura energética.

Los parámetros de matriz del Hamiltoniano TB se toman a partir de los modelos con estructura de zincblenda para los semiconductores en el *bulk*, existentes en la literatura (p.e. [81, 90]). El modo de transformarlos en los correspondientes a la wurtzita consiste en rotar los ejes al objeto de describir de forma apropiada los dos tipos de entornos locales que presentan los átomos en la celda unidad de la wurtzita (subsección 4.2.2). Las correspondientes estructuras de bandas en el *bulk* para la wurtzita, resultado de transplantar los parámetros del modelo de zincblenda, muestran un buen acuerdo con las obtenidas mediante otros métodos como el pseudopotencial [81] o en cálculos LDA [79, 80].

Finalmente, hemos modificado el código TB primitivo para incluir el acoplamiento espín-órbita. En el modelo TB, la interacción espín-órbita se determina mediante el parámetro  $\lambda_i = \langle x_i, \uparrow | H_{SO} | z_i, \downarrow \rangle$ , donde  $i = a$  (anión),  $c$  (catión).

Puesto que el acoplamiento entre átomos se limita a primeros vecinos, existen 13 parámetros distintos a ajustar, correspondientes a las interacciones entre los orbitales localizados en el mismo átomo y en posiciones adyacentes, más dos parámetros extra ( $\lambda_a$  y  $\lambda_c$ ), que describen el acoplamiento espín-órbita<sup>26</sup>. Como valor de  $\lambda_a$  se toma aquél que consigue reproducir la separación espín-órbita para el semiconductor en el *bulk*,  $\Delta$ . No se ha realizado ningún intento por optimizar los parámetros TB de la literatura con el objetivo de lograr un mejor acuerdo con los experimentos. En esta memoria de Tesis doctoral se presentan, en ocasiones, resultados para diferentes valores del acoplamiento espín-órbita, distintas morfologías y tamaños. Nuestra intención en dicho caso no es optimizar el acuerdo con los resultados experimentales, sino determinar cuál es el efecto de estos parámetros sobre la estructura energética.

Únicamente promediamos los parámetros TB en heteroestructuras donde el átomo en la interfase posee dos tipos primeros vecinos químicamente distintos. Es decir, para una determinada posición atómica debemos conocer cuáles son los primeros vecinos que rodean a un determinado átomo. Si todos los primeros vecinos son del mismo tipo, entonces las energías diagonales son aquéllas del material dado. Pero si, por contra, los primeros vecinos que rodean a un átomo son distintos (tal y como puede ocurrir para los átomos en las interfases de dos materiales), entonces asumimos que si  $E_1$  y  $E_2$  son los elementos de matriz diagonales para los materiales 1 y 2, respectivamente,  $E = \frac{n_1 E_1 + n_2 E_2}{n_1 + n_2}$  es la energía diagonal del átomo en la interfase, donde  $n_i$  es el número de primeros vecinos del material  $i$ .

---

<sup>26</sup>En los cálculos fijamos  $\lambda_c = 0$ , ya que el acoplamiento espín-órbita en la banda de conducción (banda  $s$ ) es despreciable.

Tampoco se ha realizado ningún intento por ajustar los parámetros TB para describir cualquier posible variación de dichos parámetros cerca de las superficies (a parte de pasivar los enlaces superficiales) o en las interfases. Esta posible extensión del modelo podría implementarse si se conociera la dependencia de los parámetros con la posición. Sin embargo, para los nanocristales estudiados en la presente Tesis no existe evidencia experimental de que los parámetros TB deban cambiar en la superficie. Si quisiéramos describir nuestro sistema con mayor rigor deberíamos recurrir a métodos del pseudopotencial empírico [91] o a aproximaciones TB *ab initio* [92], en las que los parámetros TB se calculan directamente en lugar de determinarlos empíricamente mediante un ajuste a los datos del material en el *bulk*. Sin embargo, estas metodologías *ab initio* tienen la desventaja de que son costosas desde el punto de vista computacional y no son, de hecho, viables para un uso extensivo.

Asimismo, limitamos el acoplamiento TB a primeros vecinos e ignoramos la interacción con las bandas de tipo *d* y con bandas de conducción más excitadas (sólo consideramos el acoplamiento debido a la inclusión de una banda *s\**). La razón de esta aproximación es que no existe ninguna evidencia experimental que sugiera que la consideración de vecinos más distantes o la inclusión de un acoplamiento extra vaya a afectar a nuestros resultados. Si comparamos la estructura de bandas para los semiconductores en el *bulk* calculada con el método TB con la obtenida mediante el método del pseudopotencial observamos que el acoplamiento con bandas más remotas que se ignora en el modelo TB propuesto sólo altera la estructura de bandas lejos del centro de la zona de Brillouin. Los estados ligados del nanocristal, que son en los que estamos interesados, se encuentran determinados esencialmente por estados de bandas localizados en la zona central de la zona de Brillouin (alrededor del punto  $\Gamma$ ). El buen acuerdo con los experimentos que se obtiene con el modelo TB confirma que los niveles energéticos de un nanocristal están fundamentalmente determinados por el confinamiento global en el nanocristal (y local en las finas capas que conforman las heteroestructuras), y no dependen de forma significativa de los refinamientos que introduzamos en nuestro modelo para reproducir la estructura de bandas fuera de los alrededores del punto  $\Gamma$ .

#### 4.2.1. Construcción de los nanocristales: nuevas geometrías

El primer paso a la hora de calcular la estructura energética de un nanocristal en el modelo *tight-binding* consiste en construir la red de átomos. Es decir, en determinar qué átomos constituyen el nanocristal y cuáles son sus posiciones. Para ello, se genera una red que cubre todo el espacio ocupado por el nanocristal, a partir de la translación de 3 vectores de red. Para ilustrar la filosofía del programa asumiremos, por simplicidad, que el punto cuántico cristaliza en una estructura de zincblenda (fig. 26). Los vectores  $a_{cell}$  ( $a_{cell}(1) = \langle 1, 0, 0 \rangle$ ,  $a_{cell}(2) = \langle 0, 1, 0 \rangle$ ,  $a_{cell}(3) = \langle 0, 0, 1 \rangle$ ) definen la estructura cristalina cúbica, mientras que los vectores  $a_i$  ( $a_1 = \langle 0.5, 0.5, 0 \rangle$ ,  $a_2 = \langle 0, 0.5, 0.5 \rangle$ ,  $a_3 = \langle 0, 0.5, 0.5 \rangle$ ) describen las posiciones de los átomos del mismo tipo (aniones o cationes, según hayamos centrado nuestro nanocristal) dentro de la celda de zincblenda (fig. 26). La zincblenda es una estructura cúbica centrada en las caras de aniones (cationes) interpenetrada por una estructura de cationes (aniones) que ocupa la mitad de los huecos tetraédricos. Así pues, definidas las posiciones de un mismo tipo de átomo (aniones, por ejemplo), la ubicación de los cationes queda fijada con tal de considerar el vector de translación,  $b$ , ( $b = \langle 0.25, 0.25, 0.25 \rangle$ ), el cual nos da la posición de los primeros vecinos.

Como dato de entrada en el programa también se incluye el número máximo <sup>27</sup> de primeros vecinos. De esta manera, el código es flexible y puede ser adaptado para describir semiconductores con otro entorno de coordinación diferente del tetraédrico (por ejemplo, los semiconductores de PbS y PbSe que cristalizan en una estructura tipo cloruro sódico [93]).

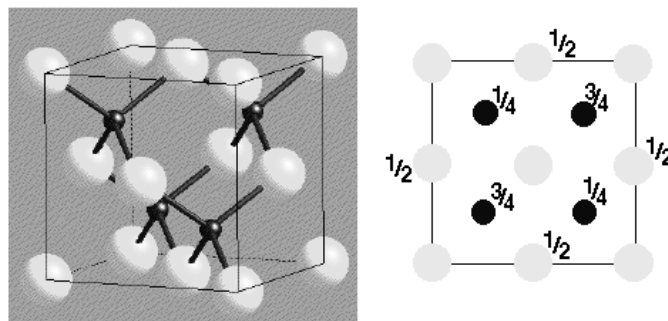


Figura 26: Estructura de zincblenda. La posición de los átomos en la celda cúbica centrada en las caras se describe mediante la proyección en el plano  $xy$ .

<sup>27</sup>Decimos número máximo porque los átomos de la superficie pueden tener incompleto su entorno de coordinación.



El código está preparado para describir las posiciones de los átomos en una estructura de zincblenda o, alternativamente, en una estructura de wurtzita. En la descripción de la estructura hexagonal compacta la programación efectuada nos asegura que al trasladar la celda hexagonal (fig. 27) se cubre todo el espacio donde se inserta el nanocristal de forma completa y eficiente.

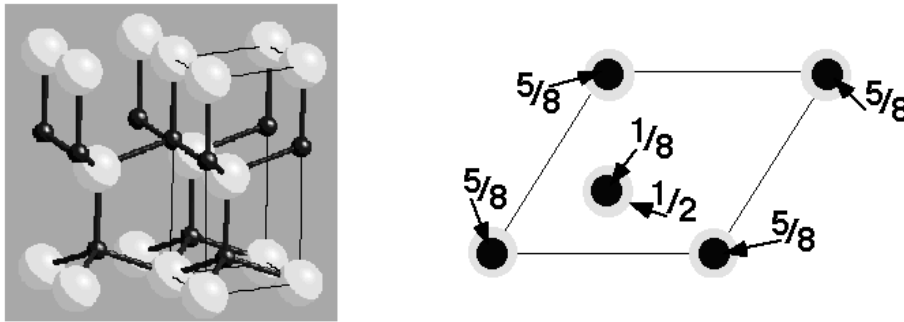


Figura 27: Estructura de wurtzita. La posición de los átomos en la celda hexagonal respecto de la altura  $c$  (eje  $z$ ) se describe mediante la proyección en el plano  $xy$ .

Una vez descrita la red (con la estructura cristalina pertinente) donde se inserta el nanocristal, debemos definir la geometría del mismo en base a parámetros geométricos tales como el radio (en el caso de nanocristales esféricos) o la longitud de la base y su altura (en pirámides). El código TB *recorta* los átomos que pertenecen a la nanoestructura. Toda la información correspondiente a los mismos se recoge en un fichero donde se indican las coordenadas cartesianas  $(x, y, z)$  del átomo, su distancia con respecto al centro del nanocristal, un marcador para señalar si se trata de un anión o un catión, más un índice extra, de especial utilidad para el caso de heteroestructuras, que indica la capa a la que pertenece el átomo.

El código TB permite modelar cualquier geometría particular del nanocristal y posibilita una descripción a escala atómica de los cambios en la morfología y composición. En concreto, nuestro código TB está preparado para describir esferas, pirámides que crecen sobre un sustrato (*wetting layer*), lentes, cubos, cilindros, anillos... Algunas de estas geometrías se han representado en la figura (28).

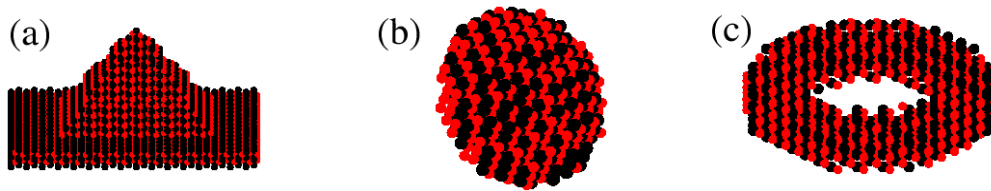


Figura 28: Distintas geometrías que modelan nanocristales de interés tecnológico, descritas mediante el código TB: (a) pirámide de base cuadrada que crece sobre un sustrato, (b) elipse, (c) anillo.

En particular, para los estudios realizados en esta Tesis se han implementado como nuevas geometrías las elipses, los prismas triangulares y los tetraedros. En el primer caso, el objetivo era evaluar la influencia de la elipticidad sobre las fuerzas de oscilador en las transiciones ópticas [47]. Los prismas triangulares y tetraedros (con y sin truncamiento) se construyeron con el objetivo de caracterizar teóricamente los nanocristales de CdS, sintetizados mediante el empleo de micelas inversas ([48]).

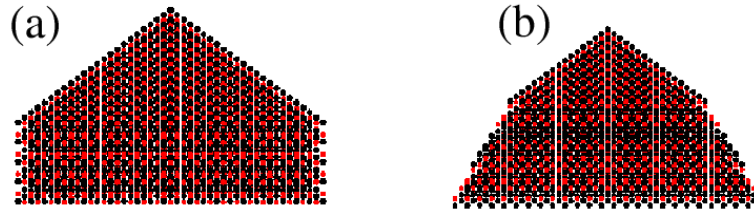


Figura 29: Comparativa entre (a) un prisma triangular y (b) un tetraedro truncado con el mismo número de átomos [48].

#### 4.2.2. Estructura cristalina: red de wurtzita

Las estructuras de zincblenda y wurtzita poseen el mismo entorno tetraédrico de primeros vecinos. Por ello, podemos describirlas con idéntico conjunto de parámetros TB [94].

Sin embargo, el empaquetamiento de las unidades tetraédricas adyacentes es diferente en las dos estructuras. En la zincblenda, los tetraedros se disponen en una conformación alternada en las direcciones de los cuatro enlaces. En cambio, para la wurtzita, la conformación es eclipsada a lo largo del eje  $z$  y alternada en las tres direcciones restantes (fig. 30).

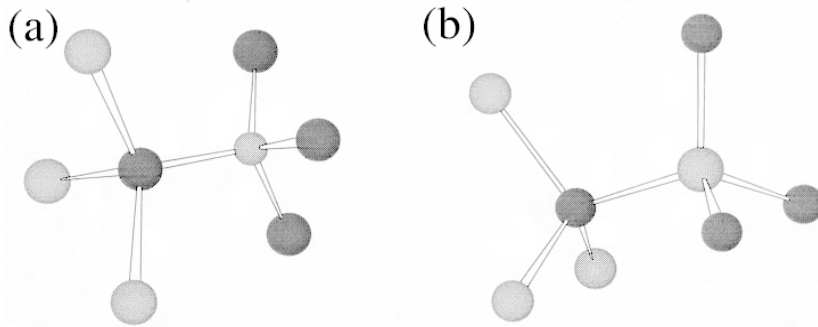


Figura 30: Conformación (a) alternada y (b) eclipsada para los primeros vecinos a un anión / catión dado en una red de wurtzita. La conformación eclipsada está presente a lo largo del eje  $z$ , mientras que la alternada se da en las otras tres direcciones de enlace.

Con el objetivo de adaptar el código TB para describir simultáneamente ambas estructuras cristalinas, descomponemos las integrales tricéntricas entre primeros vecinos en función de las bicéntricas. Las integrales bicéntricas presentan una forma similar a las que tendríamos en un molécula diatómica. Si consideramos que el vector  $R_j - R_i$ , que une dos átomos de la estructura, es el eje de una molécula diatómica podemos expresar cada una de las funciones  $\psi$  en los átomos  $i$  y  $j$ , como una suma de funciones con respecto al eje de enlace. Así pues, si  $\psi$  fuera un orbital atómico  $p$ , podríamos expresarlo como una combinación lineal de funciones  $p\sigma$  y  $p\pi$ , donde  $\sigma$  y  $\pi$  corresponden a la notación convencional para referirnos a la componente del momento angular con respecto al eje <sup>28</sup>. En la integral  $\int \psi_i^*(r - R_i) H \psi_j(r - R_j)$  tendremos una contribución no nula sólo si consideramos componentes del mismo tipo ( $\sigma$  ó  $\pi$ ) para  $\psi_i$  y  $\psi_j$ .

<sup>28</sup>Nuestras funciones  $\psi$  no son orbitales atómicos, sino funciones ortogonalizadas de Löwdin, las cuales presentan las mismas propiedades de simetría con respecto al cristal que los orbitales atómicos.

Por lo tanto, nuestro problema consiste en rotar los ejes para transformar los armónicos esféricos en términos de un conjunto de ejes, en armónicos esféricos con respecto a otro conjunto de ejes. Las integrales tricéntricas involucradas en una base  $sp^3s^*$  se expresan en función de las bicéntricas según la siguiente correspondencia [83]:

$$\begin{array}{l}
 \hline \hline
 E_{s,s} \quad (ss\sigma) \\
 E_{s,x} \quad l(sp\sigma) \\
 E_{x,x} \quad l^2(pp\sigma) + (1-l^2)(pp\pi) \\
 E_{x,y} \quad lm(pp\sigma) - lm(pp\pi) \\
 E_{x,z} \quad lm(pp\sigma) - ln(pp\pi) \\
 \hline \hline
 \end{array}$$

donde  $E_{x,z}$  simboliza la integral entre una función de tipo  $p_x$  en un átomo  $i$  y otra función de simetría  $p_z$ , situada en un primer vecino adyacente (átomo  $j$ );  $l$ ,  $m$  y  $n$  son los cosenos directores que determinan la dirección del vector  $R_j - R_i$ .  $E_{x,z}$  puede ser escrito en términos de dos integrales: una entre los orbitales  $p\sigma$  de los dos átomos ( $pp\sigma$ ) y otra entre los orbitales  $\pi$ , ( $pp\pi$ ).

La filosofía del código TB implementado consiste en descomponer los parámetros tricéntricos en función de los bicéntricos para describir con éstos el particular entorno de coordinación. Para el caso de la zincblenda, al describir la posición de los primeros vecinos en toda la red se restauran los valores de los parámetros iniciales<sup>29</sup>, mientras que para la wurtzita se describe correctamente cada tipo particular de entorno.

En la presente Tesis hemos realizado cálculos para las dos formas polimórficas del CdS: zincblenda y wurtzita. Para la wurtzita, la estructura de bandas obtenida con nuestro modelo muestra un buen acuerdo con las de la Aproximación del Local de la Densidad [79, 80] y con los cálculos del pseudopotencial empírico [81]. Sin embargo, no podemos describir la separación de campo cristalino entre las bandas de *heavy hole* y *light hole* (separación A-B) en el punto  $\Gamma$  (necesitaríamos un modelo que considerara integrales, al menos, hasta terceros vecinos). Con el fin de reproducir la separación A-B experimental se puede añadir un potencial de varios meV a las energías intra-atómicas de los orbitales  $p_z$  para el catión y el anión [95].

<sup>29</sup>Nótese que para la zincblenda  $E_{x,y} = E_{x,z}$ , por lo que existe el mismo número de parámetros bicéntricos que tricéntricos ( $\sigma = E_{xx} + 2E_{xy}$ ,  $\pi = E_{xx} - E_{xy}$ ) y ambas descripciones son equivalentes.

---

En el caso del CdS, la separación de campo cristalino es pequeña (16 meV) [96], por lo que hemos preferido no modificar los parámetros TB. Al despreciar la separación de campo cristalino, nos centramos exclusivamente en el efecto energético debido a la forma de la zona de Brillouin. O, en otras palabras, en evaluar la influencia de la geometría interna del enlace sobre el espectro electrónico. Esta misma filosofía de trabajo fue adoptada por Grünberg para describir los nanocristales de CdSe [97].

### 4.2.3. Introducción del acoplamiento espín-órbita

La inclusión de los efectos de espín-órbita en nuestro modelo TB se realiza mediante el empleo de parámetros ajustables,  $\lambda_i$ . En la aproximación TB, el Hamiltoniano que describe nuestro sistema viene descrito por la expresión siguiente:

$$H = H_{TB} + H_{SO} \quad (153)$$

El Hamiltoniano de interacción espín-órbita,  $H_{SO}$ , se expresa como:

$$H_{SO} = \xi LS, \quad (154)$$

y es diagonal en la base de funciones adaptadas al momento angular total:

$$\begin{aligned} \Phi_{3/2,3/2} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (p_x + ip_y) \uparrow, \\ \Phi_{3/2,1/2} &= -\frac{1}{\sqrt{6}} [(p_x + ip_y) \downarrow - 2p_z \uparrow], \\ \Phi_{3/2,-1/2} &= -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} [(p_x - ip_y) \uparrow + 2p_z \downarrow], \\ \Phi_{3/2,-3/2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (p_x - ip_y) \downarrow, \\ \Phi_{1/2,1/2} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} [(p_x + ip_y) \downarrow + p_z \uparrow], \\ \Phi_{1/2,-1/2} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} [(p_x - ip_y) \uparrow - p_z \downarrow]. \end{aligned} \quad (155)$$

Podemos invertir el conjunto de ecuaciones (155) para expresar  $|p_i, s\rangle$  en función de  $\Phi_{j,j_z}$ :

$$\begin{aligned} p_x \uparrow &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ -\Phi_{3/2,3/2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \Phi_{3/2,-1/2} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \Phi_{1/2,-1/2} \right], \\ p_x \downarrow &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \Phi_{3/2,-3/2} - \frac{1}{\sqrt{3}} \Phi_{3/2,1/2} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \Phi_{1/2,1/2} \right], \\ p_y \uparrow &= \frac{i}{\sqrt{2}} \left[ \Phi_{3/2,3/2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \Phi_{3/2,-1/2} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \Phi_{1/2,-1/2} \right], \\ p_y \downarrow &= \frac{i}{\sqrt{2}} \left[ \Phi_{3/2,-3/2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \Phi_{3/2,1/2} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \Phi_{1/2,1/2} \right], \\ p_z \uparrow &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \Phi_{3/2,1/2} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \Phi_{1/2,1/2}, \\ p_z \downarrow &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \Phi_{3/2,-1/2} - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \Phi_{1/2,-1/2}. \end{aligned} \quad (156)$$

Puede comprobarse que los únicos elementos de matriz no nulos en la base inicial son los siguientes:

$$\begin{aligned}
\langle p_x \uparrow | H_{SO} | p_y \uparrow \rangle &= -i\lambda, \\
\langle p_x \uparrow | H_{SO} | p_z \downarrow \rangle &= \lambda, \\
\langle p_y \uparrow | H_{SO} | p_z \downarrow \rangle &= -i\lambda, \\
\langle p_x \downarrow | H_{SO} | p_y \downarrow \rangle &= i\lambda, \\
\langle p_x \downarrow | H_{SO} | p_z \uparrow \rangle &= -\lambda, \\
\langle p_y \downarrow | H_{SO} | p_z \uparrow \rangle &= -i\lambda.
\end{aligned} \tag{157}$$

donde  $\lambda = \langle p_x \uparrow | H_{SO} | p_z \downarrow \rangle = \xi \frac{\hbar}{2}$ .

En la descripción de los nanocristales semiconductores, consideramos los parámetros  $\lambda_i$ ,  $\lambda_i = \langle p_x(i) \uparrow | H_{SO} | p_z(i) \downarrow \rangle$ , donde  $i = a$  (anión),  $c$  (catión). Por lo general, los valores de  $\lambda_i$  no los tomamos de la literatura, tal y como realizamos con el resto de parámetros TB. En los cálculos, normalmente asumimos  $\lambda_c = 0$ , ya que el acoplamiento espín-órbita no es importante para la banda de conducción (banda  $s$ ).  $\lambda_a$  toma el valor para el cual reproducimos la separación espín-órbita del material en el *bulk*. Por ejemplo, para el CdS tomamos  $\lambda_a = 30$  meV, ya que para este valor obtenemos la separación espín-órbita experimental ( $\Delta \approx 80$  meV) del material en el *bulk*.

Al introducir los efectos de espín-órbita de manera explícita en nuestro modelo TB, cada átomo se describe ahora mediante una base de 10 espín-orbitales  $\{s \uparrow, p_x \uparrow, p_y \uparrow, p_z \uparrow, s^* \uparrow, s \downarrow, p_x \downarrow, p_y \downarrow, p_z \downarrow, s^* \downarrow\}$ , en lugar de con una base de 5 orbitales. Las ecuaciones (157) determinan cómo las energías de los elementos diagonales de matriz se modifican para describir los efectos del acoplamiento espín-órbita.

En ocasiones, realizamos cálculos para distintos valores de  $\lambda_a$ , con el objetivo de evaluar cómo el acoplamiento espín-órbita afecta a los estados de la banda de valencia. En dichos cálculos, al variar  $\lambda_a$  mantenemos el resto de parámetros TB fijos. En principio, deberíamos modificar los parámetros TB para reproducir las separaciones experimentales entre las bandas y las masas efectivas del material en el *bulk*. Sin embargo, estos parámetros no varían de forma significativa cuando realizamos pequeñas variaciones de  $\lambda_a$ . De hecho, la estructura de bandas obtenida es la misma, a excepción de la separación de *split-off*.

#### 4.2.4. Diagonalización del Hamiltoniano TB

Incluidos los efectos de acoplamiento espín-órbita, el Hamiltoniano TB posee unas dimensiones de  $nN \times nN$ , donde  $N$  es el número de átomos de la nanoestructura y  $n = 10$  corresponde al número de espín-orbitales que utilizamos para describir cada átomo. Los estados propios de electrones y huecos se obtienen diagonalizando el Hamiltoniano TB, empleando métodos iterativos. En los cálculos, a menos que se especifique lo contrario, excluimos los efectos de los estados superficiales mediante el pasivado de los enlaces no coordinados de la superficie. En la práctica, esto se realiza aumentando la energía de cada uno de estos enlaces superficiales en una cantidad  $V_s$ .

Si no pasivamos el nanocrystal obtenemos un gran número de estados superficiales que presentan energías en la región del *band gap*<sup>30</sup>. Resulta tedioso a la par que muy laborioso discernir cuáles de los estados con energías en las cercanías de los límites de las bandas se corresponden con estados superficiales y cuáles con estados ligados en el interior del nanocrystal.

La necesidad de introducir en nuestro código el pasivado para cada átomo de la superficie, o dicho de otro modo, la flexibilidad a la hora de seleccionar en qué tipo de átomos (cationes o aniones) introducimos el pasivado nos permite describir, al menos de forma cualitativa, los efectos de un pasivado incompleto. Con este modelo podemos interpretar el origen de las transiciones observadas en la región del *gap* para algunos nanocristales (apartado 7).

Al aumentar la energía de los enlaces superficiales mediante una cantidad  $|V_s| \geq 10$  eV, los estados superficiales desaparecen de la región del *band gap*. Por lo que respecta a los estados ligados, éstos no se ven alterados por el potencial  $|V_s|$ . Si asumimos valores más pequeños de  $|V_s|$ , los estados superficiales se pueden solapar en energía con los estados ligados en el interior del nanocrystal. En este caso, la energía de los estados ligados puede variar ligeramente (de 1-2 meV para los estados de huecos y más de 20 meV para el caso de los electrones) debido a la repulsión de los estados superficiales. Sin embargo, el orden de los niveles ligados en el interior del nanocrystal no se ve modificado. Las alteraciones son menores para el caso de estados fuertemente ligados en el interior del nanocrystal (confinamiento global), o en las capas internas de una heteroestructura (confinamiento local). En nuestros cálculos, si no se especifica lo contrario,  $|V_s| = 100$  eV.

---

<sup>30</sup>Para los nanocristales estudiados tenemos varios cientos de átomos superficiales, que se traducen en un número muy elevado de estados superficiales.



#### 4.2.5. Transiciones ópticas interbanda

Estimamos las energías de las transiciones ópticas como las diferencias energéticas entre los estados de electrones y huecos, ignorando los efectos excitónicos. Las fuerzas de oscilador, por su parte, se calculan evaluando los elementos dipolares de matriz entre dichos estados.

En la aproximación dipolar, la respuesta óptica de un nanocrystal viene descrita mediante la siguiente expresión:

$$\sigma(\hbar\omega) \propto \sum_{e,h} |\langle e | \mathbf{E} \mathbf{r} | h \rangle|^2 \delta(E_{eh} - \hbar\omega) \quad (158)$$

donde  $E_{eh} = E_e + E_h$  es la energía de la transición, la cual involucra un electrón con energía  $E_e$  y un hueco con energía  $E_h$ .  $\mathbf{E}$  es la polarización del campo eléctrico. El espectro óptico se puede obtener empleando luz polarizada en una dirección o en las tres direcciones del espacio (espectro no polarizado).

Para determinar la intensidad de las transiciones debemos evaluar los elementos dipolares de matriz en el espacio real. Para ello empleamos los estados propios de electrones y huecos que previamente hemos obtenido. Los elementos dipolares pueden describirse en términos de momentos de transición entre orbitales localizados en el mismo átomo y momentos de transición para orbitales enlazantes entre primeros vecinos [95, 98]. La componente  $x$  del momento dipolar entre los orbitales  $\alpha$  y  $\beta$  situados en el mismo átomo  $i$  se define, si consideramos nulo el solape entre orbitales, según la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \langle i, \alpha | x | i, \beta \rangle &= \langle i, \alpha | x_i + \Delta x | i, \beta \rangle = x_i \langle i, \alpha | i, \beta \rangle + \langle i, \alpha | \Delta x | i, \beta \rangle \\ &= \delta_{\alpha,\beta} x_i + \langle i, \alpha | \Delta x | i, \beta \rangle \end{aligned} \quad (159)$$

donde  $x_i$  es la posición del átomo  $i$ , y  $\Delta x = x - x_i$ .

El primer término de la ecuación (159),  $\delta_{\alpha,\beta} x_i$ , se denomina momento dipolar de posición atómica, ya que está determinado por la posición del átomo  $i$ . El segundo término,  $\langle i, \alpha | \Delta x | i, \beta \rangle$ , es el momento dipolar intra-atómico, el cual se define para las transiciones atómicas entre orbitales situados en el mismo átomo. Por último, el momento dipolar  $x$  entre un orbital enlazante  $\alpha_b$  situado en un átomo  $i$  que apunta hacia su vecino más cercano, el átomo  $j$ , y el orbital enlazante del átomo  $j$  que se dirige hacia el átomo  $i$ ,  $\alpha_{-b}$ , está descrito por la ecuación:

$$\begin{aligned} \langle i, \alpha_b | \frac{x_i+x_j}{2} + \delta x | j, \alpha_{-b} \rangle &= \frac{x_i+x_j}{2} \langle i, \alpha_b | j, \alpha_{-b} \rangle + \langle i, \alpha_b | \delta x | j, \alpha_{-b} \rangle \\ &= \langle i, \alpha_b | \delta x | j, \alpha_{-b} \rangle \end{aligned} \quad (160)$$

donde  $\delta x = x - \frac{x_i+x_j}{2}$ .

Como elementos de transición entre orbitales localizados en el mismo átomo se toman aquéllos correspondientes a los átomos neutros que integran el semiconductor [99]. Los únicos elementos de transición dipolar intra-atómicos que se necesitan son:  $\langle i, s | x - x_i | i, p_x \rangle$ ,  $\langle i, s^* | x - x_i | i, p_x \rangle$  y los análogos correspondientes para las direcciones  $y$  y  $z$ . El resto de elementos dipolares de matriz intra-atómicos se anulan por simetría.

Por lo que respecta a los elementos dipolares de matriz entre orbitales enlazantes localizados en primeros vecinos, éstos se escogen realizando *estimaciones razonables*. Como regla general, establecemos que los momentos de transición entre átomos vecinos deben ser inferiores a la longitud de enlace. La elección concreta de los elementos de matriz entre primeros vecinos no es determinante. Distintas pruebas realizadas para diferentes sistemas de semiconductores conducen a la misma conclusión: la estructura cualitativa del espectro óptico no es sensible a las variaciones (dentro del rango determinado por la distancia de enlace) de los elementos dipolares de matriz entre orbitales enlazantes en átomos vecinos. Las magnitudes absolutas para las fuerzas de oscilador de las transiciones sí dependen de la elección de dichos elementos de matriz. Sin embargo, estamos interesados en las intensidades relativas de las transiciones más que en obtener valores absolutos de las mismas. Un conjunto optimizado de elementos dipolares de matriz sólo sería necesario para realizar cálculos cuantitativos sobre las magnitudes de las fuerzas de oscilador. Tal propósito se encuentra fuera de los objetivos de la presente Tesis.

El espectro óptico se puede descomponer en las distintas contribuciones que integran las fuerzas de oscilador: el momento dipolar de transición de posición atómica, el momento dipolar intra-atómico y los momentos dipolares entre orbitales enlazantes localizados en átomos adyacentes (fig. 31). La contribución del momento dipolar de posición atómica es la dominante, ya que es proporcional al tamaño del nanocrystal (y a la posición radial del pozo donde se sitúan los estados ligados de menor energía, en el caso de heteroestructuras). Sin embargo, la conclusión fundamental es que para las tres contribuciones se obtiene una estructura óptica muy similar (fig. 31). Este hecho confirma que las intensidades relativas de las transiciones están determinadas por la simetría de los estados de electrones y huecos, y no por la particular elección de los elementos dipolares de matriz.

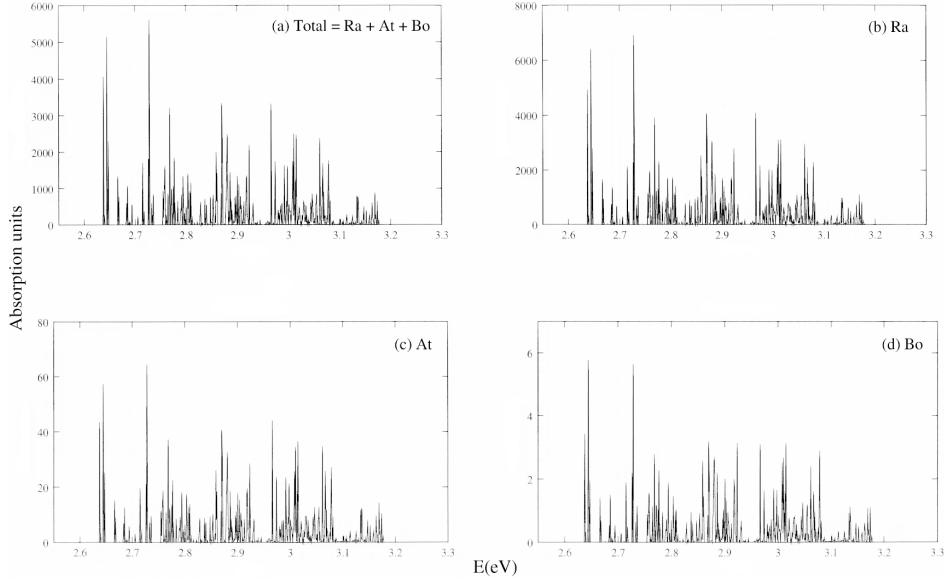


Figura 31: Descomposición del espectro óptico total (a) en las distintas contribuciones que integran la fuerza de oscilador: (b) Ra, momento dipolar de posición; (c) At, intra-atómico; (d) Bo, entre primeros vecinos. Los espectros ópticos de la figura corresponden al caso de un prisma triangular cristalizado en la forma de wurtzita.

#### 4.2.6. Sistemas de puntos cuánticos acoplados

El modelo TB propuesto permite estudiar tanto nanocristales aislados como sistemas periódicos. La introducción de las condiciones de contorno periódicas en el método TB es similar a la del método  $k \cdot p$ . Las componentes de la función de onda TB correspondientes a posiciones atómicas localizadas en los límites de superceldas adyacentes difieren en una fase igual a  $e^{iqD}$ . Es decir, para  $R_i$  y  $R'_i$  localizados en celdas adyacentes, los elementos de matriz TB son  $t_{\alpha,\alpha',R_i,R'_i} = e^{iqD} t_{\alpha,\alpha',R_i+D,R'_i}$ .

El método TB posibilita la descripción de cadenas monodimensionales de nanocristales como las tratadas con el método  $k \cdot p$ . Para ello, debemos definir el motivo o super-celda que se va a repetir.

La filosofía del código TB implementado consiste en identificar los átomos que se encuentran en los límites de la super-celda y establecer la posición de sus primeros vecinos. Para el caso de una red monodimensional, el código identifica si el primer vecino se localiza en la misma super-celda, en la anterior o en la posterior, y aplica las condiciones de contorno periódicas.

Aunque en la presente Tesis sólo hemos estudiado periodicidad en una dimensión (cadenas), el código TB está preparado para incluir la periodicidad en dos ó las tres dimensiones del espacio. Una aplicación que no descartamos abordar próximamente es el estudio de las propiedades colectivas de nanocristales coloidales sintetizados mediante química húmeda, ya que éstos presentan una elevada tendencia a empaquetarse de forma compacta, dando origen a redes tridimensionales de nanocristales [22]-[25]. Las formas más comunes en las que los nanocristales esféricos se empaquetan son la cúbica centrada en las caras (fcc) y la cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Ambas pueden ser descritas por nuestro modelo TB, tal y como refleja la figura (32).

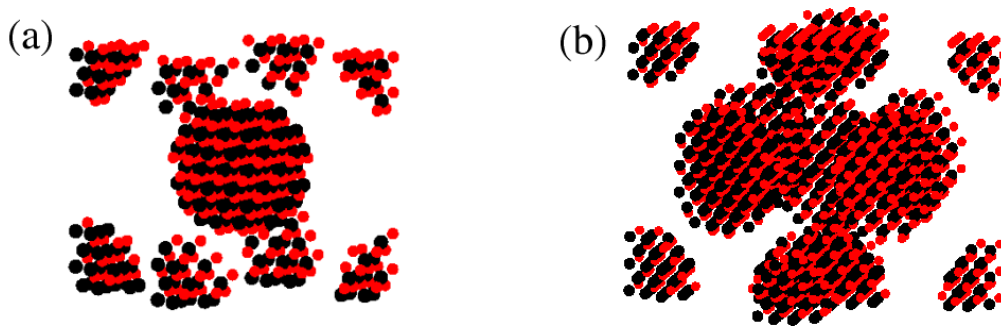


Figura 32: Descripción atómica de las superceldas (a) cúbica centrada en el cuerpo y (b) cúbica centrada en las caras, obtenida mediante el código TB. Los nanocristales que integran estas superceldas se han espaciado lo suficiente para que la figura revele el tipo de empaquetamiento existente.

---

## Resultados Numéricos

“A theory is something nobody believes, except the person who made it.  
An experiment is something everybody believes, except the person who made it.”

*Albert Einstein (attributed, 1879-1955)*

### 5. Efectos de la aplicación de un campo magnético

La investigación de los efectos del campo magnético resulta de interés en los nanocristales porque el confinamiento cuántico es menor y las masas electrónicas efectivas son más ligeras que en la física atómica convencional. Estas características permiten observar efectos que para los átomos que se encuentran en la naturaleza requerirían campos magnéticos superiores (en orden de magnitud) a aquéllos que se pueden obtener experimentalmente en el laboratorio. En la literatura, la influencia del campo magnético sobre la estructura energética de los nanocristales ha sido estudiada de forma casi exclusiva para el caso de islas semiconductoras bidimensionales, discos y anillos [100]-[102]. En la mayoría de estos trabajos, únicamente se han estudiado los estados de electrones. En ellos, los cálculos se realizaron empleando el modelo  $k \cdot p$  de 1 banda, utilizando potenciales confinantes de tipo parabólico. El espectro energético resultante presenta la conocida forma descrita por **Fock-Darwin**. Sin embargo, cuando se utiliza la metodología  $k \cdot p$  en la aproximación de función envolvente (EFA), los potenciales confinantes distan mucho de ser parabólicos. Exhiben, en cambio, un perfil en escalón en las interfases entre dos medios distintos. Dichos escalones rectangulares se representan en el modelo  $k \cdot p$  por los correspondientes *band-offsets* entre los materiales involucrados.

En la presente Tesis, estudiamos la influencia de un campo magnético homogéneo y uniforme sobre el espectro energético de electrones y huecos, para el caso de nanocristales uniformes y heteroestructuras multicapa con topología de pozo (*quantum dot - quantum well*) y barrera (*quantum dot - quantum barrier*). Los cálculos han sido realizados con el método  $k \cdot p$  en la aproximación de función envolvente, ya que esta metodología nos proporciona de forma natural un etiquetado para los estados electrónicos de acuerdo con la simetría global de la función envolvente. Los estados de electrones se describen mediante el modelo  $k \cdot p$  de 1 banda. Para el caso de huecos, el acoplamiento de las subbandas de *heavy hole* y *light hole* se ha tenido en cuenta al considerar un Hamiltoniano de 4 bandas. Los detalles computacionales del modelo empleado se describen en las secciones (3.2)-(3.4).

En general, el modelo  $k \cdot p$  de 6 bandas sería más apropiado para describir la banda de valencia. Sin embargo, en el caso del InAs, que es el semiconductor estudiado, la banda de *split-off* se encuentra separada en unos 400 meV con respecto a las correspondientes bandas de *heavy hole* y *light hole*. Por lo tanto, el modelo de 4 bandas propuesto resulta adecuado para describir los niveles energéticos de la parte más alta de la banda de valencia.

La elección del material semiconductor no responde a criterios arbitrarios. Las masas efectivas del InAs son extremadamente pequeñas ( $m_e = 0,024$ ), lo que sugiere que para estos nanocristales podrían observarse efectos magnéticos que sólo se darían en los átomos naturales tras aplicar campos magnéticos varios órdenes de magnitud superiores a los que se pueden obtener en el laboratorio. En este sentido, conviene realizar un inciso acerca de cuál es el rango experimental de *campos de laboratorio*. Pese a que en la literatura se describen técnicas como *electromagnetic flux compression* ( $B_0 > 500$  T), *single-turn coil technique* ( $B_0 > 100$  T) o (*non-destructive long-pulse magnets* ( $B_0 > 50$  T)), las cuales permiten estudiar el espectro magneto-óptico de las nanoestructuras semiconductoras mediante la aplicación de pulsos magnéticos de varios cientos de teslas, en general, mediante técnicas convencionales, los *campos* que se generan *en un laboratorio* no suelen exceder de 30 ó 40 T [104]. El hecho de que en los resultados se incluyan campos del orden de 100 T responde al interés teórico de observar cómo, en el régimen de confinamiento magnético elevado, los estados convergen hacia los niveles de Landau. Dado que las actuales técnicas de síntesis permiten variar el confinamiento espacial a voluntad, los fenómenos magnéticos descritos a continuación pueden encontrarse para campos magnéticos inferiores si modificamos convenientemente los parámetros de diseño.

### 5.1. Nanocristales uniformes

En esta sección estudiamos la influencia de un campo magnético sobre el espectro energético de un nanocrystal uniforme de InAs. La evolución de los niveles de electrones y huecos con el campo magnético se detalla por separado, para después estudiar las correspondientes transiciones magneto-ópticas hueco-electrón.

Los nanocristales de InAs objeto de estudio se sintetizan de forma casi rutinaria mediante técnicas de química húmeda y exhiben una simetría esférica [12, 21]. Comúnmente presentan tamaños que oscilan entre los 2-10 nm de diámetro. Hemos realizado cálculos para dos nanocristales de tamaño muy distinto. En concreto, de 6 y 23 nm de diámetro, con el objetivo de establecer la influencia del campo magnético sobre el espectro óptico de dos nanocristales en distinto régimen de confinamiento espacial. El medio externo de los nanocristales se ha descrito mediante una barrera rectangular de 4 eV que pretende modelar la solución acuosa o polimérica en la que habitualmente se obtienen estos nanocristales <sup>31</sup>. La evolución de los niveles de electrones frente al campo magnético para ambos nanocristales se presenta en la figura (33). El origen de energías se sitúa en el fondo de la banda de conducción del InAs.

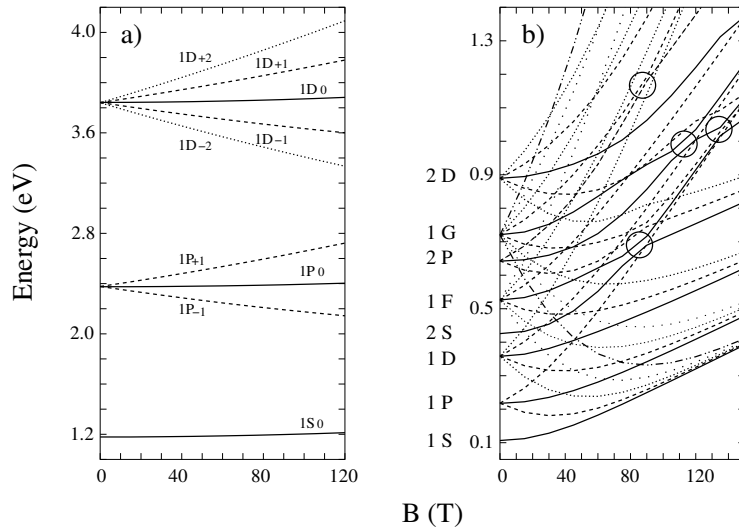


Figura 33: Niveles de electrones,  $\tilde{n}L_M$ , para un nanocrystal uniforme de InAs con diámetro (d). a)  $d = 6$  nm, b)  $d = 23$  nm.  $M = 0$ , línea continua;  $M = \pm 1$ , rayas;  $M = \pm 2$ , puntos continuos;  $M = \pm 3$ , puntos espaciados;  $M = \pm 4$ , raya - doble punto. Los círculos en la subfigura b) señalan anticruzamientos [43].

<sup>31</sup>La electroafinidad de la mayoría de materiales semiconductores y más concretamente la del InAs es aproximadamente de unos 4 eV.

Como se observa en la figura (33), la dependencia de los niveles energéticos con el campo magnético es, para el nanocristal pequeño, casi exclusivamente lineal (tal y como ocurre en los átomos naturales) hasta campos del orden de unas 100 T. Por contra, para nanocristales grandes ( $d \geq 20$  nm), la dependencia cuadrática con el campo magnético se observa para campos de laboratorio.

La relación entre  $\rho_0$  y  $r_{max}$  determina si sólo el término lineal (tipo Zeeman) es importante ( $\rho_0/r_{max} > 1$ ) o si, por contra, el término cuadrático domina ( $\rho_0/r_{max} \leq 1$ ).  $\rho_0$  se define como:

$$\rho_0 = \sqrt{(2|M| + 1) \frac{\hbar}{eB}} \quad (161)$$

y representa el radio de la máxima densidad de carga en el nivel de Landau más bajo, mientras que  $r_{max}$  es el máximo de la densidad de carga radial para un determinado estado.

Para los nanocristales con diámetro  $d = 6$  nm,  $r_{max} \approx 1.5$  nm. Si tenemos presente que para  $B = 100$  T y  $M = 0$ ,  $\rho_0 = 2.5$  nm,  $\rho_0 > r_{max}$ , por lo que la compresión de la densidad de carga radial en el plano perpendicular al eje del campo no tiene lugar, y sólo el término lineal resulta significativo. En cambio, para los nanocristales grandes como el presentado en la figura (33)b ( $d = 23$  nm),  $r_{max} \approx 10$  nm, es superior a  $\rho_0$  incluso para  $B = 10$  T. En este caso, el confinamiento en el plano ( $x, y$ ) es mayor que el confinamiento espacial y el término cuadrático domina.

En la figura (33)b se observa la convergencia hacia los primeros niveles de Landau cuando  $B > 100$  T. En esa situación, el confinamiento espacial no es más que una pequeña perturbación sobre el confinamiento magnético. En este régimen de campo magnético elevado, los niveles energéticos que contribuyen a cada nivel de Landau forman el espectro de un pozo monodimensional (en la dirección  $z$ ) de anchura  $d$  y profundidad, 4 eV. Respecto al comportamiento frente al campo magnético advertimos que aquellos estados con al menos un nodo radial ( $2S, 2P, 2D$ ) y que, por tanto, presentan una mayor densidad de carga en la parte exterior del punto cuántico se encuentran más desestabilizados energéticamente por el campo magnético que aquellos estados sin nodos radiales. Este hecho provoca la existencia de varios *cruzamientos evitados* (*anticrossings*) para los distintos niveles energéticos de una determinada simetría,  $M$  (por ejemplo,  $2S_0$  y  $1F_0$ , para  $B \approx 80$  T, ver figura (33)b).

Por lo que respecta a los estados de huecos, realizamos un estudio similar al de electrones. Es decir, estudiamos la evolución con el campo magnético de los niveles de energía para dos nanocristales de diferente tamaño (diámetros,  $d = 6$  y  $d = 16$  nm). Los parámetros de Luttinger empleados en los cálculos son  $\gamma_1 = 19.7$  y  $\gamma = 8.4$ ,



que determinan unas masas efectivas para el *heavy hole* y el *light hole* de  $m_{hh} = 0.345$  y  $m_{lh} = 0.027$ , respectivamente.

La evolución frente al campo magnético de los correspondientes niveles de huecos,  $\tilde{n}Q(F), F_z$ , se detalla en la figura (34). En los cálculos se ha asumido que la altura de la barrera externa es de 4 eV, al igual que en electrones.

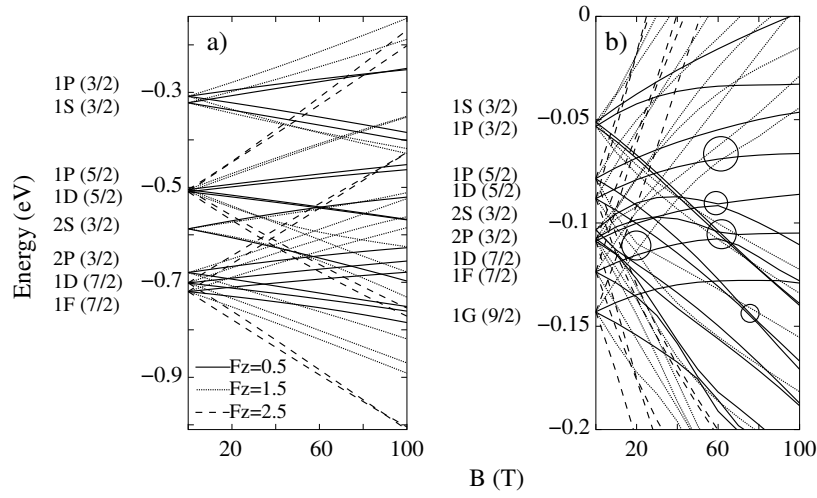


Figura 34: Niveles de huecos,  $\tilde{n}Q(F), F_z$ , para un nanocrystal uniforme de InAs con diámetro *a)*  $d = 6$  nm, *b)*  $d = 16$  nm.  $F_z = \pm\frac{1}{2}$ , línea continua;  $F_z = \pm\frac{3}{2}$ , puntos;  $F_z = \pm\frac{5}{2}$ , rayas. Los círculos en la subfigura b) señalan anticruzamientos [44].

La primera diferencia significativa entre ambos nanocristales hace referencia a la simetría del estado fundamental en ausencia de campo magnético. Mientras que para el nanocrystal pequeño el estado  $1P(\frac{3}{2})$  es el fundamental;  $1S(\frac{3}{2})$ , lo es para el nanocrystal grande. En ambos casos la diferencia energética entre el estado fundamental y el primer estado excitado es pequeña.

En cuanto a la dependencia de los niveles energéticos frente al campo magnético, ésta es casi exclusivamente lineal para el nanocrystal más pequeño en todo el rango de campos magnéticos estudiado. En cambio, el término cuadrático cobra importancia para el nanocrystal más grande, tal y como ocurría para el caso de los electrones. Dado que el término lineal es proporcional a  $|F_z|$ , al aumentar el valor de  $|F_z|$  disminuye el peso relativo del término cuadrático frente al lineal. Así pues, para estados con  $F_z = \pm\frac{1}{2}$ , el término cuadrático es significativo, incluso para *campos de laboratorio*, mientras que para estados con  $F_z = \pm\frac{5}{2}$ , el término lineal domina para campos del orden de 50 T.

Para los estados de huecos, los niveles de Landau, y por tanto las correspondientes órbitas de Landau, no se encuentran bien definidas debido a que las subbandas de *heavy hole* y *light hole* se encuentran mezcladas incluso para campos magnéticos elevados. No obstante, podemos estimar el valor de  $\rho_0$  mediante la fórmula:

$$\rho_0 = \sqrt{(2|F_z| + 1)} \frac{\hbar}{eB} \quad (162)$$

Como para los estados con  $|F_z| = \frac{1}{2}$ ,  $\rho_0 > 3$  nm (incluso para  $B = 100$  T), únicamente el término lineal resulta significativo en el caso del nanocristal más pequeño. Por contra, como  $\rho_0 = 7$  nm para  $B = 25$  T, el comportamiento de los estados con  $|F_z| = \frac{1}{2}$  es cuadrático para el nanocristal grande.

La figura (34) muestra que el comportamiento de las diferentes parejas de estados  $\pm F_z$  correspondientes a un  $|F_z|$  dado difieren al aplicar un campo magnético. Por ejemplo, para  $B = 50$  T, la diferencia energética  $\Delta \left( 2S_{\frac{3}{2}}, +\frac{1}{2} - 1S_{\frac{3}{2}}, -\frac{1}{2} \right)$  es mayor que la correspondiente a los estados  $1P_{\frac{5}{2}}$ ,  $\Delta \left( 1P_{\frac{5}{2}}, +\frac{1}{2} - 1P_{\frac{5}{2}}, -\frac{1}{2} \right)$ . Y, alternativamente, también ocurre que parejas de estados correspondientes a un valor de  $|F_z|$  distinto tengan una separación parecida. Basta comparar la separación energética entre los estados  $\Delta \left( 2S_{\frac{3}{2}}, +\frac{1}{2} - 2S_{\frac{3}{2}}, -\frac{1}{2} \right)$  y  $\Delta \left( 2S_{\frac{3}{2}}, +\frac{3}{2} - 2S_{\frac{3}{2}}, -\frac{3}{2} \right)$ . Este comportamiento es consecuencia de la fuerte mezcla entre las subbandas de *heavy hole* y *light hole*.

Al igual que ocurre para el caso de electrones, los estados de huecos con un número distinto de nodos radiales evolucionan de forma diferente frente al campo magnético. Esta situación genera varios cruzamientos evitados que pueden observarse en el caso del nanocristal de mayor tamaño (círculos en fig. 34b).

Por último, consideramos la evolución frente al campo magnético de la zona de energía más baja en el espectro de transiciones hueco-electrón para los nanocristales uniformes con diámetro 6 y 16 nm. A pesar de que el campo magnético rompe la simetría esférica empleamos únicamente dos parámetros de Luttinger (aproximación esférica) al objeto de establecer una adecuada correlación con los resultados en ausencia de campo magnético (esféricos). Además, restringimos el rango de campos magnéticos estudiado a aquellos *campos de laboratorio*; es decir, desde  $B = 0$  T hasta  $B = 40$  T, en intervalos de 10 T.

El espectro energético de huecos es más denso que el de electrones, por lo cual para el nanocristal con  $d = 6$  nm se han calculado únicamente las transiciones entre el estado fundamental de electrones ( $1s$ ), y los cinco primeros niveles de huecos:  $1P_{3/2}$ ,  $1S_{3/2}$ ,  $1P_{5/2}$ ,  $1D_{5/2}$ ,  $2S_{3/2}$ . Esto representa 24 transiciones a la función de electrones  $1s|S\alpha\rangle$  (y otras 24 más hasta la correspondiente función degenerada de espín  $\beta$ ,  $1s|S\beta\rangle$ ).

En ausencia de campo magnético, la simetría del problema es esférica con lo que la regla de selección es  $\delta_{lL}$ . Es decir, sólo están permitidas las transiciones entre estados de electrones y componentes de huecos que presentan el mismo momento angular orbital.

De acuerdo con la regla de selección  $\delta_{lL}$ , en ausencia de campo magnético sólo las transiciones  $1s \leftarrow 1S_{3/2}$  y  $1s \leftarrow 2S_{3/2}$  están permitidas en el rango de energías estudiado. Al aplicar un campo magnético, las componentes  $F_z$  de los estados de huecos,  $\tilde{n}S_{3/2}$ , rompen su degeneración por lo que cada una de las bandas permitidas para  $B = 0$  T se divide en cuatro componentes ( $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ ). La figura (35) muestra el correspondiente espectro en función del campo magnético para las transiciones hueco-electrón de menor energía. Dado que el nanocristal estudiado es pequeño, el confinamiento cuántico es severo por lo que las transiciones se encuentran bien separadas y resulta fácil seguir la evolución lineal (tipo Zeeman) con el campo magnético de las dos bandas de absorción:  $1s \leftarrow 1S_{3/2}$  y  $1s \leftarrow 2S_{3/2}$  (fig. 35).

Los cálculos muestran que aquellas transiciones prohibidas en ausencia de campo magnético por la regla de selección  $\delta_{lL}$  permanecen básicamente prohibidas incluso en presencia de campos magnéticos elevados. De hecho, sólo un par de transiciones débiles,  $1s \leftarrow 1D_{5/2}(F_z = \pm 1,5)$ , presentan una intensidad no nula para campos iguales o superiores a 30 T. Para  $B = 35$  T, el estado  $1D_{5/2}(F_z = -1,5)$  se *anticruza* con el estado  $1P_{5/2}(F_z = -1,5)$ . En ese punto, ambos estados intercambian sus funciones de onda, de modo que la transición  $1s \leftarrow 1P_{5/2}(F_z = -1,5)$  aparece para  $B = 40$  T entre las componentes  $\pm F_z$  de la transición  $1s \leftarrow 2S_{3/2}$ . La transición  $1s \leftarrow 1P_{5/2}(F_z = -1,5)$  se señala con una flecha en la figura (35).

En el nanocristal de 16 nm de diámetro, el confinamiento cuántico no es tan severo como para el nanocristal de 6 nm, lo que provoca que tanto el espectro de electrones como el de huecos sean más densos. Esta cercanía entre los niveles energéticos determina que, al aplicar un campo magnético, las componentes  $\pm F_z$  correspondientes a distintas bandas aparezcan mezcladas en una misma región del espectro. Asimismo, en la zona de menor energía del espectro aparecen transiciones permitidas por la regla de selección  $\delta_{lL}$ , las cuales se han estabilizado por la acción del campo magnético.

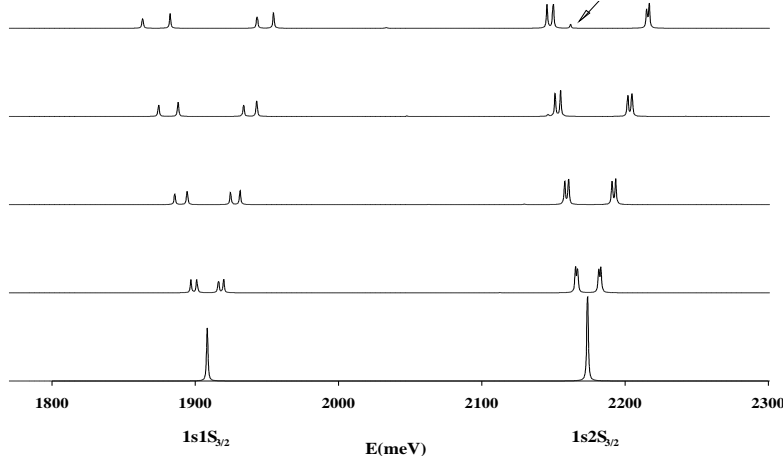


Figura 35: Espectro magneto-óptico para un nanocristal esférico de InAs con diámetro,  $d = 6$  nm. Los diferentes espectros corresponden a  $B = 0$  T (inferior) hasta  $B = 40$  T (superior), en intervalos de 10 T. La energía de las transiciones se expresa en meV, mientras que la intensidad de absorción presenta unidades arbitrarias. En la figura se incluye el etiquetado de las bandas de absorción en ausencia de campo magnético. La flecha señala la transición  $1s \leftarrow 1P_{5/2}(F_z = -1,5)$  [105].

Las consideraciones anteriores provocan que en los cálculos debamos incluir, además del estado fundamental de electrones ( $1s$ ), el primer estado excitado,  $1p$  (componentes  $1p_{-1}, 1p_0, 1p_{+1}$ ), y la componente  $m = -2$  del estado  $1d$ . Por lo que respecta a los huecos, consideramos los 12 primeros estados,  $\tilde{n}Q_F$ , para las transiciones  $1s \leftarrow \tilde{n}Q_F$  (74 transiciones hasta el estado electrónico  $1s |S\alpha\rangle$ , que se reducen a 48, por la regla de selección  $\delta_{mM}$ ) y los 5 primeros estados de huecos para las transiciones que involucran estados excitados de electrones.

La figura (36) muestra la evolución respecto al campo magnético de la parte baja del espectro energético para las transiciones hueco-electrón. En ausencia de campo magnético se observan 5 transiciones:  $1s \leftarrow 1S_{3/2}$ ,  $1s \leftarrow 2S_{3/2}$ ,  $1s \leftarrow 3S_{3/2}$ ,  $1p \leftarrow 1P_{3/2}$  y  $1p \leftarrow 1P_{5/2}$ . Al aplicar un campo magnético, los estados de electrones y huecos se dividen en  $2k + 1$  componentes ( $k = l$  para electrones y  $k = F$ , para huecos). De este modo, las transiciones  $1s \leftarrow \tilde{n}S_{3/2}$  se separan en 4 componentes, la  $1p \leftarrow 1P_{3/2}$  lo hace en 10 (y no 12, porque las transiciones  $1p(m = +1) \leftarrow 1P_{3/2}(F_z = -3/2)$  y  $1p(m = -1) \leftarrow 1P_{3/2}(F_z = 3/2)$  están prohibidas por la regla de selección  $\delta_{mM}$ ) y la transición  $1p \leftarrow 1P_{5/2}$  se separa en 12 componentes (y no 18, por similares razones).

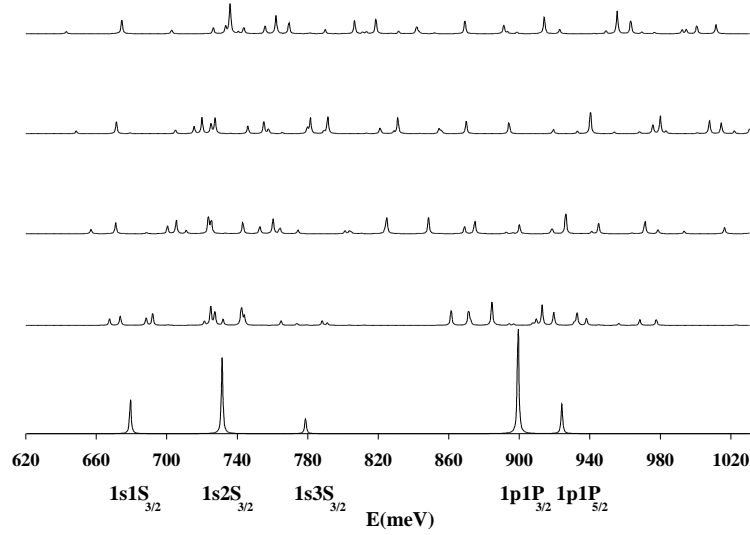


Figura 36: Espectro magneto-óptico para un nanocristal esférico de InAs de diámetro  $d = 16$  nm. En la figura se incluyen los espectros para diferentes campos magnéticos, desde  $B = 0$  T (parte inferior) hasta  $B = 40$  T (parte superior), en intervalos de 10 T [105].

Para campos magnéticos no muy elevados ( $B = 10$  T), las componentes correspondientes a las transiciones  $1s \leftarrow \tilde{n}S_{3/2}$ ,  $\tilde{n} = 1, 2, 3$  se encuentran bien separadas, pero no ocurre lo mismo para el caso de las transiciones  $1p \leftarrow 1P_{3/2}$  y  $1p \leftarrow 1P_{5/2}$ , cuyas componentes aparecen mezcladas en la misma región del espectro. Tal y como hemos comentado con anterioridad, existen transiciones correspondientes a bandas con una alta energía que se ven estabilizadas por la aplicación de un campo magnético. Éste es el caso de las transiciones  $1s \leftarrow 1D_{7/2}(F_z = -1,5)$ ,  $1s \leftarrow 1D_{5/2}(F_z = -1,5)$  y  $1s \leftarrow 2P_{3/2}(F_z = -0,5)$ , las cuales aparecen a las energías de 727, 732 y 744 meV, respectivamente. Este hecho justifica el número de señales observadas en el espectro a campo  $B = 10$  T, en la zona donde las componentes de la banda  $1s2S_{3/2}$  se separan.

La conclusión más importante que se extrae de la evolución del espectro óptico frente al campo magnético es que las transiciones más intensas en presencia de campos magnéticos elevados ( $B = 40$  T) se corresponden con transiciones permitidas por la regla de selección  $\delta_{lL}$ . En algunos casos, la existencia de *cruzamientos evitados* (los estados intercambian, en gran medida, sus respectivas funciones de onda) provoca un diferente etiquetado de las funciones de onda. De entre todos los cruzamientos evitados destacamos el que se da (para campos inferiores a 10 T) entre los estados de huecos  $1S_{3/2}(F_z = -1,5)$  y  $1P_{3/2}(F_z = -1,5)$ , ya que provoca un cambio en la simetría del estado fundamental de huecos, que tiene consecuencias sobre el espectro magneto-óptico. Al aumentar el valor del campo magnético, la transición

fundamental se debilita e incrementa paulatinamente su separación con respecto a la primera transición ópticamente activa (fig. 36). Este efecto, que se conoce con el nombre de *magnetoexcitación oscuro*, puede medirse en los experimentos de fotoluminiscencia.

Seguir la evolución de las distintas componentes en los espectros de la figura (36) resulta bastante complicado. Por ello, incluimos el espectro magneto-óptico resultado de aplicar luz polarizada en la dirección  $z$  y considerar exclusivamente las transiciones hasta la componente de electrones  $|S\alpha\rangle$  (fig. 37). Bajo estas condiciones, únicamente las transiciones desde la componente de huecos ( $F_z - 1/2$ ) están permitidas, de forma que las transiciones  $1s \leftarrow \tilde{n}S_{3/2}$  no se dividen y las bandas  $1p1P_{3/2}$  y  $1p1P_{5/2}$ , lo hacen en tres componentes cada una ( $p_{-1}, p_0, p_{+1}$ ).

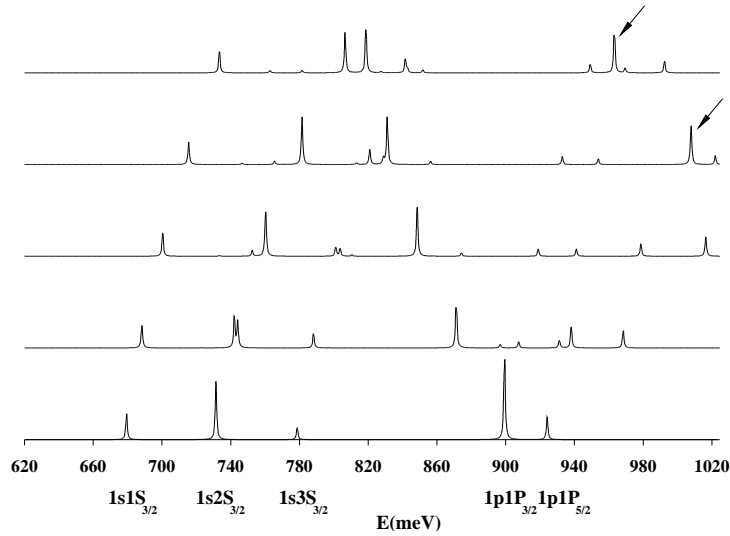


Figura 37: Espectro magneto-óptico para un nanocrystal esférico de InAs con diámetro 16 nm, utilizando luz polarizada en la dirección  $z$ . Sólo se incluyen las transiciones hasta la componente de electrones  $|S\alpha\rangle$ . El rango de campos magnéticos varía desde  $B = 0$  T (abajo) hasta  $B = 40$  T (arriba), en intervalos de 10 T [105].

El espectro magneto-óptico resultante es lo suficientemente simple como para seguir la evolución de las transiciones respecto al campo magnético y evidencia de forma clara cómo aquellas transiciones prohibidas en ausencia de campo no presentan una intensidad apreciable al aplicar un campo magnético elevado <sup>32</sup>.

<sup>32</sup>Las bandas de absorción marcadas mediante una flecha en los espectros  $B = 30$  y  $B = 40$  T de la figura (37) corresponden a la transición  $1d(m = -2) \leftarrow 1D_{5/2}(F_z = -2,5)$ , la cual resulta energéticamente estabilizada por la acción de un campo magnético.

## 5.2. Heteroestructuras multicapa

Consideramos dos tipos distintos de heteroestructuras multicapa: la *barrera* (*quantum dot - quantum barrier*) y el *pozo* (*quantum dot - quantum well*). En la primera de estas topologías, intercalamos una capa esférica de 1 nm de espesor compuesta por un material semiconductor (GaAs, para electrones y InP, para huecos)<sup>33</sup> con un *gap* de energía prohibida mayor que el del material que integra las capas interna y exterior del nanocrystal (InAs). Por lo tanto, la capa intercalada actúa a modo de barrera. La topología del sistema y el correspondiente perfil de potenciales se muestran en la figura (38).

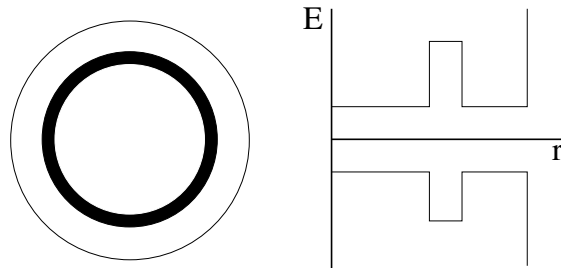


Figura 38: Heteroestructura esférica con topología de *barrera* (*quantum dot - quantum barrier*) junto con el correspondiente perfil de potenciales.

Ya que estamos interesados en describir los estados que presentan energías por debajo de la barrera (y por tanto, poca densidad de carga en la región de la barrera), se ha empleado la masa efectiva (para electrones) y los parámetros de Luttinger (para huecos) correspondientes al InAs en toda la heteroestructura. Al igual que realizamos para el caso del nanocrystal uniforme, asumimos una barrera de 4 eV de potencial para describir el medio externo. Además de estudiar los efectos de la acción de un campo magnético, incidiremos en la influencia sobre el espectro electrónico de pequeñas variaciones en el grosor de la capa exterior de InAs (2 y 3.5 nm de radio).

Modelamos la heteroestructura de barrera mediante una capa interna de InAs (7 nm de radio), una barrera de 1 nm de espesor de GaAs y una tercera capa exterior de InAs. Para esta última capa se han considerado dos espesores distintos (2 y 3.5 nm). El *band-offset* que existe entre el InAs y el GaAs es de aproximadamente 1 eV para las bandas de conducción.

<sup>33</sup>El hecho de que no empleemos el mismo material para el estudio de electrones y huecos se debe al pequeño *band-offset* entre las bandas de conducción para el sistema InAs/InP/InAs ( $\Delta V_e = 0.52$  eV), el cual limita el número de estados *ligados* (con energía por debajo de la barrera de InP). Debido a que el espectro de electrones es menos denso que el de huecos se ha escogido una pareja de materiales con un *band-offset* mayor para estudiar el comportamiento de los estados excitados.

La evolución de los niveles de electrones respecto del campo magnético se muestra en la figura (39). La forma general que presentan estos espectros se asemeja a la del nanocrystal uniforme de diámetro  $d = 23$  nm estudiado con anterioridad (fig. 33). La razón de esta similitud se debe a que las nanoestructuras de barrera presentan un confinamiento global ( $d = 20$  y  $23$  nm) similar al nanocrystal uniforme.

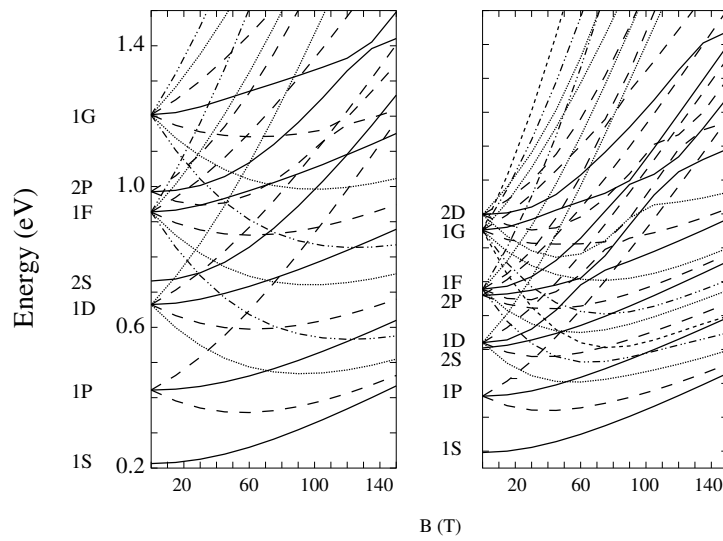


Figura 39: Evolución de los niveles de electrones frente al campo magnético para una heteroestructura con topología de *barrera*: a) InAs (7 nm) // GaAs (1 nm) // InAs (2 nm); b) InAs (7 nm) // GaAs (1 nm) // InAs (3.5 nm).  $M = 0$ , línea continua;  $M = \pm 1$ , rayas;  $M = \pm 2$ , puntos;  $M = \pm 3$ , raya - doble punto. La simetría de los niveles en ausencia de campo magnético,  $\tilde{n}L$ , se incluye en las figuras [43].

La comparativa entre las dos heteroestructuras de la figura (39) muestra (a campo nulo) una reordenación de los niveles energéticos con un número distinto de nodos radiales (parejas de estados  $-1D$ ,  $2S$ - y  $-1F$ ,  $2P$ -). Este fenómeno se produce porque al aumentar el espesor de la capa exterior se favorece la estabilización energética de aquellos estados ( $2S$  ó  $2P$ ) que, debido a su nodo radial, presentan una apreciable densidad de carga en el exterior del nanocrystal. Como los estados  $2S_0$  y  $2P_0$  contribuyen al segundo nivel de Landau, mientras que el  $1D_0$  y el  $1F_0$  lo hacen al primer nivel de Landau, se observa la existencia de varios cruzamientos evitados al aplicar un campo magnético. Para mostrar de forma gráfica el cruzamiento evitado (o *anticruzamiento*), incluimos los diagramas de contorno para la densidad de carga de los estados  $2S_0$  y  $1D_0$  en ausencia y presencia ( $B = 40$  T) de campo magnético, para los dos nanocrystal estudiados.



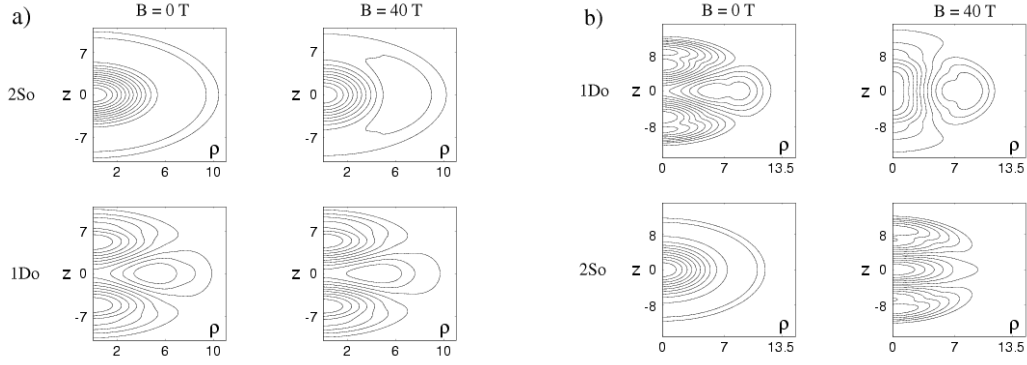


Figura 40: Diagramas de contorno para la densidad de carga de los estados de electrones  $1D_0$  y  $2S_0$ , en ausencia y presencia ( $B = 40$  T) de campo magnético. Se consideran las heteroestructuras de barrera con un grosor,  $w$ , de la capa externa de: a)  $w = 2$  nm, b)  $w = 3.5$  nm [43].

Para el nanocristal con una capa exterior de 2 nm (fig. 40a), la aplicación de un campo magnético provoca exclusivamente la contracción de la carga en el plano  $(x, y)$ . Sin embargo, la existencia de un cruzamiento evitado entre los estados  $2S_0$  y  $1D_0$  en el nanocristal con 3.5 nm de espesor (fig. 40b) ocasiona que ambos estados *intercambien* sus funciones de onda.

El hecho de que, en ausencia de campo magnético, algunos estados excitados alberguen mayoritariamente su densidad de carga en la capa externa puede ser aprovechado con utilidad práctica. Tomemos como ejemplo el estado  $1F_3$  de la heteroestructura con  $w = 3.5$  nm. En ausencia de campo magnético, el máximo de su densidad de carga se localiza en el anillo ( $\rho_{ext}, z \approx 0$ ), donde  $\rho_{ext}$  corresponde al radio de la capa exterior. Mediante la aplicación de un campo magnético podemos confinar la densidad de carga en la capa interior, como se ilustra en la figura (41). La transición desde un confinamiento en la capa externa hasta un confinamiento en el *core* interno puede emplearse con utilidad práctica para modificar la intensidad de las transiciones en los espectros de absorción magneto-óptica o para alterar la fortaleza del enlace en el caso de puntos cuánticos acoplados.

Por lo que respecta a los estados de huecos, conservamos los mismos parámetros estructurales que para el caso de electrones (capa interna de InAs -7 nm-), con la única diferencia que ahora la barrera de 1 nm de espesor está compuesta por InP, en lugar de GaAs. El *band off-set* para las bandas de valencia entre el InAs y el InP es de 0.42 eV. Al igual que para el caso de electrones, consideramos dos espesores distintos (2 y 3.5 nm) para la capa externa de InAs.

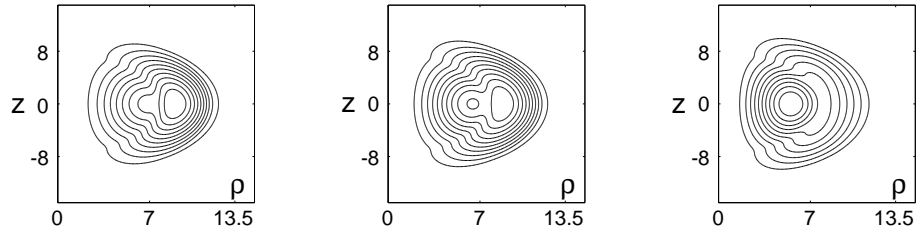


Figura 41: Diagramas de contorno para la densidad de carga del estado  $1F_3$  a distintos campos magnéticos:  $B = 0, 50$  y  $100$  T (de izquierda a derecha). Las coordenadas  $\rho$  y  $z$  se expresan en nm [43].

En la figura (42) se muestra la evolución de los niveles de huecos con el campo magnético para los dos nanocristales con topología de barrera que acabamos de describir. A modo de comparativa, también se incluyen los resultados para el nanocristal uniforme de InAs de diámetro,  $d = 16$  nm. En huecos se observan efectos similares a los anteriormente descritos para el caso de electrones. En concreto, al aumentar el grosor de la capa externa se observa la estabilización de los niveles de huecos que presentan nodos radiales con respecto a aquéllos sin nodos radiales, próximos en energía.

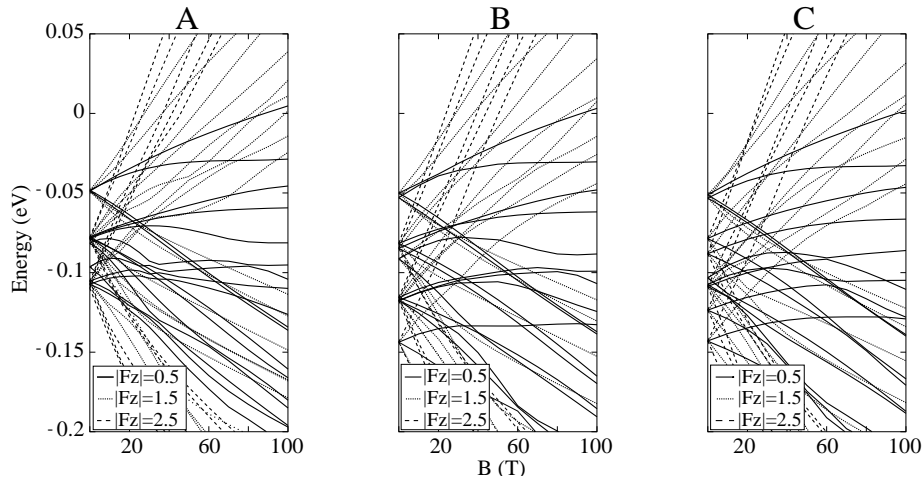


Figura 42: Evolución de los niveles de huecos frente al campo magnético para: *A*, la heteroestructura multicapa InAs (7 nm) // InP (1 nm) // InAs (3.5 nm); *B*, la misma heteroestructura que *A* pero con una capa externa de 2 nm de espesor; *C*, un nanocristal uniforme de InAs de diámetro,  $d = 16$  nm [44].

Los diagramas de contorno para las densidades de carga de los estados con nodos radiales ( $2S_{3/2}$ ,  $2P_{3/2}$ ,  $3S_{3/2}$ ) muestran que dichos estados localizan fundamentalmente su densidad de carga en la capa más externa (especialmente los estados  $2P_{3/2}$  y  $3S_{3/2}$ ) tal y como se observa en la figura (43). Por ello, el confinamiento magnético es particularmente importante y estos estados muestran una dependencia cuadrática con el campo magnético más acusada, que es la responsable de la existencia de varios cruzamientos evitados. Dado que la dependencia de los niveles de huecos con  $|F_z| \geq 3/2$  es casi exclusivamente lineal, los estados con una componente de  $F_z$  negativa y elevada se convierten en el estado fundamental al aplicar un campo magnético (fig. 42).

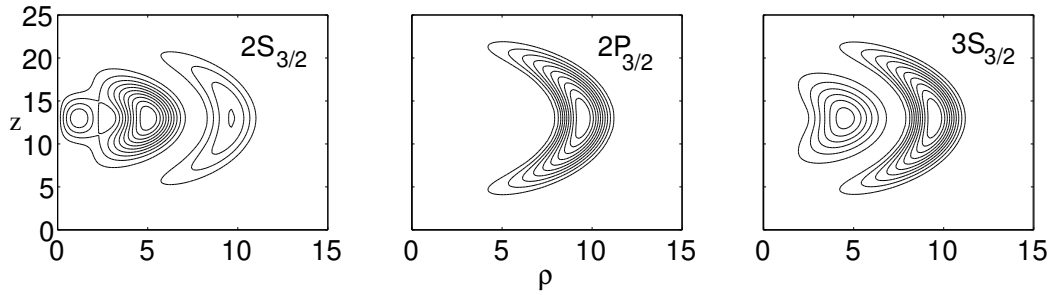


Figura 43: Diagramas de contorno para la densidad de carga de los estados de huecos:  $2S_{3/2}$ ,  $2P_{3/2}$  y  $3S_{3/2}$  en la heteroestructura de barrera: InAs (7 nm) // InP (1 nm) // InAs (3.5 nm) [44].

Si la capa esférica que intercalamos en el nanocrystal está constituida por un material semiconductor con un *band gap* inferior (GaAs, para electrones; y InP, para huecos) al del material que lo rodea (InAs) tenemos un *pozo cuántico* (*quantum dot - quantum well*). Este tipo de heteroestructura se encuentra representada junto con el correspondiente perfil de potenciales en la figura (44). El pozo cuántico estudiado consta de una capa interna de 8 nm de radio que actúa a modo de barrera, una capa intermedia de InAs cuyo grosor es de 2 nm y una tercera capa exterior que actúa como barrera, de 2 nm de espesor. Como en los casos anteriores, la altura de la barrera de potencial que modela el medio externo es de 4 eV y se asume una masa efectiva (electrones) y unos parámetros de Luttinger (huecos) constantes e iguales a los del material que integra el pozo (InAs) para toda la heteroestructura.

La evolución de los niveles de electrones frente al campo magnético para esta heteroestructura se muestra en la figura (45). A diferencia de las nanoestructuras anteriores, el espectro de electrones del pozo cuántico muestra un cambio progresivo en la simetría del estado fundamental, al aumentar el campo magnético. Para campos magnéticos inferiores a 20 T, el estado fundamental es el  $1S_0$ ; entre 20 y 40 T,

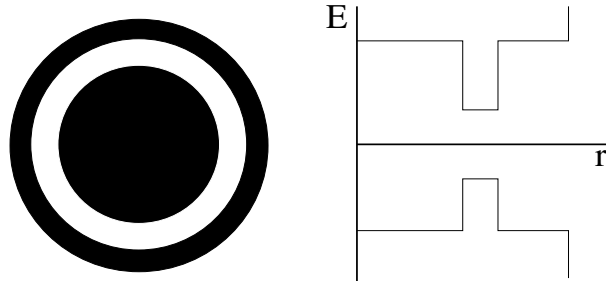


Figura 44: Heteroestructura esférica con topología de *pozo* (*quantum dot - quantum well*) junto con el correspondiente perfil de potenciales.

pasa a ser el  $1P_{-1}$ ; entre 40 y 60 T, el  $1D_{-2}$ ; después el estado  $1F_{-3}$ ... La función de onda para el primer estado de cada simetría  $M$  presenta su densidad de carga localizada casi en su totalidad en el pozo. Por ello, todos estos estados presentan un valor expectación para  $\langle \rho^2 \rangle$  similar y, en consecuencia, un parecido comportamiento cuadrático frente al campo magnético. Puesto que, en ausencia de campo, los estados consecutivos se encuentran muy próximos en energía, el término lineal (tipo Zeeman) del campo magnético provoca un cambio progresivo en la simetría del estado fundamental. Este comportamiento es similar al observado en anillos cuánticos bidimensionales [101, 102].

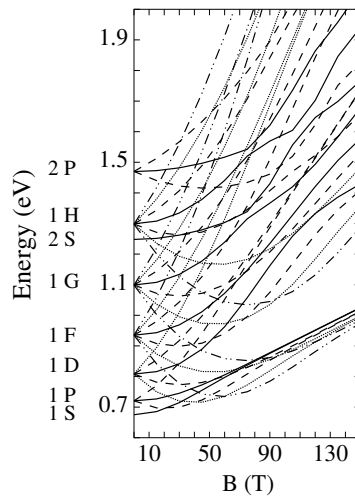


Figura 45: Niveles electrónicos para la heteroestructura de *pozo*: GaAs (8 nm) // InAs (2 nm) // GaAs (2 nm). Se incluye la notación esférica de los estados en ausencia de campo,  $\tilde{n}L$ .  $M = 0$ , línea continua;  $M = \pm 1$ , rayas;  $M = \pm 2$ , puntos;  $M = \pm 3$ , rayas y puntos [43].

Por lo que respecta a los estados de huecos, en la figura (46) se presenta la evolución frente al campo magnético de los estados con simetría  $F_z = \pm 0,5, \pm 1,5$  y  $\pm 2,5$  de menor energía. A diferencia de lo que ocurre en la heteroestructura de *barrera*, las energías de los estados de la heteroestructura de *pozo* presentan una dependencia cuadrática con el campo magnético, incluso para campos poco intensos. Este efecto, que también ha sido observado en anillos cuánticos, se debe a la concentración de la densidad de carga en el pozo, lo que provoca que  $r_{max}$  sea superior a  $\rho_0$ , incluso para campos magnéticos muy pequeños.

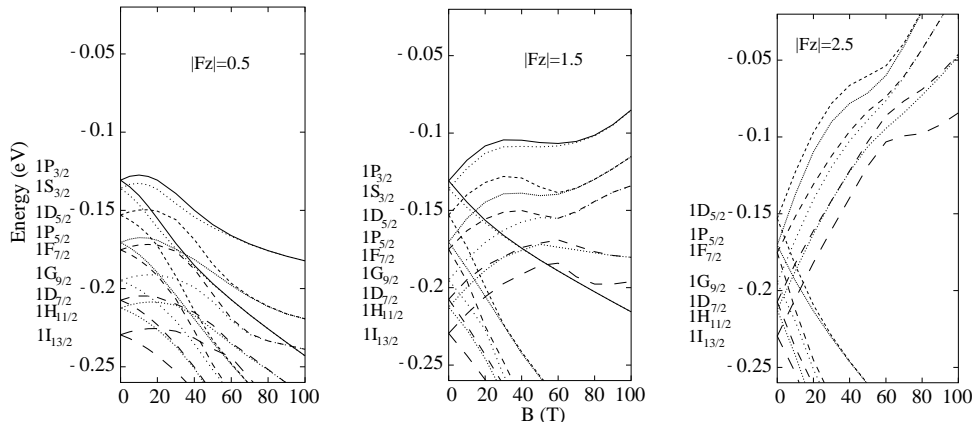


Figura 46: Niveles de huecos para la heteroestructura de *pozo*: InP (8 nm) // InAs (2 nm) // InP (2 nm). Se incluye la notación esférica de los estados en ausencia de campo,  $\tilde{n}Q_F$ . Los distintos estados de simetría  $F_z$  ( $|F_z| = 0.5, 1.5$  y  $2.5$ ) se representan en gráficas separadas para facilitar la lectura del espectro [44].

Otra diferencia con respecto a la heteroestructura de *barrera* es la ausencia, en la zona baja del espectro, de estados de simetría  $2Q_F$  (estados con nodo radial). En la heteroestructura de *barrera*, los estados  $2Q_F$  presentan su superficie nodal en la zona de la barrera. En consecuencia, su densidad de carga se puede localizar indistintamente en los pozos interno y externo de InAs, sin que este hecho suponga una desestabilización energética. En cambio, para la topología de *pozo*, la superficie nodal se sitúa en el estrecho pozo de InAs, por lo que parte de su densidad de carga se debe localizar en la zona de la barrera. Esta situación provoca un aumento en la energía de los estados  $2Q_F$ . El primero de estos estados que se observa,  $2D_{7/2}$ , posee una energía de  $-0.307$  eV.

En huecos, el término lineal del campo magnético también provoca un cambio secuencial en la simetría del estado fundamental. Sin embargo, este cambio no se da para valores consecutivos de  $F_z$ , tal y como sucede en electrones.

En ambos casos (electrones -fig. 45- y huecos -fig. 46-) los dos primeros estados de cada simetría  $M$  (ó  $F_z$ ) se aproximan hasta convertirse en cuasi-degenerados para campos magnéticos intensos. Este hecho se observa para las parejas de estados de electrones  $(1S_0, 1P_0)$ ,  $(1P_{-1}, 1D_{-1})$ ,  $(1D_{-2}, 1F_{-2})$ ,  $(1P_{+1}, 1D_{+1})$ ,  $(1D_{+2}, 1F_{+2})$ ... Para campos magnéticos intensos, todos estos niveles energéticos que contribuyen al primer nivel de Landau se agrupan en un único nivel *ligado* (con energía por debajo de la barrera de GaAs). De forma análoga, para campos elevados, el espectro de huecos consta de una serie de parejas de estados cuasi-degenerados. En el espectro de la figura (46) distinguimos las siguientes parejas:  $(1P_{3/2}, 1/2 - 1S_{3/2}, 1/2)$ ,  $(1P_{3/2}, -1/2 - 1S_{3/2}, -1/2)$ ,  $(1P_{3/2}, 3/2 - 1S_{3/2}, 3/2)$ ,  $(1P_{3/2}, -3/2 - 1S_{3/2}, -3/2)$ ,  $(1D_{5/2}, 5/2 - 1P_{5/2}, 5/2)$ ...

En la figura (47) se han representado los diagramas de contorno para las densidades de carga de la pareja de estados de electrones  $(1S_0, 1P_0)$  a  $B = 0$  y  $B = 100$  T. El estado  $1P_0$  presenta, en ausencia de campo magnético, una simetría parecida a la del orbital  $p_z$ . Al aplicar un campo magnético, la densidad de carga se intenta localizar en la correspondiente órbita de Landau. Sin embargo, la contracción de la carga en el plano  $(x, y)$  choca con la barrera interna de GaAs, lo que provoca que la carga se localice finalmente a lo largo del eje  $z$  en las dos zonas de pozo. Un efecto similar ocurre para el estado  $1S_0$ , con la diferencia que mientras el estado  $1S_0$  presenta el mismo signo en todo el espacio, el estado  $1P_0$  posee un plano nodal en  $z = 0$ .

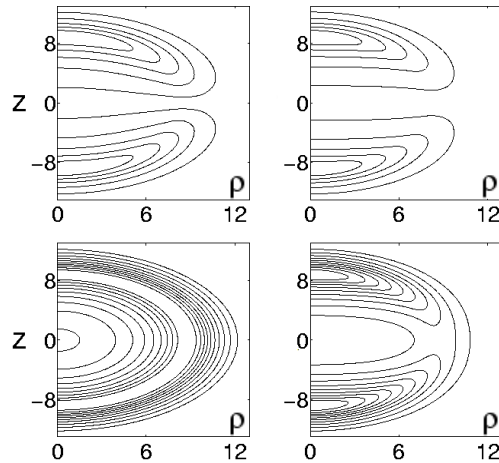


Figura 47: Heteroestructura de pozo. Diagramas de contorno para la densidad de carga de los estados de electrones  $1P_0$  (arriba) y  $1S_0$  (debajo) para  $B = 0$  T (izquierda) y  $B = 100$  T (derecha). Las coordenadas  $z$  y  $\rho$  se expresan en nm [43].

Un efecto similar ocurre para el caso de huecos. Los diagramas de contorno de la figura (48) ilustran las densidades de carga para el estado  $1P_{3/2, 1/2}$  y la diferencia energética entre este estado y el  $1S_{3/2, 1/2}$  a  $B = 0, 50$  y  $100$  T. Al aplicar un campo magnético creciente la diferencia entre las densidades de carga de los estados  $1S_{3/2}$  y  $1P_{3/2}$  desaparece.

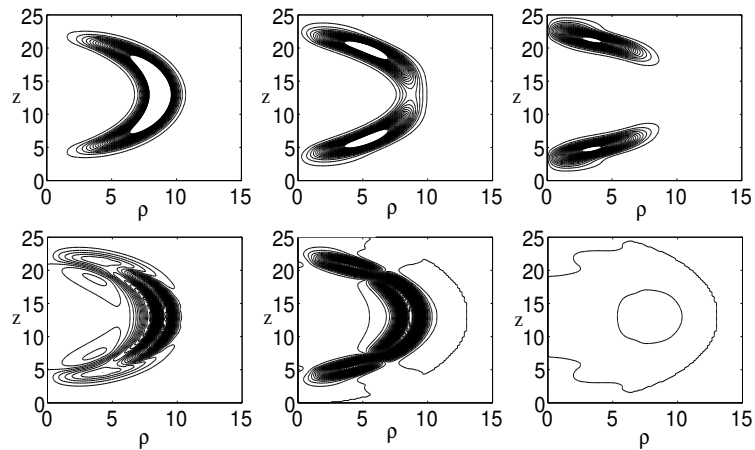


Figura 48: Diagramas de contorno para la densidad de carga del estado de huecos  $1P_{3/2, 1/2}$  (arriba) y diferencia de densidades entre los estados  $(1P_{3/2, 1/2} - 1S_{3/2, 1/2})$  (abajo) para una heteroestructura de pozo. Los campos magnéticos estudiados son (de izquierda a derecha)  $B = 0, 50$  y  $100$  T [44].

Estos diagramas de densidad de carga ponen de manifiesto que en un régimen de confinamiento magnético severo se da la reducción efectiva de la dimensionalidad del sistema. De un confinamiento tridimensional se pasa a uno monodimensional en la dirección  $z$ . Las parejas de estados convergentes en los espectros de las figuras (45) y (46) constituyen las soluciones *par* e *impar* de un doble pozo monodimensional.

## 6. Propiedades colectivas: sistemas de puntos cuánticos acoplados

Actualmente, los sistemas compuestos por un número finito de puntos cuánticos acoplados (*moléculas artificiales*) y las matrices de nanocristales semiconductores (*sólidos cuánticos*) están siendo objeto de un exhaustivo estudio por parte de teóricos y experimentalistas [106]-[114]. Este interés está propiciado por las prometedoras aplicaciones prácticas que entraña su utilización en nuevos dispositivos opto-electrónicos [27]-[34].

Los sistemas de puntos cuánticos acoplados pueden estar integrados, en particular, por nanocristales esféricos (sintetizados mediante técnicas de química húmeda) cuyas propiedades magneto-electrónicas se han descrito en el apartado (5). Distintos experimentos demuestran que las propiedades ópticas de las matrices de puntos cuánticos densamente empaquetadas difieren de forma significativa de las observadas para los nanocristales individuales [39, 40]. Las matrices de puntos cuánticos sintetizadas experimentalmente son el resultado de la acción de dos fuerzas de signo opuesto: el acoplamiento y el desorden. Los actuales protocolos sintéticos de la química húmeda proporcionan distribuciones de tamaño inferiores al 5 %, por lo que los cambios en el espectro óptico han sido interpretados en base a la formación de estados deslocalizados a lo largo de la matriz.

La (alta) simetría esférica de los nanocristales individuales explica su tendencia natural a constituir matrices tridimensionales densamente empaquetadas. Los resultados que se exponen a continuación se restringen al caso de sistemas monodimensionales (cadenas) de puntos cuánticos, los cuales se pueden obtener dependiendo de las condiciones experimentales de síntesis [35]-[37]. Estas cadenas presentan simetría axial y han sido estudiadas (en ausencia y presencia de campo magnético) mediante el modelo  $k \cdot p$  descrito en la sección (3.5). A modo de comparación, algunos cálculos también se han realizado con el método *tight-binding*.

La comparativa entre los resultados obtenidos con ambos métodos resulta interesante ya que  $k \cdot p$  y TB difieren en el tratamiento que recibe el medio externo. En la aproximación  $k \cdot p$ , el medio externo (normalmente una disolución acuosa o polimérica) se describe mediante una barrera rectangular de potencial (normalmente de 4 eV). Por lo tanto, en  $k \cdot p$  los nanocristales interactúan, a pesar de que no se encuentren conectados de forma directa, a través de la barrera finita de potencial externo. Por contra, el medio externo que rodea al nanocristal no se representa en la función de onda TB por lo que dos nanocristales interactúan sólo si presentan



al menos un átomo en común <sup>34</sup>. En  $k \cdot p$  no se describen los estados superficiales, por lo que el modelo TB en el que se pasivan los enlaces superficiales es el adecuado para realizar la comparativa. Un buen acuerdo entre los resultados obtenidos con ambas metodologías disipa la posible duda de que los fenómenos encontrados sean dependientes del modelo y no describan la auténtica física del sistema.

---

<sup>34</sup>Por eso, para facilitar la comparativa, en algunos casos asumimos que el nanocrystal descrito por el método  $k \cdot p$  está rodeado por una barrera de potencial elevado (normalmente,  $|V| = 50$  eV).

## 6.1. Moléculas artificiales

Cuando dos puntos cuánticos se acoplan la estructura electrónica que presentan es cualitativamente similar a la que exhiben las moléculas diatómicas. Mediante una analogía química, podemos entender el *enlace* entre los nanocristales en términos de la formación de orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes. Por este motivo, en la literatura, los sistemas de puntos cuánticos acoplados reciben el nombre de *moléculas artificiales*.

Si la *molécula artificial* se compone de dos nanocristales idénticos, los estados de una misma simetría en un punto cuántico se encuentran en resonancia con los del otro nanocristal, por lo que es posible un fuerte acoplamiento. Consideremos el caso de una molécula artificial compuesta por dos nanocristales uniformes y esféricos (radio,  $R = 3$  nm), los cuales se encuentran separados por una distancia,  $d$ . Para la distancia  $d = 0$ , los nanocristales se tocan y para  $d < 0$  se solapan, simulando el efecto de un fuerte acoplamiento en disoluciones muy densas.

La dependencia de los niveles de electrones más bajos con respecto a la separación,  $d$ , se muestra en la figura (49). Los resultados han sido obtenidos con la metodología  $k \cdot p$  (fig. 49a) y TB (fig. 49b). Al objeto de comparar ambos métodos, en la aproximación  $k \cdot p$  se ha asumido que los puntos cuánticos se encuentran rodeados por una barrera de potencial alta ( $V = 50$  eV). Tal y como se muestra en la figura (49), ambos métodos proporcionan una estructura electrónica similar<sup>35</sup>. Para separaciones grandes, los niveles energéticos se corresponden con los del nanocristal aislado. Cada uno de estos niveles se encuentra doblemente degenerado. Al disminuir la distancia de separación, la degeneración se rompe y los niveles energéticos se separan en las combinaciones simétrica y antisimétrica de los estados del punto cuántico individual. Por ejemplo, para el caso del estado  $s$  del nanocristal aislado se forman dos estados deslocalizados de tipo molecular: el enlazante,  $s + s$ , y el antienlazante,  $s - s$ .

La separación entre los niveles simétrico y antisimétrico es más acusada para aquellos estados más excitados y difusos. En la figura (49) se muestra que esta separación es mayor para los estados con  $M = 0$  (línea continua) y decrece al aumentar el valor de  $M$ <sup>36</sup>. Esto es así porque los estados con un valor de  $|M|$  alto no presentan una apreciable densidad de carga a lo largo del eje  $z$ . El ejemplo más simple son los estados  $1P$ . Mientras que el estado  $1P(M = 0)$  presenta la misma simetría que

<sup>35</sup>En la subsección (7.1) se incluye una comparativa más detallada entre los resultados obtenidos con ambas metodologías.

<sup>36</sup>Para los estados con  $M = 2$  (línea de puntos) apenas existe separación entre los niveles de una misma simetría esférica, incluso para  $d = -0.5$  nm.

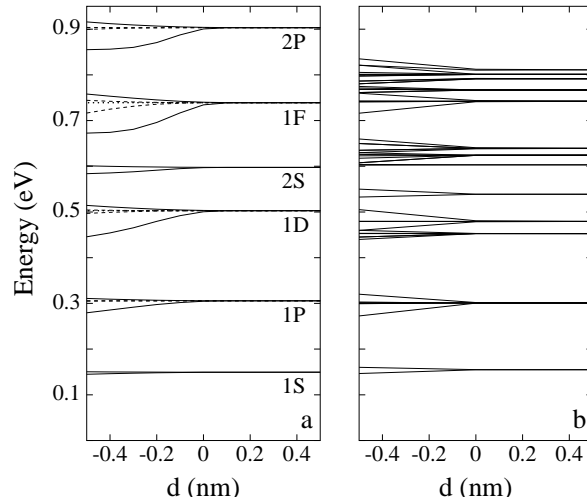


Figura 49: Evolución de los niveles de electrones más bajos frente a la distancia,  $d$ , para una molécula de CdS. Los cálculos han sido realizados mediante: a) el método  $k \cdot p$ ; b) el método TB. En a)  $M = 0$ , línea continua;  $M = 1$ , rayas;  $M = 2$ , línea de puntos. La notación esférica para los estados del nanocrystal aislado ( $d > 0$ ) se incluye en la figura [45].

el orbital  $p_z$ , los estados  $1P(M = \pm 1)$  son combinaciones de funciones de tipo  $p_x$  y  $p_y$ .

Cuando los nanocristales se solapan, la separación entre las componentes simétrica y antisimétrica puede exceder la separación entre los niveles electrónicos del nanocrystal aislado. En tal caso, los estados que corresponden a distintas simetrías esféricas del nanocrystal individual se cruzan y las correspondientes funciones de onda dejan de ser simples combinaciones de tipo simétrico y antisimétrico de los puntos cuánticos individuales. En el caso límite en que  $d \rightarrow -2R$ , los dos nanocristales se solapan completamente y los estados de la molécula convergen con los estados del nanocrystal aislado.

En la figura (50) se muestra el diagrama de densidades de carga para los estados más bajos de electrones cuando  $d = -0.2$  nm y  $d = -2R = -6$  nm. Las combinaciones simétricas ( $nL + nL$ ) convergen hacia los estados  $n(2L)$  y las combinaciones antisimétricas ( $nL - nL$ ) lo hacen hacia los estados  $n(2L + 1)$ . La figura (50) recuerda los diagramas químico-cuánticos clásicos para las moléculas diatómicas.

Para los estados de la banda de valencia, la formación de estos orbitales de tipo molecular se da de forma análoga a cómo se ha mostrado para los estados de electrones.

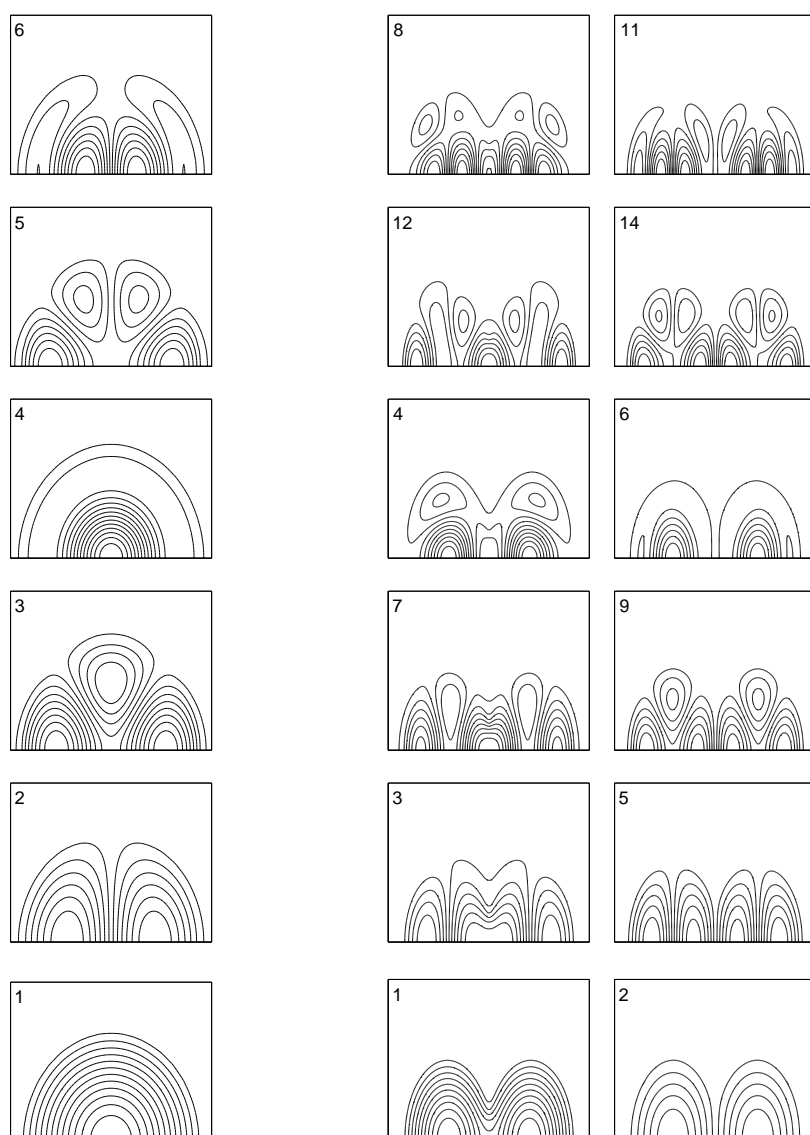


Figura 50: Diagrama de contorno para las densidades de carga de los sucesivos estados de simetría  $M = 0$ : 1S, 1P, 1D, 2S, 1F, 2P para  $d = -6$  nm (izquierda, nanocrystal aislado) y  $d = -2$  nm (derecha, nanocrystals ligeramente solapados). Los números en la parte izquierda de las gráficas muestran hacia qué estado del nanocrystal aislado evolucionan los estados de la *molécula artificial* [45].

Los actuales protocolos sintéticos de la química húmeda permiten *diseñar* a voluntad las características del nanocrystal. En concreto, posibilitan la obtención de nanocrisales multicapa con topología de *antidot* [13, 14]. Es decir, estructuras en las cuales la capa interna actúa como barrera, mientras que la externa lo hace como pozo. Por tanto, las densidades de carga para los estados electrónicos más bajos se localizan en el exterior del nanocrystal. Esta circunstancia permite una mayor interacción entre las nanopartículas y convierte a estos sistemas en los candidatos ideales para estudiar los efectos de acoplamiento.

Consideramos un sistema de dos puntos cuánticos, en el que cada nanocrystal presenta la topología de *antidot*. La capa esférica interna de las nanopartículas es de ZnS y tiene un radio igual a  $W$ , mientras que la capa externa de CdS posee un grosor  $R - W$ , donde  $R$  es el radio total del nanocrystal. Como la energía de *gap* para el ZnS es mayor que la del CdS, la capa interna actúa como barrera y la externa, como pozo. La diferencia entre las bandas de conducción de ambos materiales se modela mediante un potencial de 0.8 eV.

La figura (51) muestra la evolución de los niveles de electrones frente a la distancia de separación,  $d$ , para un sistema de dos nanocrisales de ZnS/CdS, en el que las dimensiones de cada nanocrystal son:  $R = 3.0$  nm y  $R - W = 0.5$  nm. En este tipo de sistema (*antidot*), la separación energética entre los estados que pertenecen a la misma simetría esférica es más pronunciada que para el caso del nanocrystal uniforme de CdS del mismo tamaño,  $R$ . Cuando los dos nanocrisales se solapan de forma leve (es decir, para  $d = -0.2$  nm) los estados que presentan una paridad total impar<sup>37</sup> a lo largo del eje de la *molécula artificial* corresponden, de forma aproximada, con los niveles de la misma simetría para el nanocrystal aislado, tanto en forma como en energía. Los estados de simetría total par muestran, por contra, un fuerte acoplamiento y se encuentran estabilizados.

La estabilización energética del estado fundamental en este tipo de *moléculas artificiales* es significativamente mayor que la estabilización del resto de niveles, cuando la capa externa del nanocrystal presenta un grosor suficiente para albergar toda la densidad de carga. Para ilustrar este efecto, hemos considerado tres *moléculas artificiales* diferentes con dimensiones proporcionales de sus capas: (a)  $R = 3$ ,  $R - W = 0.5$ , (b)  $R = 6$ ,  $R - W = 1$ , (c)  $R = 12$ ,  $R - W = 2$  nm. En la figura (52) se analiza la relación entre la estabilización del estado fundamental (proviniente de la simetría  $s$ ) con respecto a la estabilización del estado enlazante del primer estado

---

<sup>37</sup>Entendemos por paridad total, la paridad del estado en la molécula relativa al punto medio que separa ambos nanocrisales más la paridad dentro del nanocrystal relativa al centro del punto cuántico. Los estados de la molécula que presentan paridad total impar poseen un nodo entre los dos nanocrisales, lo que suprime de forma significativa los efectos de acoplamiento.

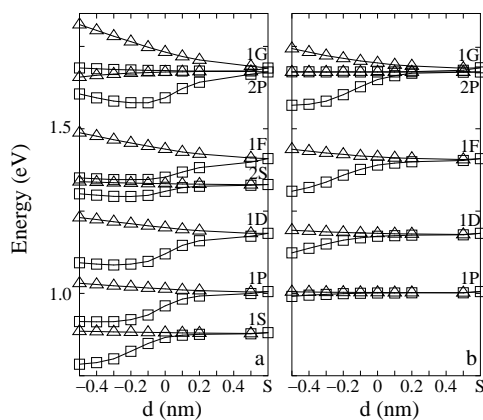


Figura 51: Evolución de los niveles de electrones más bajos frente a la distancia de separación,  $d$ , para una *molécula artificial* de ZnS/CdS. (a)  $M = 0$  y (b)  $M = 1$ . En la figura se incluye la notación esférica para los estados del nanocristal aislado [45].

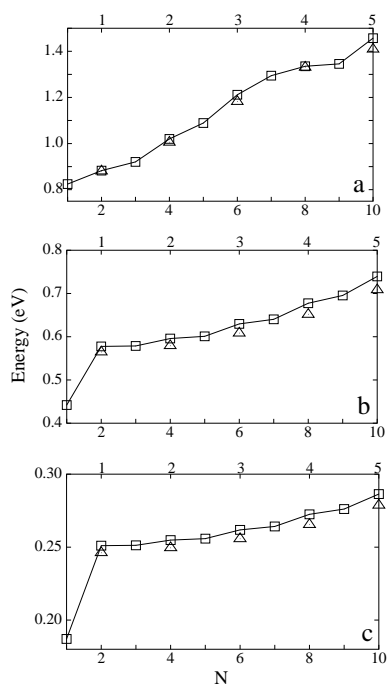


Figura 52: Estabilización energética del estado fundamental al formarse la *molécula artificial* en sistemas con topología de *antidot* ZnS/CdS. Las dimensiones de los nanocristales estudiados son: (a)  $R = 3$ ,  $R - W = 0.5$ ; (b)  $R = 6$ ,  $R - W = 1$ ; (c)  $R = 12$ ,  $R - W = 2$  nm. Los niveles electrónicos de la *molécula* se denotan mediante cuadrados; los del nanocristal aislado, mediante triángulos.

excitado (simetría  $p$ ); es decir, la relación  $rat = \frac{E_1 - E_0}{E_3 - E_2}$ , donde  $E_0$ , es el estado fundamental y  $E_i$ , el  $i$ -ésimo estado excitado. La relación  $rat$  encontrada para los tres nanocristales es de 1, 10 y 20, respectivamente.

La respuesta magneto-óptica de estas *moléculas artificiales* es muy diferente de la de los nanocristales individuales. En el apartado (5) hemos mostrado que la simetría del estado fundamental varía de forma periódica por acción del campo magnético en estructuras de tipo *pozo cuántico* (*quantum dot - quantum well*). Lo mismo ocurre para los *antidots* aislados. Sin embargo, cuando los nanocristales se acoplan, el estado fundamental se separa respecto del resto del espectro. La correspondiente función de onda se localiza fuertemente en la región donde los dos puntos cuánticos se solapan; es decir, a lo largo del eje  $z$  (fig. 53). Esta localización se traduce en un diferente comportamiento magneto-óptico.

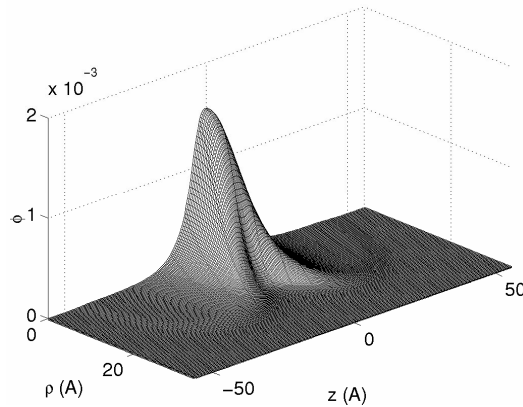


Figura 53: Densidad de carga para el estado fundamental de electrones en una *molécula artificial* de ZnS/CdS. El cálculo se ha realizado con el método  $k \cdot p$ . El origen de coordenadas se toma en medio de la distancia entre los centros de los nanocristales [41].

Para ilustrar este efecto mostramos la evolución de los niveles energéticos con respecto al campo magnético para un nanocristal aislado de ZnS/CdS ( $R = 12$ ,  $R - W = 2$  nm) y para la correspondiente *molécula artificial* que se forma al acoplar dos de estos nanocristales en 0.2 nm (fig. 54). En la *molécula artificial*, tanto la energía (que se encuentra unos 50 meV por debajo del resto del espectro) como la simetría del estado fundamental permanecen inalteradas bajo la acción de un campo magnético de 40 T.

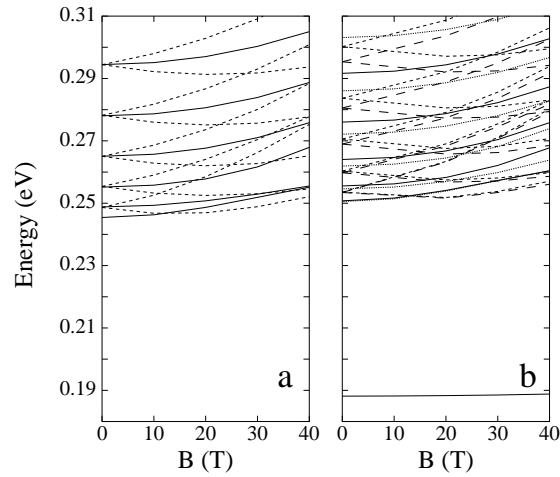


Figura 54: Evolución frente al campo magnético de los niveles de electrones más bajos para: (a) una nanocristal aislado de ZnS/CdS con  $R = 10$  y  $R - W = 2$  nm; (b) dos puntos cuánticos acoplados ( $d = -0.2$  nm) de ZnS/CdS con las mismas dimensiones. Únicamente se presentan los estados de simetría  $M = 0, 1$  [45].

En definitiva, la respuesta magneto-óptica de los nanocristales multicapa con topología de *antidot* varía de forma significativa cuando los nanocristales están densamente empaquetados. Efectos análogos a los descritos para los estados de electrones se pueden encontrar en el caso de huecos, ya que la función de onda para el estado fundamental de huecos también localiza fuertemente su carga en la región donde los puntos cuánticos se solapan.



## 6.2. Cadenas de puntos cuánticos

En una cadena infinita de puntos cuánticos acoplados, cada nivel del nanocrystal aislado origina una banda que, por analogía con la super-red monodimensional, denominamos *minibanda*. Dichas minibandas serán más anchas conforme aumente el acoplamiento entre los nanocristales. Los resultados obtenidos para *moléculas artificiales* (subsección 6.1) sugieren que las minibandas pueden formarse antes de que los nanocristales de la cadena se solapen (acoplamiento vía medio externo).

Redes monodimensionales de puntos cuánticos han sido sintetizadas mediante la técnica de *Stranski-Krastanow* (SK). Esta vía de síntesis posibilita el crecimiento auto-ordenado de estructuras de puntos cuánticos acoplados verticalmente (*Vertically Coupled Quantum Dot Structures*, -VCQDs-), gracias a las fuerzas de tensión/deformación (*strain*) que existen entre el material que constituye el nanocrystal y la matriz sobre la que crece. Este tipo de síntesis origina puntos cuánticos con geometría de pirámide truncada o semilente [2]-[10].

La filosofía alternativa de síntesis consiste en ensamblar los nanocristales que han sido previamente obtenidos (generalmente, mediante química húmeda). Al conjunto de técnicas que permiten sintetizar sólidos cuánticos a partir de las entidades individuales se las designa con el nombre de técnicas de *abajo-arriba* (*bottom-up*). Entre las más representativas y prometedoras destacamos el enlace óptico [37], los agregados (*clúster*) de nanocristales [40] y la síntesis de bioconjugados [115]-[117]. Todas estas técnicas permiten obtener redes monodimensionales de nanocristales (cadenas). La forma esférica de los nanocristales que integran dichas cadenas otorga a estos sistemas unas propiedades características.

En esta sección estudiamos las propiedades optoelectrónicas de las minibandas de conducción y valencia para cadenas de puntos cuánticos esféricos. Consideramos nanocristales uniformes, los cuales exhiben cierta analogía con los sistemas de electrones fuertemente ligados al *core*, y multicapa, en los que la densidad de carga puede localizarse en la capa más externa, favoreciendo la interacción entre las nanopartículas de la cadena. Evaluamos la influencia de las características intrínsecas de los materiales empleados (masas efectivas, *band-offsets*...) sobre el espectro de minibandas y establecemos una comparativa entre las cadenas de puntos cuánticos obtenidas con la técnica de Stranski-Krastanow (SK) y las sintetizadas ensamblando los nanocristales obtenidos por química húmeda. La forma de los nanocristales que integran las cadenas (esférica, en la química húmeda y aproximadamente semiesférica, en SK) propicia notables diferencias optoelectrónicas entre ambas estructuras.

Finalmente, se estudian las propiedades magneto-ópticas de las cadenas de puntos cuánticos esféricos. En estos sistemas, el acoplamiento entre los nanocristales modifica la respuesta magneto-óptica. Pero también podemos actuar en sentido contrario, y emplear el campo magnético para manipular el efecto túnel (y, por tanto, el acoplamiento) entre las nanopartículas.

### Minibandas de electrones

En la figura (55) presentamos los sistemas de minibandas (límites de la minibanda y dispersión  $E(q)$  para  $d = 0$ ) para cadenas de nanocristales uniformes de InAs. El radio de las nanopartículas que integran estos sistemas es constante e igual a 3 nm, para la primera cadena (fig. 55a) y 8 nm, para la segunda (fig. 55b). El medio no cristalino que rodea a la cadena de nanocristales se describe, tal y como se realizó para los nanocristales aislados, mediante una barrera de potencial de 4 eV. El hecho de asumir una barrera de potencial finito propicia que los nanocristales interactúen a través del medio externo, y posibilita la existencia de minibandas anchas antes de que los nanocristales en la cadena se solapen <sup>38</sup>.

Como muestra la figura (55), las minibandas de electrones tienen sus límites en  $q = 0$  y  $q = \pi/D$ . El espectro de minibandas evoluciona desde los niveles electrónicos del nanocristal esférico aislado (degeneración  $2L + 1$ ), los cuales se obtienen en el régimen de acoplamiento débil ( $d \geq 1.5$  nm). La anchura de las sucesivas minibandas es mayor para los estados más excitados y difusos. En concreto, tal y como ocurre en las *moléculas artificiales*, la anchura de la minibanda disminuye al aumentar el valor del número cuántico  $|M|$ . Esto es así, ya que las minibandas que provienen de estados con un valor de  $|M|$  más alto no presentan una apreciable densidad de carga a lo largo del eje  $z$ .

Estas tendencias generales son compartidas por todas las cadenas de nanocristales esféricos. Los estudios sobre la estructura de las minibandas de conducción en cadenas de nanocristales de CdS (material con una masa efectiva 10 veces superior al InAs,  $m = 0.2$ ) demuestran que las únicas diferencias significativas con respecto al InAs son: una mayor densidad de minibandas y una reducción en la anchura de las mismas, que provoca que los nanocristales se deban aproximar mucho más al objeto de que las minibandas presenten una anchura apreciable.

<sup>38</sup>La comparativa con las cadenas sintetizadas mediante la técnica SK, donde la matriz presenta un *band-offset* finito con el material que constituye el punto cuántico, y la propia naturaleza del medio externo que habitualmente rodea al nanocristal en química húmeda sugieren modelar el medio externo mediante un potencial finito.

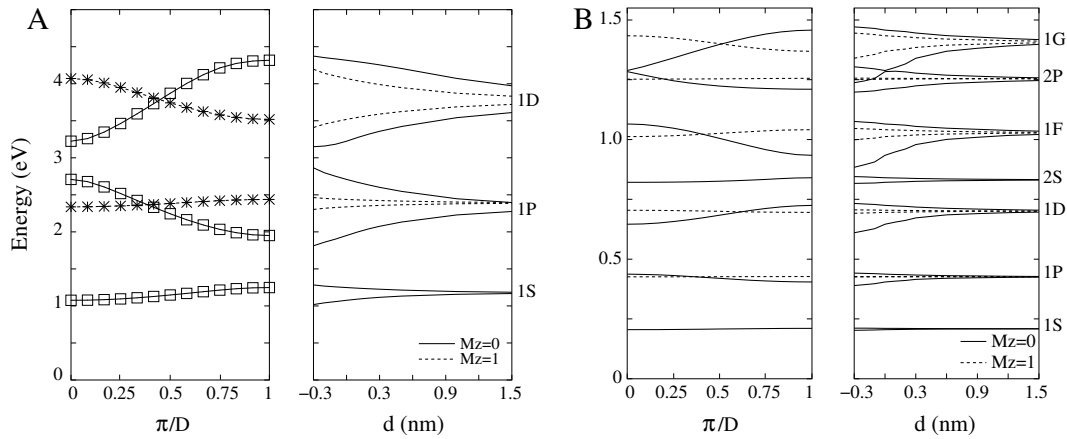


Figura 55: Evolución de las minibandas de electrones frente a la distancia de separación,  $d$ , para una cadena compuesta por nanocristales uniformes de InAs (subfiguras en la parte derecha). El radio de los nanocristales en la cadena es de: A) 3 nm, B) 8 nm. También se incluyen las dispersiones para las minibandas,  $E(q)$ , correspondientes al caso en que los nanocristales se encuentran tocándose,  $d = 0$  (subfiguras en la parte izquierda).

En cambio, estas propiedades difieren de las exhibidas por las cadenas de puntos cuánticos sintetizados mediante la técnica SK. Pryor estudió la estructura de minibandas para dichas cadenas mediante un modelo  $k \cdot p$  (6 bandas para huecos; 1 banda, para electrones) en el que consideraba las fuerzas de tensión/deformación entre la matriz de GaAs y la isla de InAs. Para la banda de conducción, la deformación hidrostática no modifica el perfil de potenciales de confinamiento y el efecto de las fuerzas de tensión se puede describir doblando la masa efectiva dentro de la isla. La geometría de cada una de estas islas se modeló mediante una pirámide truncada de base cuadrada [8].

Nosotros modelamos las islas de InAs mediante un cono truncado con la misma altura y área de la base que en las estructuras descritas por Pryor y doblamos la masa electrónica del InAs dentro de la isla, al objeto de reproducir los efectos de la deformación hidrostática. La estructura de minibandas obtenida (fig. 56) es muy similar a la descrita por Pryor (fig. 57) [8].

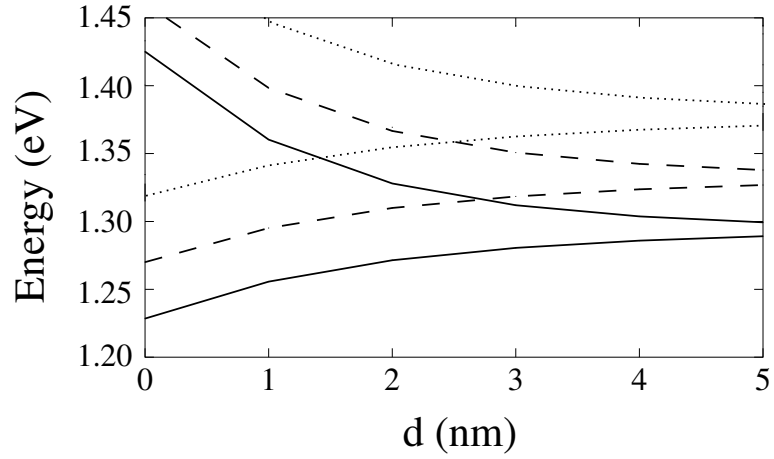


Figura 56: Minibandas de electrones para un cono truncado con la misma altura y área de la base que en las islas de InAs descritas por Pryor [8]. La masa del InAs se dobla al objeto de reproducir los efectos de la deformación hidrostática.  $M = 0$ , línea continua;  $|M| = 1$ , rayas;  $|M| = 2$ , puntos.

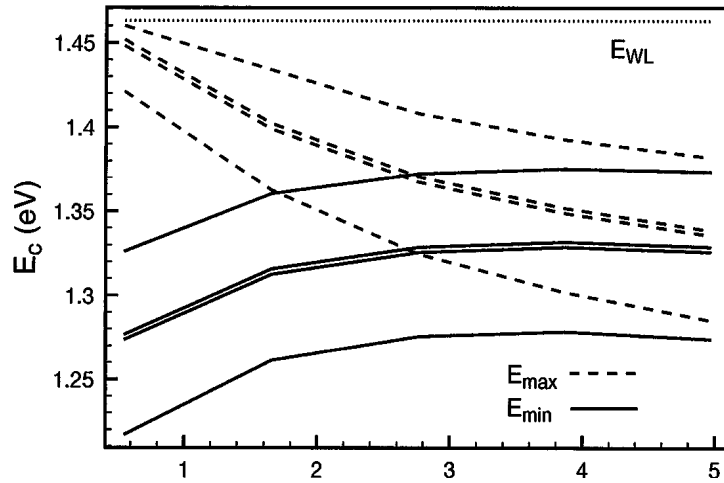


Figura 57: Estructura de minibandas de electrones en función de la distancia entre las islas,  $d$  (en nm). Las líneas continuas representan el límite inferior de cada minibanda; las discontinuas, el límite superior. El origen de energías se sitúa en el tope de la banda de valencia para el GaAs [8].

La conclusión fundamental que se obtiene a partir de las figuras (56) y (57) es que las sucesivas minibandas SK (pertenecientes a las simetrías  $|M| = 0, 1$  y  $2$ , respectivamente)<sup>39</sup> presentan anchuras similares, aproximadamente independientes del valor de  $|M|$ . Las minibandas consecutivas, que tienen simetría distinta, se solapan para una cierta distancia de interacción,  $d \leq 3$  nm, y originan un continuo de energías. Esta estructura energética es muy diferente de la que presentan las cadenas de nanocristales esféricos (sintetizadas mediante *química húmeda*). Para estas cadenas, las minibandas anchas se corresponden con la simetría  $M = 0$ . Al aumentar la densidad de la cadena de puntos cuánticos, los límites superior e inferior de las minibandas consecutivas (de la misma simetría  $M = 0$ ) se acercan y pueden llegar a *anticruzarse*, lo que origina un *minigap* de anchura creciente con respecto a un aumento ulterior de la densidad (ver, por ejemplo, las minibandas 2P y 1G en la figura 55).

La explicación para estas diferencias nos la proporciona la geometría de los nanocristales que componen las cadenas. Los estados de las pirámides truncadas, lentes y semiesferas se pueden relacionar, de forma cualitativa, con los estados  $(L + M)$  impares de una esfera. La degeneración  $(2L + 1)$  de los nanocristales esféricos se reduce a  $L$  para el caso de una semiesfera ideal (en los nanocristales reales, los diferentes estados de simetría  $L$  se encuentran próximos en energía, pero no-degenerados [118]). Por otra parte, el análisis de las funciones de onda para el primer estado de cada simetría  $M$  muestra una similar distribución de la densidad de carga en torno al plano  $z = 0$  (fig. 58). Este hecho justifica que las anchuras de las minibandas sucesivas en cadenas de pirámides, conos y lentes sean similares (figs. 56 y 57), a diferencia de lo que sucede en cadenas de puntos cuánticos esféricos.

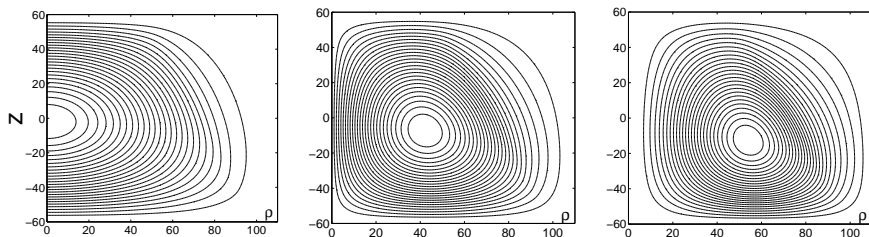


Figura 58: Funciones de onda para el primer estado de las simetrías  $|M| = 0, 1$  y  $2$  (de izquierda a derecha), en un nanocristal de forma cónica como el descrito en la figura (56). Las coordenadas  $\rho$  y  $z$  se expresan en Å.

<sup>39</sup>La pequeña separación entre las minibandas de simetría  $|M| = 1$  que encuentra Pryor se debe a que su modelo incluye efectos piezoeléctricos, los cuales reducen la simetría de la isla desde  $C_4$  hasta  $C_2$ .

La aplicación de un campo magnético contribuye a potenciar aun más estas diferencias. En la figura (59) se muestra cómo el campo magnético rompe la degeneración esférica y conduce a un espectro energético en el que las minibandas anchas ( $M = 0$ ) y las estrechas ( $M \neq 0$ ) se alternan. La forma de las minibandas no se ve alterada de forma sustancial cuando se aplican campos magnéticos elevados (del orden de 20 T), a pesar de que para  $B > 10.5$  T el confinamiento magnético supera al espacial en los nanocristales de radio 8 nm estudiados. Esto ocurre porque los estados que corresponden a una misma simetría  $M$  evolucionan de forma similar en el rango de *campos de laboratorio*. Por lo tanto, el efecto resultante consiste en una traslación paralela (*shift*) de las minibandas. El término lineal tipo Zeeman es el responsable de la separación energética de las minibandas con simetría  $M \neq 0$ , las cuales pueden aparecer en una región previamente prohibida. Como consecuencia, el espectro energético combina estrechos *cuasi-estados* de simetría  $|M| > 0$ , junto con minibandas anchas de simetría  $M = 0$ .

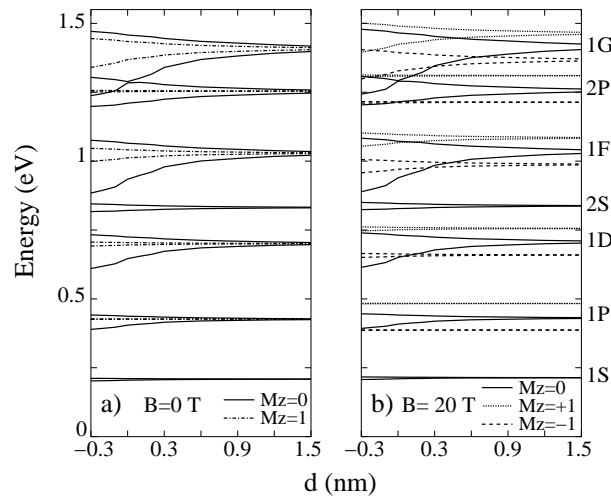


Figura 59: Límites para las minibandas de electrones de simetría  $|M| = 0$  y 1, en función de la distancia de separación,  $d$ , en una cadena constituida por nanocristales esféricos de InAs de radio 8 nm. (a)  $B = 0$  T; (b)  $B = 20$  T [46].

Con el objetivo de acentuar las interacciones entre las nanopartículas de la cadena, hemos estudiado las propiedades optoelectrónicas de cadenas de nanocristales con topología de *antidot*. En estos sistemas, el material interno actúa como barrera, mientras que la capa exterior lo hace como pozo. Al localizar su densidad de carga en la capa externa, estas estructuras resultan ser los candidatos ideales para estudiar los efectos de acoplamiento.

En la figura (60) exponemos los resultados obtenidos para una cadena de nanocristales de ZnSe/InAs. El radio total del nanocristal es de 10 nm y el grosor de la capa externa de InAs, 2 nm. El *band-offset* entre el ZnSe y el InAs se modela mediante un potencial rectangular de 1.26 eV [21]. La evolución del sistema de minibandas de la figura (60) frente a la distancia de interacción,  $d$ , se estudia para diferentes campos magnéticos ( $B = 0, 20$  y  $40$  T).

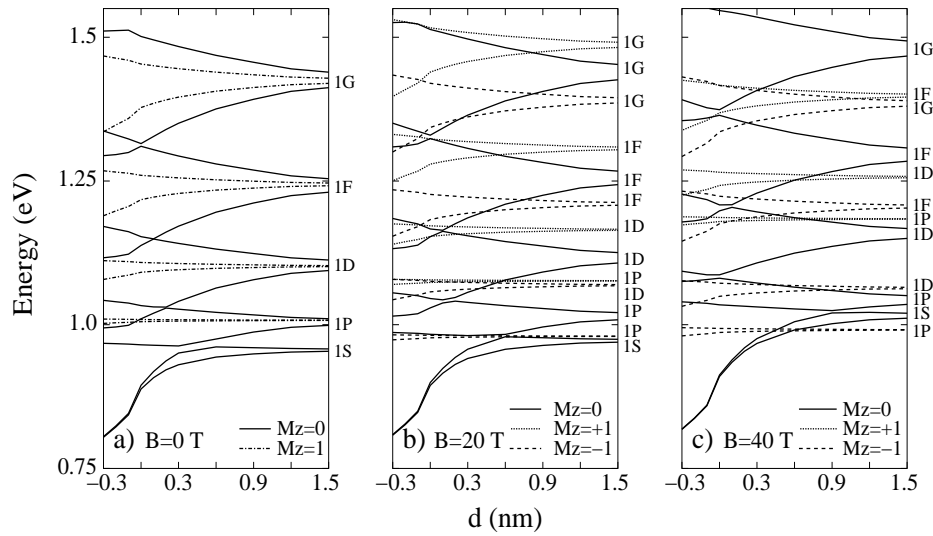


Figura 60: Evolución de las minibandas de electrones frente a la distancia de separación,  $d$ , para una matriz monodimensional de nanocristales esféricos de ZnSe/InAs con topología de *antidot* (radio del *core* interno de ZnSe, 8 nm; espesor de la capa externa de InAs, 2 nm). (a)  $B = 0$  T; (b)  $B = 20$  T; (c)  $B = 40$  T [46].

Las minibandas consecutivas de simetría  $M = 0$  se abren lo suficiente como para sobrepasar el *gap* energético que las separa y reflejan un comportamiento semimetálico para  $d \cong 0.1$  nm. Esta situación se corresponde con el caso de matrices densamente empaquetadas de nanocristales. Si aumentamos la interacción entre los nanocristales se genera un nuevo sistema de minibandas a partir de los puntos de cruce de las mismas, y el sistema pierde su carácter semimetálico. Los *minigaps* aparecen porque las minibandas que se cruzan pertenecen a la misma simetría  $M$  (fig. 60).

Otro aspecto interesante de estas cadenas es la estabilización energética de la minibanda fundamental, la cual a partir de  $d = 0.3$  nm comienza a separarse del resto del espectro (fig. 60). Esto sucede porque las minibandas que provienen de los estados *s* y *p* del nanocristal aislado se *anticruzan*, generando un *minigap*. Si

aumentamos la interacción, la minibanda fundamental se estrecha y se separa gradualmente del resto del espectro hasta convertirse en un nivel energético de tipo *core* (fig. 60). Los correspondientes estados que integran esta minibanda se encuentran fuertemente localizados en las regiones donde los nanocristales vecinos se solapan. Este fenómeno ha sido confirmado mediante cálculos paralelos realizados con la metodología *tight-binding*.

La estrecha y estabilizada minibanda fundamental que se forma no está integrada de forma exclusiva por estados de tipo *s* del nanocrystal individual. Al aumentar la interacción, la minibanda de simetría  $p_z$  se ensancha y *anticruza* la minibanda *s*, de modo que el límite inferior de la minibanda fundamental se origina a partir de estados de tipo *s* y es totalmente simétrico, mientras que el límite superior está compuesto por estados  $p_z$  y presenta un carácter antisimétrico,  $p_z(i) - p_z(i + 1)$ . Como las funciones de onda correspondientes a ambos límites presentan un aspecto similar (ambas poseen su densidad de carga localizada principalmente en las regiones donde los nanocristales se solapan), la minibanda fundamental es muy estrecha (estado de tipo *core*). Esta situación se describe de forma gráfica en la figura (61).

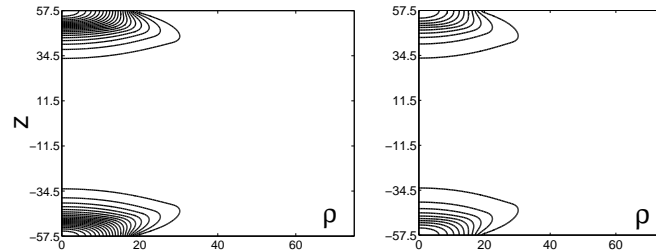


Figura 61: Funciones de onda en el límite inferior,  $q = 0$ , (izquierda) y en el límite superior,  $q = \pi/D$ , (derecha) para la minibanda fundamental que se genera en las cadenas de *antidots* al acoplar fuertemente los nanocristales. Ambas funciones de onda resultan indistinguibles, la única diferencia entre ambas es la existencia de un plano nodal en el interior del nanocrystal para el límite superior de la minibanda.

Cadenas de *antidots* para sistemas como el ZnS/CdS, en el que el pozo externo de CdS presenta una masa efectiva ( $m_e = 0.2$ ) mayor que el InAs ( $m_e = 0.024$ ), exhiben un comportamiento cualitativo similar, por lo que concluimos que la geometría interna de los nanocristales es el factor clave que determina la estructura energética en el caso de electrones. En la figura (62) se muestra el sistema de minibandas para dos cadenas diferentes de ZnS/CdS cuyas dimensiones son: (a)  $R = 3$ ,  $R - W = 0.5$ ; y (b)  $R = 6$ ,  $R - W = 1$  nm, respectivamente. La comparativa entre las figuras (60) y (62) nos permite evaluar la influencia de parámetros tales como la masa efectiva o el confinamiento espacial sobre la naturaleza y posición de la minibanda fundamental.



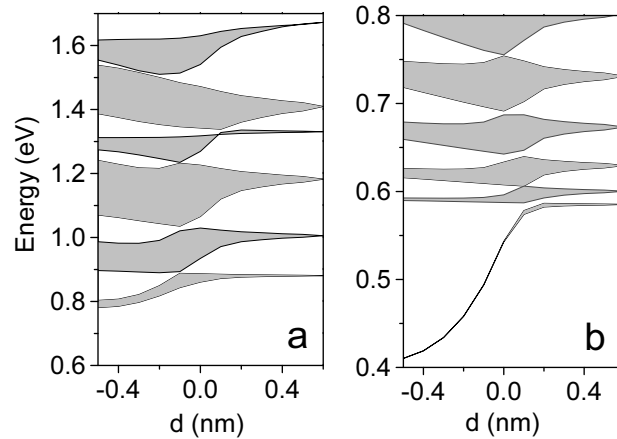


Figura 62: Minibandas de electrones con simetría  $M = 0$  para cadenas de nanocristales esféricos de ZnS/CdS en función de la separación,  $d$ . (a)  $R = 3$ ,  $R - W = 0.5$ ; (b)  $R = 6$ ,  $R - W = 1$  nm [45].

Para aquellos sistemas con una capa externa lo suficientemente gruesa como para localizar completamente la función de onda, la minibanda fundamental presenta una naturaleza de tipo *core*. Al aumentar la masa efectiva, la función de onda se localiza de forma más severa en la región donde los nanocristales se solapan lo que provoca que la minibanda fundamental se separe en mayor medida del resto del espectro.

Hemos comprobado que un solape creciente entre los nanocristales que componen la cadena conduce a un ensanchamiento ulterior de las minibandas, que finalmente acaban tocándose en el caso límite de un *hilo cuántico* (barrera cilíndrica interna rodeada por un pozo cilíndrico) y originan un continuo de energías monodimensional.

La aplicación de un campo magnético elevado ( $B = 40$  T) deja inalterada la minibanda fundamental que se origina cuando los nanocristales se solapan debido a que, como se observa en la figura (61), las densidades electrónicas se encuentran fuertemente localizadas a lo largo del eje  $z$ , en la región de solape entre los nanocristales. En el régimen de acoplamiento débil, la carga se encuentra mucho menos localizada, por lo que las minibandas se desestabilizan más por la acción del campo magnético (fig. 60). Por lo tanto, el cambio en la simetría del estado fundamental de electrones al aplicar un campo magnético, previamente descrito para el caso del nanocristal aislado con topología de *antidot*, depende del régimen de acoplamiento de los nanocristales. Para un régimen de acoplamiento débil, este fenómeno se observa. Sin embargo, regímenes de acoplamiento más severos imposibilitan que esto ocurra.

---

Los puntos cuánticos acoplados verticalmente mediante la técnica SK se han propuesto como buenos candidatos para convertirse en *hilos cuánticos* resistentes a altas temperaturas [8], en el sentido de que suprimen la dispersión de fonón óptico que domina a altas temperaturas. Este hecho se observa, para el mismo régimen de acoplamiento, en el caso de las cadenas de nanocristales esféricos. La posibilidad de controlar el espectro energético permite disponer de grandes *minigaps* entre las minibandas sucesivas (mayores que la energía del fonón óptico longitudinal, -30 meV-) y modular su anchura para suprimir la dispersión intra-minibanda. Un hilo cuántico resistente a las altas temperaturas puede obtenerse, asimismo, a partir de la cadena de *antidots* ya que la estrecha minibanda fundamental se separa del resto del espectro, suprimiendo la dispersión.

### Minibandas de huecos

Tal y como hemos realizado para electrones, estudiamos el espectro de minibandas para huecos en cadenas de puntos cuánticos uniformes y multicapa (*antidots*). La mayor masa efectiva de los huecos con respecto a los electrones genera un espectro más denso, y a su vez más complicado, debido a que la interacción entre las subbandas de *heavy hole* y *light hole* provoca que, a diferencia de lo que ocurría en electrones, los límites de la minibanda puedan aparecer para valores de  $q$  distintos de  $q = 0, \pi/D$ .

Los estudios realizados para cadenas integradas por puntos cuánticos uniformes de InAs, de tamaño  $R = 6 - 10$  nm, demuestran que la interacción entre las nanopartículas es muy débil en estos sistemas (fig. 63). Únicamente las minibandas excitadas que provienen de estados con simetría  $F_z = 0.5$  se abren de forma significativa cuando los nanocristales se solapan. Esto es así, debido a que la mayor masa efectiva de los huecos localiza fuertemente la función de onda en el interior del nanocristal, incluso en aquellos semiconductores más ligeros, como el InAs.

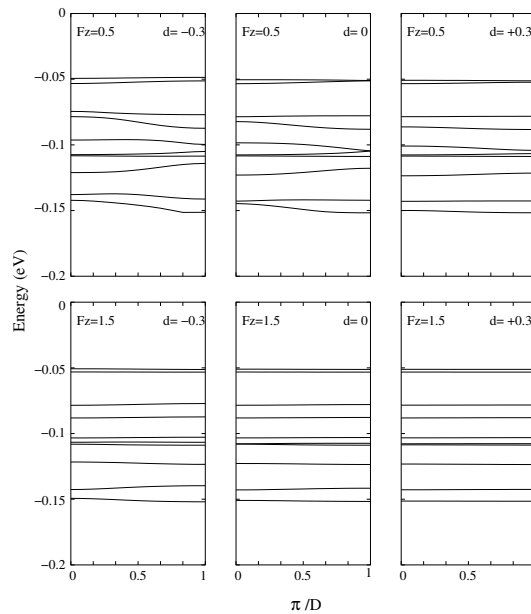


Figura 63: Dispersiones ( $E$  vs  $q$ ) para las minibandas de huecos correspondientes a diferentes distancias de separación,  $d$ , (en nm) para una cadena de nanocristales de InAs de 8 nm de radio. Las minibandas de simetría  $|F_z| = 0.5$  y  $|F_z| = 1.5$  se representan por separado para mayor claridad.

Para que los efectos de acoplamiento sean importantes en el espectro energético de la banda de valencia debemos recurrir a cadenas integradas por nanocristales pequeños,  $R = 3$  nm. En este caso, las minibandas son anchas y producen cruzamientos evitados que provocan que los límites de las minibandas aparezcan para diferentes valores de  $q$  (fig. 64).

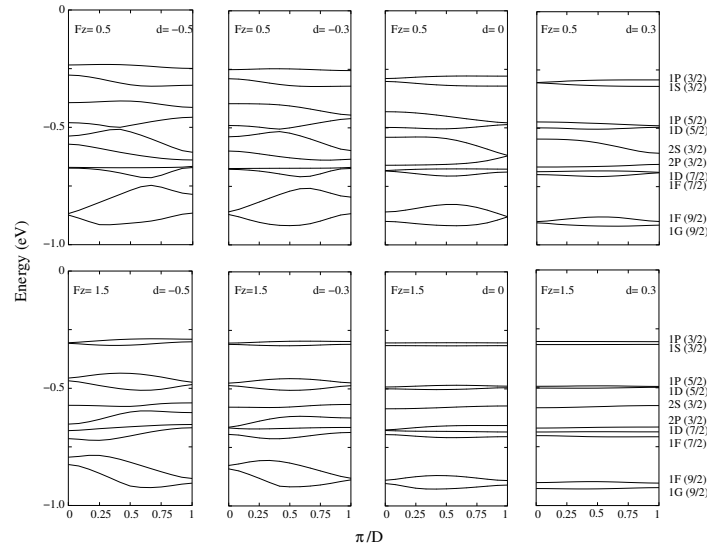


Figura 64: Dispersiones ( $E$  vs  $q$ ) para las minibandas de huecos correspondientes a diferentes distancias de separación,  $d$ , (en nm) para una cadena de nanocristales de InAs, de 3 nm de radio. Las minibandas de simetría  $|F_z| = 0.5$  y  $|F_z| = 1.5$  se representan por separado. Incluimos la notación esférica de los estados de los que provienen las minibandas (régimen de no acoplamiento).

Sin embargo, el sistema ideal para estudiar los efectos de acoplamiento son las cadenas de puntos cuánticos acoplados con topología de *antidot*, no únicamente porque el fuerte confinamiento espacial en el exterior del nanocrystal acentúe los efectos de acoplamiento entre las entidades individuales, sino porque la estrecha capa que actúa como *pozo* evita que los estados de simetría esférica  $\tilde{n}Q_F$  con  $\tilde{n} > 1$  aparezcan en la parte baja del espectro, lo que simplifica el análisis de las interacciones.

En la figura (65) se presenta la estructura de minibandas, en distintos regímenes de acoplamiento, para una cadena compuesta por nanocristales de ZnSe/InAs. La capa interna de los nanocristales posee un radio de 8 nm y está compuesta por ZnSe, mientras que la estrecha capa externa de InAs presenta un grosor de 2 nm y actúa como pozo de potencial con una profundidad de 1.0 eV [21]. Los correspondientes límites de las minibandas en función de la distancia de separación,  $d$ , se muestran en la figura (66).

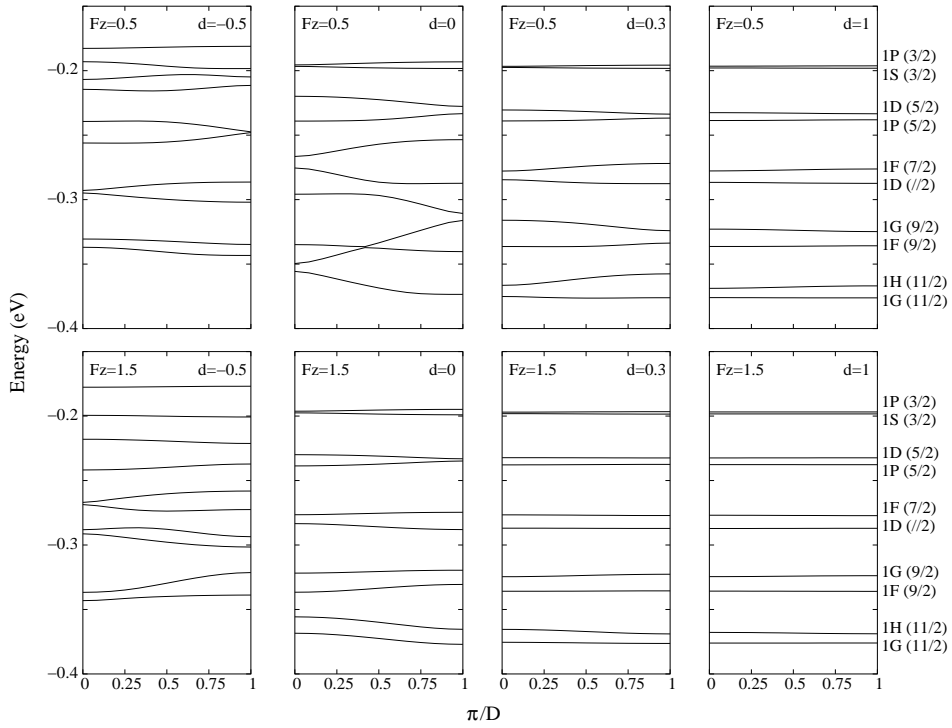


Figura 65: Dispersiones ( $E$  vs  $q$ ) para las minibandas de huecos correspondientes a diferentes distancias de separación,  $d$ , (en nm) para una cadena de nanocristales de ZnSe/InAs ( $R = 10$ ,  $R - W = 2$  nm) [45].

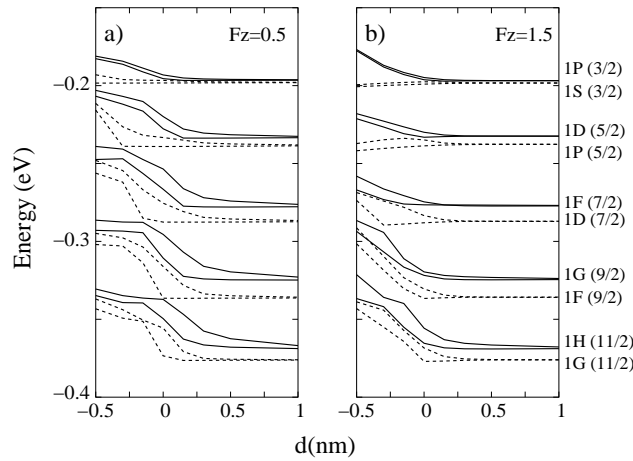


Figura 66: Evolución de los límites de las minibandas frente a la distancia de separación,  $d$ , para una cadena de nanocristales de ZnSe/InAs ( $R = 10$ ,  $R - W = 2$  nm). (a)  $|F_z| = 0.5$ ; (b)  $|F_z| = 1.5$  [45].

A partir de la comparativa con las correspondientes minibandas de electrones (fig. 60) concluimos que, también para los sistemas de *antidots*, las interacciones en huecos son significativamente inferiores a las de electrones. De nuevo, aquellas minibandas provenientes de estados con un menor valor de la componente  $z$  del momento angular,  $F_z$ , son más anchas. Sin embargo, y a diferencia de lo que ocurre en electrones, las diferencias en las anchuras de las minibandas correspondientes a las simetrías  $F_z = 0.5$  y  $F_z = 1.5$  no son grandes. Este hecho se encuentra relacionado con las componentes de la función envolvente, cuyos valores de  $M$  son:  $F_z - 3/2$ ,  $F_z - 1/2$ ,  $F_z + 1/2$ ,  $F_z + 3/2$ . Para los estados de simetría  $F_z = 0.5$  y  $F_z = 1.5$ , tres de sus cuatro componentes presentan el mismo valor de  $M$  y sólo una componente ( $M = -1$ , para  $F_z = 0.5$  y  $M = 3$ , para  $F_z = 1.5$ ) es distinta.

Las minibandas más anchas se observan para  $d = 0$  (los nanocristales en la cadena se encuentran tocándose). Al aumentar la interacción, la anchura de las minibandas se reduce (fig. 66). Este hecho, a priori contradictorio, es análogo al que se produce en electrones. Si acercamos las nanopartículas por debajo de una distancia crítica, las minibandas de la misma simetría  $F_z$  se *anticruzan*, generando un nuevo sistema de minibandas y *minigaps*. En el caso de huecos, debido a la mayor densidad del espectro energético, en general, y a la cercanía de los estados de simetría  $F$ , en particular, estos *anticruzamientos* son más frecuentes y se producen antes de que los nanocristales se solapen, incluso entre minibandas con un valor de  $|F_z| > 0.5$  (fig. 66). Las minibandas formadas pueden experimentar, a su vez, nuevos *anticruzamientos*, lo que dificulta el análisis y requiere de cálculos extensivos de dispersión  $E(q)$  como los presentados, para analizar la evolución de las minibandas. Como muestra la figura (65), la interacción entre los nanocristales provoca que los límites de las minibandas aparezcan a valores de  $q$  diferentes de  $q = 0$  y  $q = \pi/D$ .

A diferencia de lo que ocurre en electrones, en el espectro de huecos no observamos una distancia de interacción para la cual exista un casi-continuo de energías. Asimismo, para el caso presentado, la minibanda fundamental no se separa de forma significativa del resto del espectro.

Al objeto de evaluar la influencia sobre el espectro energético del confinamiento y de las propiedades intrínsecas de los nanocristales (masas efectivas y *band-offsets*) se han estudiado cadenas de *antidots* con un grosor diferente de las capas (radio interno de 5 nm y capa externa de 1 nm de espesor) para distintos sistemas (ZnSe/InAs y ZnS/CdS). Los parámetros de Luttinger empleados para describir el CdS son  $\gamma = 0.544$  y  $\gamma_1 = 2.012$ , lo que determina unas masas efectivas para el *heavy hole* y el *light hole* de  $m_{hh} = 1.082$  y  $m_{lh} = 0.322$ , respectivamente. Estas masas efectivas son muy superiores a las del InAs ( $\gamma = 8.4$ ,  $\gamma_1 = 19.7$ ;  $m_{hh} = 0.345$ ,  $m_{lh} = 0.027$ ). El *band-offset* entre el ZnS y CdS es de 0.5 eV.

Las dispersiones  $E(q)$  para las minibandas de huecos en un régimen de acoplamiento elevado,  $d = -0.5$  nm, muestran que, independientemente del sistema considerado (ZnSe/InAs ó ZnS/CdS), la minibanda fundamental presenta una simetría  $|F_z| = 1.5$ , en el régimen de acoplamiento fuerte (fig. 67) y  $|F_z| = 0.5$ , en el régimen de interacción débil. La razón por la cual la minibanda fundamental cambia su simetría al variar el régimen de interacción se encuentra asociado a la correspondiente función envolvente. La función envolvente presenta cuatro componentes con un valor de  $M$  bien definido; a saber,  $M = -1, 0, 1, 2$  si la simetría es  $F_z = 0.5$ , y  $M = 0, 1, 2, 3$  si la simetría es  $F_z = 1.5$ . Las componentes  $M = 0, 2$  presentan en ambos casos un carácter enlazante, mientras que las otras dos componentes restantes tienen un carácter antienlazante. Debido a que la componente  $M = 3$  posee un peso relativo despreciable, la minibanda de simetría  $F_z = 1.5$  se estabiliza más que la correspondiente minibanda  $\tilde{n}Q_F$  de simetría  $F_z = 0.5$ , al aumentar la interacción.

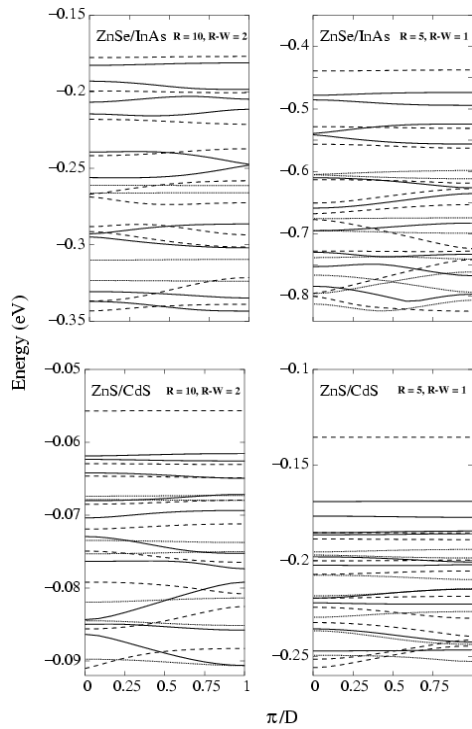


Figura 67: Dispersiones  $E(q)$  para las minibandas de huecos en un régimen de acoplamiento fuerte,  $d = -0.5$  nm, para distintas cadenas compuestas por nanocristales con topología de *antidot* y diferentes grosores de sus capas.  $R$  es el radio total del nanocristal y  $R - W$ , el espesor de la capa externa que actúa como pozo. Las minibandas representadas por línea continua, discontinua y punteada se corresponden con las simetrías  $|F_z| = 0.5$ ,  $|F_z| = 1.5$  y  $|F_z| = 2.5$ , respectivamente.

En la figura (67) resalta un hecho importante. La minibanda fundamental (de simetría  $F_z = 1.5$ ) se separa del resto del espectro en el régimen de acoplamiento fuerte para el sistema ZnS/CdS. Esta separación es más acusada cuando la densidad de carga se encuentra confinada en una estrecha capa de 1 nm de espesor. De hecho, incluso para la cadena de ZnSe/InAs, se observa una cierta estabilización de la minibanda fundamental cuando el espesor de la capa externa es de 1 nm.

Este mismo fenómeno ha sido descrito previamente para el caso de electrones. Sin embargo, mientras que en electrones es bastante general, a partir de la figura (67) se concluye que para el caso de huecos dicho fenómeno es muy sensible al confinamiento y a las características intrínsecas del sistema.

Los efectos de la aplicación de un campo magnético son especialmente interesantes para las cadenas de ZnSe/InAs. En estos sistemas, la minibanda fundamental no se separa significativamente del resto del espectro, sobre todo para el caso en que la capa externa tiene un grosor de 2 nm (fig. 67). De hecho, las distribuciones de carga para las primeras minibandas de huecos muestran poca densidad en la zona de contacto entre los nanocristales (figs. 68a y 68c). La aplicación de un campo magnético redistribuye la densidad de carga, situándola en la zona de contacto entre los nanocristales a lo largo del eje  $z$  (figs. 68b y 68d). Este comportamiento presenta potenciales aplicaciones prácticas, ya que demuestra que en las cadenas de *antidots* el campo magnético puede emplearse para controlar la interacción entre los nanocristales.

Para el caso de las cadenas de nanocristales uniformes, el efecto es el *contrario*. La aplicación de un campo magnético contrae la densidad de carga en  $\rho$ , situándola en el interior de cada nanopartícula individual por lo que se desfavorece la interacción.



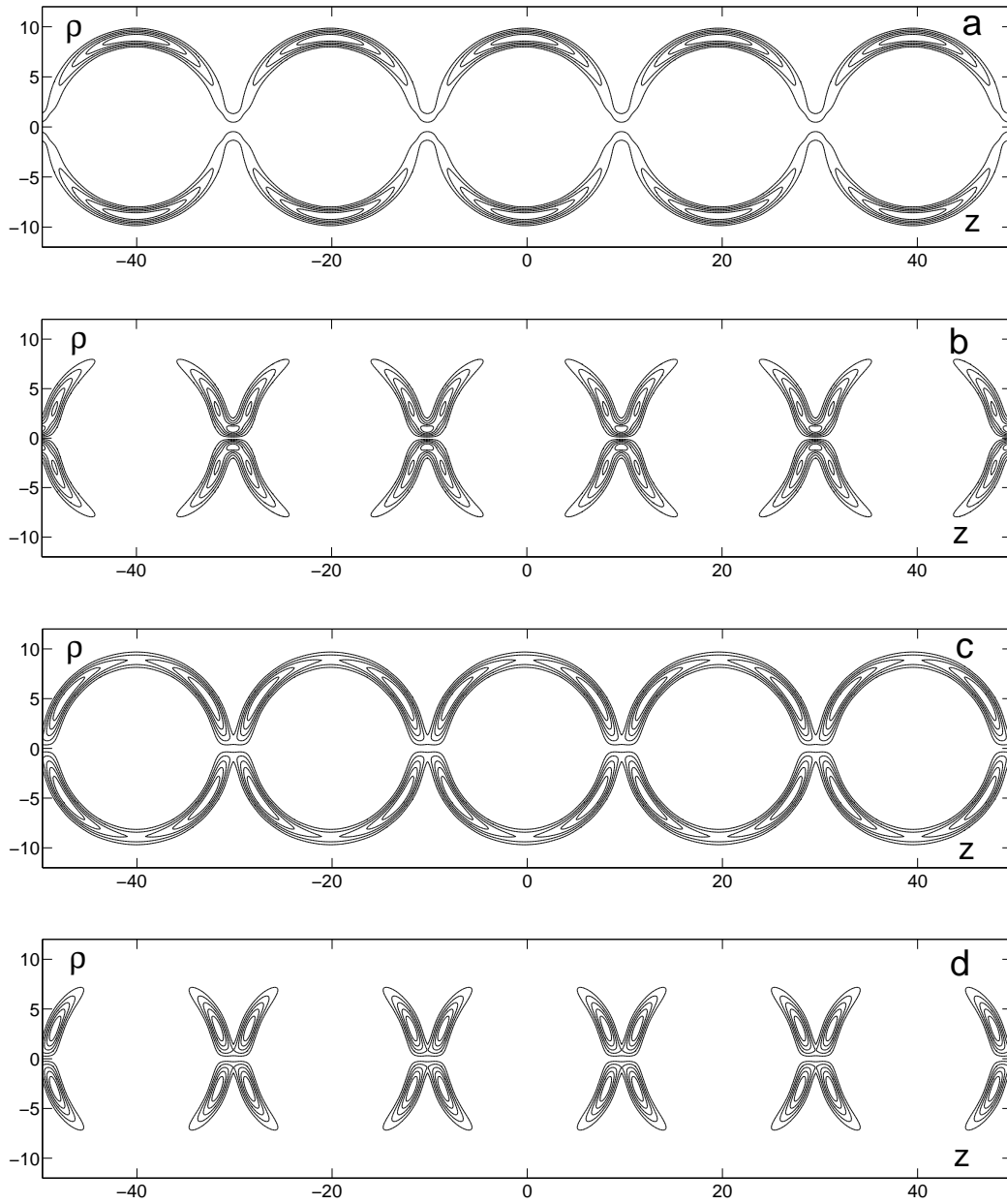


Figura 68: Distribuciones para la densidad de carga de las primeras minibandas de simetría  $|F_z| = 0.5$  y  $|F_z| = 1.5$ , en ausencia y presencia ( $B = 40$  T) de un campo magnético. La cadena está constituida por nanocristales de ZnSe/InAs ( $R = 10$ ,  $R - W = 2$  nm). (a)  $|F_z| = 0.5$ ,  $B = 0$  T; (b)  $F_z = -0.5$ ,  $B = 40$  T; (c)  $|F_z| = 1.5$ ,  $B = 0$  T; (d)  $F_z = -1.5$ ,  $B = 40$  T.

### 6.3. El papel del desorden

Las matrices de puntos cuánticos obtenidas experimentalmente difieren de los sólidos ordinarios en un hecho fundamental: los tamaños de los nanocristales que integran la matriz fluctúan. Esto significa que las distintas posiciones de los nanocristales en la cadena, las cuales han sido descritas como geoméricamente equivalentes, no lo son, de modo exacto, en la práctica. Afortunadamente, los actuales protocolos sintéticos de la química húmeda permiten obtener distribuciones de tamaño muy estrechas que facilitan el ensamblado de los nanocristales y provocan cambios observables en el espectro óptico (interpretados en términos de la formación de estados deslocalizados a lo largo de la matriz [39, 40]). En concreto, los procedimientos de precipitación selectiva, que consisten en la gradual adición de un sistema de disolvente/no disolvente adecuado a las características del nanocristal y de la molécula pasivante que lo recubre, origina fenómenos controlados de floculación que separan de forma selectiva los nanocristales de acuerdo con su tamaño. Las fluctuaciones en tamaño que se pueden obtener con estos protocolos se encuentran en torno al 5 % (en diámetro) [17, 119]. Por lo tanto, resulta de enorme interés conocer qué dispersión de tamaño es compatible con la formación de estados deslocalizados y minibandas.

A parte de la fluctuación en tamaño de los nanocristales existen otras fuentes que pueden contribuir al desorden en la matriz. Entre ellas podemos citar: el *desorden geométrico* o de *empaquetamiento*, el cual se produce porque los nanocristales en la matriz no se encuentran perfectamente alineados y el *desorden químico*, debido a que la composición de los nanocristales no sea uniforme. Sin embargo, estas fuentes de desorden se encuentran bien controladas por los experimentalistas. Finalmente, el *movimiento térmico de la red* puede originar cambios y distorsiones en la distancia de separación entre los nanocristales [119, 120]. Los efectos de acoplamiento fonónico se encuentran fuera de los objetivos de este estudio, pese a que podemos modelar el efecto de un acoplamiento fluctuante entre los nanocristales que componen la cadena. Nuestro objetivo se centra en discernir si la estructura electrónica predicha al asumir una cadena ideal (con nanocristales de idéntico tamaño) es representativa de las matrices monodimensionales sintetizadas en la práctica.

Para ello, consideramos el caso de una cadena finita (constituida por cuatro nanocristales uniformes de CdS) en la cual admitimos dispersiones del 2 %, 5 % y 10 %, alrededor del radio medio del nanocristal,  $R_{av} = 3$  nm. Los tamaños de los nanocristales que integran la cadena han sido obtenidos de forma aleatoria. A pesar de que los resultados particulares son diferentes para cada conjunto de nanocristales generados aleatoriamente, las conclusiones que se extraen de este estudio no derivan de una elección particular de dichos tamaños.

En la figura (69) se muestran los niveles de electrones con simetría  $M = 0$  para cadenas finitas de nanocristales con un grado de dispersión  $n\%$  ( $n = 2, 5, 10$ ), superpuestas a la correspondiente estructura de minibandas para distintas distancias de interacción.

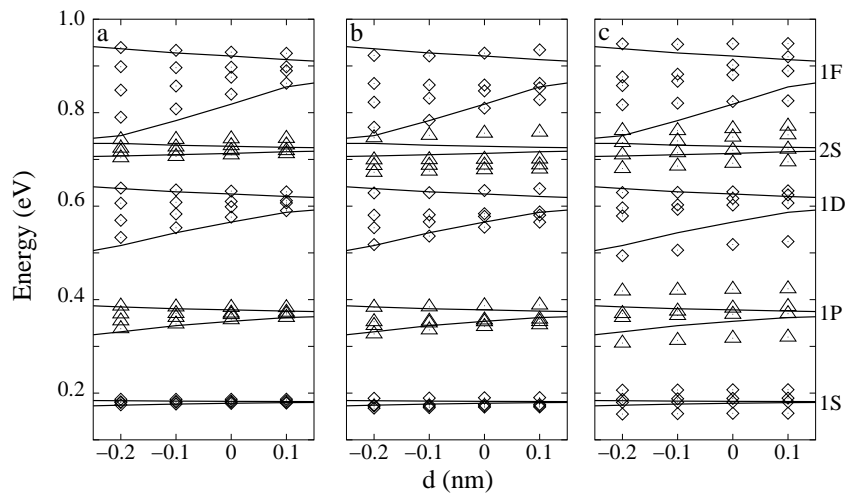


Figura 69: Estados de electrones para una cadena finita de nanocristales de CdS con dispersiones del (a) 2%, (b) 5% y (c) 10%, alrededor del radio medio ( $R_{av} = 3$  nm). Los estados que parten de una misma simetría esférica se representan con rombos y triángulos, alternativamente. La estructura de minibandas correspondiente a la matriz infinita ideal se encuentra superpuesta.

Cuando las fluctuaciones son del orden del 2%, casi todos los estados se encuentran deslocalizados para regímenes de acoplamiento fuerte ( $d = -0.2$  nm)<sup>40</sup>. Al pasar al régimen de no acoplamiento ( $d \geq 0.1$  nm), los estados de menor energía se localizan fuertemente en el interior del nanocristal. Cuando las fluctuaciones alcanzan el 5%, los estados derivados de la simetría esférica  $1P$  y  $1D$  permanecen parcialmente deslocalizados para  $d = -0.2$  nm, mientras que los estados de simetría  $1S$  se encuentran localizados. Fluctuaciones del orden del 10% provocan la localización de la totalidad de estados.

El grado de localización de los estados puede evaluarse, sin necesidad de recurrir a las correspondientes funciones de onda, a partir de la figura (69). Si al pasar de un régimen de no acoplamiento a un régimen de acoplamiento los estados de una determinada simetría esférica evolucionan de la misma forma que la minibanda (ca-

<sup>40</sup>Sólo los estados  $2S$  permanecen todavía bastante localizados, ya que el máximo de la densidad de carga radial para un estado de simetría  $2S$  se localiza en el centro del nanocristal y provoca que la interacción entre los nanocristales sea débil.

dena infinita ideal) y presentan energías en el rango determinado por los límites de la minibanda, los estados se encuentran deslocalizados. A partir de la figura (69) se concluye que fluctuaciones en el radio de los nanocristales uniformes superiores al 5% destruyen los efectos de deslocalización.

También hemos estudiado la influencia de las fluctuaciones en tamaño en cadenas de nanocristales con topología de *antidot*. En este caso, la situación es más compleja. Al pasar de un régimen de no acoplamiento a un régimen de acoplamiento (nanocristales solapados) los efectos de la deslocalización compiten con la fuerte localización de la carga en las regiones de solape entre los nanocristales vecinos. El efecto más pronunciado se da para el caso de dispersiones del 10% (tanto de  $R - W$  como de  $W$ ). Para esta dispersión, la estrecha minibanda fundamental de tipo *core* se transforma en una ancha distribución de estados fuertemente localizados.

## 7. Detalles finos e interpretación de espectros experimentales

En la actualidad, el desarrollo de las técnicas experimentales permite la síntesis de nanocristales monodispersos de gran calidad en los que la forma, estructura cristalina y pasivado superficial están descritos con detalle. La microscopía de transmisión electrónica (MTE) y la Difracción de Rayos X (DR-X) se utilizan en combinación con las simulaciones por ordenador para caracterizar los parámetros estructurales del nanocristal. En concreto, las técnicas de microscopía posibilitan la visualización de los nanocristales individuales y el desarrollo de una descripción estadística de la forma y el tamaño de las nanopartículas en la muestra experimental, mientras que la difracción de rayos X permite determinar la estructura cristalina.

Asimismo, diferentes espectroscopias (*fluorescence line narrowing, hole burning...*) permiten eliminar los efectos del ensanchamiento de banda inhomogéneo gracias a su selectividad con el tamaño. Este hecho posibilita la observación de la estructura fina del espectro. Recientemente, la técnica de espectroscopia fotoelectrónica atenuada de baja energía (*Attenuated Low Energy Photoelectron Spectroscopy, A-LEP*) ha sido propuesta para estudiar la estructura electrónica de huecos, incluida la separación entre las bandas de HH-LH y las de *split-off*.

Estos hechos evidencian la necesidad de una teoría que nos permita describir a escala atómica las variaciones en tamaño, forma, estructura cristalina, pasivado superficial, así como de cualquier otro parámetro asociado al cual exista una incertidumbre experimental. El modelo TB permite describir de forma suficientemente precisa estos efectos, así como la evaluación de fenómenos físicos que impliquen variaciones de unos pocos meV, tales como el desplazamiento Stokes. A continuación presentamos la descripción teórica de la estructura óptica fina de nanocristales esféricos de CdS.

En este estudio, nos proponemos evaluar la influencia sobre el espectro óptico de las fluctuaciones en tamaño dentro del rango de incerteza experimental. A pesar de que los actuales protocolos sintéticos consiguen reducir la distribución en tamaño de los nanocristales por debajo del 5%, lo cierto es que fluctuaciones en el radio del orden de una constante de red son frecuentes en bastantes muestras, incluso tras aplicar procedimientos estándar de fraccionamiento [18].

La morfología es otra fuente de incerteza experimental, ya que la forma de los nanocristales no es perfectamente esférica. Las imágenes de microscopía de transmisión electrónica demuestran que los nanocristales de CdS presentan una cierta elipticidad. De hecho, la forma de dichos nanocristales se ha descrito en ocasiones

empleando el término *disco*, en lugar del de esfera [121]. Este hecho es importante porque la elipticidad puede afectar a las fuerzas de oscilador de las transiciones ópticas, como se concluye de un estudio realizado en nanocristales de CdSe [88]. Además, en las muestras de nanocristales de CdS objeto de estudio, la elipticidad se ha propuesto como explicación para justificar la anómala separación energética entre los estados de huecos. Para clarificar estas cuestiones, hemos realizado cálculos para distintos tamaños y formas (asumimos un grado variable de elipticidad), dentro de la incertidumbre experimental. Los nanocristales de CdS estudiados se corresponden con aquéllos de la referencia [18], idénticos a los que fueron caracterizados mediante A-LEP [38] y la espectroscopia de fluorescencia de baja temperatura [122].

A parte del tamaño y la forma, también evaluamos la incidencia de otros parámetros. En concreto, determinamos la dependencia de los estados de huecos más bajos con el parámetro de acoplamiento espín-órbita,  $\lambda_a$ , a fin de buscar por esta vía una posible explicación a la gran separación energética entre los estados de huecos  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$ , que sugiere el experimento de A-LEP [38].

Además, abordamos la existencia de transiciones con energías inferiores al *gap* excitónico del semiconductor en el *bulk*, modelando la presencia de estados superficiales, los cuales pueden aparecer como consecuencia de un pasivado incompleto de los enlaces superficiales por parte de los ligandos orgánicos que recubren el nanocrystal (óxido de tri-n-octilfosfina [18] ó los ácidos tio-araquídicos [38]). Por último, investigamos la influencia de la estructura cristalina sobre el espectro óptico para las dos formas polimórficas del CdS: zincblenda y wurtzita.

La figura (70) muestra la respuesta óptica, obtenida mediante cálculos TB, de un nanocrystal aislado de CdS con un diámetro de  $8a$ , donde  $a$  es la constante de red ( $a = 0.6$  nm). En el espectro se observan dos transiciones muy intensas, las cuales han sido etiquetadas como  $la$  y  $ua$ . Estas transiciones se encuentran separadas energéticamente en 187 meV. Nuestros cálculos indican que el estado fundamental de huecos es un estado  $P$ <sup>41</sup>, de acuerdo con los experimentos de fotoluminiscencia [123]. Este hecho genera un desplazamiento *Stokes* de 18 meV. El desplazamiento *Stokes* se define como la diferencia energética entre el estado de absorción de energía más baja (transición  $la$ ) y el estado de emisión (transición  $e$ ). El par hueco-electrón fundamental,  $e$ , que aparece a la energía de 2.817 eV apenas es visible y corresponde a la transición  $1P_{3/2} \rightarrow 1s$ . El análisis de las distintas componentes que integran la fuerza de oscilador para las transiciones demuestra que las intensidades vienen

<sup>41</sup>Puesto que el método TB es atómico no puede proporcionarnos de forma directa el etiquetado de la función envolvente. Nosotros hemos etiquetado los estados en base a las fuerzas de oscilador de las transiciones ópticas y a partir de cálculos paralelos con  $k \cdot p$ , los cuales nos permiten identificar los estados obtenidos con ambas metodologías.

determinadas fundamentalmente por la simetría espacial de los estados del electrón y el hueco <sup>42</sup> Por lo tanto, el estado fundamental es un excitón *oscuro* debido a la simetría espacial de los estados involucrados.

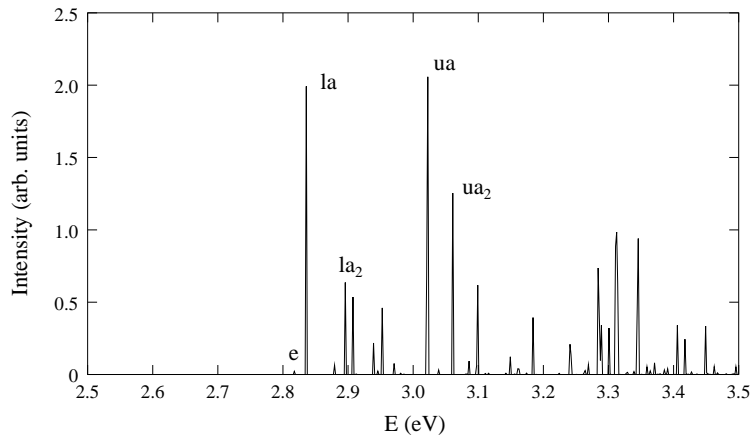


Figura 70: Espectro óptico teórico, TB, para un nanocrystal esférico de CdS de diámetro  $8a$ . En la figura se incluye el etiquetado para las transiciones más relevantes del espectro [47].

El pico intenso de menor energía (etiquetado como  $la$  en el espectro) presenta un desplazamiento Stokes de 18 meV y corresponde a la transición  $1S_{3/2} \rightarrow 1s$ , donde  $1S_{3/2}$  es el primer estado excitado de huecos. Por lo que respecta al pico etiquetado como  $ua$ , éste corresponde a la transición entre el estado fundamental de huecos,  $1P_{3/2}$ , y el primer estado excitado de electrones,  $1p$ . El cálculo de las fuerzas de oscilador muestra que ambas transiciones,  $la$  y  $ua$ , presentan aproximadamente la misma intensidad, tal y como se muestra en la figura (70).

La transición  $1S_{1/2} \rightarrow 1s$  ( $la_2$  en el espectro) aparece a una distancia energética de tan sólo 60 meV con respecto a la transición  $la$ , y es aproximadamente unas tres veces menos intensa que las transiciones  $1S_{3/2} \rightarrow 1s$  ( $la$ ) ó  $1P_{3/2} \rightarrow 1p$  ( $ua$ ). Esta diferencia en las intensidades se debe a que el estado  $1S_{1/2}$  presenta una distribución de carga desplazada en la dirección radial, que conduce a un menor solape con el estado de electrones  $1s$ .

<sup>42</sup>Vimos en la subsección (3.3) que, en el marco de la teoría  $k \cdot p$ , la intensidad de transición es proporcional a la integral de solape entre la envolvente de electrones y cada una de las envolventes de huecos. Por ello, sólo en el caso de que exista una componente de huecos de la misma simetría espacial que la función envolvente electrónica, la intensidad será apreciable.

En la referencia [38] se empleó la espectroscopia fotoelectrónica atenuada de baja energía (A-LEP) para estudiar los estados de la banda de valencia en una matriz compuesta por seis capas de nanopartículas de CdS, con un mismo tamaño promedio (5 nm de diámetro). Dichas partículas se encontraban inmersas en una película de Langmuir-Blodgett compuesta por mezclas variables de ácidos araquídicos o tioaraquídicos. El espectro fotoelectrónico diferencial obtenido en la referencia [38] muestra dos picos muy intensos separados por unos 200 meV. Ya que las propiedades colectivas se manifiestan cuando las nanopartículas se encuentran en un régimen de acoplamiento fuerte (es decir, cuando están prácticamente tocándose [45, 46]), y éste no es el caso de la muestra estudiada en [38], los niveles energéticos de huecos debieran interpretarse correctamente empleando un modelo que considerara nanopartículas no interactuantes. A partir del potencial de ionización que Samokhvalov et al. obtienen experimentalmente concluyen que ambos picos corresponden a estados de huecos confinados en el interior de la nanopartícula. Estos picos fueron asignados en [38] a los estados de huecos  $1S_{3/2}$  y  $1S_{1/2}$ . La separación energética que existe entre ambos estados discretos se relaciona con la separación entre las bandas de HH-LH y la de *split-off*.

Sin embargo, la separación energética entre los estados  $1S_{3/2}$  y  $1S_{1/2}$  calculada con nuestro modelo TB es de tan sólo 60 meV, lejos de los 200 meV obtenidos en el experimento. Con el fin de justificar esta *anómala* separación espín-órbita, en la propia referencia [38] se sugieren diversos factores como posible origen de dicha separación: fluctuaciones en el tamaño de los nanocristales, elipticidad... factores que evaluaremos a continuación.

Para determinar la influencia del acoplamiento espín-órbita sobre los niveles de huecos de menor energía, hemos realizado cálculos para distintos valores del parámetro  $\lambda_a$ . La figura (71) muestra la dependencia de los primeros niveles de huecos con  $\lambda_a$ <sup>43</sup>. En ausencia de acoplamiento espín-órbita, los tres estados de huecos más bajos presentan una degeneración séxtuple (incluyendo la degeneración de espín). Cuando se considera el acoplamiento espín-órbita, la degeneración se rompe y origina un estado de degeneración cuádruple, relacionado con las bandas de HH-LH del material en el *bulk*, y otro estado doblemente degenerado, que se asocia a la banda de *split-off*. Los estados de huecos más excitados pueden presentar una degeneración igual a 2, 4 ó 6<sup>44</sup>.

<sup>43</sup>Cuando variamos  $\lambda_a$  mantenemos fijos el resto de parámetros TB. Esta metodología de trabajo resulta razonable ya que los *gaps* energéticos y las masas efectivas del material en el *bulk* no se ven modificados de forma significativa por los cambios realizados en el parámetro  $\lambda_a$ .

<sup>44</sup>Conviene señalar que el etiquetado de los estados resulta fácil en ausencia de acoplamiento espín-órbita. Sin embargo, cuando se incluye la interacción espín-órbita se produce una mezcla de estados. Este hecho provoca que el etiquetado no sea evidente y debamos recurrir a diagramas de energía en función del parámetro  $\lambda_a$  como el presentado en la figura (71).



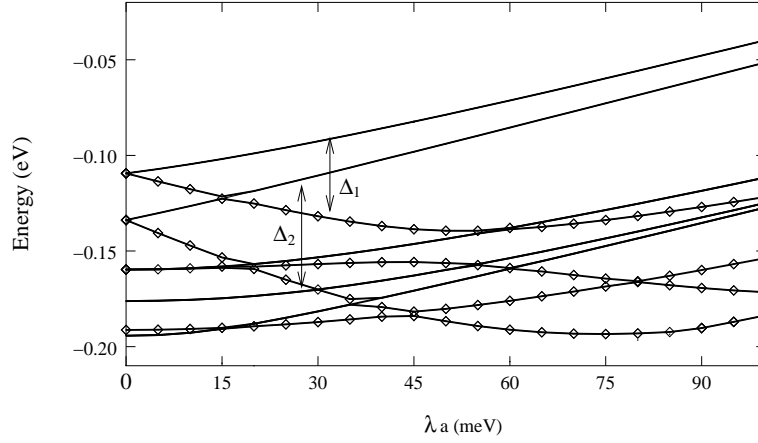


Figura 71: Dependencia de los estados de huecos más bajos con el parámetro de interacción espín-órbita,  $\lambda_a$ .  $\Delta_1$  etiqueta la separación entre los estados  $1P_{3/2} - 1P_{1/2}$  para  $\lambda_a = 30$  meV, y  $\Delta_2$  hace lo propio para los estados  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$ , para el mismo valor de  $\lambda_a$ . Los estados de degeneración igual a 4 se representan mediante línea continua, para los dobletes empleamos rombos [47].

Para el CdS en el *bulk*, la separación energética en el punto  $\Gamma$  entre las bandas de HH-LH y la de *split-off* es de 80 meV. Podemos reproducir este valor si asumimos que  $\lambda_a = 30$  meV. Por lo tanto, si no especificamos lo contrario, éste será el valor para la interacción espín-órbita que tomamos en nuestros cálculos.  $\lambda_a = 30$  meV es el valor empleado en el espectro óptico de la figura (70). La separación energética entre los estados  $1P_{3/2}$  y  $1P_{1/2}$  se etiqueta como  $\Delta_1$ . Para  $\lambda_a = 30$  meV,  $\Delta_1 = 39$  meV (ésta es la separación que existe entre los picos  $ua$  y  $ua_2$ , correspondientes a las transiciones  $1P_{3/2} \rightarrow 1p$  y  $1P_{1/2} \rightarrow 1p$ ). Por su parte, la separación energética entre los estados  $1S_{3/2}$  y  $1S_{1/2}$  se ha etiquetado como  $\Delta_2$  y vale a 60 meV.

Al aumentar  $\lambda_a$  se incrementa la separación entre los estados  $1S_{3/2}$  y  $1S_{1/2}$ . Este incremento es lineal hasta valores de  $\lambda_a$  en torno a 60 meV. Por encima de estos valores, el valor absoluto de la pendiente de la curva que describe la evolución del estado  $1S_{1/2}$  con  $\lambda_a$  disminuye hasta cambiar de signo para valores elevados de  $\lambda_a$ . Cuando  $\lambda_a \approx 100$  meV, las pendientes de las curvas  $1S_{3/2}$  y  $1S_{1/2}$  son aproximadamente idénticas y la separación energética entre ambos estados es de 132 meV, lejos de los 200 meV medidos en el experimento. El mismo comportamiento cualitativo se obtiene al estudiar la evolución con  $\lambda_a$  de los estados de huecos para un nanocrystal con radio  $5a$  ( $a$  es la constante de red). Por lo tanto, las variaciones del parámetro de espín-órbita,  $\lambda_a$ , a causa de la incerteza asociada al tamaño del nanocrystal, que se invocan en la referencia [38], no justifican la gran separación energética observada experimentalmente para los estados  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$ .

Los estados más bajos de huecos (estados asociados a las bandas de HH-LH) aumentan linealmente con  $\lambda_a$ . No obstante, el espectro óptico obtenido para valores elevados de  $\lambda_a$  exhibe las mismas características que el espectro para  $\lambda_a = 30$  meV. Es decir, dos picos intensos correspondientes a las transiciones  $1S_{3/2} \rightarrow 1s$  y  $1P_{3/2} \rightarrow 1p$  se encuentran separados por unos 200 meV. Además, la transición fundamental es un excitón débilmente activo no importa cuál sea la interacción espín-órbita que asumamos. Para  $\lambda_a = 100$  meV, el desplazamiento Stokes apenas se ha reducido (de 18 a 11 meV). Las fuerzas de oscilador correspondientes a las transiciones que involucran estados de *split-off*,  $1S_{1/2} \rightarrow 1s$  ( $la_2$ ) y  $1P_{1/2} \rightarrow 1p$  ( $ua_2$ ), disminuyen al aumentar  $\lambda_a$ .

También evaluamos la influencia de la elipticidad sobre el espectro óptico fino, ya que las imágenes de microscopía de transmisión electrónica muestran que los nanocristales de CdS exhiben un cierto grado de elipticidad [38, 121]. Con el objetivo de determinar cómo se modifica el espectro óptico cuando consideramos nanocristales elípticos, elongados en la dirección  $z$ , hemos realizado una serie de cálculos para nanocristales de CdS con un grado variable de elipticidad ( $\mu_0$ ).  $\mu_0$  se define como  $\mu_0 = c_0/b_0 - 1$ , donde  $c_0$  es la longitud del eje  $z$  y  $b_0$  corresponde a la longitud de los otros dos ejes más cortos. Asumimos como valor constante  $b_0 = 8a$ , mientras que  $c_0$  varía.

En la figura (72)a se muestra el espectro de absorción empleando luz no polarizada para un nanocristal de CdS ( $b_0 = 8a$ ) con un elevado índice de elipticidad ( $\mu_0 = 0.25$ ). El espectro es similar al de la figura (70), aunque distinguimos algunas diferencias. En primer lugar, se observa un desplazamiento hacia el rojo de las transiciones. La magnitud de este desplazamiento batocrómico es similar para todas las transiciones. Únicamente observamos pequeñas diferencias en los nanocristales con un elevado grado de elipticidad, como el descrito en la figura (72). En este caso, el pico de absorción  $la$  se encuentra desplazado hacia el rojo en unos 40 meV, algo más que el desplazamiento observado para el pico de absorción  $ua$  (35 meV). El mayor desplazamiento batocrómico del pico  $la$  provoca la reducción del desplazamiento Stokes (desde 18 a 14 meV) y el incremento de la separación entre los dos picos de absorción más intensos,  $ua - la$ , (192 meV).

Por otra parte, la anisotropía cristalina causada por la elipticidad rompe la degeneración de los estados. Este hecho se observa con especial claridad en la zona excitada del espectro (para energías superiores a la de la transición  $ua$ ), donde aparece una profusa secuencia de picos de poca intensidad. En particular, la elipticidad rompe la degeneración del estado de huecos  $1S_{3/2}$ , el cual se separa en sus componentes  $|F_z| = 1/2$  y  $|F_z| = 3/2$ . La separación energética entre ambas componentes

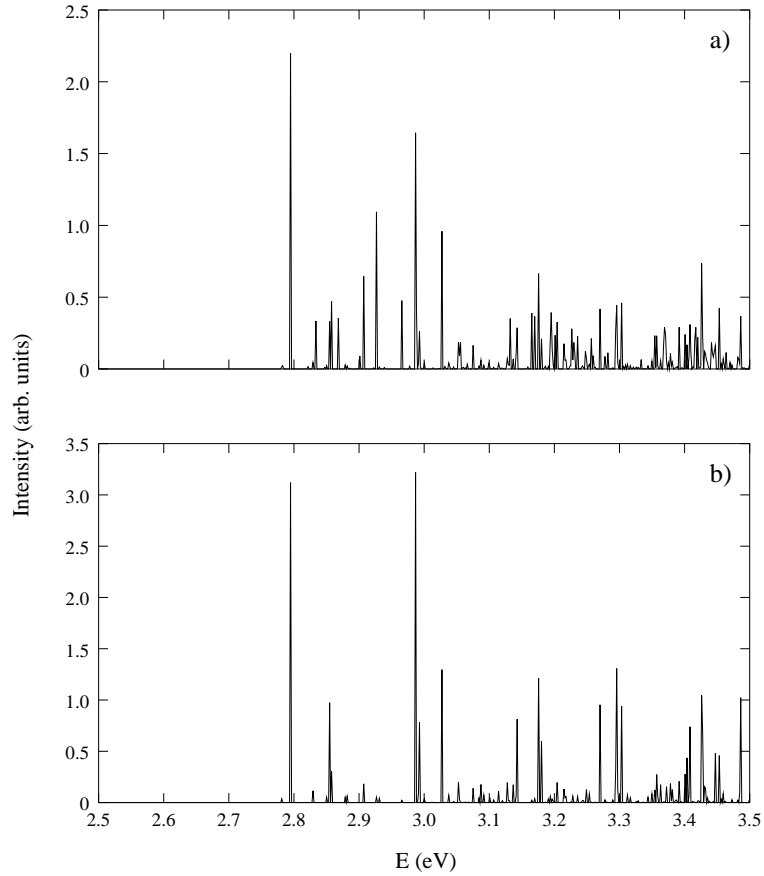


Figura 72: Espectro óptico para un nanocrystal elíptico de CdS ( $b_0 = 8a$ ,  $\mu_0 = 0.25$ ) empleando (a) luz no polarizada, (b) luz polarizada en la dirección  $z$  [47].

se encuentra en el rango del meV, por lo que la distancia  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$  (62 meV) no se ve alterada apreciablemente. Por lo tanto, nuestros cálculos indican que la elipticidad tampoco es responsable del aumento de la separación energética entre los estados  $1S_{3/2}$  y  $1S_{1/2}$ .

Debe indicarse que las fuerzas de oscilador sí se ven modificadas por la morfología del nanocrystal. De hecho, la intensidad de la transición  $ua$  decrece como consecuencia del diferente confinamiento a lo largo de la dirección  $z$  (fig. 72a). A pesar de la disminución de su intensidad, la transición  $ua$  permanece como el segundo pico de absorción más intenso. Se encuentran intensidades similares en las transiciones  $la$  y  $ua$ , si empleamos luz polarizada en la dirección  $z$  (fig. 72b).

Queremos resaltar que los resultados TB obtenidos dan lugar a una descripción de la estructura fina del espectro óptico del nanocrystal de CdS similar a la que deriva de una serie de cálculos  $k \cdot p$  que hemos llevado a cabo en paralelo (subsección 7.1). Este hecho permite la asignación unívoca de los principales picos del espectro. Ambos métodos también coinciden en señalar una separación  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$  significativamente menor que los 200 meV sugeridos en [38]. Esta anómala separación no se ha podido atribuir a efectos de distorsión geométrica, valores altos del acoplamiento espín-órbita o fluctuaciones en el tamaño dentro del rango de incerteza experimental. El buen acuerdo entre la descripción atomística TB y la macroscópica  $k \cdot p$  nos lleva a dudar de la asignación realizada en [38] y sugiere la realización de nuevos experimentos con objeto de determinar el origen del doblete aparecido en el espectro A-LEP.

Seguidamente, estudiamos el origen de las transiciones que aparecen a energías inferiores al *gap* excitónico del material en el *bulk*. En las muestras que fueron estudiadas experimentalmente, los nanocristales se encontraban recubiertos por mezclas de composición variable de ácidos araquídicos y tio-araquídicos. Tal y como se muestra en la referencia [121], los ligandos de oxígeno y azufre exhiben una acusada tendencia a la coordinación con los cationes. En un estudio TB previo sobre las superficies de nanocristales de CdSe, Hill y Whaley mostraron que la saturación con ligandos oxigenados elimina de forma muy eficiente los enlaces superficiales del Cd, pero resulta bastante ineficaz a la hora de pasivar los enlaces superficiales del Se [124]. Por lo tanto, la coordinación con ligandos oxigenados es efectiva a la hora de *barrer* los estados superficiales de electrones fuera de la región del *band gap*, pero posibilita la existencia de estados superficiales de huecos.

Nos planteamos si la falta de pasivado de los átomos de azufre superficiales puede explicar la existencia de los estados localizados en la región del *band gap* observados experimentalmente. Para describir esta situación, recurrimos a un modelo TB en el cual pasivamos exclusivamente los cationes superficiales. Cuando calculamos los estados electrónicos con este modelo, encontramos una banda compuesta por estados superficiales aniónicos situada 0.5 eV por encima del límite de la banda de valencia. Esta banda de estados superficiales de huecos origina una serie de transiciones poco intensas, las cuales comienzan a partir de 2.2 eV. Dichas transiciones podrían justificar los picos de absorción en torno a 2.3 eV medidos experimentalmente [38]. Sin embargo, con este modelo la influencia de los estados superficiales sobre los estados confinados en el interior del nanocrystal provoca que se destruya la forma general del espectro óptico (fig. 70). Ninguna de las transiciones obtenidas se puede relacionar con las transiciones correspondientes al nanocrystal completamente pasivado.

Para describir de forma más realista el medio externo mediante un modelo TB consideramos que el nanocrystal de CdS (radio  $4a$ ) se encuentra rodeado por una capa de grosor  $a$  de ZnS. El ZnS presenta un *band gap* mayor que el CdS y se emplea en multitud de ocasiones para pasivar los enlaces superficiales del CdS y potenciar las propiedades fotoluminiscentes de este material. En esta estructura CdS/ZnS asumimos que los S superficiales no se encuentran pasivados. De esta manera, describimos la falta de coordinación de los aniones superficiales y reducimos la interacción de los estados superficiales con los estados confinados en el interior del nanocrystal. En el espectro óptico resultante aparece un conjunto de niveles en el *gap*, cerca del tope de la banda de valencia, que dan lugar a una serie de transiciones poco intensas y que no alteran significativamente el resto del espectro. Estos resultados corroboran y refuerzan las conclusiones obtenidas previamente en la referencia [125], a partir de cálculos en los que no se tuvo en cuenta el acoplamiento espín-órbita. Por lo tanto, el pasivado incompleto de los enlaces superficiales de S supone una explicación coherente para justificar la existencia de estados situados en la región del *band gap*. Esta interpretación resulta más razonable que proclamar la existencia de estados intrínsecos del *gap* [38]. No existe evidencia alguna que justifique la existencia de dichos estados intrínsecos del *gap* en nanocrystal aislados de CdS [126].

Finalmente, evaluamos cuál es el efecto de la estructura cristalina sobre el espectro óptico. Dependiendo de las condiciones experimentales de síntesis, los nanocrystal de CdS se pueden obtener en forma de zincblenda o de wurtzita. De hecho, pequeñas variaciones en la temperatura de síntesis determinan cuál de las dos formas polimórficas adoptarán los nanocrystal de CdS [127].

En la figura (73) comparamos el espectro óptico obtenido para ambas estructuras cristalinas. Como era previsible, la reducción de la simetría en la estructura de wurtzita aumenta el número de transiciones. Sin embargo, las separaciones energéticas ocasionadas al considerar una estructura hexagonal compacta no son lo suficientemente grandes como para destruir la forma cualitativa del espectro. Los estados triplemente degenerados de electrones (degeneración igual a 6, si consideramos el espín), correspondientes a la representación irreducible  $T$ , de la zincblenda se convierten en las representaciones  $A$  y  $E$ , en la wurtzita. Para los estados  $1p$  de electrones, esta separación energética es de 7 meV, mientras que los primeros niveles de huecos (de degeneración igual a 4, si consideramos el espín),  $1P_{3/2}$  y  $1S_{3/2}$ , se separan en 10 y 1 meV, respectivamente.

Las características generales del espectro óptico para los nanocrystal con estructura de zincblenda son comunes a las del correspondiente espectro óptico del CdS cristalizado en forma de wurtzita. De hecho, tras convolucionar los espectros con lorentzianas de 10 meV de anchura, obtenemos una misma estructura óptica. En

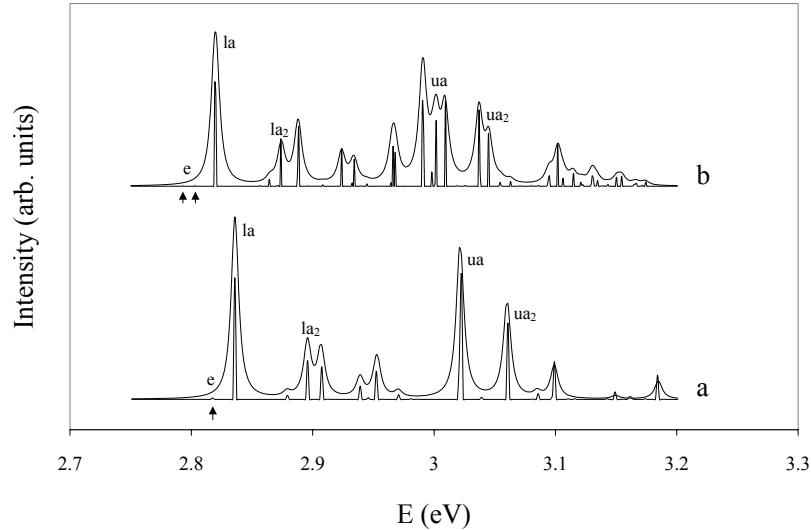


Figura 73: Espectro óptico para un nanocrystal de CdS de diámetro  $8a$ , cristalizado en la forma de (a) zincblenda, (b) wurtzita. Se han empleado Lorentzianas de 10 meV de anchura para convolucionar el espectro. El etiquetado de las transiciones es el mismo que el de la figura (73) [47].

la wurtzita, la separación entre la banda de absorción  $la$  (transiciones  $1S_{3/2} \rightarrow 1s$ ) y el centro de la banda etiquetada como  $ua$  (transiciones  $1P_{3/2} \rightarrow 1p$ ) es de 180 meV. Asimismo, las separaciones energéticas con las correspondientes bandas de *split-off* ( $la_2 - la$  y  $ua_2 - ua$ ) se mantienen aproximadamente iguales (55 y 40 meV, respectivamente) que para el caso de la zincblenda. Las flechas en la figura (73) indican que la transición  $1P_{3/2} \rightarrow 1s$ , que es degenerada y oscura en el espectro óptico de la zincblenda (fig. 73a), se desdobra en dos transiciones débilmente activas para el caso de la wurtzita (fig. 73b). Esta separación energética adicional aumenta el desplazamiento Stokes que pasa de 18 (zincblenda) a 27 (wurtzita) meV.

En conclusión, el modelo *tight-binding* proporciona una descripción detallada de la estructura óptica fina de los nanocrystal de CdS. Esta descripción permite interpretar los picos de absorción más relevantes del espectro óptico y determina cómo el tamaño de los nanocrystal, su forma, el acoplamiento espín-órbita, el pasivado superficial y la estructura cristalina modifican la respuesta óptica. Las conclusiones que se derivan de nuestro estudio son robustas frente a la variación de todos los parámetros anteriores, en el rango de incerteza experimental.

### 7.1. $k \cdot p$ frente a TB: comparativa entre modelos

Hemos presentado dos métodos distintos para describir la estructura electrónica de los nanocristales: el macroscópico  $k \cdot p$  y el atomista TB. El método  $k \cdot p$  se ha empleado en el estudio de los efectos del campo magnético en nanocristales y en la descripción de la formación de minibandas en sistemas de puntos cuánticos acoplados. Por su parte, el método TB ha sido utilizado para describir la estructura óptica fina de los nanocristales y su variación en función de los parámetros estructurales: tamaño, forma, estructura cristalina, pasivado superficial.

Parece evidente que un modelo microscópico que describe cada átomo del nanocristal será más preciso a la hora de estudiar la estructura electrónica fina de los nanocristales (especialmente de los más pequeños) que un modelo en el que la estructura atómica se reemplaza por un medio efectivo continuo. Y a la inversa, el modelo  $k \cdot p$ , que etiqueta los estados electrónicos en función de la simetría global del nanocristal y permite tratar nanopartículas grandes, resulta especialmente indicado para describir la física de los nanocristales en presencia de campo magnético (pues la incorporación del campo magnético es relativamente simple en este modelo) y la formación de minibandas en sistemas de puntos cuánticos acoplados (ya que  $k \cdot p$  permite la interacción entre puntos cuánticos a través de la barrera finita de potencial que los separa).

El hecho de que los métodos  $k \cdot p$  y TB hayan sido empleados hasta ahora con objetivos diferentes no significa que no puedan ser empleados como dos estrategias alternativas de abordar un mismo problema. Además, una forma de validar nuestros resultados sería que dos métodos, basados en fundamentos teóricos distintos, dieran lugar a las mismas conclusiones. Esta coincidencia demostraría que los resultados obtenidos son independientes del modelo empleado.

Para comparar la respuesta de estos dos modelos escogemos un escenario desfavorable: el nanocristal de CdS de 5 nm de diámetro, que ha sido estudiado de forma exhaustiva con el modelo TB en el apartado (7). Tradicionalmente, el método  $k \cdot p$  ha mostrado cierta dificultad a la hora de describir los *gaps energéticos* de nanocristales pequeños, como el considerado [90].

Para describir los estados de huecos con el método  $k \cdot p$  empleamos el Hamiltoniano de 6 bandas, discretizado en coordenadas esféricas. Este Hamiltoniano incluye la interacción entre las subbandas de *heavy hole*, *light hole* y *split-off*. Los estados de electrones se describen mediante el modelo de una banda (2 bandas, si consideramos el espín) al ser el CdS un semiconductor de *gap* ancho ( $E_g \simeq 2.5$  eV). En los cálculos consideramos una barrera finita de 4 eV para describir el medio externo, tanto

para electrones como para huecos. Además, al objeto de prevenir que la función de electrones tenga una importante presencia en el medio externo, asumimos una masa electrónica  $m_e = 1$ , en el exterior del nanocristal. Esta masa efectiva es muy superior a la que empleamos para describir el interior del nanocristal de CdS ( $m_e = 0.2$ ). Los detalles computacionales de este modelo se describen en la sección (3.6).

Los cálculos  $k \cdot p$  predicen dos transiciones muy intensas:  $1S_{3/2} \rightarrow 1s$  ( $la$ ) y  $1P_{3/2} \rightarrow 1p$  ( $ua$ ). La separación entre las transiciones  $ua$  y  $la$  se define como la diferencia energética entre los estados  $1s - 1p$  de electrones y el desplazamiento Stokes. A continuación, evaluaremos ambas contribuciones por separado.

$k \cdot p$  predice una separación de 219 meV entre los estados  $1s - 1p$ , mientras que con TB la separación entre los dos primeros niveles de electrones es de 203 meV. El acuerdo entre ambos métodos se encuentra dentro del rango de incerteza experimental (30 meV) que se asume en el experimento de A-LEP [38]. A pesar de ello, observamos ciertas discrepancias. La posición del estado  $1p$  predicho por la teoría  $k \cdot p$  está 7 meV por debajo de este mismo estado obtenido con TB. Por su parte, el estado fundamental de electrones ( $1s$ ) se encuentra 23 meV más estabilizado en la teoría  $k \cdot p$ .

Por lo que respecta a la estructura fina de huecos, la descripción  $k \cdot p$  señala que los estados  $1S_{3/2}$  y  $1P_{3/2}$  se encuentran cuasi-degenerados. De hecho, si empleamos los parámetros de Luttinger de la referencia [128],  $\gamma = 0.544$  y  $\gamma_1 = 2.012$ , obtenemos que el  $1S_{3/2}$  es el estado fundamental, y la diferencia con el estado  $1P_{3/2}$  es de 11 meV. Estos hechos se encuentran en desacuerdo con la evidencia experimental [123]. Para conseguir que el estado  $1P_{3/2}$  de huecos se convierta en el estado fundamental, la relación entre la masa del *light hole* ( $m_{lh}$ ) y la del *heavy hole* ( $m_{hh}$ ) debe encontrarse por debajo del valor crítico,  $m_{lh}/m_{hh} = 0.215$  [123].

En la literatura existe una considerable dispersión por lo que respecta a los valores de  $\gamma$  y  $\gamma_1$  con los que se describen los nanocristales de CdS [128]-[131]. Con los parámetros de las dos primeras referencias se obtiene una estructura electrónica muy similar a la encontrada con el modelo TB. Hemos realizado cálculos para valores de  $\gamma$  y  $\gamma_1$  dentro del rango determinado por las referencias [128, 129];  $\gamma_1 \in [2.0, 2.3]$ ,  $\gamma \in [0.5, 0.9]$ . Si tomamos parejas de parámetros que conduzcan a valores pequeños de la relación  $m_{lh}/m_{hh}$ , como  $\gamma = 0.80$  y  $\gamma_1 = 2.00$ <sup>45</sup>, obtenemos un desplazamiento Stokes de 13 meV, que proporciona una separación  $ua - la$  de 206 meV.

<sup>45</sup> $m_{lh}$  y  $m_{hh}$  se definen como:  $m_{lh} = \frac{1}{\gamma_1 + 2\gamma}$  y  $m_{hh} = \frac{1}{\gamma_1 - 2\gamma}$ , respectivamente. Por lo tanto, para  $\gamma = 0.80$  y  $\gamma_1 = 2.00$ ,  $\frac{m_{lh}}{m_{hh}} = 0.11$ .



Para predecir el desplazamiento Stokes de los nanocristales de CdS en el marco de la teoría  $k \cdot p$  debemos emplear, al menos, un modelo de 6 bandas que describa las subbandas de HH, LH y *split-off*. En el límite en que la separación de la banda de *split-off* tiende a infinito,  $\Delta_{SO} \rightarrow \infty$  (modelo de 4 bandas),  $k \cdot p$  predice que el estado  $1S_{3/2}$  será siempre el estado fundamental de huecos. A su vez, la teoría TB indica que el estado fundamental de huecos puede ser  $P$  ó  $S$ , según pasivemos completamente el medio externo o no. Estos hechos corroboran la necesidad de realizar un modelado detallado de las características estructurales del nanocristal para describir de forma precisa el espectro electrónico de la banda de valencia.

El modelo  $k \cdot p$  de 6 bandas permite evaluar la separación energética entre los estados  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$ . Con los parámetros de la referencia [128] ( $\gamma = 0.544$ ,  $\gamma_1 = 2.012$ ) obtenemos una separación energética de 66 meV, valor que es similar al predicho por la teoría TB (60 meV). La separación energética  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$  se reduce al aumentar el valor de  $\gamma$ . Para el conjunto de parámetros optimizados ( $\gamma = 0.8$  y  $\gamma_1 = 2.0$ ), dicha separación es de 52 meV. Por lo tanto, podemos decir que la descripción  $k \cdot p$  se encuentra en buen acuerdo con la TB.

Asimismo, consideramos la influencia de un incremento arbitrario del parámetro de acoplamiento espín-órbita,  $\Delta$ , sobre la separación  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$ . El objetivo es comprobar si, para valores anormalmente altos de  $\Delta$ , el método  $k \cdot p$  es capaz de reproducir la separación encontrada en el experimento de A-LEP. Tomando los parámetros de Luttinger de la referencia [128] y asumiendo, incluso, un acoplamiento espín-órbita tres veces superior al de la literatura [129] ( $\Delta = 90$  meV), la separación  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$  que se obtiene es de tan sólo 110 meV, lejos de los 200 meV.

En conclusión, los modelos  $k \cdot p$  y *tight-binding* proporcionan una descripción similar de los estados electrónicos más bajos para el nanocristal de CdS estudiado. Esta descripción nos permite asignar inequívocamente los picos de absorción principales del espectro óptico. Algunos detalles finos del espectro, como la ordenación de los estados de huecos  $1S_{3/2}$  y  $1P_{3/2}$ , son muy sensibles a las masas efectivas de referencia que tomemos para describir el nanocristal. Los cálculos realizados evidencian que la teoría  $k \cdot p$  es capaz de describir cuantitativamente la estructura electrónica de nanocristales pequeños, si para ello tomamos un modelo  $k \cdot p$  adecuado a las características del sistema <sup>46</sup>. Sin embargo, tal y como habíamos asumido apriorísticamente, los detalles finos se encuentran caracterizados de forma más precisa mediante la teoría atomista TB. Por ello, los efectos de la estructura cristalina

<sup>46</sup>La mencionada deficiencia de la teoría  $k \cdot p$  a la hora de describir correctamente la estructura electrónica de nanocristales pequeños deriva, principalmente, del hecho de que tanto los niveles de electrones como los de huecos se han descrito tradicionalmente con el modelo de una banda, lo que sin duda es una pobre aproximación para tratar la valencia.

sobre el espectro óptico se introdujeron en el modelo TB. No obstante, cabe mencionar que Li y Xia han descrito los niveles energéticos de nanocristales con estructura de wurtzita, empleando el método *k · p* [129, 132]. La simetría del estado fundamental de huecos y el desplazamiento Stokes que obtienen en sus trabajos están de acuerdo con las evidencias experimentales [123].

El buen acuerdo entre ambas metodologías para el caso de nanocristales aislados sugiere la posibilidad de extender la comparativa a sistemas de puntos cuánticos interaccionantes, los cuales han sido estudiados de forma exhaustiva mediante la metodología *k · p* (apartado 6). Esta comparativa resulta interesante a la vez que complicada, puesto que las teorías *k · p* y TB tratan el medio externo que rodea al nanocristal de un modo diferente. En el método *k · p*, el entorno que rodea al nanocristal (normalmente, una disolución acuosa o polimérica) se describe mediante una barrera de potencial rectangular de unos 4 eV. La existencia de un potencial finito permite que los nanocristales interaccionen a través del medio externo. Por contra, en el método TB dos nanocristales sólo interaccionan si presentan, al menos, un átomo en común. De lo contrario, se comportan como si existiera una barrera de potencial infinito entre ellos.

Con el objetivo de facilitar la comparativa, en el modelo *k · p* asumimos que cada nanocristal está rodeado por una barrera de potencial elevado ( $V_0 = 50$  eV). Al aumentar el potencial exterior confinante desde  $V_0 = 4$  eV hasta  $V_0 = 50$  eV, las minibandas se desplazan con respecto al fondo de la banda de conducción, donde se sitúa el origen de energías, y disminuye su anchura. El efecto de la altura de la barrera externa sobre la estructura de minibandas en cadenas compuestas por nanocristales uniformes de CdS de distinto tamaño se muestra en la figura (74).

Para reproducir la estructura de los niveles de electrones obtenidos con el método TB en el caso del nanocristal aislado debemos emplear una masa efectiva algo mayor que la tabulada en la literatura para el CdS ( $m_e = 0.2$ ). Esta nueva masa efectiva ( $m_e = 0.25$ ) contrarresta los efectos del potencial externo de 50 eV sobre la separación energética entre los estados de electrones más bajos y ocasiona una mayor localización de la función de onda en el interior del nanocristal.

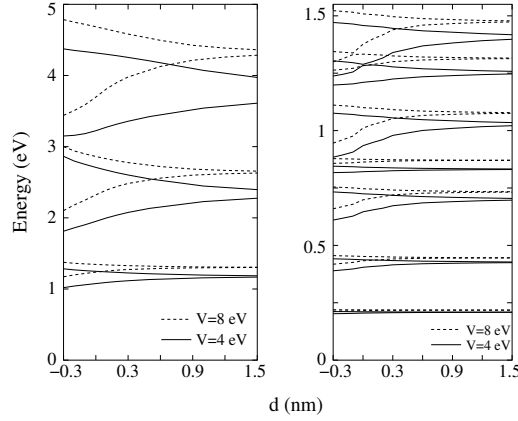


Figura 74: Efecto de la altura de la barrera externa ( $V_0 = 4, 8$  eV) sobre la estructura de minibandas de electrones para dos cadenas de nanocristales uniformes de CdS. El radio de los nanocristales que integran la cadena es (a)  $R = 3$  nm, (b)  $R = 8$  nm.

La figura (75) muestra la evolución de la estructura de minibandas de electrones para una cadena infinita de nanocristales uniformes de CdS (radio 3 nm) obtenida mediante la metodología TB (fig. 75a) y  $k \cdot p$  (fig. 75b). En la figura (75)a se presentan los resultados para tres distancias distintas:  $d = a$  corresponde a la situación de nanocristales no interaccionantes (nanocristal aislado),  $d = 0$  implica que los nanocristales adyacentes comparten un único átomo superficial y  $d = -a$ , que los nanocristales se solapan en una constante de red. En  $k \cdot p$ , como la estructura cristalina se sustituye por un medio continuo, podemos realizar cálculos para cualquier distancia arbitraria de acoplamiento.

Ambos métodos proporcionan una estructura de minibandas similar. Este hecho permite etiquetar las minibandas TB en función de la simetría  $M$ . El acuerdo entre ambas teorías no se limita a la descripción de fenómenos cualitativos como la evaluación de la anchura de las minibandas en función del carácter más o menos difuso del estado y, en particular, de su simetría  $M$ , sino que ambos métodos ofrecen una descripción cuantitativa de la estructura electrónica.

En concreto, se reproducen similares *minigaps* energéticos entre las minibandas  $1s - 1p$  (84 meV en TB, 91 en EMA) y  $1p - 1d$  (59 meV en TB y 63 meV en EMA), y semejantes anchuras de minibanda. En general, las anchuras predichas por el método  $k \cdot p$  son mayores a las de TB. No obstante, la utilización de una masa efectiva algo superior a la de referencia ( $m_e = 0.2$ ) provoca que las anchuras de las primeras minibandas ( $1s$  y  $1p$ ) sean algo mayores en TB. Para la minibanda  $1d$  la anchura predicha por el método TB es de 116 meV, mientras que con  $k \cdot p$  se obtiene

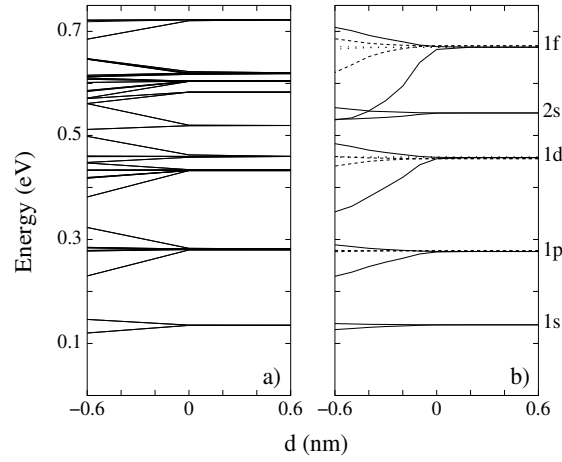


Figura 75: Evolución de la estructura de minibandas de electrones para una cadena de nanocristales uniformes de CdS de radio 3 nm. Los cálculos se han realizado con (a) el método TB, (b) el método  $k \cdot p$ . Se incluye la notación esférica de los estados del nanocristal aislado (nanocristales no interactuantes).

un valor de 131 meV <sup>47</sup>. El hecho de asumir un potencial para la barrera externa elevado pero finito ( $V_0 = 50$  eV) provoca que las minibandas se abran antes de que los nanocristales se toquen (ver minibanda 1f en la figura 75b).

La diferencia fundamental entre ambos métodos se encuentra en la forma de las minibandas. En el modelo TB, las minibandas se abren de forma simétrica con respecto a la posición del nanocristal aislado (nanocristales no interaccionantes). Por contra, en el método  $k \cdot p$ , las minibandas lo hacen de manera asimétrica. El límite inferior de la minibanda  $k \cdot p$  se estabiliza de forma considerable, mientras que el límite superior presenta una energía ligeramente mayor a la del nanocristal aislado. Esto se debe a que el límite superior de la minibanda (solución antienlazante) presenta un plano nodal entre las nanopartículas que forman la cadena. Pese a esta diferencia, ambos métodos predicen una estructura para las minibandas de electrones similar.

Un tipo de estructuras, de potencial interés tecnológico, susceptibles de ocasionar un mayor desacuerdo entre ambos métodos son las cadenas de *antidots*. En esta topología, a los efectos del confinamiento global en el nanocristal hay que añadir los del confinamiento local en la capa que actúa como pozo.

<sup>47</sup>La razón por la cual en TB la minibanda 1d no es simplemente un conjunto de estados degenerados para  $d = a$  es debido a que con la base  $sp^3s^*$  empleada no podemos describir la degeneración de los estados d.

Para realizar la comparativa, consideramos una cadena compuesta por nanopartículas de ZnS/CdS. El tamaño total de los nanocristales de la cadena es de 3 nm (idéntico al de los nanocristales homogéneos de la cadena descrita previamente), y el grosor de la capa externa de CdS que actúa como pozo es de tan sólo una monocapa ( $a = 0.6$ ). En los cálculos  $k \cdot p$ , tomamos  $m_e = 0.25$  y asumimos que un potencial de  $V_0 = 50$  eV rodea al nanocristal. La figura (76) muestra la estructura de minibandas obtenida con el modelo TB (fig. 76a) y con el modelo  $k \cdot p$  (fig. 76b).

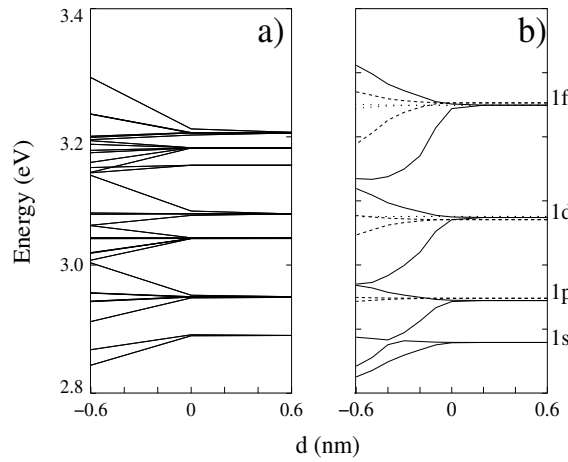


Figura 76: Evolución de la estructura de minibandas de electrones para una cadena de nanocristales con topología de *antidot* de ZnS/CdS. El radio total de cada nanocristal es de 3 nm y el espesor de la capa exterior de CdS, 0.6 nm. Los cálculos se han realizado con (a) el método TB, (b) el método  $k \cdot p$ . Se incluye la notación esférica de los nanocristales aislados.

La figura (76) muestra un acuerdo aceptable entre ambos métodos. Se reproducen las posiciones de los estados de electrones en el régimen de no acoplamiento y una similar estructura de minibandas cuando los nanocristales interaccionan. En concreto, ambos modelos predicen un casi-continuo de energías cuando los nanocristales se solapan en 1a. Únicamente entre la minibanda fundamental ( $1s$ ) y la primera minibanda excitada ( $1p_z$ ) existe un *minigap* energético. Este *minigap* es de 32 meV en TB y de 44 meV en  $k \cdot p$ <sup>48</sup>. Por lo tanto, el modelo TB predice el mismo fenómeno que el modelo  $k \cdot p$ . En las cadenas de nanocristales esféricos con topología de *antidot*, las minibandas consecutivas son lo suficientemente anchas como para superar la distancia energética que las separa y se *anticruzan*, generando un nuevo sistema de minibandas y *minigaps*.

<sup>48</sup>Para obtener los límites de las minibandas en TB cuando  $d = -a$  hemos estudiado la dispersión  $E(q)$ . Este cálculo indica la existencia de un *minigap* entre las dos primeras minibandas.

Finalmente, hemos comprobado que cuando los *antidots* de la cadena presentan una capa externa lo suficientemente ancha para albergar toda la densidad de carga, la minibanda fundamental (tipo *core*) se separa del resto del espectro (fig. 77). La magnitud de la separación predicha por TB es inferior a la de  $k \cdot p$ , incluso aunque asumamos una barrera de potencial elevado rodeando al nanocrystal. Esta discrepancia se debe a la distinta forma en que se abren las minibandas en ambos métodos. En  $k \cdot p$ , las soluciones enlazantes se estabilizan mucho más que en TB. Como la minibanda fundamental se origina a partir de las soluciones enlazantes (límites inferiores) de las minibandas  $s$  y  $p_z$ , se observa una mayor separación de la minibanda fundamental respecto al resto del espectro en el modelo  $k \cdot p$ .

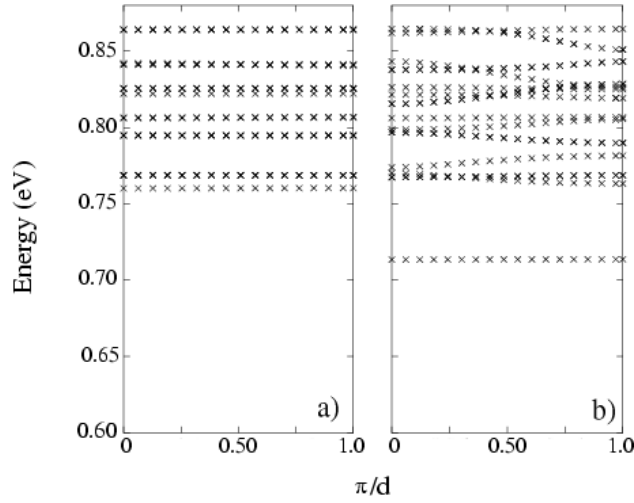


Figura 77: Dispersión  $E(q)$  para una cadena de nanocristales con topología de *antidot* de ZnS/CdS. El espesor de la capa externa de CdS es de  $2a$ . Los cálculos han sido realizados con el método TB. Los nanocristales en la cadena se encuentran: (a) tocándose ( $d = 0$ ), (b)  $d = -a$ .

En conclusión, pese a que los modelos  $k \cdot p$  y TB discrepan en la estimación cuantitativa de la separación de la minibanda fundamental, la física que describen es la misma, lo que constituye una evidencia heurística de que los fenómenos de acoplamiento descritos en el apartado (6) son básicamente independientes del modelo empleado.

## 7.2. La teoría TB como modelo predictivo

Hasta el momento, hemos empleado la teoría TB para interpretar y discutir los resultados experimentales. El grado de acuerdo con las evidencias experimentales y con otras metodologías basadas en fundamentos teóricos distintos, como  $k \cdot p$ , sugiere que el modelo TB ofrece una descripción realista de la estructura optoelectrónica de los nanocristales. En esta sección utilizamos el modelo TB con valor predictivo, para describir las propiedades ópticas de *nuevos* nanocristales. Con este modelado teórico pretendemos resolver, en particular, la incertidumbre relativa a la forma y el grosor de los nanocristales sintetizados [19, 20].

Con los protocolos sintéticos convencionales de la química coloidal se obtienen nanocristales de CdS cuasi-esféricos (exhiben un cierto grado de elipticidad [17, 18]), cristalizados predominantemente en la forma de wurtzita. Dichos nanocristales han sido caracterizados en el apartado (7). No obstante, la particular forma y estructura cristalina de los nanocristales depende en gran medida de las condiciones experimentales de crecimiento. Recientemente, se han sintetizado nanoestructuras triangulares de CdS mediante la utilización de micelas inversas en técnicas coloidales auto-ordenadas [19, 20].

A diferencia de lo que ocurre con los nanocristales esféricos, en la literatura se ha prestado mucha menos atención a la descripción teórica de nanocristales con caras triangulares. Únicamente unos pocos artículos teóricos describen las propiedades optoelectrónicas de los nanocristales tetraédricos [130, 133] y, hasta la fecha, no tenemos conocimiento de que la estructura electrónica fina de los prismas triangulares descritos en [19, 20] se haya modelado teóricamente.

Los patrones de difracción obtenidos en las referencias [19, 20] para estas nanoestructuras muestran señales correspondientes a una estructura hexagonal, lo que conduce a la conclusión de que las nanopartículas cristalizan en forma de wurtzita. Sin embargo, en el difractograma de rayos X se observó una difracción débil correspondiente a la estructura cúbica. Por lo tanto, la presencia de nanocristales con estructura de zincblenda no puede ser descartada. En nuestros cálculos consideraremos ambas formas polimórficas del CdS: zincblenda y wurtzita.

La forma de los nanocristales se determinó a partir de las imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica (MTE). Dichas imágenes demuestran que el nanocristal presenta una cara triangular. Con el objetivo de establecer la geometría tridimensional de los nanocristales y, en concreto, si su forma es tetraédrica o se corresponde con la de un prisma triangular se obtuvieron imágenes de MTE efectuando rotaciones severas. Estas imágenes sugieren que los nanocristales presentan la forma

de un prisma triangular. Desafortunadamente, cuando se efectúan rotaciones tan severas ( $+54^\circ$ ,  $-58^\circ$ ) no es posible obtener imágenes de microscopía electrónica de alta resolución (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*, HRTEM). Esta limitación intrínseca de la propia técnica nos impide disponer de imágenes experimentales bien resultas. Por lo tanto, resulta sencillamente imposible discernir entre las geometrías de tetraedro truncado y prisma triangular [19, 20]. La determinación de cuál es la geometría concreta de estos nanocristales permanece como un interrogante al que los experimentalistas no han dado respuesta.

En este estudio mostraremos que los nanocristales de CdS presentan propiedades optoelectrónicas dependientes de la geometría, las cuales permiten discriminar entre prismas triangulares y tetraedros, especialmente si estudiamos el espectro óptico empleando luz polarizada en la dirección  $z$  <sup>49</sup>. Además, los espectros de absorción permiten evaluar el grosor de las nanopartículas, que es otro parámetro difícil de obtener a partir de las imágenes de microscopía electrónica.

Hemos caracterizado la respuesta óptica de prismas triangulares de CdS. La base de estos prismas es un triángulo equilátero, cuya arista mide 10 nm. La altura del prisma no se conoce con exactitud pero, a partir de las medidas de espectroscopia fotoelectrónica realizadas en [19, 20], se estima que se encuentra entre 3 y 6 nm. En consecuencia, hemos calculado los espectros ópticos de prismas triangulares con una altura  $h$ , desde  $h = 4a$  (2.4 nm) <sup>50</sup> hasta  $h = 10a$  (6 nm), en intervalos de una constante de red ( $a \simeq 0.6$  nm). Se han estudiado ambas formas polimórficas del CdS: zincblenda y wurtzita.

Consideremos en primer lugar el caso de prismas triangulares cristalizados en una estructura de zincblenda. La figura (78) muestra, en la parte izquierda, los espectros obtenidos empleando luz no polarizada para diferentes alturas de prisma. En la parte derecha se presenta el correspondiente espectro con luz polarizada en la dirección  $z$ .

---

<sup>49</sup>Los nanocristales se obtienen en forma de una solución micelar y, a continuación, se depositan sobre una película. Las imágenes de MTE muestran que las partículas individuales presentan una cara triangular con un eje  $z$  perpendicular, común a todas ellas.

<sup>50</sup>El cálculo para  $h = 4a$  se ha incluido con el objetivo de permitir una mejor comparativa con los tetraedros (con y sin truncamiento).



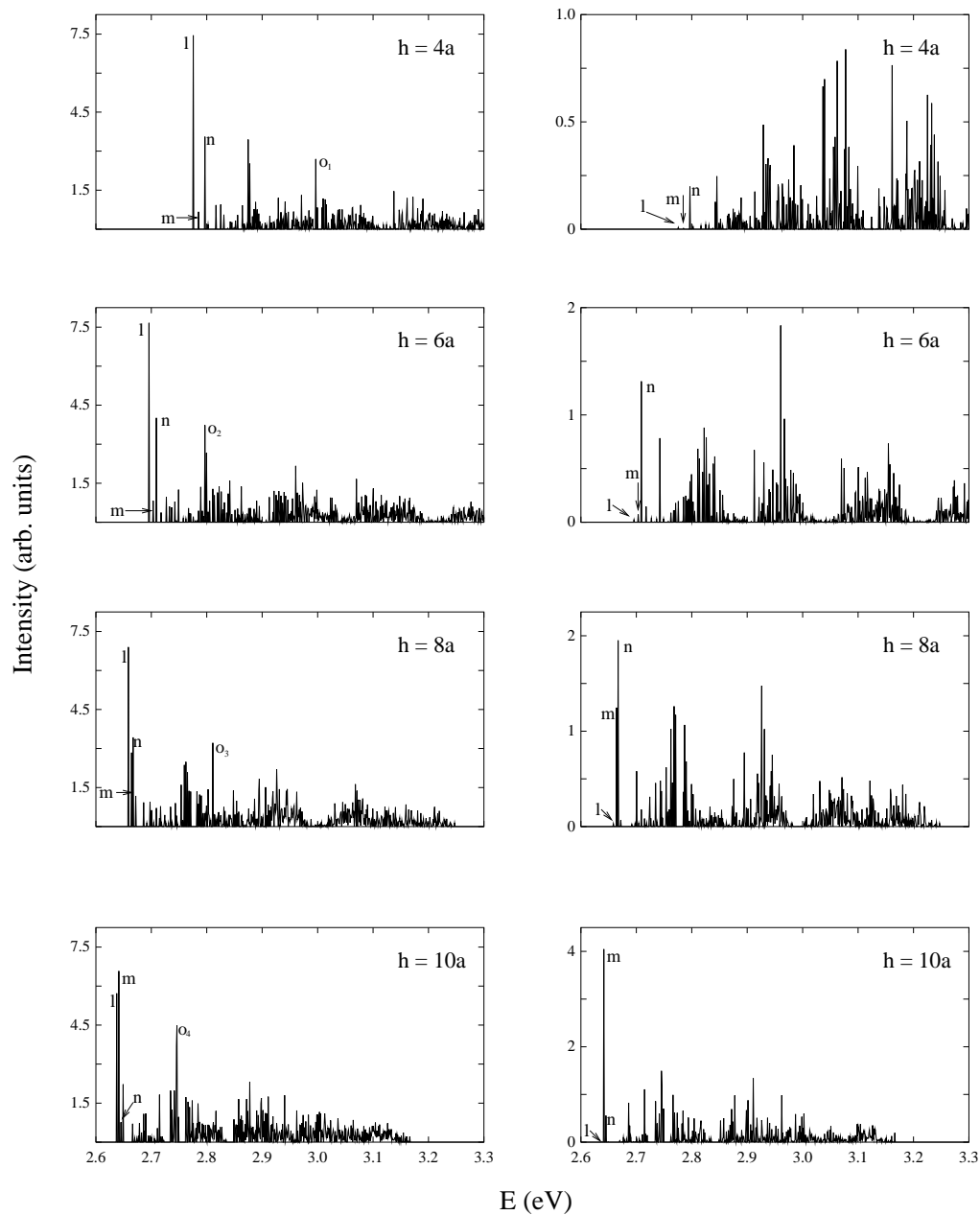


Figura 78: Espectro óptico no polarizado (parte izquierda) para un prisma triangular de CdS, cristalizado en una estructura de zincblenda, cuya altura varía desde  $h = 4a$  hasta  $h = 10a$ . El correspondiente espectro polarizado en la dirección  $z$  se muestra en la parte de la derecha. Las principales transiciones ( $l$ ,  $m$ ,  $n$  y  $o_i$ ) se encuentran etiquetadas en los espectros [48].

Las transiciones más intensas del espectro no polarizado involucran el estado fundamental de electrones. De hecho, las excitaciones desde los tres primeros niveles de huecos hasta el estado fundamental de electrones dan lugar a las transiciones etiquetadas como  $l$ ,  $m$  y  $n$ . Sólomente la transición  $o_i$  involucra el primer estado excitado de electrones, el cual se encuentra doblemente degenerado (degeneración igual a 4, si incluimos el espín). La transición entre el estado fundamental de huecos y el de electrones es la más intensa para todos los casos estudiados a excepción de  $h = 10a$ . En este caso, la transición desde el primer estado excitado de huecos es la dominante, ya que exhibe una fuerza de oscilador ligeramente superior a la observada para la transición fundamental.

En cambio, cuando empleamos luz polarizada en la dirección  $z$ , la transición fundamental es débilmente activa (oscura). Este hecho provoca la existencia de un desplazamiento Stokes, cuya magnitud depende de la altura del prisma considerado. El desplazamiento Stokes varía desde 21 meV para  $h = 4a$  hasta sólo 2 meV para  $h = 10a$ . La existencia de un desplazamiento Stokes en los prismas triangulares supone una diferencia fundamental con respecto a los nanocristales tetraédricos, como detallaremos más adelante.

Los espectros no polarizados de la figura (78) presentan una apariencia similar para todo el rango de alturas estudiado. La principal diferencia consiste en un desplazamiento batocrómico de la transición fundamental al aumentar la altura de prisma. Ya que, tal y como señalan Mizel et al. [134], el *gap* excitónico de un nanocristal es sensible al número total de átomos que contiene pero no así a la particular forma que éste presenta, a partir de la posición de la transición fundamental podemos estimar cuál es el volumen del nanocristal. En nuestro caso, estableceremos cuál es la altura del prisma puesto que el área de la base ha sido determinada de forma precisa a partir de las medidas de MTE efectuadas en las referencias [19, 20].

La forma del espectro con luz polarizada en la dirección  $z$  es muy sensible a la altura del prisma y difiere de la que presenta el correspondiente espectro no polarizado, especialmente para los prismas de menor altura ( $h \leq 6a$ ). La razón de estas diferencias se debe al fuerte confinamiento en la dirección  $z$  que sufren los nanocristales pequeños. Para alturas mayores, ambos espectros se asemejan más, ya que el confinamiento en las tres direcciones del espacio es similar. En particular, cuando aumentamos la altura del prisma  $h$ , el segundo estado no degenerado (doblemente degenerado si consideramos el espín) de electrones se convierte en cuasi-degenerado con el primer estado excitado -doble- (degeneración igual a cuatro, si consideramos el espín). De esta forma, se obtiene una estructura electrónica similar a la exhibida por el tetraedro, en el cual el primer estado excitado presenta degeneración igual a 6 (incluido el espín).

El esquema de niveles de electrones para los prismas triangulares de altura  $h$  y para el tetraedro, ambos cristalizados en la forma de zincblenda, se muestra en la siguiente tabla <sup>51</sup>:

Prisma Triangular (zincblenda)							Tetraedro (ZB)
h = 4a	h = 5a	h = 6a	h = 7a	h = 8a	h = 9a	h = 10a	arista = 17a
2.698 (2)	2.669 (2)	2.650 (2)	2.637 (2)	2.627 (2)	2.620 (2)	2.614 (2)	2.648 (2)
2.787 (4)	2.761 (4)	2.744 (4)	2.732 (4)	2.724 (4)	2.717 (4)	2.711 (4)	2.764 (6)
2.892 (2)	2.868 (2)	2.853 (2)	2.807 (2)	2.766 (2)	2.736 (2)	2.714 (2)	
		2.866 (2)	2.843 (2)	2.836 (2)			2.902 (2)
2.910 (4)	2.887 (4)	2.872 (4)	2.861 (4)	2.847 (4)	2.820 (4)	2.799 (4)	2.901 (6)
	2.952 (2)				2.830 (2)	2.826 (2)	
3.020 (4)	3.000 (4)	2.937 (4)	2.884 (4)	2.854 (4)	2.849 (4)	2.844 (4)	2.913 (4)

Tabla 5: Esquema de niveles de electrones (en eV) para prismas triangulares de altura  $h$  y para un tetraedro cuya arista mide 10 nm. Ambas geometrías cristalizan en la forma cúbica de zincblenda. La degeneración de los estados se indica entre paréntesis.

Para nanocristales con una altura  $h > 7a$ , la transición desde el primer estado excitado de huecos hasta el estado fundamental de electrones (transición  $m$ ) se hace muy intensa, especialmente si polarizamos la luz en la dirección  $z$ . Tal y como se observa en el espectro polarizado en  $z$ , la intensidad de la transición  $m$  aumenta con el grosor del prisma. Este hecho provoca que se convierta en la transición más intensa del espectro óptico no polarizado para el prisma con  $h = 10a$ .

Los patrones de difracción cristalina obtenidos en [19, 20] señalan que las partículas triangulares aisladas cristalizan en la forma de wurtzita. En consecuencia, hemos realizado un conjunto de cálculos similar a los presentados para la zincblenda. Los resultados se muestran en la figura (79).

<sup>51</sup>Al rellenar una estructura triangular con una red cúbica (zincblenda), las caras no son completamente suaves, por lo que se produce la ruptura de la degeneración ideal. Como la separación energética entre los estados que se originan es pequeña (menos de 3 meV) comparada con las distancias energéticas entre niveles de electrones consecutivos, en la tabla (5) incluimos la media de estos niveles cuasi-degenerados para facilitar la lectura del cuadro.

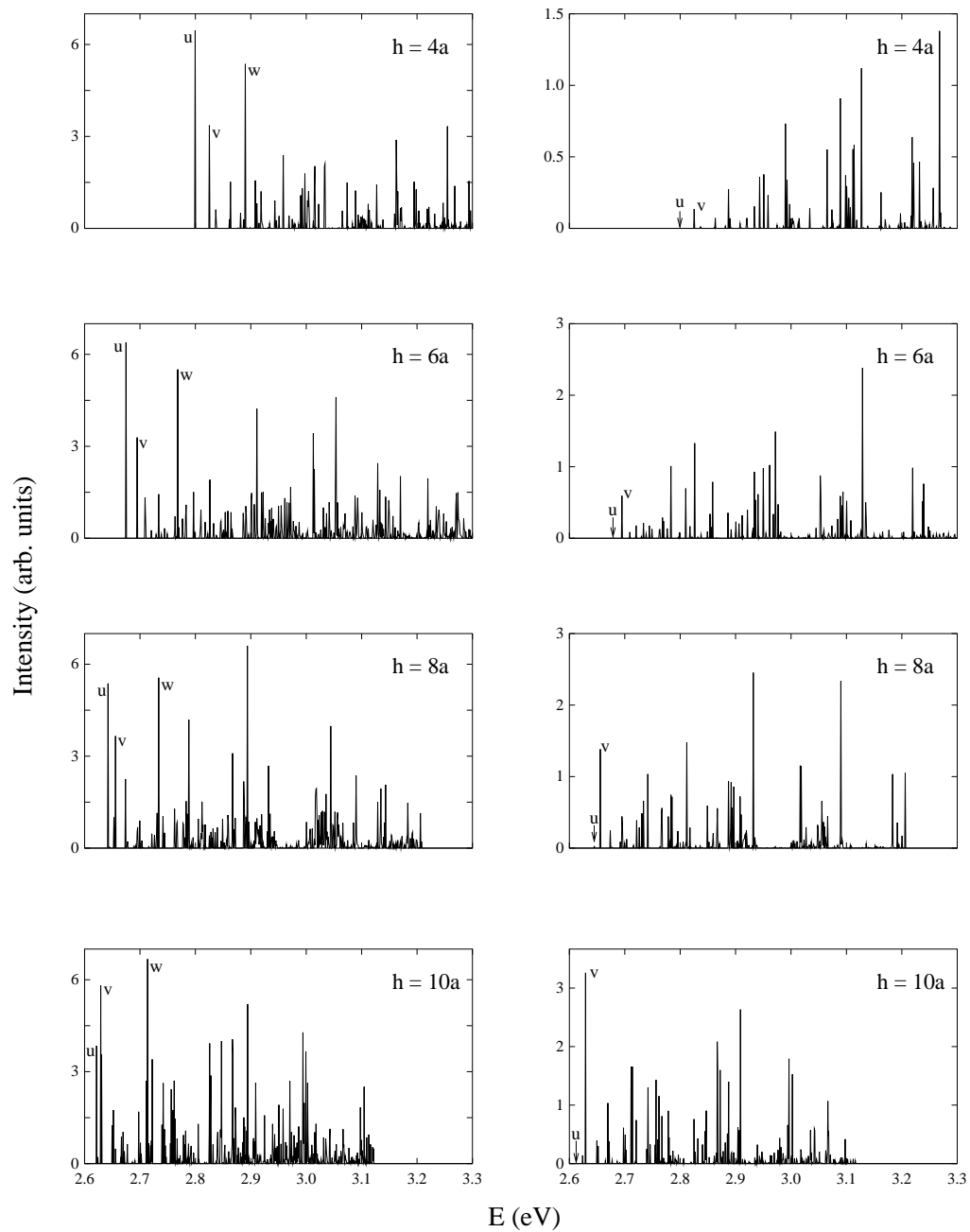


Figura 79: Espectros ópticos para prismas triangulares de CdS (cristalizados en forma de wurtzita) de diferente altura  $h$ . Los espectros han sido calculados empleando luz no polarizada (parte izquierda) y luz polarizada en la dirección  $z$  (parte derecha). Las principales transiciones ( $u$ ,  $v$  y  $w$ ) se encuentran etiquetadas [48].

Los espectros con luz no polarizada (parte izquierda de la figura 79) muestran un conjunto de transiciones muy intensas. Esto constituye una diferencia significativa con respecto a lo que ocurre para la estructura de zincblenda, donde la transición fundamental domina el espectro. En el caso de la wurtzita, la transición fundamental,  $u$ , es la más intensa para  $h \leq 7a$  y exhibe una intensidad apreciable para valores de  $h$  más altos. De forma similar a lo que ocurre para la zincblenda, la separación entre los estados de electrones es grande si la comparamos con las pequeñas diferencias que existen entre los estados de huecos. Al aumentar la altura del prisma, la estructura de niveles electrónicos se asemeja más a la del tetraedro (tabla 6). El esquema de degeneraciones electrónicas que hemos presentado en las tablas (5) y (6) para el tetraedro es el mismo que el obtenido en la referencia [130], empleando el método  $k \cdot p$  de una banda y potenciales confinantes infinitos.

Prisma Triangular (wurtzita)							Tetraedro (W)
h = 4a	h = 5a	h = 6a	h = 7a	h = 8a	h = 9a	h = 10a	arista = 17a
2.750 (2)	2.664 (2)	2.642 (2)	2.626 (2)	2.616 (2)	2.608 (2)	2.602 (2)	2.661 (2)
2.832 (4)	2.751 (4)	2.730 (4)	2.714 (4)	2.705 (4)	2.698 (4)	2.692 (4)	2.782 (2)
2.928 (2)	2.852 (2)	2.834 (2)	2.797 (2)	2.751 (2)	2.718 (2)	2.694 (2)	2.783 (4)
			2.818 (2)	2.809 (2)			2.902 (2)
2.947 (4)	2.872 (4)	2.853 (4)	2.838 (4)	2.829 (4)	2.800 (4)	2.798 (4)	2.920 (2)
	2.950 (2)	2.858 (2)			2.803 (2)		2.923 (4)
3.051 (4)	2.983 (4)	2.935 (4)	2.875 (4)	2.832 (4)	2.823 (4)	2.818 (4)	2.939 (4)

Tabla 6: Esquema de niveles de electrones (en eV) para prismas triangulares de altura  $h$  y para un tetraedro cuya arista mide 10 nm. Ambas geometrías cristalizan en la forma hexagonal de wurtzita. La degeneración de los estados se indica entre paréntesis.

La figura (79) muestra un hecho interesante. Al aumentar la altura del prisma, la región de menor energía del espectro presenta una forma similar, mientras que el patrón de separaciones energéticas e intensidades de la región excitada varía. Distinguimos dos transiciones muy intensas, etiquetadas como  $u$  y  $w$ , en la zona baja del espectro, las cuales corresponden a la transición fundamental y a la transición desde el primer estado excitado de huecos hasta el primer estado excitado de electrones, respectivamente. La separación energética entre las transiciones  $u$  y  $w$  permanece constante ( $\approx 90$  meV) en todo el rango de alturas estudiado. Esto se debe a que la distancia entre el estado fundamental de electrones y el primer doblete se mantiene aproximadamente constante (tabla 6). La fuerza de oscilador para la transición  $u$  disminuye al aumentar  $h$ , mientras que la intensidad de la transición  $w$  apenas varía en todo el rango de alturas. Para  $h \geq 8a$ , la intensidad de la transición  $w$  es mayor que la correspondiente a la transición  $u$ .

Como las separaciones energéticas entre los estados de electrones son grandes en comparación con las de huecos, podemos reconocer la estructura fina de la banda de valencia en la zona baja del espectro de absorción. La transición desde el primer estado excitado de huecos hasta el estado fundamental de electrones aparece justo después de la transición  $u$ , y apenas es visible en el espectro (únicamente se observa una transición oscura para el prisma con  $h = 10a$ ). La transición etiquetada como  $v$  involucra el tercer o cuarto estado de huecos, dependiendo de la altura del prisma. Esto es así ya que el acoplamiento espín-órbita reduce la separación energética entre ambos estados desde varias decenas hasta 2-3 meV. La intensidad de la transición  $v$  aumenta con la altura del prisma. Este incremento resulta especialmente importante cuando empleamos luz polarizada en la dirección  $z$ .

Al igual que para el caso de la zincblenda, en las estructuras cristalinas de wurtzita los espectros con luz polarizada en la dirección  $z$  muestran un patrón de intensidades totalmente distinto del obtenido para los espectros no polarizados. Como veremos, esta anisotropía óptica permite discriminar la geometría del nanocristal.

La forma del espectro con luz polarizada en  $z$  depende en gran medida de la altura del prisma. Así pues, la transición  $v$ , que es débilmente activa para valores pequeños de  $h$ , se convierte en la más intensa cuando  $h = 10a$ . De forma similar a como realizamos para la zincblenda, hemos estudiado el desplazamiento Stokes en todo el rango de alturas considerado. Concluimos que la existencia del desplazamiento Stokes no depende de la particular estructura cristalina de la nanopartícula, como es el caso para el espectro óptico no polarizado en los nanocristales esféricos de CdSe. Para la estructura de wurtzita, el desplazamiento Stokes varía desde 26 meV para  $h = 4a$  hasta 2 meV para  $h = 10a$ . La comparación de los espectros experimentales con los modelos teóricos de las figuras (78) y (79) permite estimar la altura de los prismas triangulares. En concreto, la altura del prisma se puede evaluar a partir de la energía del *gap* excitónico y por la forma del espectro con luz polarizada en la dirección  $z$ .

En la figura (80) se muestran las imágenes de microscopía electrónica extraídas de la referencia [20] para distintas rotaciones ( $+54^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $-58^\circ$ ). A partir de las mismas, los experimentalistas tienen gran dificultad para discriminar entre las geometrías de tetraedro y prisma triangular. Nosotros aventuramos la hipótesis de que ambas geometrías darán lugar a propiedades ópticas muy distintas, de modo que será fácil discriminar la forma del nanocristal. El fundamento de nuestra hipótesis deriva del hecho de que mientras en el prisma (simetría  $D_{3h}$ ) el momento dipolar expande las representaciones irreducibles  $A_2'' + E$ , en un tetraedro (simetría  $Td$ ) las tres componentes del momento dipolar expanden una única representación irreducible triplemente degenerada,  $T_2$ .

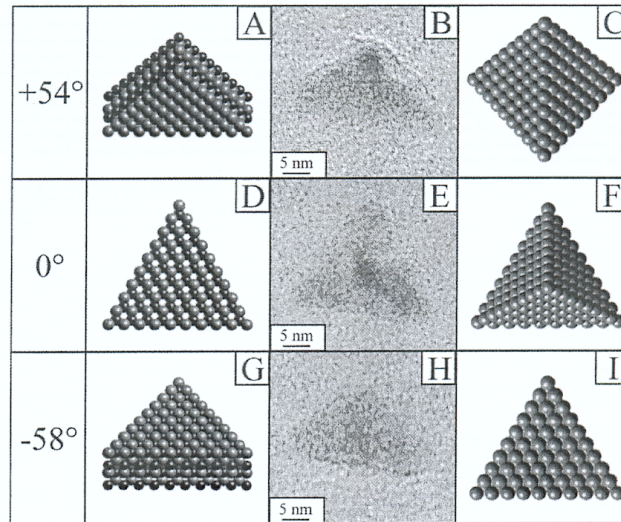


Figura 80: Comparativa entre las imágenes de microscopía de transmisión electrónica (en el centro) para distintos ángulos ( $+54^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $-58^\circ$ ) y las simulaciones para el caso de un prisma triangular (izquierda) y un tetraedro (derecha) [20].

Para establecer una adecuada comparación, consideramos un prisma triangular de altura  $h = 6a$  y un tetraedro con un tamaño de arista de 10 nm, ya que en ambos casos el número de átomos es similar. De nuevo, estudiamos las dos formas polimórficas del CdS: zincblenda y wurtzita. Los correspondientes espectros con luz no polarizada son similares para ambas estructuras cristalinas (figs. (81)I -zincblenda- y (81)III -wurtzita-). De hecho, los dos espectros ópticos apenas son distinguibles, máxime si utilizamos lorentzianas (gaussianas) para simular el ensanchamiento inhomogéneo de las bandas.

En ambos casos, la transición etiquetada como  $a$  domina el espectro. Un análisis detallado de la figura (81)I (zincblenda) demuestra que dicha transición consiste, en realidad, en un doble pico, el cual involucra una excitación desde los dos primeros estados de huecos hasta el estado fundamental de electrones. Estos dos niveles doblemente degenerados de huecos corresponden al estado fundamental de degeneración igual a cuatro, que se genera al considerar el acoplamiento espín-órbita. El estado fundamental de huecos de degeneración igual a seis (considerando el espín) se separa en un estado de degeneración cuádruple que pasa a ser el fundamental y un estado doblemente degenerado, por efecto del acoplamiento espín-órbita. Sin embargo, en la práctica, no encontramos un estado de degeneración igual a cuatro, sino dos estados doblemente degenerados que se encuentran muy próximos en energía.

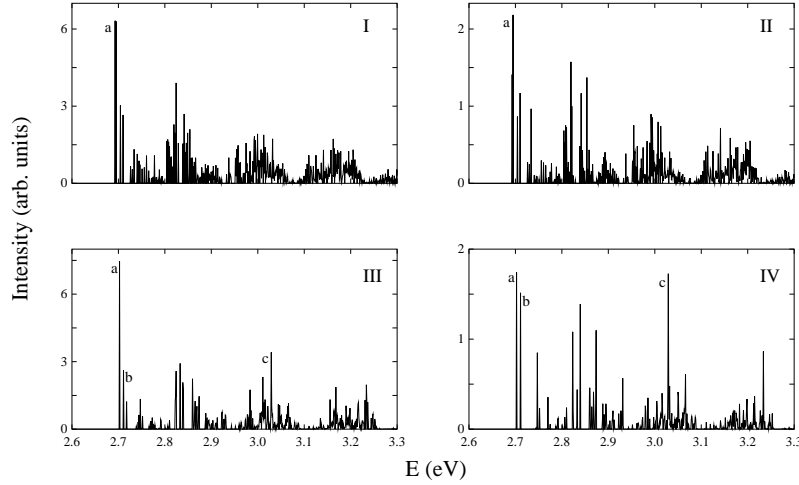


Figura 81: Espectros ópticos para un tetraedro de CdS (arista 10 nm) cristalizado en la forma cúbica de zincblenda (espectros I y II) y en la hexagonal de wurtzita (espectros III y IV). Los espectros I y III han sido obtenidos empleando luz no polarizada, mientras que para los espectros II y IV se ha empleado luz polarizada en la dirección  $z$  [48].

La razón de la ruptura de la degeneración ideal se debe al hecho de que cuando rellenamos un tetraedro con una celda unidad cúbica (zincblenda), las caras no son totalmente suaves tal y como ocurre cuando utilizamos una celda unidad hexagonal (wurtzita). No obstante, la forma general del espectro no se ve alterada ya que la pareja de estados doblemente degenerados se encuentra, de hecho, cuasi-degenerada <sup>52</sup>.

Para el caso de la wurtzita, la estructura hexagonal interna reduce la simetría. Así pues, en lugar de un estado fundamental de huecos triplemente degenerado (degeneración igual a seis, si consideramos el espín) tenemos un estado de degeneración igual a cuatro, y otro doblemente degenerado, incluso en ausencia de acoplamiento espín-órbita. Para  $\lambda_a = 0$ , la separación energética entre estos dos estados es de 4 meV. Al incluir el acoplamiento espín-órbita, el cuadruplete se desdobra en dos dobletes. El primero de estos dobletes converge en energía con el doblete fundamental y permanece cuasi-degenerado (diferencia energética inferior a 1 meV) para  $\lambda_a \geq 10$  meV. Como consecuencia de esta cuasi-degeneración, una única transición aparece en el espectro óptico de la figura (81)III. No obstante, al margen de los detalles finos, la conclusión principal es que el espectro óptico no polarizado de los tetraedros es aproximadamente el mismo para las estructuras de zincblenda y wurtzita.

<sup>52</sup>La diferencia energética entre los dos estados doblemente degenerados es inferior a 2 meV.



A partir del espectro óptico no polarizado no es fácil distinguir los tetraedros de los prismas triangulares. Para el caso de la zincblenda (compárese la representación etiquetada como  $h = 6a$  en la parte izquierda de la figura (78) y la figura (81)I) resulta sencillamente imposible discriminar las dos geometrías, mientras que para la estructura de wurtzita (compárese la representación etiquetada como  $h = 6a$  en la parte izquierda de la figura (79) y la figura (81)III) necesitaríamos un espectro de absorción con los picos bien resueltos para poder distinguir si existen dos picos intensos separados por unos 90 meV (prisma triangular) o, por el contrario, un único pico de absorción domina el espectro (tetraedro).

Afortunadamente, estas similitudes desaparecen cuando empleamos luz polarizada en la dirección  $z$ . El espectro óptico con luz polarizada para los prismas triangulares refleja la anisotropía que produce el distinto confinamiento en la dirección  $z$ . En cambio, si comparamos las figuras (81)I (espectro no polarizado) y (81)II (espectro polarizado en  $z$ ) comprobamos que el tetraedro cristalizado en forma de zincblenda muestra isotropía en las tres direcciones del espacio.

Para el caso de la wurtzita, la reducción de simetría debida a la estructura hexagonal interna provoca que el espectro obtenido con luz polarizada en la dirección  $z$  (fig. (81)IV) difiera en mayor medida del correspondiente espectro no polarizado (fig. (81)III). En concreto, la figura (81)IV muestra un importante aumento en la intensidad de la transición  $b$ , la cual involucra el estado fundamental de electrones y el segundo estado excitado de huecos, y  $c$ , que es una transición desde un estado altamente excitado de huecos hasta el sexto (excluyendo la degeneración de espín) estado de electrones (de energía 2.9 meV). La transición  $c$  presenta aproximadamente la misma intensidad que la transición fundamental en el espectro polarizado en la dirección  $z$ .

No obstante, cuando empleamos luz polarizada en la dirección  $z$ , el patrón de intensidades que exhiben los tetraedros es muy diferente del observado para los prismas triangulares. Para los tetraedros, la transición fundamental permanece como la más intensa en el espectro polarizado, sin importar cuál sea la estructura cristalina asumida. En cambio, para los prismas triangulares, la transición fundamental es oscura en el espectro polarizado en la dirección  $z$ . Este hecho origina un desplazamiento Stokes de 19 meV (wurtzita) y 13 meV (zincblenda), respectivamente.

Para asegurarnos de que las propiedades predichas por nuestro modelo no son específicas de un tamaño particular, hemos realizado cálculos para tetraedros con variaciones en el tamaño de la arista en el rango de  $\pm a$ , donde  $a$  es la constante de red. Las conclusiones obtenidas son las mismas, las únicas diferencias significativas son el desplazamiento batocrómico de todas las transiciones al aumentar el tamaño

de la arista (unos 20 meV al incrementar la longitud de la arista en  $1a$ ) y una fuerza de oscilador mayor para la transición  $c$ . Para un tetraedro cristalizado en la forma de wurtzita con un tamaño de arista igual a  $11a$ , la transición  $c$  alcanza una intensidad similar a la del estado fundamental en el espectro no polarizado y se convierte en la transición con la mayor fuerza de oscilador en el espectro con luz polarizada en la dirección  $z$ .

A continuación, describiremos las propiedades ópticas de los tetraedros truncados con el objetivo de determinar si podemos diferenciarlos de los prismas triangulares (fig. 82) a partir de sus respectivos espectros ópticos. Ambas geometrías no pueden ser discriminadas a partir de las imágenes de microscopía electrónica, ya que bajo rotaciones severas no es posible obtener imágenes de alta resolución.

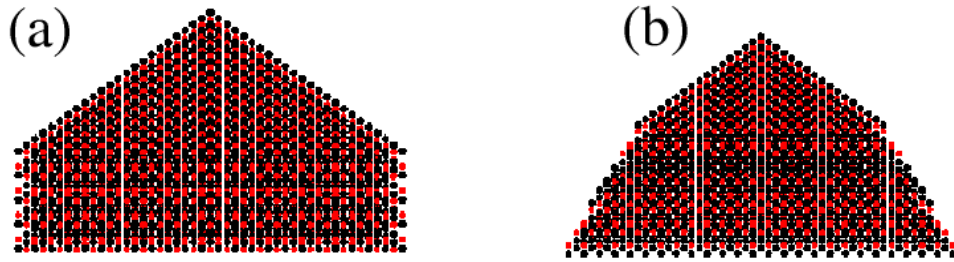


Figura 82: Comparativa entre (a) un prisma triangular y (b) un tetraedro truncado (con el mismo número de átomos) sometidos a una rotación de  $-58^\circ$ . Ambas estructuras cristalizan en la forma hexagonal compacta. A partir de las imágenes de MTE disponibles resulta imposible discriminar entre ambas geometrías [48].

Para discriminar entre ambas geometrías asumimos el peor escenario posible y comparamos un prisma triangular de altura  $h = 5a$  (correspondiente al límite inferior de altura sugerido en la referencia [19]) y un tetraedro truncado con un número similar de átomos. Hemos supuesto que ambas estructuras cristalizan en la forma de wurtzita, ya que ésta es la forma polimórfica por la que se decantan los experimentalistas [19, 20]. La figura (83) muestra los correspondientes espectros no polarizados (representaciones (83)I y (83)III) y polarizados en la dirección  $z$  (representaciones (83)II y (83)IV) para ambas geometrías.

Si comparamos los espectros no polarizados resulta bastante complicado discriminar los tetraedros truncados de los prismas triangulares. No obstante, el análisis de la estructura óptica fina revela algunas diferencias. En particular, la separación energética entre las transiciones  $u$  y  $w$  aumenta desde 92 meV para los prismas

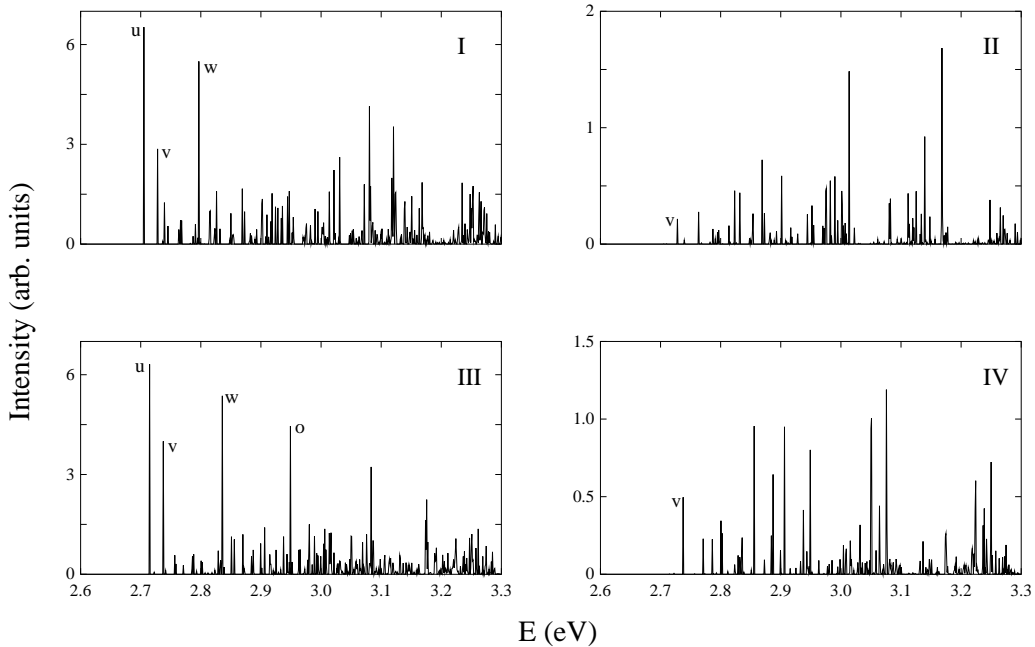


Figura 83: Espectros con luz no polarizada (figuras I y III) y con luz polarizada en la dirección  $z$  (figuras II y IV) para un prisma triangular de altura  $h = 5a$  (espectros I y II) y un tetraedro truncado en el que la arista de la base mide 10 nm (espectros III y IV). Ambas geometrías, representadas en la figura (82), presentan un número similar de átomos y cristalizan en la forma hexagonal. En la figura se han etiquetado las transiciones más relevantes del espectro ( $u$ ,  $v$ ,  $w$  y  $o$ ) [48].

triangulares hasta 121 meV para el caso de los tetraedros truncados. Además, en el espectro óptico no polarizado de los tetraedros truncados aparece una transición intensa, la cual ha sido etiquetada como  $o$ . Dicha transición involucra el cuarto estado de huecos y el primer doblete de electrones. Sin embargo, a menos que los picos de absorción del espectro experimental se encuentren bien resueltos, resulta complicado diferenciar ambas geometrías.

Para potenciar las diferencias entre las dos geometrías recurrimos al espectro óptico con luz polarizada en la dirección  $z$  (figs. (83)II y (83)IV). A pesar de que la transición fundamental es oscura en ambos casos, la intensidad del primer pico de absorción es muy diferente. Además, los picos de absorción más intensos se localizan en posiciones distintas. Por lo tanto, el espectro óptico con luz polarizada en la dirección  $z$  permite establecer cuál de las dos geometrías presenta el nanocristal.

En conclusión, hemos realizado el modelado teórico de las propiedades ópticas para los nanocristales triangulares de CdS. Dado que existe cierta incertidumbre respecto de cuál es la forma de los nanocristales sintetizados, consideramos distintas geometrías: prismas triangulares y tetraedros (con y sin truncamiento). El empleo de luz polarizada en la dirección  $z$  en los espectros ópticos permite potenciar las diferencias entre las geometrías consideradas. En concreto, para el caso de los tetraedros perfectos (sin truncamiento) la transición fundamental es la más intensa, mientras que dicha transición es oscura para los prismas triangulares. La elevada sensibilidad del espectro óptico polarizado en la dirección  $z$  respecto a la forma del nanocristal posibilita la utilización de esta técnica como herramienta complementaria a la microscopía de transmisión electrónica, para determinar la geometría de los nanocristales. De esta forma, diferenciamos los tetraedros truncados de los prismas triangulares. Además, la posición del *gap* excitónico y los detalles ópticos finos permiten estimar el grosor del nanocristal.

## Conclusiones

1. Hemos implementado un modelo  $k \cdot p$  multibanda capaz de caracterizar la respuesta óptica de nanoestructuras con simetría axial. En el código desarrollado, los estados de electrones se describen mediante el modelo  $k \cdot p$  de 1 banda, expresado en coordenadas cilíndricas  $(\rho, z)$ . Para el tratamiento de huecos se considera el acoplamiento entre las subbandas de *heavy hole* y *light hole*, mediante un Hamiltoniano  $k \cdot p$  de 4 bandas. La utilización de coordenadas cilíndricas permite estudiar las propiedades colectivas en sistemas de puntos cuánticos acoplados linealmente y evaluar los efectos de la aplicación de un campo magnético sobre nanocristales esféricos.
2. El espectro magneto-óptico varía de forma sustancial con el tamaño y la composición de los nanocristales. La componente cuadrática del campo magnético predomina cuando se cumple la condición:  $\rho_0/r_{max} < 1$ , donde  $\rho_0$  es el radio de la primera órbita de Landau y  $r_{max}$  es el máximo de la densidad de carga para el estado considerado. Los estados con nodos radiales se desestabilizan más frente al campo magnético que aquéllos sin nodos radiales. Este hecho es el responsable de la aparición de cruzamientos evitados para los niveles energéticos de una misma simetría  $M(F_z)$ . La interacción entre las subbandas de *heavy hole* y *light hole* es de diferente magnitud para los distintos estados. Por ello, la evolución energética frente al campo magnético de diferentes parejas de estados  $(\pm F_z)$  pertenecientes a un mismo valor de  $|F_z|$  es distinta.
3. La regla de selección para las transiciones ópticas hueco-electrón en nanocristales esféricos en ausencia de campo,  $\delta_{lL}$ , se cumple de forma aproximada en presencia de campos magnéticos elevados. Dicha regla de selección prohíbe las transiciones entre estados de diferente momento angular.
4. En heteroestructuras con topología de barrera, el campo magnético permite relocalizar la carga electrónica de los estados excitados desde la capa más externa hasta el *core* interno. En estos sistemas, la ordenación energética de los estados con nodos radiales frente a los que carecen de ellos es muy sensible al grosor de la capa externa.

- 
5. En heteroestructuras con topología de pozo, el término lineal del campo magnético produce un cambio progresivo en la simetría del estado fundamental de electrones y huecos. La aplicación de un campo magnético elevado ocasiona la reducción efectiva de la dimensionalidad del sistema y conduce a la convergencia de los dos primeros estados de cada simetría. Este hecho implica la redistribución de la densidad de carga del estado fundamental.
  6. La formación del enlace en sistemas de dos puntos cuánticos acoplados es cualitativamente similar a la formación de moléculas diatómicas. En cadenas infinitas de nanocristales esféricos (sintetizados mediante técnicas de química húmeda) el espectro de minibandas presenta degeneración  $(2L + 1)$  y anchuras de minibanda que dependen de forma importante del valor del número cuántico  $M$ . Cuando existe interacción suficiente, las minibandas consecutivas de simetría  $M = 0$  se *anticruzan*, generando un nuevo sistema de *minigaps*. La aplicación de un campo magnético conduce a un espectro energético que alterna minibandas anchas y estrechas (cuasi-estados). Estas propiedades difieren de las observadas en sistemas de puntos cuánticos acoplados verticalmente (sintetizados mediante la técnica de Stranski-Krastanow).
  7. El acoplamiento entre nanocristales en cadenas de nanopartículas esféricas con topología de *antidot* provoca un desplazamiento batocrómico del espectro de fotoluminiscencia. La minibanda fundamental de electrones se estabiliza energéticamente con respecto al resto del espectro y se estrecha hasta convertirse en un nivel energético tipo *core*, el cual permanece inalterado frente a la acción de campos magnéticos elevados. Este fenómeno se ha observado para diferentes materiales y grosores de capa en electrones. Pero resulta muy sensible a los parámetros estructurales para huecos. El grado de acoplamiento entre las nanopartículas de la cadena se puede controlar mediante la aplicación de un campo magnético.
  8. Fluctuaciones en el tamaño de los nanocristales dentro del rango del (2 - 5) % son compatibles con la existencia de estados deslocalizados a lo largo de toda la cadena de puntos cuánticos uniformes. Por lo tanto, las cadenas obtenidas experimentalmente mediante protocolos sintéticos de química húmeda permiten observar efectos colectivos.

- 
9. Hemos colaborado en la implementación de un modelo *tight-binding* de primeros vecinos, que emplea una base  $sp^3s^*$  para describir cada átomo del nanocrystal. Las contribuciones realizadas permiten describir distintas geometrías de interés (elipses, tetraedros, prismas triangulares...) y evaluar cuál es la influencia de la estructura cristalina (zincblenda o wurtzita) sobre el espectro óptico. El modelo TB incluye los efectos de acoplamiento espín-órbita al considerar una base de 10 espín-orbitales:  $\{s \uparrow, p_x \uparrow, p_y \uparrow, p_z \uparrow, s^* \uparrow, s \downarrow, p_x \downarrow, p_y \downarrow, p_z \downarrow, s^* \downarrow\}$ .
  10. Hemos implementado un modelo  $k \cdot p$  multibanda en coordenadas esféricas con el objetivo de incluir la banda de *split-off* en la descripción de los estados de huecos. Para ello, empleamos un Hamiltoniano de 6 bandas. Sobre este modelo hemos introducido refinamientos como la dependencia de la masa con la posición y con la energía (efectos de no-parabolicidad).
  11. La respuesta óptica fina de los nanocristales cuasi-esféricos de CdS ha sido caracterizada mediante la utilización de los métodos TB y  $k \cdot p$  (coordenadas esféricas). Ambos modelos describen la misma separación energética entre las dos transiciones ópticas más intensas del espectro y reproducen sus intensidades relativas. Además, proporcionan un mismo etiquetado para los principales picos del espectro de absorción. El modelo TB muestra que los resultados obtenidos son robustos frente a las fluctuaciones en tamaño, forma, pasivado superficial, estructura cristalina y acoplamiento espín-órbita, dentro del rango de incerteza experimental. Ninguna de estas incertidumbres experimentales justifica la elevada separación entre los estados  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$ , sugerida a partir de la espectroscopia de A-LEP, lo que nos lleva a cuestionar la asignación realizada.
  12. Se ha caracterizado la respuesta óptica de los nanocristales triangulares de CdS mediante la utilización del modelo *tight-binding*. Para determinar cuál es la forma de estos nanocristales, calculamos los espectros ópticos con luz polarizada en la dirección  $z$  para distintas geometrías. La transición fundamental es oscura en el caso de prismas triangulares, mientras que para los tetraedros es muy intensa. La alta sensibilidad de las propiedades ópticas finas con respecto a la forma del nanocrystal permite discriminar entre las geometrías de tetraedro truncado y prisma triangular. Por lo tanto, se sugiere la utilización de los espectros con luz polarizada en la dirección  $z$  como herramienta complementaria a la microscopía electrónica, para determinar la geometría de los nanocristales.





## Tablas de Parámetros

### Parámetros $k \cdot p$

Semiconductor	$m_e$	$\gamma$	$\gamma_1$	$\Delta$ (meV)	Ref.
CdS	0.2	0.544	2.012	80	[45, 46, 47]
GaAs	0.067	2.06	6.98	341	[43]
InAs	0.024	8.4	19.7	390	[43, 44]
InP	0.080	1.60	5.08	108	[44]

Tabla 7: Masa efectiva de electrones ( $m_e$ ), parámetros de Luttinger de huecos ( $\gamma$  y  $\gamma_1$ ) y separación de la banda de *split-off* ( $\Delta$ ) para los semiconductores estudiados con el método  $k \cdot p$ . En la columna *Ref* se indica la referencia donde se emplearon.

Heteroestructura	$\Delta V_e$ (en eV)	$\Delta V_h$ (en eV)	Ref.
CdS/ZnS	0.8	0.5	[45, 46]
InAs/GaAs	0.9	--	[43]
InAs/InP	0.52	0.42	[44]
InAs/ZnSe	1.26	0.99	[46]

Tabla 8: *Band-offsets* para las bandas de conducción ( $\Delta V_e$ ) y valencia ( $\Delta V_h$ ) de las heteroestructuras estudiadas. En la tabla se indica la referencia donde se emplearon.

## Parámetros TB<sup>53</sup>

Semiconductor	$E(s, a)$	$E(p, a)$	$E(s, c)$	$E(p, c)$	$E(s^*, a)$	$E(s^*, c)$
CdS	-11.53	0.53	1.83	5.87	7.13	6.87
CdSe	-9.63	1.47	0.03	4.73	7.53	5.72
GaP	-8.11	1.12	-2.20	4.12	8.52	7.18
GaAs	-8.34	1.04	-2.66	3.67	8.59	6.73
InAs	-9.54	0.91	-2.72	3.72	7.41	6.74
InP	-8.53	0.87	-1.48	4.05	8.26	7.07
ZnSe	-11.84	1.51	0.02	6.00	7.59	9.00

Tabla 9: Elementos de matriz diagonales (en eV) para el Hamiltoniano TB en el modelo  $sp^3s^*$ .

Semiconductor	$V(s, s)$	$V(x, x)$	$V(x, y)$	$V(sa, pc)$	$V(sc, pa)$	$V(s^*a, pc)$	$V(pa, s^*c)$
CdS	-3.07	1.76	4.23	2.17	5.48	1.99	3.06
CdSe	-4.64	2.64	5.36	4.57	5.54	3.05	2.49
GaP	-7.4709	2.1516	5.1369	4.2771	6.3190	4.6541	5.0950
GaAs	-6.4513	1.9546	5.0779	4.4800	5.7839	4.8422	4.8077
InAs	-5.6052	1.8398	4.4693	3.0354	5.4389	3.3744	3.9097
InP	-5.3614	1.8801	4.2324	2.2265	5.5825	3.4623	4.4814
ZnSe	-6.2163	3.0054	5.9942	3.4980	6.3191	2.5891	3.2533

Tabla 10: Elementos de matriz extradiagonales (en eV) para el Hamiltoniano TB en el modelo  $sp^3s^*$ .

Semiconductor	As	Cd	Ga	In	S	Se	Zn
$\langle s x p_x \rangle$ (Å)	0.657	0.950	0.815	0.925	0.525	0.565	0.902
$\langle s^* x p_x \rangle$ (Å)	0.440	0.702	0.736	0.760	0.320	0.357	0.751

Tabla 11: Elementos de matriz dipolar atómicos extraídos de la referencia [99].

<sup>53</sup>Los elementos de matriz para el CdS han sido extraídos de la referencia [90] y los del CdSe, de [135]. Para el resto de semiconductores (III-V), los parámetros se encuentran en la referencia [64].

## Bibliografia

- [1] Reed, M. A.; Bate, R. T.; Bradshaw, K.; Duncan, W. M.; Frensley, W. M.; Lee, J. W.; Smith, H. D. *J. Vacuum Sci. Technol.* **1986**, *4*, 358.
- [2] Grundmann, M.; Stier, O.; Bimberg, D. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 11969.
- [3] Stier, O.; Grundmann, M.; Bimberg, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 5688.
- [4] Cusak, M. A.; Briddon, P. R.; Jaros, M. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 2300.
- [5] Georgsson, K.; Carlsson, N.; Samuelson, L.; Seifert, W.; Wallenberg, L. R. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2981.
- [6] Ledentsov, N. N.; Shchukin, V. A.; Grundmann, M. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 8743.
- [7] Pryor, C.; Pistol, M.-E.; Samuelson, L. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 10404.
- [8] Pryor, C. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3579.
- [9] Wu, W.; Tucker, J. R.; Solomon, G. S.; Harris, J. S. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1083.
- [10] Szafran, B.; Bednarek, S.; Adamowski, J. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 125301.
- [11] Mews, A.; Eychmüller, A.; Giersig, M.; Schoos, D.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 934.
- [12] Alivisatos, A. P. *Nature* **1996**, *271*, 933.
- [13] Mews, A.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Alivisatos, A. P. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, R13242.
- [14] Little, R. B.; El-Sayed, M. A.; Bryant, G. W.; Burke, S. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1813.
- [15] Norris, D.; Bawendi, M. G. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 16388.
- [16] *J. Lumin.* **1996**, *70*, 1 (Special Issue on Spectroscopy of Isolated and Assembled Semiconductor Nanocrystals).
- [17] Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- [18] Trindade, T.; O'Brien, P.; Zhang, X. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 523.
- [19] Pinna, N.; Weiss, K.; Urban, J.; Pileni, M.-P. *Adv. Matter.* **2001**, *13*, 261.

- [20] Pinna, N.; Weiss, K.; Sack-Kongehl, H.; Vogel, W.; Urban, J.; Pileni, M.-P. *Langmuir* **2001**, *17*, 7982.
- [21] Cao, Y. W.; Banin, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9692.
- [22] Pileni, M. P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3358.
- [23] Legrand, J.; Ngo, A. T.; Petit, C.; Pileni, M. P. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 58.
- [24] Velez, O. D.; Lenhoff, A. M.; Kaler, E. W. *Science* **2000**, *287*, 2240.
- [25] Lin, X. M.; Jaeger, H. M.; Severson, C. M.; Klabunde, K. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3353.
- [26] Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Gaponik, N.; Haase, M.; Rogach, A. L.; Weller, H. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1868.
- [27] Bayer, M.; Hawrylak, P.; Hinzer, K.; Fafard, S.; Korkusinski, M.; Wasilewski, Z. R.; Stern, O.; Forchel, A. *Science* **2001**, *291*, 451.
- [28] Awschalom, D. D.; Loss, D.; Samarth, N. (Eds.) *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation*; Springer: Berlin, 2002.
- [29] Li, X.-Q.; Yan, Y. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 205301.
- [30] Schomburg, E.; Henini, M.; Chamberlain, J. M.; Steenson, D. P.; Brandl, S.; Hofbeck, K.; Renk, K. F.; Wegscheider, W. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 2179.
- [31] Klappenberger, F.; Ignatov, A. A.; Winnerl, S.; Schomburg, E.; Wegscheider, W.; Renk, K. F. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1673.
- [32] Jiménez, J. L.; Fonseca, L. R. C.; Brady, D. J.; Leburton, J. P.; Wohlert, D. E.; Cheng, K. Y. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3558.
- [33] Shoji, H.; Nakata, Y.; Mukai, K.; Sugiyama, Y.; Sugawara, M.; Yokoyama, N.; Ishikawa, H. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 193.
- [34] Sakaki, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L314.
- [35] Chung, S. W.; Markovich, G.; Heath, J. R. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6685.
- [36] Lin, J.; Zhou, W.; Kumbhar, A.; Wiemann, J.; Fang, J.; Carpenter, E. E.; O'Connor, C. J. *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 26.
- [37] Tatarkova, S. A.; Carruthers, A. E.; Dholakia, K. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 283901.
- [38] Samokhvalov, A.; Berfeld, M.; Lahav, M.; Naaman, R.; Rabani, E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8631.

- [39] Artemyev, M. V.; Bibik, A. I.; Gurinovich, L. I.; Gaponenko, S. V.; Woggon, U. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 1504.
- [40] Döllefeld, H.; Weller, H.; Eychemüller, A. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 267 .
- [41] Jaskólski, W.; Bryant, G. W.; Planelles, J.; Zieliński, M. *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *13*, 293.
- [42] Canning, A.; Wang, L. W.; Williamson, A.; Zunger, A. *J. Comp. Phys.* **2000**, *160*, 29. Williamson, A. J.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 15819. Williamson, A. J.; Zunger, A.; Canning, A. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, R4253. Franceschetti, A.; Zunger, A. *Europhys. Lett.* **2000**, *50*, 243.
- [43] Planelles, J.; Díaz, J. G.; Climente, J.; Jaskólski, W. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 245302.
- [44] Planelles, J.; Climente, J.; Díaz, J. G.; Jaskólski, W. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 12537.
- [45] Díaz, J. G.; Planelles, J.; Jaskólski, W.; Aizpurua, J.; Bryant, G. W. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 7484.
- [46] Díaz, J. G.; Planelles, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2873.
- [47] Díaz, J. G.; Planelles, J.; Bryant, G. W.; Aizpurua, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17800.
- [48] Díaz, J. G.; Planelles, J. *Langmuir* **2004**, *20*, 11278.
- [49] Bastard, G. *Wavemechanics applied to semiconductor heterostructures*; Halsted Press: París, 1994.
- [50] Loehr, J. P. *Physics of strained quantum well lasers*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1998.
- [51] Baldereschi, A.; Lipari, N. O. *Phys. Rev. B* **1973**, *42*, 2697. Gregorian, G. B.; Kazaryan, E. M.; Efros, Al. L.; Yazeva, T. V. *Sov. Phys. Solid State* **1990**, *32*, 1031.
- [52] Sercel, P. C.; Vahala, K. J. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 3690.
- [53] Efros, Al. L.; Rosen, M. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7120.
- [54] Jacak, L.; Hawrylak, P.; Wójs, A. *Quantum Dots*; Springer: Berlín, 1998.
- [55] Chakraborty, T. *Quantum dots*; Elsevier: Amsterdam, 1999.

- [56] Harrison, P. *Quantum Wells, Wires and Dots*; John Wiley & Sons: Chichester, 2001.
- [57] Riemann, S. M.; Manninen, M. *Rev. Mod. Phys.* **2002**, *74*, 1283.
- [58] Partoens, B.; Peeters, F. M. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 4433; Partoens, B.; Peeters, F. M. *Europhys. Lett.* **2001**, *56*, 86.
- [59] Xie, Q.; Madhukar, A.; Chen, P.; Kobayashi, N. P. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 2542.
- [60] Solomon, G. S.; Trezza, J. A.; Marshall, A. F.; Harris, J. S. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 2542.
- [61] Barabási, A. L. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 764.
- [62] Schittenhelm, P.; Engel, C.; Findeis, F.; Abstreiter, G.; Darhuber, A. A.; Bauer, G.; Kosogov, A. O.; Werner, P. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1998**, *16*, 1575.
- [63] Planelles, J.; Jaskólski, W. *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, L67.
- [64] Vogl, P.; Hjalmarsen, H. P.; Dow, J. D. *J. Phys. Chem. Solids* **1983**, *44*, 365.
- [65] Harrison, W. A. *Phys. Rev. B* **1973**, *8*, 4487; Harrison, W. A.; Ciraci, S. *Phys. Rev. B* **1974**, *10*, 1516; Pantelides, S. T.; Harrison, W. A. *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 3006;
- [66] Harrison, W. A. *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980)
- [67] Jaskólski, W.; Bylicki, M.; Díaz, J. G. *Complete spectrum of two-electron quantum dot* **2005**.
- [68] Arnoldi, W. E. *Quart. J. Applied Mathematics* **1951**, *9*, 17. Saad, Y. *Numerical Methods for large Scale Eigenvalue Problems*; Halsted Press: New York, 1992. Morgan, R. B. *Math. Comp.* **1996**, *65*, 1213.
- [69] Lehoucq, R. B.; Sorensen, D. C.; Vu, P. A.; Yang, C. *ARPACK: Fortran subroutines for solving large scale eigenvalue problems, Release 2.1*. Lehoucq, R. B.; Sorensen, D. C.; Yang, C. *ARPACK User's Guide: Solution of Large-Scale Eigenvalue Problems with Implicit Restarted Arnoldi Methods*; SIAM: Philadelphia, 1998.
- [70] Raymond, S.; Fafard, S.; Poole, P. J.; Wójs, A.; Hawrylak, S.; Charbonneau, S.; Leonard, D.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Merz, J. L. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11548. Raymond, S.; Hawrylak, P.; Gould, P.; Fafard, S.; Sachradja, A.;

- Potemski, M.; Wójs, A.; Charbonneau, S.; Leonard, D.; Petroff, P. M.; Merz, J. L. *Solid State Commun.* **1997**, *101*, 883.
- [71] Bryant, G. W. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, R16997.
- [72] Bryant, G. W.; Jaskólski, W. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 205320.
- [73] Rosas, R.; Riera, R.; Marín, J. L.; León, H. *Am. J. Phys.* **2000**, *68*, 835.
- [74] Luttinger, J. M. *Phys. Rev.* **1956**, *102*, 1030.
- [75] Pacheco, M.; Barticevic, Z. *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, 1079.
- [76] Li, Y.; Voskoboynikov, O.; Lee, C. P.; Sze, S. M. *Solid State Commun.* **2001**, *120*, 79.
- [77] Li, Y.; Voskoboynikov, O.; Lee, C. P.; Sze, S. M. *Comp. Phys. Commun.* **2001**, *141*, 66.
- [78] Chelikowsky, J. R.; Cohen, M. L. *Phys. Rev.* **1976**, *14*, 556.
- [79] Chang, K. J.; Froyen, S.; Cohen, M. L. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 4736.
- [80] Schöerer, P.; Krüger, P.; Pollmann, J. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 18264.
- [81] Kobayashi, A.; Sankey, O. F.; Volz, S. M.; Dow, J. D. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 935.
- [82] Bloch, F. *Z. Physik* **1928**, *52*, 555.
- [83] Slater, J. C.; Koster, G. F. *Phys. Rev.* **1954**, *94*, 1498.
- [84] Dresselhauss, G.; Dresselhauss, M. S. *Phys. Rev.* **1967**, *160*, 6491; Pandey, K. C.; Phillips, J. C. *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 750; Schulman, J. N.; McGill, T. C. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 6341; Daw, M. S.; Smith, D. L. *J. Vac. Sci. Technol.* **1980**, *17*, 1028; Wang, Y.; Joannopoulos, J. D. *J. Vac. Sci. Technol.* **1980**, *17*, 997.
- [85] Chadi, D. J.; Cohen, M. L. *Phys. Stat. Solidi* **1975**, *68*, 405.
- [86] Hjalmarson, H. P.; Vogl, P.; Wolford, D. J.; Dow, J. D. *Phys. Rev. Letters* **1980**, *44*, 810.
- [87] Chang, Y. -C. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 8215.
- [88] Albe, V.; Jouanin, C.; Bertho, D. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 4713.
- [89] Pérez-Conde, J.; Bhattacharjee, A. K. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 235303.

- 
- [90] Lippens, P. E.; Lannoo, M. *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 10935.
- [91] Williamson, A. J.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 1978.
- [92] Lewis, J. P.; Glaesemann, K. R.; Voth, G. A.; Fritsch, J.; Demkov, A. A.; Ortega, J.; Sankey, O. F. *Phys. Rev. B* **2001**, *61*, 195103.
- [93] Kang, I.; Wise, F. W. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 195103.
- [94] Wang, Y.; Duke, C. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 6417.
- [95] Leung, K.; Pokrant, S.; Whaley, K. B. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 12291.
- [96] Lew Yan Voon, L. C.; Willatzen, M.; Cardona, M.; Christiansen, N. E. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 10703.
- [97] Grünberg, H. H. *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 2293.
- [98] Leung, K.; Whaley, K. B. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 7455.
- [99] Fraga, S.; Muszynska, J. *Atoms in External Fields*, Elsevier: New York, 1981.
- [100] Ashoori, R. C. *Nature* **1996**, *379*, 413.
- [101] Lorke, A.; Luyken, R. J.; Govorov, A. O.; Kotthaus, J. P.; García, J. M.; Petroff, P. M. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2223.
- [102] Planelles, J.; Jaskólski, W.; Aliaga, J. I. *Phys. Rev. B* **2001**, *65*, 033306.
- [103] Barticevic, Z.; Pacheco, M.; Latgé, A. *Phys. Rev. B* **2001**, *62*, 6963.
- [104] Miura, N.; Matsuda, Y. H.; Uchida, K.; Arimoto, H. *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, 5917.
- [105] Climente, J.; Planelles, J.; Jaskólski, W.; Aliaga, J. I. *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, 3593.
- [106] Palacios, J. J.; Hawrylak, P. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 1769.
- [107] Benjamin, S. C.; Johnson, N. F. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 14733.
- [108] Li, S.-S.; Xia, J.-B. *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 15434.
- [109] Blick, R. H.; Pfannkuche, D.; Haug, R. J.; Klitzing, K. V.; Eberl, K. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 4032.
- [110] Schliwa, A.; Stier, O.; Heitz, R.; Grundmann, M.; Bimberg, D. *Phys. Stat. Sol. B* **2001**, *224*, 405.



- [111] Fonseca, L. R. C.; Jiménez, J. L.; Leburton, J. P. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 9955.
- [112] Vasanelli, A.; De Giorgi, M.; Ferreira, R.; Cingolani, R.; Bastard, G. *Physica E* **2001**, *11*, 41.
- [113] Bryant, G. W. *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 1620.
- [114] Bryant, G. W.; Jaskólski, W. *Physica E* **2002**, *13*, 293.
- [115] Whaley, S. R.; English, D. S.; Hu, E. L.; Barbara, P. F.; Belcher, A. M. *Nature* **2000**, *405*, 665.
- [116] Bruchez, M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, *281*, 2013.
- [117] Pathak, S.; Chui, S. K.; Arnheim, N.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8122.
- [118] Pryor, C.; Pistol, M.-E.; Samuelson, L. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 10404.
- [119] Remacle, F.; Levine, R. D. *Chemphyschem* **2001**, *2*, 20.
- [120] Remacle, F. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4734.
- [121] Guo, S.; Konopny, L.; Popovitz-Biro, R.; Cohen, H.; Porteanu, H.; Lifshitz, E.; Lahav, M. *J. Am. Chem. Soc.* *bf* **1999**, *121*, 9589.
- [122] Koberling, F.; Mews, A.; Basché, T. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 1921.
- [123] Yu, Z.; Li, J.; O'Connor, D. B.; Wang, L.-W.; Barbara, P. F. *Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5670.
- [124] Hill, N. A.; Whaley, K. B. *J. Phys. Chem.* **1994**, *100*, 2831.
- [125] Bryant, G. W.; Jaskólski, W. "Surface States in Passivated, Unpassivated and Core/Shell Nanocrystals: Electronic Structure and Optical Properties" in Quantum Dots, Nanoparticles and Nanowires; *Proceedings of the MRS 2003 Fall Meeting*, Vol. 789, Dec 1-5, **2003**; Guyot-Sionnest, P.; Mattoussi, H.; Woggon, U.; Wang, Z.-L.. Eds.; Materials Research Society: Warrendale, PA, 2004.
- [126] Sercel, P. C.; Efros, Al. L.; Rosen, M. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2394.
- [127] Kobayashi, M.; Nakamura, S.; Wakao, K.; Yoshikawa, A.; Takahashi, K. *J. Vac. Sci. Technol., B* **1988**, *36*, 1317.
- [128] Madelung, O., Ed. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*; Springer-Verlag: Berlin, 1982.

- 
- [129] Li, J.; Xia, J.-B. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 12613.
- [130] Fonoberov, V. A.; Pokatilov, E. P.; Balandin, A. A. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 085310.
- [131] Pokatilov, E. P.; Fonoberov, V. A.; Fomin, V. M.; Devreese, J. T. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 245328.
- [132] Li, J.; Xia, J.-B. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 15880.
- [133] Fonoberov, V. A.; Pokatilov, E. P.; Fomin, V. M.; Devreese, J. T. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 127402.
- [134] Mizel, A.; Cohen, M. L. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 6741.
- [135] Lippens, P. E.; Lannoo, M. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 6079.

# Currículum

## 1.- DATOS PERSONALES

**Apellidos:** Díaz García **Nombre:** José Gabriel  
**DNI:** 20245290-T  
**Localidad de Nacimiento:** Alcañiz **Provincia:** Teruel  
**Domicilio:** Pl/ Bisbe Pont i Gol, 6, 2ºB  
**Teléfono:** 964728091  
**Móvil:** 680550649  
**Departamento:** Departament de Ciències Experimentals,  
Universitat Jaume I, Castellón  
**e-mail:** jdiaz@exp.uji.es  
**Categoría actual profesional:** Becario FPI (Consellería)

## 2.- TÍTULOS ACADÉMICOS

Licenciado en Química  
Universitat Jaume I  
Junio de 2000

## 3.- IDIOMAS

**3.1. Inglés:** leer, escribir y hablar, bien.

- First Certificate, por la Universidad de Cambridge.

**3.2. Valenciano:** leer, escribir y hablar, bien.

## 4.- PUBLICACIONES

**4.1.** Planelles, J.; Climente, J.; Díaz, J. G. **Espectroscòpia**, Col·lecció Ciències Experimentals, *Publicacions de la Universitat Jaume I*, ISBN: 84-8021-393-0, Castellón, 2002.

**4.2.** Planelles, J.; Díaz, J. G.; Climente, J.; Jaskólski, W. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 245302. Seleccionado para *Virtual Journal of Nanoscale & Technology*, 10 Junio 2002, Vol. 5 (23).

**4.3.** Planelles, J.; Climente, J.; Díaz, J. G.; Jaskólski, W. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 12537.

**4.4.** Díaz, J. G.; Planelles, J.; Jaskólski, W.; Aizpurua, J.; Bryant, G. W. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 7484. Seleccionado para *Virtual Journal of Nanoscale & Technology*, 13 Octubre 2003, Vol. 8 (15).

**4.5.** Díaz, J. G.; Planelles, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2873.

**4.6.** Díaz, J. G.; Planelles, J.; Bryant, G. W.; Aizpurua, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17800.

**4.7.** Díaz, J. G.; Planelles, J. *Langmuir* **2004**, *20*, 11278.

**4.8.** Jaskólski, W.; Bylicki, M.; Díaz, J. G.; Stachow, A. *Complete spectrum of two-electron quantum dots*, enviado para su publicación.

## **5.- ESTANCIAS EN EL EXTRANJERO**

**5.1. Centro:** Uniwersytet Mikolaja Kopernika, Toruń (Polonia)

**Profesor receptor:** Dr. Włodzimierz Jaskólski.

**Duración:** 2,5 meses, desde 25/03/01 hasta 15/06/01.

**5.2. Centro:** Uniwersytet Mikolaja Kopernika, Toruń (Polonia)

**Profesor receptor:** Dr. Włodzimierz Jaskólski.

**Duración:** 2 semanas, desde 07/12/01 hasta 23/12/01.

**5.3. Centro:** Uniwersytet Mikolaja Kopernika, Toruń (Polonia)

**Profesor receptor:** Dr. Włodzimierz Jaskólski.

**Duración:** 2 meses, desde 19/09/02 hasta 19/11/02.

**5.4. Centro:** Uniwersytet Mikolaja Kopernika, Toruń (Polonia)

**Profesor receptor:** Dr. Włodzimierz Jaskólski.

**Duración:** 1,5 meses, desde 01/06/03 hasta 15/07/03.

**5.5. Centro:** National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, (EEUU).

**Profesor receptor:** Dr. Garnett W. Bryant.

**Duración:** 3 meses, desde 15/09/03 hasta 15/12/03.

## 6.- CONGRESOS, SEMINARIOS Y CONFERENCIAS

### 6.1. Cursos de Doctorado (Programa Interuniversitario de Química Teórica y Computacional, QTC)

**Lugar, fecha:** Valencia, Febrero de 2001.

**Calificación:** Sobresaliente.

### 6.2. Fifth Seminar on Nanostructures: Research, Technology and Applications

**Lugar, fecha:** Bachotek (Polonia), desde 20/05/01 hasta 25/05/01.

**Contribución:** Póster titulado *Energy structure of spherical and ring-like nanostructures*.

### 6.3. XVII<sup>ena</sup> Reunió del Grup de Química Teòrica de Catalunya

**Lugar, fecha:** Tarragona, 4 y 5 de Julio de 2001.

**Contribución:** Comunicación oral, *Estructura energética de nanoestructuras en simetría esférica y anular*.

### 6.4. European Summerschool in Quantum Chemistry 2001

**Lugar, fecha:** Tjörnarp (Suecia), desde 19/08/01 hasta 01/09/01.

### 6.5. International Workshop Total Energy Methods in Computational Condensed Matter

**Lugar, fecha:** La Laguna (Tenerife), del 10 al 12 de Enero del 2002.

**Contribución:** Póster titulado *Multilayer nanocrystals in a magnetic field*.

### 6.6. Trends in Nanotechnology (TNT 2002)

**Lugar, fecha:** Santiago de Compostela, del 9 al 13 de Septiembre.

**Contribución:** Póster titulado *Miniband structure in one-dimensional chains*.

### 6.7. Conferencia invitada en el Instituto de Física UMK

**Lugar, fecha:** Uniwersytet Mikolaja Kopernika, Toruń (Polonia), 19/10/02.

**Contribución:** Comunicación oral, *Quantum dots in presence of a magnetic field*.

### 6.8. International Conference in Theoretical Trends in Low-Dimensional Magnetism

**Lugar, fecha:** Florencia (Italia), 23/07/03.

**Contribución:** Póster titulado *Coupled quantum dots in a magnetic field*.

## 7.- MÉRITOS RELACIONADOS CON EL GRUPO DE INVESTIGACIÓN

### 7.1. Becario de colaboración

**Proyecto:** *Sistemas cuánticos en presencia de campos eléctricos*,  
DGESIC-MEC P1B97-0397.

**Investigador principal:** Josep Planelles.

**Periodo:** curso 99/00.

### 7.2. Becario por la UJI para la elaboración de un libro sobre Espectroscopia

**Profesor al cargo de la asignatura:** Josep Planelles.

**Periodo:** desde 01/07/00 hasta 30/09/00.

### 7.3. Becario en la unidad de Química Cuántica, Universidad Jaume I

**Proyecto:** *Sistemas cuánticos en presencia de campos eléctricos*.

**Profesor tutor:** Josep Planelles.

**Periodo:** desde 01/10/00 hasta 30/04/01.

### 7.4. Becario Sócrates-Erasmus de doctorado

**Proyecto:** *Sistemas cuánticos en presencia de campos eléctricos*.

**Lugar:** Uniwersytet Mikolaja Kopernika, Toruń (Polonia).

**Periodo:** desde 25/03/01 hasta 15/06/01.

### 7.5. Becario de Formación de Personal Investigador por la Generalitat Valenciana .

**Proyecto:** *Estudio teórico de sistemas de baja dimensión en presencia de campos externos*.

**Investigador principal:** Josep Planelles.

**Periodo:** desde 01/05/01 hasta 30/04/05.

### 7.6. Integrante del proyecto de la Generalitat Valenciana CTIDIB/2002/189 (bianual)

**Proyecto:** *Propiedades electrónicas y optoelectrónicas de nanocristales semiconductores*.

**Investigador Principal:** Josep Planelles.

**Periodo:** desde 01/01/02 hasta 31/12/03.

**7.7. Integrante del proyecto Universitat Jaume I - Fundació Bancaixa, P1-1B2002-01 (trianual).**

**Proyecto:** *Heteroestructuras de baja dimensión: modelado teórico de puntos cuánticos sometidos a campos externos.*

**Investigador Principal:** Josep Planelles.

**Periodo:** desde 01/12/02 hasta 01/12/05.

## **8.- DOCENCIA**

### **8.1. Certificado de Aptitud Pedagógica (CAP)**

**Lugar:** Universitat Jaume I.

**Fecha:** 2001.

### **8.2. Asignatura impartida:** Informática Aplicada a la Química (IA06)

**Titulación:** Licenciatura en Química.

**Créditos:** 4,5.

**Curso:** 1<sup>er</sup> semestre, curso 02/03.

### **8.3. Asignatura impartida:** Laboratorio Químico IV (IA19)

**Titulación:** Licenciatura en Química.

**Créditos:** 4,5.

**Curso:** 2<sup>o</sup> semestre, curso 03/04.

### **8.4. Asignatura impartida:** Informática Aplicada a la Química (IA06)

**Titulación:** Licenciatura en Química.

**Créditos:** 4,5.

**Curso:** 1<sup>er</sup> semestre, curso 04/05.

## **9.- OTROS MÉRITOS**

Conocimientos de informática: dominio de los sistemas operativos: Windows XP, MAC, MS-DOS, Unix y Linux; dominio de los programas: Fortran 90, Mathematica, Matlab. Software al nivel de usuario: Word, Excel, PowerPoint, CorelDraw, Access...





# Presentation

## 1. Low-dimensional structures: synthesis and properties

*Quantum dots* is the generic name used to refer to clusters of thousands of atoms (Au, Ag, Pb, ...) or molecules (CdS, CdSe, ..., GaAs, InAs, ...) that exhibit bulk metallic or semiconducting behavior.

They are three-dimensional structures with a nanoscopic size in which electrons and holes are confined in the three dimensions of space, which gives rise to a discrete spectrum of energy levels.

Both the chemical and the physical definitions of the theme of study of this Thesis show the double motivation, i.e. theoretical and applied, with which this work has been developed.

It is theoretical because quantum dots are structures in which various quantum effects are enhanced due to the lower electron effective mass (a longer wavelength) and such structures cannot be described directly with the quantum mechanical methods developed in the 60's to study the properties of atoms and molecules. On the other hand, it is necessary to develop quantum mechanical tools that allow us to understand those systems in an appropriate way.

And it is technological (applied) because, today, quantum dots are synthesized in a routine way. For this reason, this research, like any other study in basic science, shows a high degree of potential (and not necessarily long-term) applicability, related to present-day problems and demands. The use of nanostructures as microwave receivers in satellite television or as laser diodes in CD players are some examples which show how this technology become part of our daily life.

The theoretical-applied duality of this field has been apparent since the early 70's. In fact, the development of the crystalline-epitaxial growth techniques, which allow the sequential deposition of atomic layers on the surface of a crystal, gave birth to nanotechnology. Its appearance has meant a real technological revolution, today applicable, aimed towards miniaturization, that is, the integration of a great number of components (transistors, condensers, resistors, etc.) on a small scale (a silicon plate), and towards the production of new materials that are electrically conductive, have interesting photoluminescent properties, etc. These new materials are known as low-dimensional structures. Their optoelectronic properties depend on the design parameters selected (chemical properties of the materials that are combined,

the thickness of the layers, etc). For this reason, before the synthesis, it is possible to tailor the nanostructure according to the particular application it is to be used in.

Scientific research into electronic systems was limited for a long time to naturally occurring atoms, molecules and crystals. These systems are three-dimensional, that is, the spatial confinement is of the same order in the three directions of space. Despite this fact, it is possible to find quasi-one-dimensional and quasi-two-dimensional ordering, above all, in polymeric compounds. However, the tailoring of nanoscopic structures, in which the charge carriers are confined in one, two or the three dimensions of space, meant a step forward from the applied and basic research points of view.

Quantum dots (0D) are one kind of low-dimensional quantum structures, where quantum wells and quantum barriers (2D), as well as quantum wires (1D) can also be found. The difference between these structures is the confinement regime. A quantum well is synthesized by atomic layer deposition of a material B on a crystal of material A, which shows an energy for the conduction band somewhat higher than that of material B. In this structure the periodicity that exists in the  $xy$  plane is lost in the  $z$  direction of crystalline growth (see Figure 1). A typical example is the pair GaAs/AlAs. Both materials show the same crystalline structure and their interatomic distances differ by less than 0.15 %. However, their electronic properties are very different. While for GaAs the forbidden energy gap between the conduction and valence bands is 1.2 eV, while in the AlAs the value is 2.3 eV.

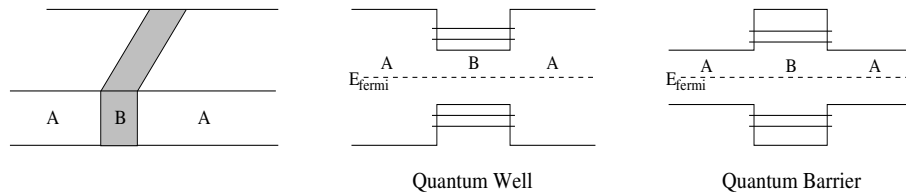


Figure 1: Schematics of the conduction and valence bands for both a quantum well and a quantum barrier.

As a consequence of the potential profile, the electron is tightly bound in the narrow layer of GaAs, occupying discrete energy levels (actually, they are narrow energy bands due to the periodicity in the  $xy$  plane). Alternatively, if material B shows a higher conduction band than A, a quantum barrier can be obtained. This structure can be used as an electrical diode since it conducts by tunneling effect when the energetic levels are tuned by means of an external field.

Should the quantum wells or quantum barriers have walls that are too high for a particular purpose, it is relatively easy to synthesize others with the desired height. Since the crystalline structure for both materials is of the same kind, it is possible to blend them in any ratio,  $x$ , between 0 and 1, so as to obtain alloys,  $Al_xGa_{1-x}As$ . By altering the chemical composition and the thickness of the layers, we can tailor the energy structure in order to adapt it to our specific purposes. Another possible way to adjust the energy levels is to apply a magnetic or an electrical field. This makes the electronic levels closer to each other or further apart, as desired.

Quantum wells are confined in the  $z$  direction of growth of the heterostructure. For this reason, they are considered as being quasi-two-dimensional objects (2D). Quantum wires are quasi-one-dimensional objects (1D) and quantum dots are totally confined objects (0D), which produces a discrete spectrum of states as in atoms. This is why they are called artificial atoms. The analogy would be complete if the symmetry of the states were determined solely by confinement. The analogy works for electron states near the band edge in most semiconductor dots because these states are usually well described by one band of states that are derived from the cation  $s$  atomic orbitals. The symmetry of a band-edge electron state comes from the symmetry of the state's spatial envelope function as determined by the confinement. In contrast, hole states near the band edge are derived mostly from anion  $p$  atomic orbitals. The artificial-atom-analogy fails for these hole states because the state symmetry is not determined directly by the confinement. Rather, the symmetry is determined by the coupling of the  $p$  orbitals with the spatial envelope function.

Since 1986, when Reed et al. from *Texas Instruments Incorporated* obtained for the first time a square quantum dot with a side length of 250 nm [1], different research centers have reported the synthesis of quantum dots of various sizes and geometries (spherical, lenticular, pyramidal, annular, etc.). Previous synthetic techniques (deep-etching) used acids to attack the uncovered parts of an heterostructure (generally a quantum well obtained by crystalline-epitaxial growth), which caused defects in the interface. Current synthetic procedures can control both the shape and size of quantum dots with precision. These techniques reduce the size of the quantum dots (the side dimension of a quantum dot obtained using corrosion techniques is about 50 nm) and lead the structures to exhibit a better performance of their optical properties.

Nowadays, the two most important ways to produce quantum dots are: the Stranski-Krastanow technique and *wet chemistry* synthesis. The Stranski-Krastanow (SK) technique is used to synthesize self-assembled quantum dot structures with a pyramidal or lenticular geometry (Figure 2). This growth technique basically consists in the sequential deposition of a material onto a substrate that is mismatched

to it, thus yielding a vertical self-organized growth of coherent islands (10 nm in size) of the deposited material. Different shapes, including pyramids [2]-[4], truncated pyramids [5]-[8] and lenses [9, 10] have been used to model the morphology of these islands theoretically.

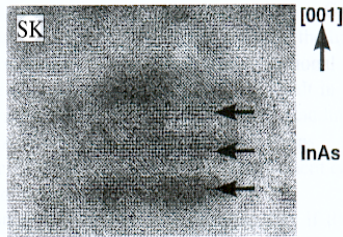


Figure 2: High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) image for a chain of vertically coupled quantum dots of InAs embedded in a matrix of GaAs (cross-section) [6]. The synthesis was carried out using the Stranski-Krastanow technique.

However, the experimental procedure that currently is used more intensively is chemical synthesis. Semiconductor nanocrystals synthesized in colloidal solutions are the smallest quantum dots with the strongest three-dimensional confinement [11]-[16]. Their sizes vary from 1 to 10 nm, and normally they display spherical shapes. Yet, the specific geometry depends on the particular growth conditions [17, 18]. Recently, use of reverse micelles has been employed in order to synthesize triangular quantum dots [19, 20] (Figure 3). Colloidal procedures are interesting because they are used to synthesize multilayer structures built of concentric layers (shells) of different semiconductors, with the shell thickness down to a single monolayer. These layers alternate originating quantum well and quantum barrier structures. In these structures, electron and hole states are determined by global confinement within the nanodot and local confinement in the spherical layers that act as a well, which makes it possible to tailor their discrete energy spectra to a larger extent.

Current wet chemistry protocols can reduce the nanocrystal size distribution down to 5% after applying standard size fractionation procedures. This fact, together with the development of the spectroscopy techniques (fluorescence line narrowing, hole burning, etc.) used to eliminate the effects of inhomogeneous broadening, allows the fine optical structure of the nanocrystals to be observed [13, 21]. Thus, we need theoretical models that are accurate enough to predict and to understand the optoelectronic properties of the systems. The possibility of synthesizing high-quality, monodisperse nanocrystals with a well-established shape, crystalline structure and surface passivation makes the nanocrystals obtained by wet chemistry methods the primary object of study in this Thesis.

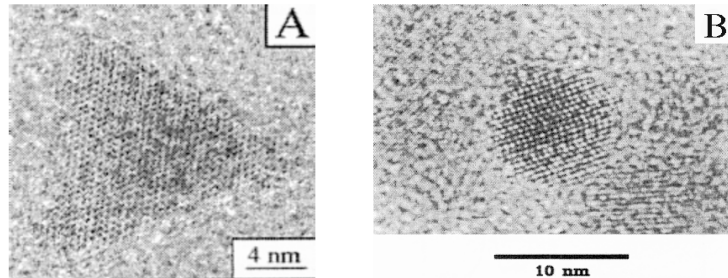


Figure 3: HRTEM images for: a) a triangular CdS nanocrystal obtained using reverse micelles [20]. b) a spherical CdSe nanocrystal obtained from conventional wet chemistry procedures [17].

Another advantage of colloidal nanocrystals is their spherical shape, which explains their natural tendency to closely pack, resulting in two- and three-dimensional matrices [22]-[26] with a high density of optically active components. These structures are important for their promising potential applications in the fields of communications (multi-qubit gates [27]-[29], terahertz detectors [30, 31]), optics (photodetectors [32] and lasers [33]) and biomedical imaging [34] (Figure 4). However, depending on the experimental conditions, one-dimensional superlattices can be also obtained. Thus, it has been possible to produce large quantum wires composed of metal nanoparticles [35, 36], finite chains of silica microspheres [37], and thin films of organic compounds used as a substrate to attach the nanocrystals [38].

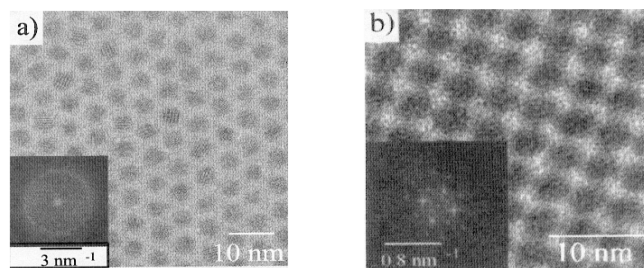


Figure 4: HRTEM images for: a) a two-dimensional matrix made of CdSe nanocrystals (3.5 nm in diameter), b) the projection along the (110) direction of a three-dimensional lattice made of the abovementioned nanocrystals.

Quantum dot superlattices result from two opposite forces: disorder and inter-dot coupling. Fortunately, current wet chemistry methods provide size distributions below 5%, and formation of states across a dense array of dots have been pointed

out as being responsible for changes in the optical spectra when quantum dots aggregate [39, 40]. Thus, the potential production of *artificial molecules* formed by a finite number of nanocrystals and one-dimensional lattices of coupled quantum dots is giving rise to a wide range of possibilities that are starting to be explored both experimentally and theoretically [41].

One of the features that differentiates quantum dots from atoms is their magneto-optical response. Due to the strong Coulomb attraction, electrons in atoms show a very low charge density except when close to the nucleus. This attraction does not occur in nanostructures, which show a homogeneously distributed electron density. This fact explains the different behaviors of atoms and quantum dots in the presence of an external magnetic field. The interaction of a charge distribution with a magnetic field has two contributions, one linear and another quadratic with the field. The quadratic contribution is multiplied by the distance of the charge to the axis which shows the field direction. Therefore, while the quadratic term has no effect on atoms, it becomes predominant on large homogeneous nanocrystals and quantum well systems that locate the charge density in the external part of the heterostructure.

In summary, the effects of a magnetic field on nanocrystals are of both theoretical and applied interest. The theoretical interest stems from the weaker quantum confinement and lighter electron effective mass than those found in atomic physics which makes it possible to observe effects that, for natural atoms, would require magnetic fields many orders of magnitude stronger than those available in the laboratory. It is also applied, since magnetic fields can be used to tune quantum dot lasers and other optical nanodevices or to manipulate the tunnel barrier between coupled dots.

## 2. Theoretical study of quantum dots

After describing what they are, how it is possible to synthesize them and some of the potential practical applications, the next step consists in analyzing which methodology is suitable to describe the semiconductor nanostructures from a theoretical point of view.

The first option is to use atomistic *ab initio* methods. However, the large size of the nanocrystals hinders its use, even for the smallest quantum dots. Density Functional Theory within the Local Density Approach (LDA) predicts gaps that differ from the experimental gaps by a large margin. To solve this problem, Zunger and co-workers [42] introduced the *empirical pseudopotential method*, in which the LDA potential is replaced with an empirical pseudopotential that aims at reproducing some properties of the constituent materials, such as experimentally observed optical gaps and effective masses. Nevertheless, this method is highly numerically involved and can only be applied to small nanocrystals. As regards its predictive capability, the results are dependent on the choice of pseudopotentials. In addition, it is difficult to describe excited states with accuracy using this method.

In this Thesis, we have employed simpler, computationally less demanding methods. Specifically,  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  and **tight-binding** theories have been used. Both of them were initially developed to predict bulk properties, but they can be adapted to describe nanostructures.

When describing the bulk, both theories make use of the Bloch Theorem, which represents the wavefunction of an electron under the action of a crystalline potential as a product of a periodic function defined in the unit cell multiplied by the envelope function that modulates it along the crystal.

For the bulk description, we assume that the crystal is so big compared to the electron scale that all the crystal boundaries are located in the infinite. If we consider a heterojunction or deal with a nanocrystal there is still local periodicity. However, in these cases we cannot consider that the boundaries, where the translational symmetry is lost, are located infinitely far away.

The boundary effect can be introduced as a potential that overlaps with the crystalline potential and exhibits a small variation in the scale of one lattice constant. Thus, it weakly affects the periodic term of the wavefunction but it has a considerably stronger influence on the envelope. Under this perturbation, the wavefunctions are not translationally invariant (Bloch functions). However, they can be expressed approximately as the product of a local function multiplied by a global envelope.

This is the physical support of the Envelope Function Approach (EFA). This methodology, as we will mention in subsection (3.1.4), assumes that the periodic terms are identical in the whole structure and integrates them, leading to a system of coupled differential equations for the envelope.

In the TB method, the Hamiltonian for a periodic crystal is diagonal in small  $n \times n$  blocks when it is projected onto a basis of  $n \times N$  Bloch functions, where  $N$  is the number of positions in the lattice and  $n$  is the number of orbitals corresponding to a lattice location. The loss of translational symmetry prevents the Hamiltonian from being diagonal in blocks. Hence, it is necessary to diagonalize  $(n \times N) \times (n \times N)$  matrices in order to obtain the eigenvalues and eigenvectors.

Therefore, while  $k \cdot p$  - EFA is a macroscopic method (in the sense that the unit cell details are averaged into a set of parameters  $\langle u_\alpha | \vec{p} | u_\beta \rangle$ , the so-called Kane parameters, obtained from the integration of the periodic functions), the TB is an atomistic method, since each atom of the nanostructure is modeled. In the TB method, the most important orbitals are selected and the Hamiltonian is expanded in that basis. Thus, its energy spectrum is completely determined by a few different matrix elements, that are treated as phenomenological parameters adjusted to reproduce the experimental energy gaps and effective masses.

Naturally, both methods have advantages and disadvantages that will be shown in the Thesis. The objective of the study and the intrinsic characteristics of each system will determine which method is going to be used. In some parts of this work, we have used both methods in order to contrast their respective results in the interpretation of the same physical phenomenon. We think that the fact that two methods, based on different approaches and which study the nanosystems from different perspectives (atomistic for the TB method and macroscopic for  $k \cdot p$  - EFA) give rise to the same optoelectronic structure or the same physical interpretation supports the obtained conclusions.

The Thesis is structured in the following way: this *introduction* is followed by a second chapter where the theoretical fundamentals of both  $k \cdot p$  and TB methods are presented, as well as different implementations that we have developed. The third chapter summarizes the *numerical results*. The thesis ends with a *conclusions* chapter and an appendix which contains the publications deriving from this Thesis:



- Planelles, J.; Díaz, J. G.; Climente, J.; Jaskólski, W. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 245302 (ref. [43]). Selected for *Virtual Journal of Nanoscale & Technology*, 10 June 2002, Vol. 5 (23).
- Planelles, J.; Climente, J.; Díaz, J. G.; Jaskólski, W. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 12537 (ref. [44]).
- Díaz, J. G.; Planelles, J.; Jaskólski, W.; Aizpurua, J.; Bryant, G. W. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 7484 (ref. [45]). Selected for *Virtual Journal of Nanoscale & Technology*, 13 October 2003, Vol. 8 (15).
- Díaz, J. G.; Planelles, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2873 (ref. [46]).
- Díaz, J. G.; Planelles, J.; Bryant, G. W.; Aizpurua, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17800 (ref. [47]).
- Díaz, J. G.; Planelles, J. *Langmuir* **2004**, *20*, 11278 (ref. [48]).

Section (3) starts with a review of the theoretical fundamentals of the  $k \cdot p$  method applied to the description of bulk properties (3.1). The periodic nature of the crystals makes it possible to describe bulk semiconductor systems with Bloch functions. As we mentioned above, the Bloch theorem allows us to write the electron wavefunction in the crystal as the product of a periodic part defined in the unit cell multiplied by an envelope that modulates it. After substituting this wavefunction in the eigenvalue equation, we obtain the general expression of the  $k \cdot p$  Hamiltonian (subsection 3.1.1). The  $k \cdot p$  Hamiltonian can be projected onto a complete basis of functions. If we take only one element of that basis we are assuming a one-band model. It is possible to introduce a perturbational improvement of the model by using the concept of effective mass (subsection 3.1.2).

The eight-band model with spin-orbital interaction is shown in order to obtain a complete description of the most important energy bands in the  $k$  space (subsection 3.1.3). This model describes all the bands needed for an accurate description of a specific semiconductor. Our goal is to implement a multiband theory capable of describing the electron and hole states for different semiconductor nanocrystals. In these systems, the translational invariance is lost. However, the wavefunction can still be approximated by means of a periodic local function and an envelope which modulates it (subsection 3.1.4) [49]-[53].

The implementation and use of the  $k \cdot p$  model serves a double purpose: to study the effect of applying a *magnetic field* on semiconductor nanostructures [54, 55], and to evaluate the *collective properties* in coupled quantum dot systems [57]-[62].

For both objectives, the global symmetry of the system is axial, despite the fact that isolated nanocrystals are spherical. Therefore, the corresponding effective mass equation in the one-band model is numerically integrated in cylindrical coordinates  $(\rho, z)$  to describe the electron states. For holes, the *heavy hole - light hole* subband mixing is taken into account by considering four coupled differential equations.

The details of the Hamiltonian transformation from Cartesian to cylindrical coordinates are included in subsection (3.2). In order to study the optical response of the nanocrystals, we have implemented codes (in FORTRAN programming language) capable of calculating the positions and oscillator strengths for the transitions in the low energy region of the optical spectrum (subsection 3.3). The interaction with an external uniform magnetic field is described in subsection (3.4) [63]. By changing the single-dot boundary conditions to periodic boundary conditions, the  $k \cdot p$  model is able to describe one-dimensional lattices of coupled quantum dots (subsection 3.5).

The fine optical response of isolated spherical nanocrystals synthesized by wet chemistry techniques has also been studied with the  $k \cdot p$  model (subsection 3.6). The use of spherical coordinates simplifies the problem, leading to a model which is easy to treat computationally (two differential equations coupled in the radial variable for the four-band model). The lower computational effort involved in the integration in spherical coordinates allows us to include the split-off band in the description of the semiconductor hole states. This is important since some semiconductors exhibit a small split-off gap,  $\Delta$ , as is the case in CdS. To describe the electron states with more accuracy we added some refinements, such as the mass dependence on position and energy (subsection 3.6.2) [56].

The *tight-binding* approach, as an atomistic theory, is better suited to evaluate the effects of size, morphology and atomic-scale variations in composition on the fine optical spectra of nanocrystals. Thus, the TB model complements the  $k \cdot p$  model, allowing us to describe a greater number of systems and problems of interest. Both methods can be used in the description of the same system. This may help us to gain a better understanding of the physical picture. Therefore, both methods create a solid theoretical system with which to study semiconductor nanostructures.

Section (4) starts, as we did with the  $k \cdot p$  method, by describing the theoretical fundamentals of the methodology (tight-binding, in this case) applied to bulk semiconductors (subsection 4.1). We begin with a simplified version, the Effective Bond Orbital Model (EBOM), because in this tight-binding formulation the empirical parameters are chosen so as to reproduce the band structure close to the center of the Brillouin zone ( $\Gamma$  point) in a similar way to the  $k \cdot p$  method (subsection 4.1.1). This similarity between the philosophies of both methods makes the EBOM into a

version of  $k \cdot p$  in real space [50]. Spin-orbit coupling effects on the band structure are evaluated with the 8x8 EBOM.

The EBOM makes it easier to compare the TB and  $k \cdot p$  philosophies. However, the TB formulation that we have used in the calculations is that proposed by Vogl [64]. Vogl's semi-empirical tight-binding model maintains the spirit of Harrison's model of semiconductors by constructing a nearest-neighbor tight-binding theory which minimizes the number of empirical parameters, while successfully reproducing the lower conduction band. The traditional deficiency of former TB approaches in describing the conduction band correctly has been removed in Vogl's formulation by introducing a  $sp^3s^*$  basis. In fact, this formulation successfully describes the existence of an indirect gap in semiconductors as GaP. In addition, Vogl's Hamiltonian preserves and displays chemical trends. The resulting matrix elements have scaling properties that allows a *universal* TB model to be formulated (subsection 4.1.2).

This tight-binding formulation, which has proved to be efficient in reproducing semiconductor bulk band structures, has been used in order to describe the optoelectronic structure of the three-dimensionally confined nanocrystals (subsection 4.2). With this objective in mind, we collaborated with Professor Garnett W. Bryant in the development of a TB code in which it is assumed that the atoms in the nanoparticle occupy the sites of a regular zinc-blende lattice. Each atom is described by its outer  $s$  orbital, the three outer  $p$  orbitals and a fictitious  $s^*$  orbital that is included to mimic the effects of higher lying states. In this model, we include couplings between orbitals on the same site and between orbitals on nearest-neighbor sites.

The specific contributions of this Thesis to that code are the removal of the restrictions in the chemical nature of the semiconductors that build the layers in heterostructures, as well as in the number of layers that can be modeled. New geometries have been included in order to describe the recently synthesized triangular nanocrystals (triangular prisms and (truncated) tetrahedra), as is explained in subsection (4.2.1).

Spin-orbit coupling is also incorporated in our calculations. In the TB model, the spin-orbit interaction is included by means of a 10 spin-orbital basis set:  $\{s \uparrow, p_x \uparrow, p_y \uparrow, p_z \uparrow, s^* \uparrow, s \downarrow, p_x \downarrow, p_y \downarrow, p_z \downarrow, s^* \downarrow\}$  (subsection 4.2.3).

Finally, nanoparticles crystallized in the wurtzite form are also addressed. This is important because a great number of nanodots belonging to the II-VI groups crystallize in the hexagonal form (for some semiconductors like CdS, small changes in the synthesis conditions determine in which of the two polymorphic forms: zinc-blende or wurtzite the nanoparticle crystallizes in). In this Thesis, we have developed a code

that can describe both lattice structures. Thus, the energetic effect brought about by the interior bonding geometry can be studied (subsection 4.2.2).

In conclusion, the tight-binding model implemented allows us to study from an atomistic point of view the electronic fine structure (subsection 4.2.4) and optical response (subsection 4.2.5) of both isolated nanocrystals and coupled quantum dot systems (subsection 4.2.6).

The codes developed and the results obtained correspond to systems with non-interacting electrons. However, this should not be a severe restriction to the general validity of the conclusions when discussing systems with several electrons. In fact, magneto-optical results obtained in [55] revealed that Far InfraRed (FIR) excitation energies are independent of the electron number. This finding means that, under a parabolic confinement potential, the electron-electron interactions do not influence the spectra at all (generalized Kohn theorem) [55]. For a complete description of the energy spectrum, we should not study only bound states, but resonances also. At the moment, we are studying both aspects: electron-electron interactions and resonant states (Complete spectrum of two-electron quantum dot) [67]. They are one of the natural possibilities for continuing the work begun in this Ph D Thesis.

In the final part of this Thesis (chapter III), the most important results obtained are discussed. They are divided into three sections: magnetic field effects on the electronic structure (5), collective properties in coupled quantum dot systems (6), and fine optical structure for the interpretation and prediction of the experimental spectra (7).

With respect to the effects exerted by the magnetic field (5), its influence on the electron and hole energy spectra has been investigated for uniform spherical nanocrystals (subsection 5.1) and for multilayer heterostructures (subsection 5.2). The calculations were performed within the  $k \cdot p$  method and envelope function approximation, which allows us to deal with large nanocrystals and provides a simple labeling of the electron states according to the global (envelope) symmetries.

It is shown that the magnetic field dependence of the energy spectrum varies strongly with the size and composition of the nanocrystals. We also report on several interesting phenomena, like spatial polar separation of the one-electron charge density in quantum dot - quantum well structures or crossover from confinement in the external shell to the internal core in quantum dot - quantum barrier systems under the influence of a magnetic field. The calculated optical electron - hole transitions reveal that the  $\delta_{LL}$  selection rule, forbidding at  $B = 0$  electron - hole transitions between states of different orbital angular momentum, is also approximately fulfilled

even at strong magnetic fields. Thus, in those structures spatial confinement exceeds the effects of a magnetic field [43, 44].

With respect to collective properties in interacting quantum dot systems (6), the energy structure of *artificial molecules* (subsection 6.1) and one-dimensional chains of spherical nanocrystals (subsection 6.2) was investigated in the presence and absence of a magnetic field. Again, both uniform and multilayer nanocrystals are studied. Calculations were performed with the  $k \cdot p$  model. But, for comparison, some calculations were also performed using the tight-binding approach.

Diagrams illustrating the charge transformation in two interacting quantum dot systems are similar to typical quantum-chemical diagrams for diatomic molecules. The (high) spherical symmetry of the building blocks in chains of quantum dots leads to a unique miniband structure with miniband widths depending on the  $z$ -component of the angular momentum. These minibands are  $(2L + 1)$  quasi-degenerate in the low-coupling regime,  $L$  being the quantum number of the angular momentum. The magnetic field splits quasi-degeneracy leading to a mixture of successive narrow and wide minibands.

For those systems in which an important interaction exists between the entities in the chain, the widest minibands (those corresponding to the same  $M = 0$  symmetry) overcome the gap existing between them and display a semimetallic behavior for a specific interaction. If we further decrease the interaction distance, the structure loses its semimetallic character and new minigaps open at the anticrossing points. This occurs because successive minibands correspond to the same  $M$  value [45, 46].

These properties are characteristic of the chains obtained from wet chemistry methods, and totally different from the ones observed for vertically coupled quantum dot systems, synthesized by means of the Stranski-Krastanow technique. In those systems, the approximately hemispheric geometry of the nanoparticles causes the successive minibands, which belong to different  $M$  symmetries, to exhibit similar widths and overlap for a specific interaction distance, thus producing an energy continuum [46].

Strong interaction between the antidots (the charge density is concentrated in the outer layer that acts as a well) in a chain of nanocrystals can lead to the formation of a very narrow ground-state miniband, that is well separated from the rest of the spectrum. A strong luminescence bathochromic shift is therefore predicted. The ground miniband originated remains unaffected by a magnetic field.

We have also studied the influence of the size fluctuations of the nanocrystals on the energy structure of quantum dot chains (subsection 6.3). Fluctuations in the uniform nanocrystal sizes below 5 %, attainable with current wet chemistry procedures, are consistent with the formation of delocalized states along the chain [45].

Finally, the fine optical response of isolated nanocrystals is studied with the aim of interpreting and predicting the experimental spectra (7). We first consider quasi-spherical CdS nanocrystals. This system was studied by using both the atomistic tight-binding method and macroscopic  $k \cdot p$  theory. Both methods correctly describe the energy splitting between the two lowest optically active transitions and their relative strengths, and provide the same labeling of the most important transitions in the optical spectrum (subsection 7.1).

The tight-binding model that we have developed allows us to study the influence of the internal bonding geometry on the energy structure for the two polymorphic forms of CdS: zinc-blende and wurtzite. In addition, we evaluate how the spectrum and, in particular, the  $1S_{3/2}$ - $1S_{1/2}$  splitting is changed by modifying parameters, within the experimental uncertainties, including size and shape fluctuations, surface passivation and spin-orbit coupling [47].

Likewise, we provide theoretical modeling of the optical spectrum of recently synthesized triangular CdS nanocrystals by means of atomistic tight-binding theory. Again, both zinc-blende and wurtzite structures are considered. Our calculations show that the optical properties predicted for triangular prisms are very different from the ones obtained for tetrahedral nanocrystals, especially when  $z$ -polarized light is employed. In particular, the ground transition is dim for triangular prisms, whereas it is bright and highly intense for tetrahedra. The high sensitivity of the fine optical properties on the quantum dot shape allows us to discriminate between truncated tetrahedra and triangular prisms, and also to estimate the thickness of the nanocrystals. Thus, our model solves some experimental uncertainties linked to the shape and width of the synthesized nanocrystals. We conclude that  $z$ -polarized light spectra allow the nanocrystal shape to be assessed, thus revealing itself as a useful tool, complementary to Transmission Electron Microscopy (TEM), to determine quantum dot geometries [48].

Finally, in the Conclusions chapter (IV) we summarize the most relevant theoretical and applied aspects that can be deduced from this Thesis.

## Conclusions

- A multiband  $k \cdot p$  model capable of describing the optical response of nanocrystals with axial symmetry was developed. Electron states are described by means of a one-band model, in cylindrical coordinates  $(\rho, z)$ . For hole states, the *heavy hole-light hole* subband mixing is taken into account by considering a four-band Hamiltonian. The cylindrical representation allows us to study collective properties in linearly coupled quantum dot systems and magnetic effects in spherical nanocrystals.
  
- The magnetic-field dependence of the energy spectrum varies strongly with the size and composition of the nanocrystals. The quadratic dependence of the energy levels on the magnetic field dominates the spectrum when:  $\rho_0/r_{max} < 1$ , where  $\rho_0$  is the radius of the maximum charge density in the lowest Landau level, and  $r_{max}$  is the maximum of the radial charge density in a given quantum dot state. The states with radial nodes are more affected by the field than the nodeless states. This causes several anticrossings of the energy levels of a given symmetry  $M$  ( $F_z$ ). *Heavy hole-light hole* subband interaction is of different magnitude for the various states. Thus, the behavior of different pairs ( $\pm F_z$ ) of a given  $|F_z|$  is different as the magnetic field increases.
  
- The  $\delta_{LL}$  selection rule, forbidding at  $B = 0$  electron-hole transitions between states of different orbital angular momentum, is also approximately fulfilled at strong magnetic fields.
  
- In *quantum dot - quantum barrier* systems, the magnetic field causes a crossover from confinement in the external shell to the internal core. For  $B = 0$ , a rearrangement of some energy levels involving a different number of radial nodes with the increasing thickness of the external shell is observed.
  
- In *quantum dot - quantum well* structures, the linear term of the magnetic field yields a progressive change in both electron and hole ground states as the magnetic field increases. A strong magnetic field reduces the initial three-dimensional confinement to an effective one-dimensional confinement in the direction of the magnetic field, and causes the first two energy levels of each symmetry to converge. This feature leads to the spatial polar separation of the charge density for the ground state.

- 
- The electronic structure of two coupled nanocrystals is qualitatively similar to the structure of a diatomic molecule. In infinite one-dimensional chains of spherical nanocrystals (synthesized by wet chemistry methods) the miniband spectrum is  $(2L + 1)$  degenerate with miniband widths depending on the  $z$ -component of the angular momentum,  $M$ . When there is enough interaction between the building blocks in the chain, consecutive  $M = 0$  minibands overcome the gap existing between them and *anticross*, leading to a new mini-gap system. The magnetic field splits degeneracy, thus giving rise to a mixture of successive narrow and wide minibands. These features differ from the ones observed in vertically coupled quantum dot systems (obtained by means of the Stranski-Krastanow technique).
  - Strong interaction between antidots in a chain of spherical nanocrystals yields an important luminescence red-shift. The electron ground miniband results stabilized with respect to the rest of the spectrum and narrows until it becomes a *core-like* energy level. This ground miniband remains unaffected by strong magnetic fields. This phenomenon has been observed for different materials and shell thickness in electrons. However, for holes, it is quite sensitive to geometry and intrinsic properties of the building blocks. A magnetic field can be used to control the interactions between the nanoparticles in the chain.
  - Size fluctuations in the range between (2 - 5) % are consistent with the existence of delocalized states along the chain. Hence, experimental chains obtained with wet chemistry methods allow collective properties to be observed.
  - We have collaborated in the development of a nearest-neighbor tight-binding model which makes use of a  $sp^3s^*$  basis to describe each atom in the nanocrystal. Our contribution to this code has been to implement various geometries of interest (ellipses, tetrahedra, triangular prisms, etc.) and to evaluate the influence of the crystalline structure (zinc-blende and wurtzite) on the optical spectrum. Spin-orbit coupling is included by considering a 10 spin-orbital basis set:  $\{s \uparrow, p_x \uparrow, p_y \uparrow, p_z \uparrow, s^* \uparrow, s \downarrow, p_x \downarrow, p_y \downarrow, p_z \downarrow, s^* \downarrow\}$ .
  - A multiband  $k \cdot p$  model consisting in a 6-band Hamiltonian written in spherical coordinates has been implemented. Such a model allows us to include the *split-off* band effects in the description of the hole states. Extra refinements such as the mass dependence on position and energy (non-parabolic effects) have been included in this model in order to describe the electron states of single spherical nanocrystals accurately.



- Fine optical response of quasi-spherical CdS nanocrystals has been interpreted by using both TB and  $k \cdot p$  (in spherical coordinates) models. Both methods correctly describe the same energy splitting between the two lowest optically active transitions and their relative strengths. In addition, they provide the same labeling of the main absorption peaks of the spectrum. Our TB model shows that the results obtained are robust to variations, within the experimental uncertainties, in size and shape fluctuations, surface passivation, crystalline structure and spin-orbit coupling. None of these experimental uncertainties justifies the large  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$  splitting obtained from A-LEP spectroscopy, which leads us to argue against the assignment made.
- We provide theoretical modeling of the optical spectrum of recently synthesized triangular CdS nanocrystals by means of atomistic tight-binding theory. In order to determine the particular shape of these nanocrystals, the  $z$ -polarized light spectra for different geometries were calculated. Ground transition is dim for triangular prisms, whereas it is bright and highly intense for tetrahedra. The high sensitivity of the fine optical properties on the quantum dot shape allows us to discriminate between truncated tetrahedra and triangular prisms. Therefore,  $z$ -polarized light spectra are suggested as a complementary tool to transmission electron microscopy to assess quantum dot geometries.



# Publications

- Planelles, J.; Díaz, J. G.; Climente, J.; Jaskólski, W. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 245302 (ref. [43]). Selected for *Virtual Journal of Nanoscale & Technology*, 10 June 2002, Vol. 5 (23).
- Planelles, J.; Climente, J.; Díaz, J. G.; Jaskólski, W. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 12537 (ref. [44]).
- Díaz, J. G.; Planelles, J.; Jaskólski, W.; Aizpurua, J.; Bryant, G. W. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 7484 (ref. [45]). Selected for *Virtual Journal of Nanoscale & Technology*, 13 October 2003, Vol. 8 (15).
- Díaz, J. G.; Planelles, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2873 (ref. [46]).
- Díaz, J. G.; Planelles, J.; Bryant, G. W.; Aizpurua, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17800 (ref. [47]).
- Díaz, J. G.; Planelles, J. *Langmuir* **2004**, *20*, 11278 (ref. [48]).



## Semiconductor nanocrystals in a magnetic field

J. Planelles, J. G. Díaz, and J. Climente  
*Departament de Ciències Experimentals, UJI, Castelló, Spain*

W. Jaskólski  
*Instytut Fizyki UMK, Grudziądzka 5, 87-100 Toruń, Poland*  
 (Received 9 January 2002; published 28 May 2002)

The influence of a magnetic field on the electron and hole energy spectra of spherical uniform and multilayer semiconductor nanocrystals is investigated. The calculations are performed within the  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  method and envelope function approximation. The valence subband mixing is taken into account by considering a two-band Hamiltonian for the hole states. It is shown that the magnetic-field dependence of the energy spectrum varies strongly with the size and composition of the nanocrystals. Several interesting phenomena, like spatial polar separation of the one-electron charge density in quantum dot–quantum well structures or crossover from confinement in the external shell to the internal core in quantum dot–quantum barrier systems under the influence of a magnetic field are reported.

DOI: 10.1103/PhysRevB.65.245302

PACS number(s): 73.21.La

### I. INTRODUCTION

Semiconductor nanocrystals synthesized in colloidal solutions are the smallest quantum dots with the strongest three-dimensional confinement.<sup>1–6</sup> Their sizes can vary from 1 to 10 nm, they have frequently spherical shapes and can be fabricated as multishell structures, i.e., built of concentric layers (shells) of different semiconductors with the shell thickness down to a single monolayer. The size of the nanocrystals and the composition of layers can be easily manipulated in the process of fabrication, which makes it possible to tailor to a large extent their discrete energy spectra.<sup>7,8</sup> This makes them attractive for applications in novel optoelectronic devices.

The influence of a magnetic field on the energy structure of quantum dots has been studied so far almost exclusively for quasi-two-dimensional semiconductor islands, disks, and rings.<sup>9–14</sup> In the majority of works only electron states have been investigated and the calculations performed within the one-band effective-mass approximation with parabolic confining potentials. In such cases the resulting energy spectra are of the well-known Fock-Darwin type. However, when the effective-mass approach and the envelope function approximation are used, the confining potentials are far from being parabolic. They have a well defined steplike character at interfaces separating two different media: the rectangular steps are determined by the corresponding band offsets. Very recently, steplike potentials have been used to investigate and successfully explain<sup>14</sup> the energy spectra of InAs rings grown on GaAs substrate.<sup>12,15</sup> Such potentials have been also used in the study of resonance states of multilayer spherical nanocrystals, where an interesting phenomenon, the transformation of resonant states into bound states under the influence of a magnetic field, has been reported.<sup>16,17</sup>

In this paper we study the influence of a magnetic field on both the electron and hole energy levels of uniform and multishell spherical nanocrystals. The one-band effective-mass approach is used in the calculations of electron states. For the

hole states the valence subband mixing is taken into account by considering a two-band Hamiltonian.<sup>14,18</sup> In multilayer structures, like quantum dot–quantum wells or quantum dot–quantum barriers, the charge density of some electron and hole states can be localized inside thin spherical layers.<sup>7,8</sup> We show that application of a magnetic field can lead in such structures to effects not observed for homogeneous spherical or two-dimensional quantum dots.

### II. THEORY AND COMPUTATIONAL DETAILS

The one-band effective-mass equation for an electron in a spherical quantum dot potential  $V_e(\rho, z)$  and magnetic field  $\mathbf{B}=(0,0,B)$  is (in cylindrical coordinates  $\rho, z$ )

$$\left( \frac{1}{2m^*} \Delta - \frac{B^2}{8m^*} \rho^2 - \frac{BM}{2m^*} + V_e(\rho, z) - E_{n,M} \right) \Phi_{nM} = 0, \quad (1)$$

where  $M=0, \pm 1, \pm 2, \dots$  is the quantum number of the projection of the angular momentum  $\mathbf{L}$  onto the magnetic-field ( $B$ ) axis,  $m^*$  is the effective mass, and  $n$  is the main quantum number. For comparison with the spherically symmetric states of the  $B=0$  case, we will label the consecutive states by  $\tilde{n}L_M$ , where  $\tilde{n}$  labels the consecutive states of a given spherical symmetry case at  $B=0$ .

For the proper description of the valence-band states, the valence-subband mixing has to be taken into account by considering at least the four-band  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  Hamiltonian, that couples the heavy hole and light hole subbands.<sup>19</sup> The four-band Hamiltonian represented in the conventional Luttinger-Kohn basis depends on two Luttinger parameters  $\gamma$  and  $\gamma_1$ , which determine the heavy-hole and light-hole effective masses  $m_{hh}=1/(\gamma-2\gamma_1)$  and  $m_{lh}=1/(\gamma+2\gamma_1)$ . When zero-dimensional nanostructures are considered, in which the electrons and holes can be totally confined in three dimen-

sions, the envelope function approximation is applied and the elements of the Hamiltonian become the operators acting on the components  $f_i$  of the envelope function.

For spherical nanostructures, such as the ones investigated in this paper, the Hamiltonian is usually written in spherical coordinates and results in two coupled differential equations in the radial variable.<sup>19</sup> When the external magnetic field is applied the spherical symmetry is broken and the Hamiltonian commutes only with the operator  $F_z$  of the projection of the total angular momentum  $\mathbf{F}=\mathbf{L}+\mathbf{J}$  onto the field axis ( $\mathbf{J}$  is the Bloch angular momentum ( $J=3/2$ ) and  $\mathbf{L}$  is the envelope angular momentum). In such a case cylindrical coordinates  $(\rho, z, \phi)$  are more convenient.<sup>20</sup> When the Hamiltonian is written down in cylindrical coordinates and integration over the  $\phi$  angle is performed, it results in four coupled differential equations for the envelope function components (i)  $f_{F_z}^{\pm}(\rho, z)$ .<sup>14</sup>

The diagonal elements of the Hamiltonian include also (i) the potential energy  $V_h(\rho, z)$ , that depends on the actual geometry and structure of the studied system, and (ii) the interaction with an external uniform magnetic field  $\mathbf{B}=(0,0,B)$  (linear Zeeman and quadratic terms). It is worthwhile to note that the cylindrical representation is also useful in the study of nonspherical nanocrystals (hemispherical, lens-shape, quantum rings,<sup>14,12</sup> two or more aligned and interacting nanocrystals<sup>21</sup>) or when additionally an external electric field is applied.

In looking for the bound states of the investigated systems all the envelope function components are required to vanish for large  $\rho$  and  $z$ . For multishell structures,  $V_h$  and  $V_e$  are formed by the valence-band and conduction-band offsets, respectively. Since the electron and hole effective masses are different in different layers, appropriate matching conditions should in general be applied at the corresponding interfaces. In this paper, for simplicity, uniform electron effective masses and Luttinger parameters are considered for all the investigated systems.

The electron [Eq. (1)] and hole<sup>14</sup> equations have been solved numerically using the finite-difference method on the two-dimensional grid  $(\rho, z)$  in cylindrical coordinates. The discretization of the differential equations yields eigenvalue problems of asymmetric huge and sparse matrices that have been solved by employing the iterative Arnoldi factorizations<sup>22</sup> implemented in the ARPACK package.<sup>23</sup>

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Uniform nanocrystals

##### 1. Electron states

Chemically synthesized InAs nanocrystals are known of having almost spherical shapes.<sup>2,24</sup> Their typical sizes are 2–10 nm (in diameter). The particularly small electron effective mass of InAs,  $m^*=0.024$ , opens a possibility to study the magnetic-field effects in *artificial atoms*, that cannot be investigated in real atoms for the fields attainable in the laboratory. In this section we study the influence of a magnetic field on the electron energy structure of uniform InAs nano-

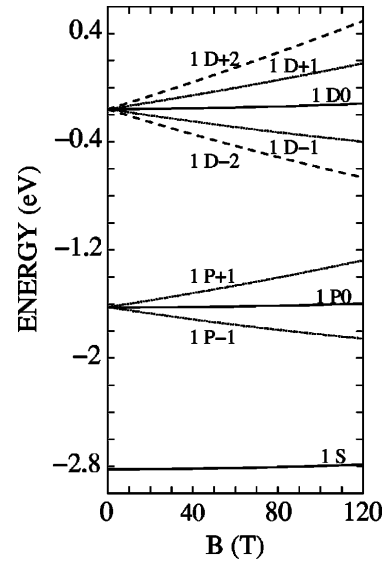


FIG. 1. Electron energy levels,  $\bar{n}LM$ , for a uniform InAs nanocrystal of diameter  $d=6$  nm vs magnetic field.

crystals. We have performed the calculations for two nanocrystals of very different size, namely 6 and 23 nm in diameter, both surrounded by a 4-eV rectangular barrier modeling the vacuum, water solution, or polymer medium. The electron energy levels of the smaller nanocrystal versus magnetic

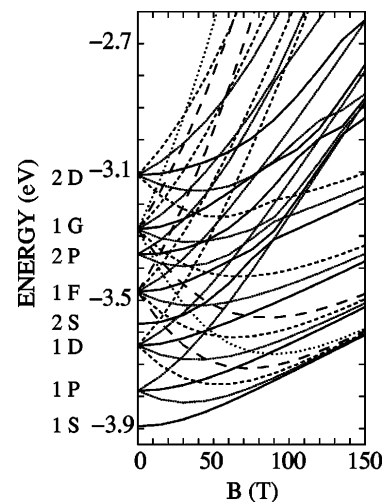


FIG. 2. Several lowest electron energy levels for a uniform InAs nanocrystal of diameter  $d=23$  nm vs magnetic field. Degenerate  $\bar{n}$  levels for  $B=0$  T are marked.  $M=0$  solid lines,  $M=\pm 1$  dotted lines,  $M=\pm 2$  short dashed lines,  $M=\pm 3$  dashed lines.

field are presented in Fig. 1. Figure 2 shows the lower part of the energy spectrum of the wider quantum dot. The zero of energy scale is at the top of the external barrier.

For small nanocrystals the field dependence of the energy levels is, like in atoms, almost exclusively linear even for fields as strong as 100 T. In quantum dots of diameter  $d \sim 10$  nm the quadratic dependence of the energy levels on the field starts to be seen at fields  $> 70$  T. In large nanocrystals, i.e., for  $d > 20$  nm, the quadratic dependence is seen already for laboratory fields (Fig. 2). The beginning of the formation of the first few Landau levels for fields greater than 100 T is also seen. For a very strong magnetic field the energy levels contributing to each Landau level form the spectrum of a one-dimensional rectangular potential well (in the  $z$  direction) of size  $d$  and depth 4 eV.

It is the ratio between  $\rho_0$  and  $r_{max}$ , where  $\rho_0 = [(2|M| + 1)(\hbar/eB)]^{1/2}$  is the radius of the maximum charge density in the lowest Landau level, and  $r_{max}$  is the maximum of the radial charge density in a given quantum dot state that decides whether only the linear Zeeman term or also the quadratic term in the Hamiltonian (1) are significant. For  $B = 100$  T,  $\rho_0 = 2.4$  nm. In nanocrystals of diameter  $d = 6$  nm,  $r_{max} \approx 1.5$  nm and compression of the radial charge density in the plane perpendicular to the field axis does not occur ( $\rho_0 > r_{max}$ ). In this case only the linear term is significant. However, in large dots, e.g., for  $d = 23$  nm,  $r_{max} \approx 10$  nm and is much larger than  $\rho_0$  even for  $B = 10$  T. In this case the field confinement in the  $(x, y)$  plane is, for  $B > 10$  T, stronger than the quantum dot confinement and the quadratic term becomes important.

The states, which for  $B = 0$  have at least one radial node and thus significant charge density in the outer part of the nanocrystal, are more affected by the field than the nodeless states. This causes several anticrossings of the energy levels of a given symmetry  $M$  that can be observed for a larger nanocrystal at  $B > 70$  T.

## 2. Hole states

In this section we study the influence of a magnetic field on the valence-band energy structure of uniform InAs nanocrystals. Luttinger parameters,  $\gamma_1 = 19.7$  and  $\gamma = 8.4$ , corresponding to heavy hole and light hole effective masses  $m_{hh} = 0.345$ ,  $m_{lh} = 0.027$ , are used.<sup>25</sup> When there is no magnetic field, the calculations are usually performed in spherical coordinates and the valence-band states are labelled by  $Q_F$ , where  $Q$  denotes the spectroscopic notation for the lowest value of  $L$  in the wave function.<sup>18</sup> When the magnetic field is on and the calculations are performed in cylindrical coordinates, the states are labeled by  $F_z$ . To identify these states by their spherical notation at  $B = 0$  we have performed, for  $B = 0$ , two sets of calculations in both coordinates. This allows us to label the states in cylindrical coordinates as  $\tilde{n}Q_F, F_z$ , where  $\tilde{n}$  is the main quantum number corresponding to a given spherical symmetry  $Q_F$ .

The valence-band energy levels for a InAs nanocrystal of diameter  $d = 6$  nm are shown in Fig. 3. The height of the external barrier is, like for electrons, 4 eV. Since even for

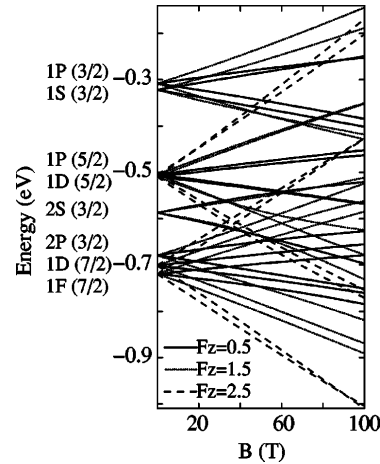


FIG. 3. Hole energy levels for a uniform InAs nanocrystal of diameter  $d = 6$  nm vs magnetic field. Degenerate  $\tilde{n}Q(F)$  levels at  $B = 0$  T are marked.

$F_z = \frac{1}{2}$  the radius  $\rho_0$  of the maximum charge density in the corresponding Landau level is, for  $B = 100$  T, greater than 3 nm, the field dependence of the hole energy levels is for small nanocrystals again exclusively linear. One can see that the behavior of different pairs  $\pm F_z$  of states of a given  $|F_z|$  is different versus increasing magnetic field. For example, at  $B = 50$  T the energy difference  $\Delta(1S_{\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}}, 1S_{\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}})$  is greater than  $\Delta(1P_{\frac{5}{2}, +\frac{1}{2}}, 1P_{\frac{5}{2}, -\frac{1}{2}})$ ; the energy difference

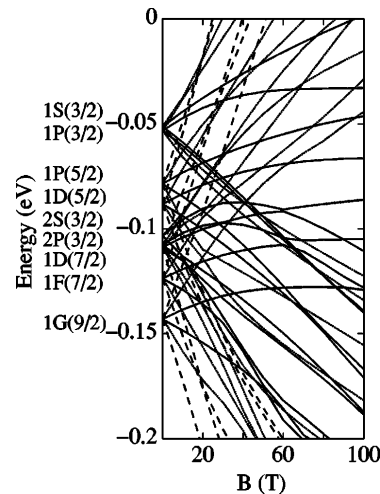


FIG. 4. Hole energy levels for a uniform InAs nanocrystal of diameter  $d = 16$  nm vs magnetic field.  $F_z = \pm \frac{1}{2}$  solid lines,  $F_z = \pm \frac{3}{2}$  dotted lines,  $F_z = \pm \frac{5}{2}$  dashed lines. Degenerate  $\tilde{n}Q(F)$  levels at  $B = 0$  T are marked.

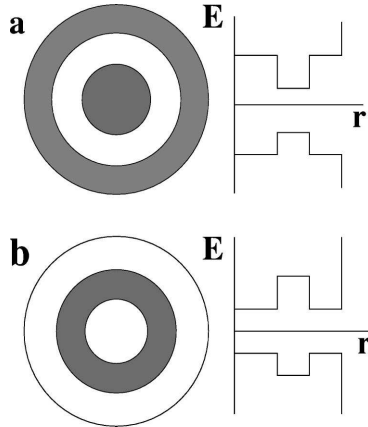


FIG. 5. The investigated multishell nanocrystals and the corresponding schematic layouts of conduction-band and valence-band edges. (a) quantum dot–quantum well, (b) quantum dot–quantum barrier.

$\Delta(1S_{\frac{3}{2}}, +\frac{3}{2}, 1S_{\frac{3}{2}}, -\frac{3}{2})$  is smaller than  $\Delta(1P_{\frac{5}{2}}, +\frac{3}{2}, 1P_{\frac{5}{2}}, -\frac{3}{2})$ . Another example: the energy difference  $\Delta(2S_{\frac{3}{2}}, +\frac{1}{2}, 2S_{\frac{3}{2}}, -\frac{1}{2})$  is the same as  $\Delta(2S_{\frac{3}{2}}, +\frac{3}{2}, 2S_{\frac{3}{2}}, -\frac{3}{2})$ . This is because different pairs  $\pm F_z$  of states correspond to two valence subbands of different effective masses resulting from mixed light and heavy hole subbands.

Figure 4 shows the energy levels versus magnetic field of a larger InAs nanocrystal of diameter  $d=16$  nm. For the

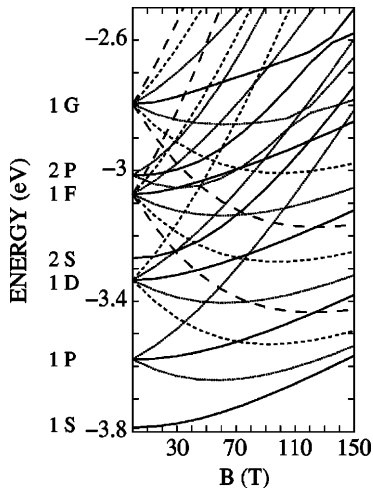


FIG. 6. Several lowest electron energy levels of a InAs(7 nm)/GaAs(1 nm)/InAs(2 nm) quantum dot–quantum barrier vs magnetic field. Degenerate  $\bar{n}L$  levels for  $B=0$  T are marked.  $M=0$  solid lines,  $M=\pm 1$  dotted lines,  $M=\pm 2$  short dashed lines,  $M=\pm 3$  dashed lines.

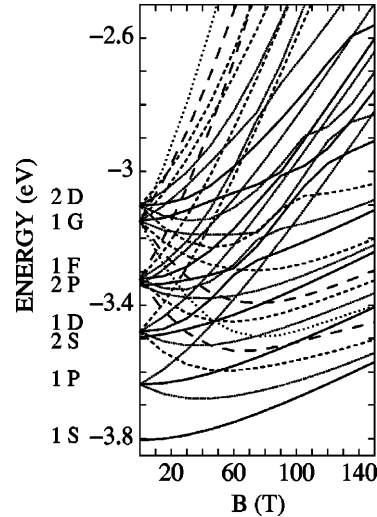


FIG. 7. The same as in Fig. 3, but for InAs(7 nm)/GaAs(1 nm)/InAs(3.5 nm).

states of  $F_z = \pm \frac{1}{2}$  the quadratic term in the Hamiltonian now becomes significant even at laboratory fields, while for  $F_z = \pm \frac{3}{2}$  the linear term is still dominant, even at fields as strong as 50 T. The states of a given  $F_z$ , that for  $B=0$  have a different number of nodes since they belong to different spherical symmetries, evolve in a different way versus increasing magnetic field. This causes several anticrossings well seen in Fig. 4. However, no anticrossings of  $F_z$  states belonging to the same spherical symmetry  $Q_F$  are seen, as is observed for semiconductor quantum rings.<sup>14</sup>

### B. Quantum dot–quantum barrier

Let us consider a three-layer nanocrystal built of an internal InAs core of radius 7 nm, middle GaAs shell of thickness 1 nm, and external InAs clad. Since the forbidden energy gap of GaAs is wider than the gap of InAs, the middle shell acts for the conduction-band electrons as a 1-eV barrier separating two spherical InAs wells.<sup>26</sup> The surrounding medium is modeled by a 4-eV external potential barrier. The system and the corresponding band structure are shown schematically in Fig. 5(b).

The electron energy levels (versus magnetic field) of two nanostructures with an external InAs clad of thickness (a) 2 nm and (b) 3.5 nm are shown in Figs. 6 and 7. Only the states, which for  $B=0$  have energies below the GaAs barrier, are shown (except for the 1G states of the smaller nanocrystal that have also been included in Fig. 3). Since the total diameters of these nanocrystals are 20 and 23 nm, respectively, the energy spectrum is similar to the spectrum of the uniform quantum dot studied in the previous section.

For  $B=0$  a rearrangement of some energy levels (1D, 2S) and (1F, 2P) with the increasing thickness of the ex-



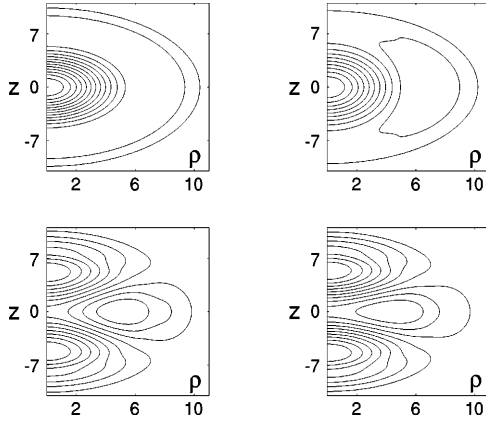


FIG. 8. InAs(7 nm)/GaAs(1 nm)/InAs(2 nm) quantum dot–quantum barrier. Charge-density contours of electron states  $2S_0$  (top) and  $1D_0$  (bottom) for  $B=0$  T (left) and  $B=40$  T (right).  $z$  and  $\rho$  in nm.

ternal shell, reported previously for CdS/ZnS/CdS nanocrystals,<sup>7</sup> is also observed here. Since the radial part of the  $2S$  ( $2P$ ) state has a node, this state is favorable for building a significant charge density in the external clad in comparison to the nodeless  $1D$  ( $1F$ ) state. It causes faster decrease of the energy of the  $2S$  ( $2P$ ) state when the clad thickness increases.

On the other hand, since  $1D_0$  and  $1F_0$  states contribute to the lowest Landau level when the field is on, while  $2S_0$  and  $2P_0$  states contribute to second Landau level, more anticrossing points are observed for the wider-clad nanocrystal (Fig. 7). This is also illustrated in Figs. 8 and 9, where the contours of the charge densities of the  $2S_0$  and  $1D_0$  states

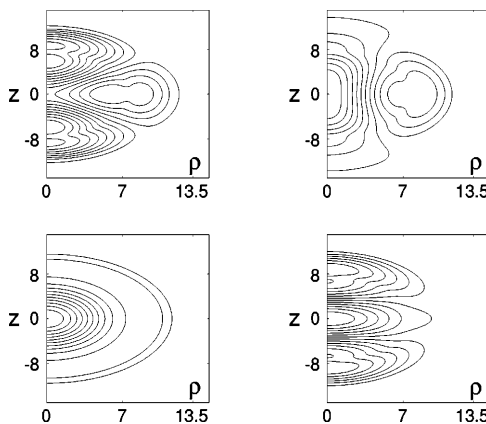


FIG. 9. The same as in Fig. 5, but for 3.5-nm external InAs clad.  $B=0$  T (left) before  $2S_0$  and  $1D_0$  levels anticrossing;  $B=40$  T (right) after anticrossing.

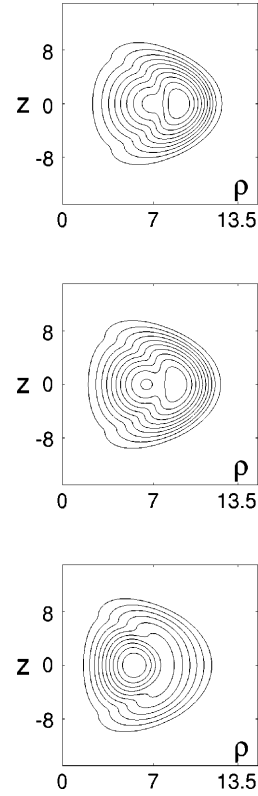


FIG. 10. Charge-density contours of  $1F_3$  state of the larger quantum dot–quantum barrier system in a magnetic field  $B=0$ ,  $B=50$ , and  $B=100$  T (from top to bottom).  $z$  and  $\rho$  in nm. 1-nm wide GaAs barrier begins at  $r=7$  nm.

for  $B=0$  and  $B=40$  T are shown for the cases with a thinner and thicker clad, respectively.

Some of the excited states can have, for  $B=0$ , the maximum of charge density localized in the external InAs clad. The  $1F_3$  state (of the thicker nanocrystal) is one of the examples, in which the charge-density maximum is localized on a ring ( $\rho_{ext}, z \approx 0$ ), where  $\rho_{ext}$  is the radius of the external clad. A strong enough magnetic field can push the electron charge density from the external clad to the internal core. This is shown in Fig. 10. For nanocrystals with a larger core this can happen even for laboratory fields. This crossover from confinement in the external shell to confinement in the internal core can be used to modify the transition rates in the magneto-optical absorption spectra or binding strength of quantum dot molecules and quantum dot solids.<sup>21</sup>

### C. Quantum dot–quantum well

Let us consider now a three-layer nanocrystal built of a internal barrier acting GaAs core, a middle well acting InAs

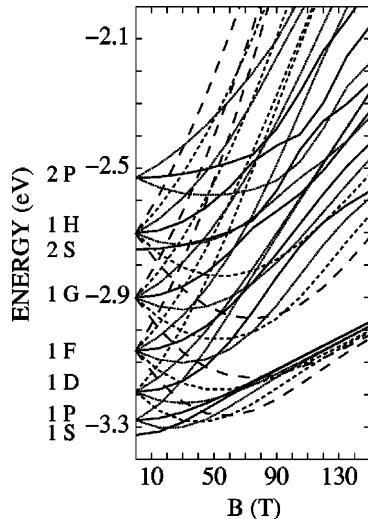


FIG. 11. Several electron energy levels for a GaAs(8 nm)/InAs(2 nm)/GaAs(2 nm) quantum dot–quantum well. Degenerate  $\bar{n}L$  levels for  $B=0$  are marked.  $M=0$  solid lines,  $M=\pm 1$  dotted lines,  $M=\pm 2$  short dashed lines,  $M=\pm 3$  dashed lines.

shell, and an external barrier acting GaAs clad. The radius of the core is 8 nm, the thickness of the InAs and GaAs shells is 2 nm, and the height of the surrounding barrier is 4 eV (from the bottom of the InAs well). The system is schematically shown in Fig. 5(a). The electron energy levels versus magnetic field are shown in Fig. 11.

Although the energy spectrum looks, at first sight, similar to the ones of the uniform and quantum dot–quantum barrier structures, it differs in the change of the ground state symmetry with the increase of the magnetic field. Thus for  $B < 20$  T the ground state is  $1S_0$ , for  $20 < B < 40$  T it is a  $1P_{-1}$  state, for  $40 < B < 60$  T it is  $1D_{-2}$ , next  $1F_{-3}$ , etc. This behavior is similar to the one observed in two-dimensional quantum rings.<sup>12,14</sup> In both cases, the wave function of the first state of each symmetry  $F_z$  (or  $M$ ) has most of the electron charge density localized in the well (or ring). Therefore all such states have similar expectation value of  $\langle \rho^2 \rangle$  and thus similar quadratic behavior in a magnetic field. Since at  $B=0$  the corresponding energy levels are close, the linear term in the Hamiltonian causes the progressive change of the ground state versus increasing magnetic field.

Another interesting feature of this spectrum is that the first two energy levels of each symmetry approach each other as the magnetic field increases, so that they become almost degenerate at high fields. One can see it for  $(1S_0, 1P_0)$ ,  $(1P_{-1}, 1D_{-1})$ ,  $(1D_{-2}, 1F_{-2})$ ,  $(1P_{+1}, 1D_{+1})$  and  $(1D_{+1}, 1F_{+1})$  pairs. Moreover, for very high fields, all the

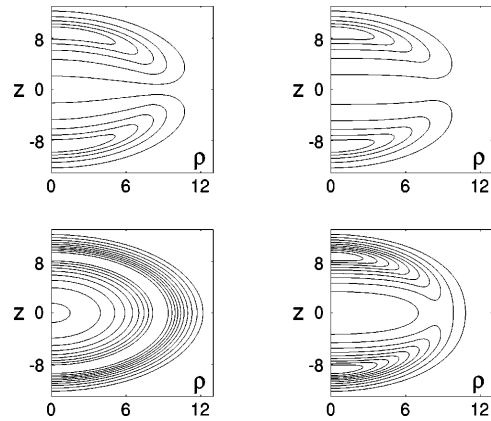


FIG. 12. Quantum dot–quantum well. Charge-density contours of electron state  $1P_0$  (top) and  $1S_0$  (bottom) for  $B=0$  T (left) and  $B=100$  T (right).  $z$  and  $\rho$  in nm.

energy levels contributing to the lowest Landau level group into a single level bound below the GaAs barrier. To explain these effects the contours of charge densities for the pair of states  $(1S_0, 1P_0)$  at  $B=0$  and  $B=100$  T are plotted in Fig. 12.

The  $1P_0$  state has, for  $B=0$ , a symmetry similar to a  $p_z$  atomic orbital. The increasing magnetic field tries to *squeeze* the charge into the small Landau orbit, but since it bounces the wide internal GaAs barrier, the charge concentrates finally in two spots, at which the  $z$  axis crosses the well acting InAs sphere. The same happens to the  $1S_0$  state with the only difference that the wave function of the  $1S_0$  state has the same sign in all the space, while the  $1P_0$  state has a nodal plane at  $z=0$ .

In a very strong magnetic field the Landau states are *squeezed* so much that only confinement in the  $z$  direction survives from the initial three-dimensional (3D) confinement in the quantum dot. The resulting confining potential becomes almost one-dimensional with two narrow (2-nm wide) wells (1 eV deep) separated by a wide 16-nm barrier and  $(1S_0, 1P_0)$  states being the *even* and *odd* solutions of such a double 1D well. Since the 1D well is very narrow, only a single bound state exists below the GaAs barrier edge (see Fig. 11). This transformation of one-electron states from uniform charge distribution to a distribution of one-electron charge on two spatially separated regions may appear interesting for quantum computing applications.

#### ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from MSC Fund II, KBN-8T11B06218, DGESIC-MEC PIB97-0397, and UJI-Bancaixa-PIB97-23 is acknowledged. J.G.D. thanks Generalitat Valenciana and J.C. thanks MEC for the financial support.

- <sup>1</sup>A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Schoos, and H. Weller, *J. Phys. Chem.* **98**, 934 (1994).
- <sup>2</sup>A. P. Alivisatos, *Nature (London)* **271**, 933 (1996).
- <sup>3</sup>A. Mews, A. V. Kadavanich, U. Banin, and A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* **53**, R13 242 (1996).
- <sup>4</sup>R. B. Little, M. A. El-Sayed, G. W. Bryant, and S. Burke, *J. Chem. Phys.* **114**, 1813 (2001).
- <sup>5</sup>D. Norris and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **53**, 16 338 (1996).
- <sup>6</sup>J. Lumin. **70**, 1 (1996) (Special Issue on Spectroscopy of Isolated and Assembled Semiconductor Nanocrystals).
- <sup>7</sup>W. Jaskólski and G. W. Bryant, in *Optical Properties of Semiconductor Nanostructures*, edited by M. L. Sadowski, M. Potemski, and M. Grynberg, NATO Science Series 3, Vol. 81 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000).
- <sup>8</sup>G. W. Bryant and W. Jaskólski, *Phys. Status Solidi B* **224**, 751 (2001).
- <sup>9</sup>L. Jacak, P. Hawrylak, and A. Wójs, *Quantum Dots* (Springer, Berlin, 1998).
- <sup>10</sup>T. Chakraborty, *Quantum Dots* (Elsevier, Amsterdam, 1999).
- <sup>11</sup>R. C. Ashoori, *Nature (London)* **379**, 413 (1996).
- <sup>12</sup>A. Lorke, R. J. Luyken, A. O. Govorov, J. P. Kotthaus, J. M. Garcia, and P. M. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2223 (2000).
- <sup>13</sup>Z. Barticevic, M. Pacheco, and A. Latgé, *Phys. Rev. B* **62**, 6963 (2000).
- <sup>14</sup>J. Planelles, W. Jaskólski, and I. Aliaga, *Phys. Rev. B* **65**, 033306 (2001).
- <sup>15</sup>A. Emperador, M. Pi, M. Barranco, and A. Lorke, *Phys. Rev. B* **62**, 4573 (2000).
- <sup>16</sup>M. Bylicki and W. Jaskólski, *Phys. Rev. B* **60**, 15 924 (1999).
- <sup>17</sup>W. Jaskólski, M. Bosek, M. Bylicki, and J. Planelles, *Vacuum* **63**, 185 (2001).
- <sup>18</sup>A. Baldereschi and N. O. Lipari, *Phys. Rev. B* **8**, 2697 (1973); G. B. Gregorian, E. M. Kazaryan, Al. L. Efros, and T. V. Yazeva, *Sov. Phys. Solid State* **32**, 1031 (1990); Al. L. Efros and M. Rosen, *Phys. Rev. B* **58**, 7120 (1998).
- <sup>19</sup>P. C. Sercel and K. J. Vahala, *Phys. Rev. B* **42**, 3690 (1990).
- <sup>20</sup>For  $B \neq 0$ , the axial approximation could be used instead of the spherical approximation, but for a more adequate comparison with the results obtained for  $B = 0$ , the spherical approximation is employed in all the cases.
- <sup>21</sup>W. Jaskólski, G. W. Bryant, J. Planelles, and M. Zieliński, *Int. J. Quantum Chem.* (to be published).
- <sup>22</sup>W. E. Arnoldi, *Q. Appl. Math.* **9**, 17 (1951); Y. Saad, *Numerical Methods for Large Scale Eigenvalue Problems* (Halsted Press, New York, 1992); R. B. Morgan, *Math. Comput.* **65**, 1213 (1996).
- <sup>23</sup>R. B. Lehoucq, D. C. Sorensen, P. A. Vu, and C. Yang, ARPACK: Fortran subroutines for solving large scale eigenvalue problems, Release 2.1; R. B. Lehoucq, D. C. Sorensen, and C. Yang, *ARPACK User's Guide: Solution of Large-Scale Eigenvalue Problems with Implicit Restarted Arnoldi Methods* (SIAM, Philadelphia, 1998).
- <sup>24</sup>U. Banin, C. J. Lee, A. A. Guzelian, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, W. Jaskólski, G. W. Bryant, Al. L. Efros, and M. Rosen, *J. Chem. Phys.* **109**, 2306 (1998).
- <sup>25</sup>*Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, edited by O. Madelung, Landolt-Börnstein, New Series, Group III (Springer-Verlag, Berlin, 1982), Vol. 17.
- <sup>26</sup>Y. W. Cao and U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9692 (2000).



# Hole energy structure of multishell nanocrystals in a magnetic field

J Planelles<sup>1</sup>, J Climente<sup>1</sup>, J G Díaz<sup>1</sup> and W Jaskólski<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departament de Ciències Experimentals, UJI, Box 224, E-12080, Castelló, Spain

<sup>2</sup> Instytut Fizyki UMK, Grudziądzka 5, 87-100 Toruń, Poland

Received 18 March 2002

Published 15 November 2002

Online at [stacks.iop.org/JPhysCM/14/12537](http://stacks.iop.org/JPhysCM/14/12537)

## Abstract

The influence of a magnetic field on the hole energy spectra of uniform and multilayer semiconductor nanocrystals is studied. The calculations are performed within the  $k \cdot p$  method and envelope function approximation. The valence subband mixing is taken into account by considering a four-band Hamiltonian. It is found that the influence of a magnetic field depends strongly on the nanocrystal size and composition. Several phenomena, reported recently for electrons in multishell nanocrystals in a magnetic field, like crossover from confinement in the external shell to the internal core in quantum dot quantum barrier structures or spatial polar separation of the charge density in quantum dot quantum well systems, are also observed for holes. The calculated optical electron–hole transitions in small uniform spherical nanocrystals reveal that the  $\delta_{LL}$ , selection rule, forbidding at  $B = 0$  electron–hole transitions between states of different orbital angular momentum, is also approximately fulfilled, even at strong magnetic fields.

## 1. Introduction

Zero-dimensional semiconductor nanostructures have been intensively studied for the last two decades [1]. Different techniques for the fabrication of quantum dots allow for far-reaching manipulation of their sizes, shapes and compositions. To a large extent this permits the tailoring of their discrete energy levels and consequently their electronic and optical properties.

Of special interest is the investigation of magnetic field effects in such systems. This is because the weaker quantum confinement and lighter electron effective mass than in atomic physics makes it possible to observe effects that, for natural atoms, would require magnetic fields many orders of magnitude stronger than those accessible in the laboratory [1–5].

The ease of fabrication of quasi-two-dimensional quantum dots (by techniques of deep etching or electrostatic confinement applied to thin quantum wells or doped interfaces) and its close relation to the quantum Hall effect has resulted in magnetic field studies being almost exclusively limited to such systems [1]. Two-dimensional systems offer additional facilities

when the magnetic field is perpendicular to the structure and confinement is modelled by a parabolic potential. It has to be noticed that, since transport and capacitance spectroscopy experiments have been most widely used in the experimental study of the energy structure of single- and many-electron 2D quantum dots, the electron states have mostly been modelled theoretically.

Very little has been done so far in the study of the influence of a magnetic field on three-dimensional quantum dots. Some of them, like semiconductor nanocrystals grown in colloidal solutions by methods of wet chemistry, are particularly interesting. They can be synthesized as multishell nanocrystals, i.e. built of concentric layers (shells) of different semiconductors with the shell thickness down to a single monolayer [6–9]. In such structures, electrons and holes can be localized within very thin spherical-like wells, which greatly enhances the possibilities of tailoring their optical spectra. Recently, an interesting phenomenon of the transformation of electron resonant states of multilayer nanocrystals into bound states under the influence of a magnetic field has been reported [2, 3]. An exhaustive study of the magnetic field effects on the electron states of such nanocrystals has also been carried out very recently [10].

In this paper we study the influence of a magnetic field on the hole energy levels of uniform and multishell nanocrystals. To account for the valence subband mixing all the calculations are performed using the four-band  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  Hamiltonian. For very high magnetic fields the eight-band model should probably be more suitable. However, since the split-off band is separated from the heavy and light hole band by about 400 meV, it is reasonable to analyse the topmost valence discrete energy levels in the presence of a magnetic field by employing the four-band model as we do in the present paper.

Since the hole states are determined by the coupling of the p-type Bloch factors with envelope functions (defined by the nanocrystal shape and external field), the hole energy spectrum is usually denser than the electron one, with the states of high total angular momentum being energetically close to the ground state. We show that, unlike the electron case, the symmetry of the hole ground state of large nanocrystals changes rapidly with increasing magnetic field. We demonstrate that several interesting phenomena, like crossover from confinement in the external shell to the internal core in quantum dot quantum barrier systems or spatial polar separation of the single-particle charge density in quantum dot quantum well (QDQW) structures, found previously for electron states occur also for hole states.

For uniform quantum dots we also present preliminary results of calculations of the electron–hole transition rates. In multishell structures the field dependence of the electron [10] and hole energy levels and thus of optical transitions is less trivial and requires a separate investigation that is beyond the scope of this paper.

## 2. Theory and computational details

Let us consider the four-band  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  Hamiltonian that couples the heavy hole and light hole subbands [11]. This Hamiltonian, represented in the conventional Luttinger–Kohn basis  $|J, J_z\rangle$  [12], is

$$\begin{array}{c|cccc}
 & |3/2, 3/2\rangle & |3/2, 1/2\rangle & |3/2, -1/2\rangle & |3/2, -3/2\rangle \\
 \hline
 |3/2, 3/2\rangle & -(P+Q) & -iL & -M & 0 \\
 |3/2, 1/2\rangle & iL^* & -(P-Q) & 0 & -M \\
 |3/2, -1/2\rangle & -M^* & 0 & -(P-Q) & iL \\
 |3/2, -3/2\rangle & 0 & -M^* & -iL^* & -(P+Q)
 \end{array} \quad (1)$$

When zero-dimensional nanostructures are considered, in which the holes can be totally confined in three dimensions, the envelope function approximation is applied and the elements

of the Hamiltonian become the operators acting on the components,  $f_i$ , of the envelope function of  $\Psi = \sum u_i f_i$ . In the spherical approximation these operators are (in atomic units)

$$\begin{aligned} P &= \frac{\gamma_1}{2} p^2, & Q &= \frac{\gamma}{2} (p_\perp^2 - 2p_z^2), & L &= -i\sqrt{3}\gamma p_z p_-, \\ M &= \frac{\sqrt{3}\gamma}{2} p_-^2, & p_\pm &= p_x \pm ip_y, & p_\perp^2 &= p_x^2 + p_y^2, \\ p^2 &= p_\perp^2 + p_z^2, & p_\alpha &= -i\nabla_\alpha, \end{aligned} \quad (2)$$

where  $\gamma, \gamma_1$  are Luttinger parameters [12],  $\alpha = x, y$  or  $z$ , and  $u_i$  are the Bloch functions.

When there is no magnetic field, this Hamiltonian is usually written in spherical coordinates and results in two coupled differential equations in the radial variable [12]. In such a case the valence band states are labelled by  $nQ_F$ , where  $Q$  denotes the spectroscopic notation for the lowest value of the envelope angular quantum number  $L$  in the wavefunction  $\Psi$ ;  $F$  is the quantum number of the total angular momentum  $F = L + J$ , where  $J$  is the Bloch angular momentum,  $J = 3/2$ , and  $n$  labels consecutive states of a given  $Q$  and  $F$ .

When the external magnetic field is applied the spherical symmetry is broken and the Hamiltonian (derived in cylindrical coordinates) commutes only with the operator  $F_z$  of the projection of  $F$  onto the field axis. The states are labelled by  $F_z$ . To identify these states by their spherical notation at  $B = 0$  we have performed, for  $B = 0$ , two sets of calculations in both coordinates. This allows us to label the states, in cylindrical coordinates, as  $nQ_F, F_z$ .

For  $B \neq 0$  the axial approximation could be used to derive the Hamiltonian in cylindrical coordinates. However, for a more adequate comparison with the results obtained for  $B = 0$ , the so-called spherical approximation with only two Luttinger parameters is employed in all the cases.

Transforming the Hamiltonian to cylindrical coordinates  $(\rho, z, \phi)$  and integrating over the  $\phi$  angle yields four coupled differential equations (see table 1) for the envelope function components (*i*)  $f_M^i(\rho, z)$  [13]. The diagonal elements of the equations in table 1 include the potential energy  $V(\rho, z)$ , that depends on the actual geometry, composition and structure of the studied system, and the interaction with an external uniform magnetic field<sup>3</sup>  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ .

In looking for the bound states of the investigated systems all the envelope function components are required to vanish for large  $\rho$  and  $z$ . For multishell structures,  $V$  is formed by the valence band off-sets. Since the hole effective masses and thus  $\gamma, \gamma_1$  parameters are different in different layers, appropriate matching conditions should in general be applied at the corresponding interfaces. In this paper, for simplicity, uniform Luttinger parameters are considered for all the investigated systems.

The equations presented in table 1 have been solved numerically using the finite-difference method on a two-dimensional grid  $(\rho, z)$  in cylindrical coordinates. The discretization of the differential equations yields eigenvalue problems of asymmetric huge and sparse matrices that have been solved by the iterative Arnoldi solver [14] implemented in the ARPACK package [15].

Optical transition rates between the conduction and valence-band states are calculated excluding exciton effects. Including Coulomb interaction yields just a parallel rearrangement of the spectrum (see, e.g., [16]), after a far more complex calculation. In cylindrical coordinates the electron  $\Psi_{F_z}^e$  and hole  $\Psi_{F_z}^h$  wavefunctions can be written as

$$\Psi_{F_z}^e = f_m^e(\rho, z) e^{im\phi} |S, \sigma\rangle, \quad (3)$$

<sup>3</sup> Magnetic field enters the diagonal terms of the multiband Hamiltonian as  $-\frac{F_z B}{2m^*} - \frac{B^2 \rho^2}{8m^*}$ , where  $m^*$  is the heavy-hole or light-hole effective mass and  $F_z$  is the quantum number of  $F_z$ . One could consider a magnetic field present also in off-diagonal elements due to the term  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ , where  $\mathbf{A} = (-y/2, x/2, 0)B$  is the vector potential. The preliminary analysis shows, however, that the results will not differ significantly.

**Table 1.** Two-band  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  Hamiltonian in cylindrical coordinates.

$\frac{(\gamma+1)}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{(F_z-1.5)^2}{\rho^2} \right] + \frac{(\gamma-2\gamma)}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - (\gamma-2\gamma) \left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{F_z B}{2} \right] + V(\rho, z)$	$\sqrt{3}\gamma \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho \partial z} + \frac{F_z-0.5}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \right]$	$-\sqrt{3}\frac{\gamma}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2F_z}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{F_z(F_z-1)-0.75}{\rho^2} \right]$	0
$\sqrt{3}\gamma \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho \partial z} - \frac{F_z-0.5}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \right]$	$\frac{(\gamma-1)}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{(F_z-0.5)^2}{\rho^2} \right] + \frac{(\gamma+2\gamma)}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - (\gamma+2\gamma) \left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{F_z B}{2} \right] + V(\rho, z)$	0	$-\sqrt{3}\frac{\gamma}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{2(F_z+1)}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{F_z(F_z+1)-0.75}{\rho^2} \right]$
$-\sqrt{3}\frac{\gamma}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{2(F_z-1)}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{F_z(F_z-1)-0.75}{\rho^2} \right]$	0	$\frac{(\gamma-1)}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{(F_z+0.5)^2}{\rho^2} \right] + \frac{(\gamma+2\gamma)}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - (\gamma+2\gamma) \left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{F_z B}{2} \right] + V(\rho, z)$	$-\sqrt{3}\gamma \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho \partial z} + \frac{F_z+1.5}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \right]$
0	$-\sqrt{3}\frac{\gamma}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} - \frac{2F_z}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{F_z(F_z+1)-0.75}{\rho^2} \right]$	$-\sqrt{3}\gamma \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho \partial z} - \frac{F_z+0.5}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \right]$	$\frac{(\gamma+1)}{2} \left[ \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} - \frac{(F_z+1.5)^2}{\rho^2} \right] + \frac{(\gamma-2\gamma)}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - (\gamma-2\gamma) \left[ \frac{B^2 \rho^2}{8} + \frac{F_z B}{2} \right] + V(\rho, z)$

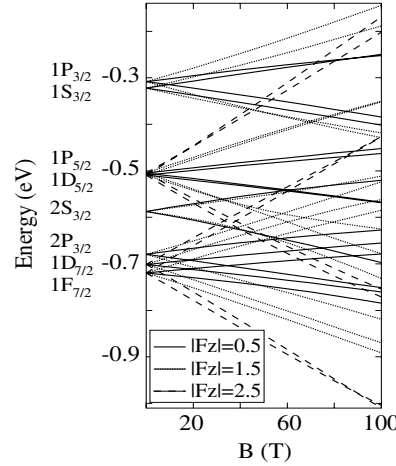
$$\Psi_{F_z}^h = \sum_{M=F_z-3/2}^{F_z+3/2} f_M^h(\rho, z) e^{iM\phi} |3/2, (F_z - M)\rangle, \quad (4)$$

where  $|S, \sigma\rangle$  and  $|3/2, (F_z - M)\rangle$  are the electron and hole Bloch functions, respectively,  $\sigma = \pm 1/2$ , and  $(m + \sigma) = F_z$ . The optical transition matrix element

$$\begin{aligned} |\langle \Psi_{F_z}^e | \mathbf{p} | \Psi_{F_z}^h \rangle|^2 &= \left| \sum_M \int f_m^e f_M^h \rho \, d\rho \, dz \, \delta_{mM} \langle S, \sigma | \mathbf{p} | 3/2, (F_z - M) \rangle \right|^2 \\ &= S_{eh}^2 |\langle S, \sigma | \mathbf{p} | 3/2, (F_z - m) \rangle|^2 \delta_{mM} \end{aligned} \quad (5)$$

is a product of the electron–hole overlap  $S_{eh}^2$  and the angular part. The  $\delta_{mM}$  symbol has been kept in equation (5) to make sure that the transition is forbidden when  $m$  is different from any  $M$  in the sum. The angular factor is calculated in terms of the square of the Kane parameter  $P^2 = |\langle S | p_x | X \rangle|^2$ , after explicitly writing the Bloch factors in terms of the eight band-edge basis functions  $\{|S, 1/2\rangle, |S, -1/2\rangle, |X, 1/2\rangle, \dots, |Z, -1/2\rangle\}$  [17].





**Figure 1.** Hole energy levels,  $nQ_F$ , for a uniform InAs nanocrystal of diameter  $d = 6$  nm versus magnetic field. Only components  $|F_z| = 0.5$  (full line),  $|F_z| = 1.5$  (dotted line) and  $|F_z| = 2.5$  (broken line) are shown.

### 3. Results

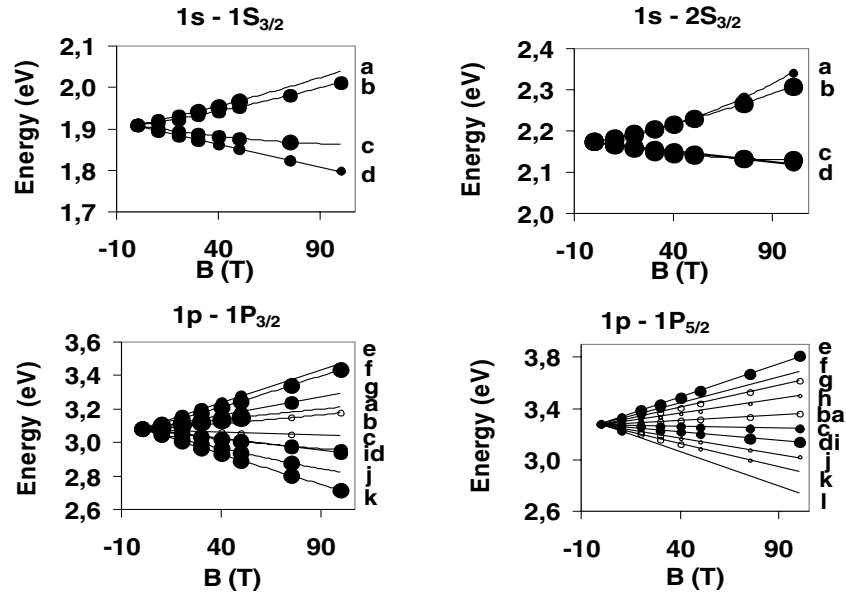
#### 3.1. Uniform nanocrystal

Although the main aim of this paper is the study of the influence of a magnetic field on the energy structure of multishell nanocrystals, for the sake of comparison we also include some results for uniform nanocrystals [10]. We consider InAs nanocrystals. They can be grown by methods of wet chemistry as clusters of almost spherical shapes and sizes of 2–10 nm [18]. In our formulation they are modelled by a finite spherical rectangular potential well (4 eV). Luttinger parameters,  $\gamma_1 = 19.7$  and  $\gamma = 8.4$ , corresponding to heavy hole and light hole effective masses  $m_{hh} = 0.345$  and  $m_{lh} = 0.027$ , are used [19].

We investigate the influence of a magnetic field on the hole energy spectra of two different InAs nanocrystals of radii 3 and 8 nm. The results are shown in figures 1 and 3(c), respectively. In the absence of a magnetic field the energies of the ground and first excited states are very close: for the smaller nanocrystal the ground state is  $1P_{3/2}$ , while for the large one it is  $1S_{3/2}$ . The field dependence of the hole energy levels for the smaller nanocrystal (figure 1) is almost linear in the whole range of the magnetic field investigated. The quadratic term in the Hamiltonian (table 1) becomes significant for the larger nanocrystal (see figure 3(c)).

Since the linear term is proportional to  $F_z$ , the higher  $F_z$  the lower the relative weight of the quadratic term to the linear one. Thus, for the states of  $F_z = \pm\frac{1}{2}$  the quadratic term becomes significant even at laboratory fields, while for the states of  $|F_z| = \frac{5}{2}$ , the linear term is still dominant even at fields as strong as 50 T. It is the ratio  $t = \rho_0/r_{max}$  between the radius of the maximum charge density in the lowest Landau orbit,  $\rho_0$ , and the radius of the maximum charge density in a given state,  $r_{max}$ , that decides whether only the linear Zeeman term or also the quadratic term in the Hamiltonian (table 1) is observed. If  $t > 1$  then only the linear term is significant.

For the hole states the Landau levels, and thus the corresponding Landau orbits, are not well defined, since the heavy-hole and light-hole subbands are mixed even at strong magnetic fields. One can, however, estimate  $\rho_0$  as  $[(2|F_z| + 1)\frac{\hbar}{eB}]^{1/2}$  [2]. Since for the states with

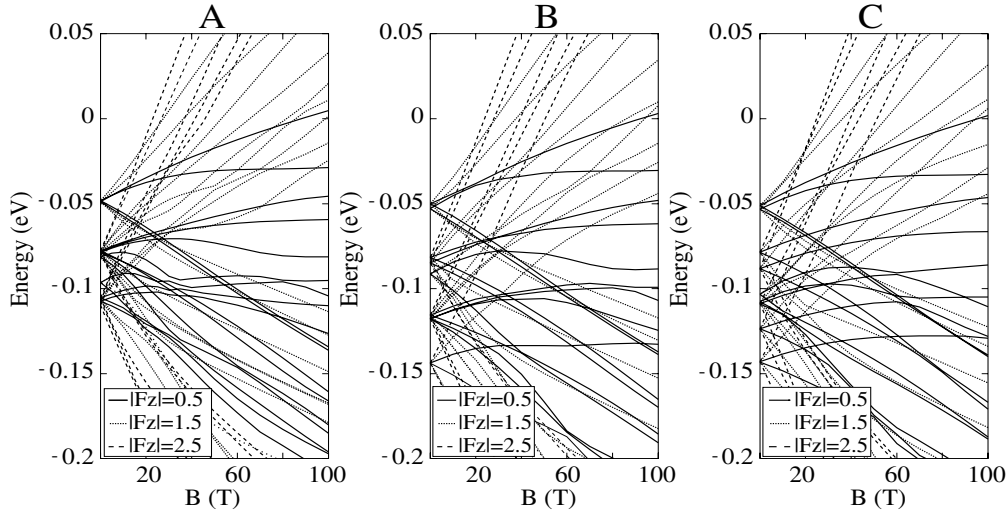


**Figure 2.** Electron-hole,  $m \rightarrow F_z$ , optical transition rates for a uniform InAs nanocrystal of diameter  $d = 6$  nm.  $m = 0$ :  $F_z = 1.5$  (a),  $F_z = 0.5$  (b),  $F_z = -0.5$  (c),  $F_z = -1.5$  (d);  $m = 1$ :  $F_z = 2.5$  (e),  $F_z = 1.5$  (f),  $F_z = 0.5$  (g),  $F_z = -0.5$  (h);  $m = -1$ :  $F_z = 0.5$  (i),  $F_z = -0.5$  (j),  $F_z = -1.5$  (k),  $F_z = -2.5$  (l). For the overlapping spots the order corresponds to the transition strengths. The spot size is proportional to the calculated transition moment.

$|F_z| = 1/2$ ,  $\rho_0 > 3$  nm (even at  $B = 100$  T), only the linear term is significant for these states in the case of the smaller nanocrystal. All the same,  $\rho_0 = 7$  nm at  $B = 25$  T and this explains why the quadratic term becomes significant for the larger quantum dot.

Several anticrossings that are seen in figure 3(c) come from a different evolution (in the magnetic field) of the states of a given  $F_z$ , having for  $B = 0$  a different number of nodes. A closer inspection of figures 1 and 3(c) shows that the splitting of the energy levels belonging to a given pair  $\pm F_z$  can be very different for the pairs of states of the same  $|F_z|$ . It can also happen that the splitting of pairs belonging to different  $F_z$  is very similar.  $E(2S_{3/2, +\frac{1}{2}}) - E(2S_{3/2, -\frac{1}{2}})$  and  $E(2S_{3/2, +\frac{3}{2}}) - E(2S_{3/2, -\frac{3}{2}})$  is one of the examples. This behaviour is a consequence of a strong heavy-hole and light-hole subband mixing.

The optical transition rates for transitions between the lowest conduction band and the highest valence band states for the case of the smaller nanocrystal are shown in figure 2. At  $B = 0$ , the  $\delta_{mM}$  selection rule (see equation (5)) must be supplemented by  $\delta_{lL}$  [20], where  $l$ ,  $L$  are the orbital angular momentum quantum numbers of the electron wavefunctions and hole wavefunction components, respectively. In the presence of a magnetic field, the spherical symmetry is broken:  $l$  and  $L$  are no longer good quantum numbers. However, the calculated matrix elements of transitions that are forbidden at  $B = 0$  (like  $1s-1P_{3/2}$ ,  $1s-1P_{5/2}$ ,  $1p-1S_{3/2}$ , etc) are very small even at magnetic fields as strong as 50 T. These transitions are not shown in figure 2. When the magnetic field is about 60 T some of the strong transitions become negligible. It happens, for example, to the component  $m = 0$  to  $F_z = 1.5$  of the transition  $1s \rightarrow 1S_{3/2}$  (see ‘a’ at the top left part of figure 2). Simultaneously the same component of the transition  $1s \rightarrow 1P_{3/2}$ , negligible below  $B = 60$  T, becomes very strong. This is due to



**Figure 3.** Hole energy levels versus magnetic field of (A) a spherical multilayer InAs(7 nm)/InP(1 nm)/InAs(3.5 nm) QDQB, (B) the same as A but with a 2 nm external InAs cladding and (C) a uniform InAs nanocrystal of diameter  $d = 16$  nm.

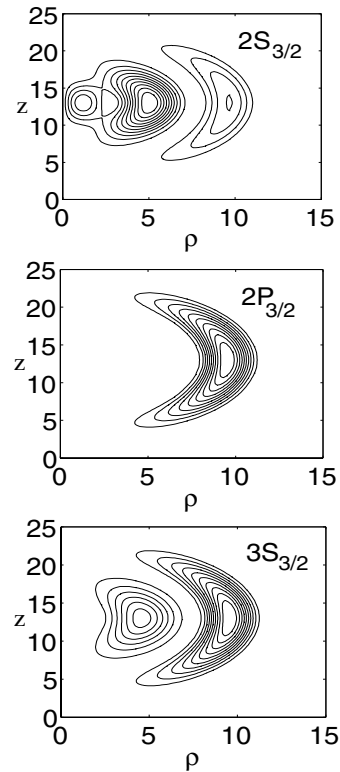
the anticrossing of the hole states  $1P_{3/2}(F_z = 1.5)$  and  $1S_{3/2}(F_z = 1.5)$  that happens about this field (see figure 1), where the states exchange their wavefunctions.

### 3.2. Quantum dot quantum barrier (QDQB)

In this section we consider three-layer nanocrystals built of an internal InAs core of radius 7 nm, a middle InP shell of thickness 1 nm and an external InAs cladding. Two different nanocrystals having an external InAs cladding of thickness 2 and 3.5 nm have been studied. Since the forbidden energy gap of InAs is narrower than the gap of InP, the middle shell acts as a 0.42 eV barrier separating two spherical InAs wells [18]. The surrounding medium is modelled by a 4 eV external potential barrier. Since we are mainly interested in the states having energies below the InP barrier and thus small charge density in the barrier region, the Luttinger parameters of InAs are used in the whole nanocrystal.

The energy levels closest to the top of the InAs valence band edge ( $F_z = \pm 0.5, \pm 1.5, \pm 2.5$ ) of the two studied nanocrystals versus magnetic field are presented in figure 3. The energy levels of the homogeneous InAs QD of radius 8 nm are shown for comparison. For  $B = 0$ , a rearrangement of some energy levels with increasing thickness of the external cladding, reported previously for electrons [10], is also observed here. The states having radial nodes are favourable for building a significant charge density in the external cladding in comparison to the nodeless states. This is illustrated in figure 4, where the contours of the charge densities (in the absence of magnetic field) of the  $2S_{3/2}$ ,  $2P_{3/2}$  and  $3S_{3/2}$  states corresponding to the nanocrystal with thicker external cladding are shown. The  $2S_{3/2}$  state builds a large part of the density in the internal core, while  $2P_{3/2}$  and  $3S_{3/2}$  states have most of their density localized in the external cladding.

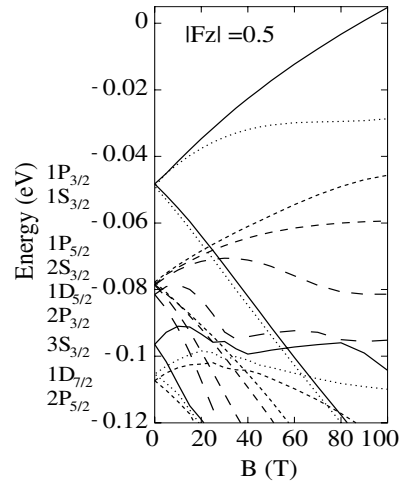
Figure 3 shows that, except for  $F_z = \pm 0.5$ , the field dependence of the energy levels of the studied nanocrystals is nearly linear. In both cases many anticrossings can be seen.



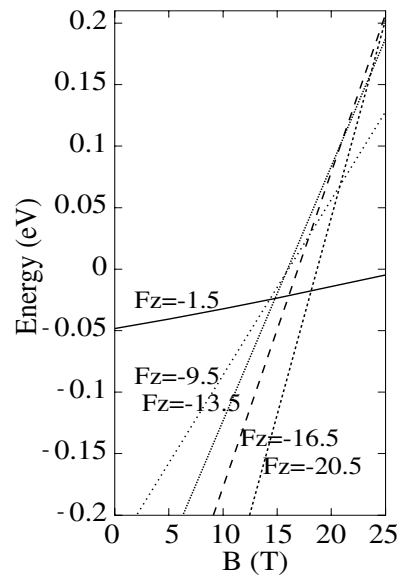
**Figure 4.** Charge density contours of  $2S_{3/2}$ ,  $2P_{3/2}$  and  $3S_{3/2}$  hole states of a spherical multishell InAs(7 nm)/InP(1 nm)/InAs(3.5 nm) QDQB.

The magnetic confinement is more pronounced for the  $F_z = \pm 0.5$  states, since the radius of the maximum charge density in the corresponding lowest Landau level is the smallest. The magnetic confinement is particularly strong for the nodal states of the nanocrystal having the thicker external clad, like the  $2P_{3/2}$  and  $3S_{3/2}$  states, that can build most of their charge density in the external cladding (see figure 4). These states show the most pronounced quadratic field dependence and are responsible for many anticrossings that happen even at low magnetic field (figure 5). A crossover from confinement in the external shell to the internal core produced by the magnetic field, reported previously for electron states [10], is also observed for the hole states.

Since the field dependence of the energy levels with  $|F_z| \geq 3/2$  is almost linear, it happens that the excited states with very high negative  $z$  components of the angular momentum turn into the ground state when the magnetic field increases. We have calculated this dependence for  $F_z$  up to  $-41/2$ . In figure 6 several energy levels with high  $F_z$  versus magnetic field, for the nanocrystal with the thicker external cladding, are shown. The  $F_z = -3/2$  component of  $P_{3/2}$  is the ground state up to the magnetic field of about 13 T. Then, the state of  $F_z = -19/2$  becomes the ground state; next  $F_z = -27/2$ , and later, at about 20 T,  $F_z = -33/2$  (which is already unbound at  $B = 0$  T). For the quantum barrier nanocrystal with the thinner external cladding and for the homogeneous InAs nanocrystal this behaviour is similar, although it happens at higher magnetic fields.



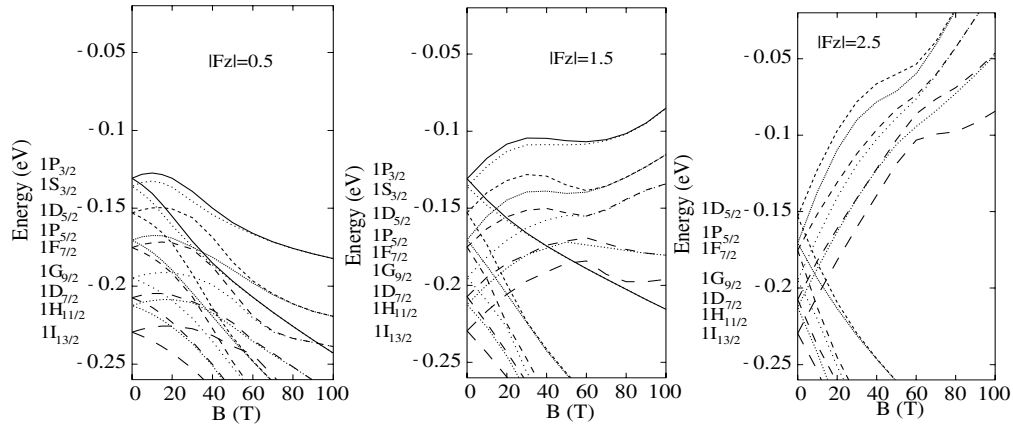
**Figure 5.** Hole energy levels versus magnetic field,  $|F_z| = 0.5$ , components of a spherical multishell InAs(7 nm)/InP(1 nm)/InAs(3.5 nm) QDQB nanocrystal.



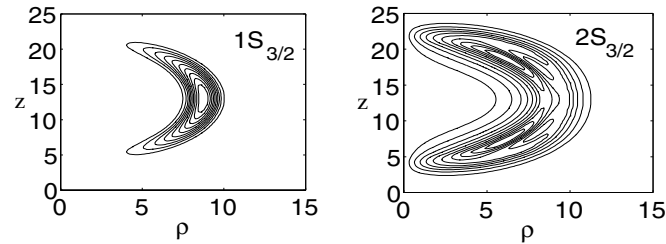
**Figure 6.** Ground state energy and symmetry changes versus magnetic field for a multishell InAs(7 nm)/InP(1 nm)/InAs(3.5 nm) QDQB nanocrystal.

### 3.3. Quantum dot quantum well

Let us consider now a three-layer nanocrystal built of an internal barrier-acting InP core, a middle well-acting InAs shell and an external barrier-acting InP cladding. The radius of the core is 8 nm, the thickness of the InAs and InP shells is 2 nm, the conduction band offset is 0.42 eV [18] and the height of the surrounding barrier is assumed as 4 eV (from the bottom of



**Figure 7.** Hole energy levels versus magnetic field of a spherical multilayer InP(8 nm)/InAs(2 nm)/InP(2 nm) QDQW nanocrystal. (A)  $|F_z| = 0.5$ , (B)  $|F_z| = 1.5$  and (C)  $|F_z| = 2.5$  components.

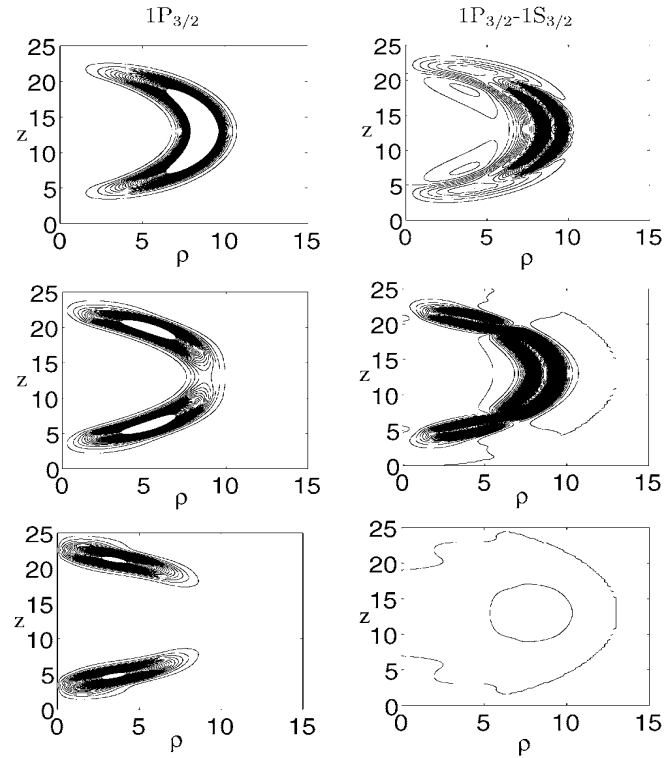


**Figure 8.** Charge density contours of the  $1S_{3/2}$  and  $2S_{3/2}$  hole states of a QDQW nanocrystal.

the InAs well). Since we are investigating the bound states having charge densities localized mainly in the middle shell, the valence band Luttinger parameters of InAs are used in the whole structure ( $\gamma = 8.4$  and  $\gamma_1 = 19.7$ ).

In figure 7 the lowest energy levels for  $F_z = \pm 0.5$ ,  $\pm 1.5$  and  $\pm 2.5$  versus the magnetic field are presented. In contrast to what has been observed for the QDQB systems, the energies of all the states of the QDQW structure show a quadratic field dependence, even at a relatively weak magnetic field. This behaviour is similar to that observed in quantum rings [4, 13]. In both cases the wavefunction of the first state of each symmetry has most of its density localized in the well or ring (see figure 8). The radius of the maximum of its radial density is, even at low fields, larger than the radius of the maximum charge density in the lowest Landau level. This causes a strong enhancement of the quadratic dependence of the energy levels on the magnetic field.

Comparing the hole energy spectra of the QDQW (figure 7) and QDQB (figure 5) systems, one can see the absence of the second state of each symmetry in the case of QDQW within the energy plot range. This effect can be easily explained: in the case of the QDQB, the second state of each symmetry has a nodal surface in the barrier region. As a consequence its charge density can localize freely in an internal and/or external InAs well, not leading to any extra increase of the energy. In the case of the QDQW, the nodal surface is located in a rather thin



**Figure 9.** Charge density contours of the  $1P_{3/2}$  hole state and density differences ( $1P_{3/2} - 1S_{3/2}$ ) for a QDQW nanocrystal. Magnetic fields:  $B = 0, 50$  and  $100$  T (from top to bottom).

InAs well, so that the charge density has to localize outside of the well, leading to an increase in the energy of this state (down from the InAs valence band edge). The lowest  $n = 2$  state is  $2D_{7/2}$  with the energy  $-0.307$  eV.

Another interesting feature of this energy spectrum is that, as for electrons [10], the two consecutive states of the same  $F_z$  approach each other as the magnetic field increases. Thus, at high fields the spectrum consists of a series of two-fold quasi-degenerate energy levels. In figure 7 one can see how the pairs  $(1P_{3/2}, 1/2, 1S_{3/2}, 1/2)$ ,  $(1P_{3/2}, -1/2, 1S_{3/2}, -1/2)$ ,  $(1P_{3/2}, 3/2, 1S_{3/2}, 3/2)$ ,  $(1P_{3/2}, -3/2, 1S_{3/2}, -3/2)$ ,  $(1D_{5/2}, 5/2, 1P_{5/2}, 5/2)$ ,  $(1D_{5/2}, -5/2, 1P_{5/2}, -5/2)$ ,  $(1D_{5/2}, 3/2, 1P_{5/2}, 3/2)$ ,  $(1D_{5/2}, -3/2, 1P_{5/2}, -3/2)$ ,  $(1D_{5/2}, 1/2, 1P_{5/2}, 1/2)$ ,  $(1D_{5/2}, -1/2, 1P_{5/2}, -1/2)$ , etc become quasi-degenerate at a high magnetic field. To understand these effects, the contours of the charge densities for the state  $1P_{3/2}$ , and the density difference of the  $1P_{3/2}$  and  $1S_{3/2}$  states, at  $B = 0, 50$  and  $100$  T are plotted in figure 9. When the magnetic field increases, the difference in the charge densities of these two states drops down to zero. The increasing magnetic field tries to *squeeze* the charge into the small Landau orbit, but since it bounces the wide internal InP barrier, the charge concentrates finally in the two polar regions of the InAs well (see figure 9). In an extremely strong field, in which the Landau orbit is much smaller than the radius of the internal well, one can consider these pairs of states as *even* and *odd* solutions for a kind of almost 1D double well created by a cross section of the QDQW potential along the field axis. As an indirect consequence of this

singular behaviour of the energy levels, the number of anticrossings that occur in QDQW is much lower than in the QDQB or homogeneous nanocrystals.

Finally we point out that, similar to the QDQBs and homogeneous nanocrystals, the energy levels with very high  $|F_z|$  values undergo a strong  $\pm F_z$  splitting caused by the linear magnetic term in the Hamiltonian. This leads to sequential changes of the ground state symmetry as the magnetic field increases. However, these changes do not occur for consecutive values of  $F_z$  (unit by unit), as happens for the electron states in the QDQW [10] or for electron and hole states in quantum rings [13].

### 3.4. Concluding remarks

The influence of a magnetic field on the hole energy spectra of uniform and multishell nanocrystals has been studied. The results of calculations performed for quantum dot quantum barrier and QDQW structures reveal fundamental differences between barrier-like and well-like nanocrystals. Several interesting phenomena, like crossover from confinement in the external shell to the internal core (in QDQB systems) or spatial polar separation of single-particle charge density (in QDQW structures), are reported. Calculated optical transitions for small uniform spherical nanocrystals indicate that the selection rule  $\delta_{IL}$ , which forbids electron-hole transitions between different angular momenta at  $B = 0$ , is also even approximately true in the presence of a strong magnetic field.

### Acknowledgments

Financial support from DGEIC-P1B97-0397, UJI-P1B97-23, MSC Fund II and KBN-8T11B06218 is gratefully acknowledged. MCT-FPU (JC) and Generalitat Valenciana FPI grants (JD) are also acknowledged.

### References

- [1] For review see, e.g.,  
Jacak L, Hawrylak P and Wójs A 1998 *Quantum Dots* (Berlin: Springer)  
Chakraborty T 1999 *Quantum Dots* (Amsterdam: Elsevier)
- [2] Bylicki M and Jaskólski W 1999 *Phys. Rev. B* **60** 15924
- [3] Jaskólski W, Bosek M, Bylicki M and Planelles J 2001 *Vacuum* **63** 185
- [4] Lorke A, Luyken R J, Govorov A O, Kotthaus J P, Garcia J M and Petroff P M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2223
- [5] Lieb E H, Solovej J P and Yngvason J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 10646
- [6] Mews A, Eychmüller A, Giersig M, Schoos D and Weller H 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 934
- [7] Mews A, Kadavanich A V, Banin U and Alivisatos A P 1996 *Phys. Rev. B* **53** R13242
- [8] Little R B, El-Sayed M A, Bryant G W and Burke S 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 1813
- [9] Woggon U 1997 *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots* (Berlin: Springer)
- [10] Planelles J, Diaz J, Climente J and Jaskólski W 2002 *Phys. Rev. B* **65** 245302
- [11] Baldereschi A and Lipari N O 1973 *Phys. Rev. B* **42** 2697  
Gregorian G B, Kazaryan E M, Efros A L and Yazeva T V 1990 *Sov. Phys.—Solid State* **32** 1031
- [12] Sercel P C and Vahala K J 1990 *Phys. Rev. B* **42** 3690
- [13] Planelles J, Jaskólski W and Aliaga I 2001 *Phys. Rev. B* **65** 033306
- [14] Arnoldi W E 1951 *Quart. J. Appl. Math.* **9** 17  
Saad Y 1992 *Numerical Methods for Large Scale Eigenvalue Problems* (New York: Halsted)  
Morgan R B 1996 *Math. Comput.* **65** 1213
- [15] Lehoucq R B, Sorensen D C, Vu P A and Yang C *ARPACK: Fortran Subroutines for Solving Large Scale Eigenvalue Problems, Release 2.1* (Philadelphia, PA: SIAM)  
Lehoucq R B, Sorensen D C and Yang C 1998 *ARPACK User's Guide: Solution of Large-Scale Eigenvalue Problems with Implicit Restarted Arnoldi Methods* (Philadelphia, PA: SIAM)



- 
- [16] Raymond S, Fafard S, Poole P J, Wójs A, Hawrylak P, Charbonneau S, Leonard D, Leon R, Petroff P M and Merz J L 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11548  
Raymond S, Hawrylak P, Gould P, Fafard S, Sachradja A, Potemski M, Wójs A, Charbonneau S, Leonard D, Petroff P M and Merz J L 1997 *Solid. State Commun.* **101** 883
- [17] Bastard G 1988 *Wave Mechanics Applied to Semiconductor Heterostructures* (Les Ulis: Les Éditions de Physique)
- [18] Banin U, Lee C J, Guzelian A A, Kadavanich A V, Alivisatos A P, Jaskólski W, Bryant G W, Efros Al L and Rosen M 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 2306
- [19] Madelung O (ed) *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology (Landolt-Börnstein New Series Group III)* (Berlin: Springer)
- [20] Xia J B 1989 *Phys. Rev. B* **40** 8500



## Nanocrystal molecules and chains

J. G. Díaz and J. Planelles

*Departament de Ciències Experimentals, UJI, Castelló E-12080, Spain*

W. Jaskólski

*Instytut Fizyki, UMK, Grudziądzka 5, 87-100 Toruń, Poland*

J. Aizpurua and G. W. Bryant

*National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899-8423*

(Received 30 December 2002; accepted 14 July 2003)

The electron energy structure of linear artificial molecules and one-dimensional chains formed of spherical semiconductor nanocrystals is investigated with and without an applied magnetic field. Both uniform and multilayer nanocrystals are studied. The calculations are performed within the effective mass model by numerically integrating the effective mass equation on a two-dimensional cylindrical grid. Some calculations are, for comparison, performed also in the tight-binding approach. Density contours are presented to illustrate the transformation of states in systems of strongly interacting coupled quantum dots. Strong interaction between the quantum-dot-quantum-well structures in a chain of nanocrystals can lead to the formation of a very narrow ground-state miniband, well separated from the excited levels with the energies almost independent of the magnetic field. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1605940]

### I. INTRODUCTION

Systems of coupled quantum dots, also called *artificial molecules*, and arrays of semiconductor nanocrystals (*quantum dot solids*) have been intensively investigated recently.<sup>1–12</sup> Dense ensembles of uncoupled nanocrystals are expected to have enhanced performance as quantum-dot-based light-emitting devices. On the other hand, linear chains of closely spaced and interacting quantum dots have been proposed recently as a possible realization of multiqubit gates.<sup>13,14</sup> In arrays of coupled quantum dots, a strong interaction between closely spaced nanocrystals will be an important factor in determining their electronic and optical properties.<sup>15</sup> Therefore, a detailed investigation of the interaction effects in systems of coupled nanocrystals is an important issue.

Several experiments show that the optical properties of close-packed arrays of chemically synthesized nanocrystals are significantly different from the properties of individual quantum dots.<sup>16–19</sup> Because current wet-chemistry synthesis can provide dot ensembles with size distributions of less than 5%, the changes in optical spectra observed for dense arrays of nanocrystals can be interpreted in terms of the formation of states across the array of dots.<sup>17,18</sup> In a theoretical study performed on artificial molecules built of two interacting CdS or ZnS/CdS nanocrystals, a strong coupling was observed even for nanocrystals connected by only a few atomic bonds.<sup>2,12</sup> A similar study performed recently for vertically stacked self-organized quantum dots showed that such nanocrystals can interact strongly through a surrounding medium.<sup>15</sup> These studies were performed within the empirical tight-binding (TB) theory, which is an atomistic theory well suited for modeling nanoarrays of small nanocrystals. However, the continuum approach using the effective mass model (EMM) and the envelope function approximation has

certain advantages: it provides a simple labeling of the electron states according to the global (envelope) symmetries of the nanodots and accounts easily for the effects of external fields.<sup>20</sup> In the EMM approach one can also easily model noncrystalline environments of quantum dots (solvents or glass matrices). This approach can give results for double quantum dots that are qualitatively similar to the results obtained with tight-binding theory.<sup>2</sup>

In this paper we investigate the effect of coupling in linear chains built of several spherical nanocrystals. We show that charge density distributions in artificial molecules built of two coupled nanocrystals resemble, to some extent, diatomic molecules. The formation of minibands in a one-dimensional superlattice of quantum dots is also addressed. We consider mainly two-layer ZnS/CdS quantum-dot-quantum-well structures, but we perform also calculations for uniform CdS quantum dots. Multilayer nanocrystals and close-packed arrays of quantum dots are nowadays almost routinely synthesized by wet-chemistry methods. In the two-layer systems that we investigate, the central core consists of a barrier-acting semiconductor, while the external shell is built of a well-acting material. Therefore, charge densities in the lowest electron and hole states are localized near the outside of the dots, thus allowing for a stronger interdot coupling and tunneling than in the case of uniform nanocrystals. Two-shell barrier-well nanocrystals are then excellent candidates for studying the coupling and formation of artificial molecules and quantum dot arrays.

We focus our study on conduction-band electron states.<sup>21</sup> The effect of an external magnetic field is also investigated. The calculations are performed mainly within the effective mass approximation. However, to show that the observed phenomena are model independent, calculations are performed for comparison also in the TB approach.

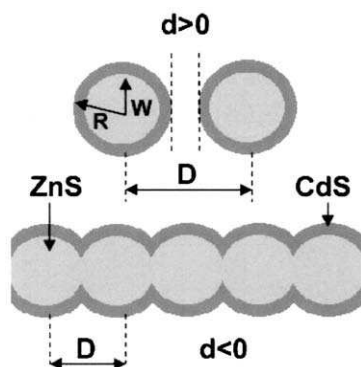


FIG. 1. Schematics of the systems investigated: two coupled spherical nanocrystals (top) and infinite linear chain of nanocrystals (bottom). Meaning of some symbols used in the text is shown.

## II. THEORY

For systems of double quantum dots (QDs) and linear chains of nanocrystals [with or without a magnetic field  $\mathbf{B} = (0,0,B)$ ], shown schematically in Fig. 1, the initial spherical symmetry of the dot is lowered to axial symmetry. Thus calculations in the EMM approach have been performed in cylindrical coordinates  $(\rho, z)$ , where  $z$  is along the axis connecting centers of nanocrystals. The corresponding one-band effective mass equation for the envelope function  $\Phi_{nM}$  (Ref. 22)

$$\left( -\frac{1}{2m^*} \Delta + \frac{B^2}{8m^*} \rho^2 + \frac{BM}{2m^*} + V(\rho, z) - E_{nM} \right) \times \Phi_{nM}(\rho, z) = 0, \quad (1)$$

where  $V$  is a confining potential and  $M=0, \pm 1, \pm 2, \dots$  is the quantum number of the projection of the angular momentum  $\mathbf{L}$  onto the dot-molecule and magnetic field ( $B$ ) axis, has been solved numerically using the finite-differences (FD) method on a two-dimensional grid  $(\rho, z)$ . To find discrete localized states we assume that  $\Phi_{nM}$  vanishes far away outside the nanocrystal,  $\Phi_{nM}(\rho, z_{\max})=0$ ,  $\Phi_{nM}(\rho_{\max}, z)=0$ ,  $\Phi_{nM}(\rho, 0)=0$ , i.e., on the edge of a large enough rectangle  $[0, 0, \rho_{\max}, z_{\max}]$  covering completely the investigated system [center of the QD is at  $(0, z_{\max}/2)$ ]. The discretization of this differential equation yields an eigenvalue problem for asymmetric, huge, and sparse matrices  $H_{FD}$ , which has been solved by employing the iterative Arnoldi factorizations<sup>23</sup> implemented in the ARPACK package.<sup>24</sup> For multilayer nanocrystals, the effective mass of the well-like layer is, for simplicity, used in the entire structure. Due to the axial symmetry of the system, the electron states are labeled by  $M$ . For comparison with the spherically symmetric states of a single quantum dot, we label, as well, the states by  $nL$ , where  $n$  labels the consecutive states of a given spherical symmetry  $L$ .

In the TB method<sup>15,25,26</sup> the atoms in the coupled quantum dots or in array of nanocrystals are located on a common

regular face-centered-cubic lattice with a two-atom basis (zinc-blende structure). Only atoms embedded in the volume of coupled dots (or in the supercell of a chain of nanocrystals) are taken into account. Each atom is described by a basis of  $sp^3s^*$  atomic orbitals  $\chi_\alpha(\vec{r}-\vec{R}_i)$ , where  $\alpha$  is a given orbital symmetry ( $s, p_x, p_y, p_z, s^*$ ) and  $\vec{R}_i$  is an atomic site position. The TB wave function is given by  $\Psi^{\text{TB}}(\vec{r}) = \sum C_i^\alpha \chi_\alpha(\vec{r}-\vec{R}_i)$ . Coupling between atoms is limited to nearest neighbors. Since there are two different atoms for each material (Cd and S or Zn and S), there are 13 different on-site and off-site tight-binding empirical parameters  $t_{\alpha, \alpha', R_i, R_j}$ . All these parameters are obtained by fitting the bulk-band structure to experimentally known band gaps and effective masses. The TB energies of the surface dangling bonds are chosen to be very large to passivate these bonds. This shifts the energies of dangling bonds high above the conduction-band edge and pushes all surface states away from the bulk-band gap. We exclude the surface states because we are interested in confined quantum dot states and their evolution in coupled systems. In the EMM there are no surface states. Thus the fully passivated TB model is the appropriate TB surface model to compare with the EMM. The one-particle quantum dot states are found by diagonalizing the TB Hamiltonian matrix using an iterative eigenvalue solver.<sup>23</sup>

Both methods we use—i.e., EMM and TB—are semi-empirical. Our motivation for using both approaches in the calculations is that the TB approach, as the atomistic method, is better suited for systems with shells as thin as few monolayers and thus it gives a good way to test the EMM results. It is worthwhile to note that the set of coefficients  $C_i^\alpha$  for a given one-particle state  $\Psi^{\text{TB}}$  plays a role of a discrete representation of the envelope function. The comparison of the results obtained within both methods is important also because they treat the surrounding medium of quantum dot in a very different way. In the EMM approach the surrounding medium (usually a solution or a glass matrix) is modeled by a rectangular potential barrier of the height  $V_0$  (usually 4 eV). Thus two quantum dots *interact* even if they are not directly connected; the coupling goes through the finite barrier external potential. In contrast, the surrounding medium is not represented in the TB wave function and thus two nanocrystals *interact* only if they have at least one common atom (there is an infinite barrier between them if they do not touch each other).

Both methods can be modified easily to allow for the investigation of the miniband structure of infinite one-dimensional arrays (chains) of nanocrystals. If the chain of quantum dots is extended in the  $z$  direction with a period  $D$  (see Fig. 1), then in the EMM approach, a simple change from the single-dot boundary conditions  $\Phi(\rho, 0)=0$ ,  $\Phi(\rho, z_{\max})=0$  to periodic boundary conditions  $\Phi(\rho, z+D) = e^{iqD} \Phi(\rho, z)$ , where  $q$  is the superlattice wave vector, allows one to study the structure of array minibands originating from the states of a single nanocrystal. For  $q=0$  and  $q = \pi/D$  one gets the minibands limits with no additional effort. The miniband dispersion  $E(q)$  is obtained by diagonalizing the complex  $H_{FD}(q)$  matrix for  $0 < q < \pi/D$ . A similar

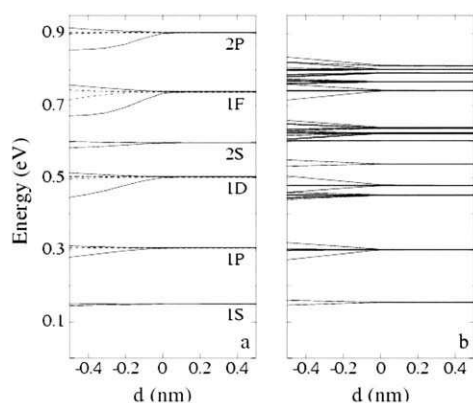


FIG. 2. Several lowest electron energy levels of a double CdS nanocrystal vs separation  $d$  calculated in the EMM approach (a) and in the TB method (b). In (a) solid lines  $M=0$ , dashed lines  $M=1$ , dotted lines  $M=2$ . Spherical notation of states symmetries for individual (well separated) dots is given.

procedure is used in the TB approach. The TB wave function components corresponding to atomic sites at opposite supercell boundaries differ in phase by  $e^{iqD}$ : i.e., the TB matrix elements  $t_{\alpha,\alpha',R_i,R_i'} = e^{iqD} t_{\alpha,\alpha',R_i+D,R_i'}$ , for  $R_i$  and  $R_i'$  in adjacent supercells.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Quantum dot molecules

Although we are mainly concerned with the coupling effects between core and shell nanocrystals, we first discuss the case of an *artificial molecule* built of two uniform CdS quantum dots of radius  $R=3$  nm separated by a distance  $d$  (for  $d=0$  the quantum dots *touch* each other and for  $d<0$  they overlap, which simulates the effect of a very close coupling in dense solutions: see Fig. 1). This will allow us to study the change of symmetry of one-particle states due to coupling and to show that the EMM and TB approaches lead to essentially the same conclusions.

The dependence of several lowest electron energy levels on interdot separation  $d$  found in the EMM is shown in Fig. 2(a).<sup>27</sup> For large separation, the energy levels correspond to the levels of a single dot and each level is doubly degenerate. When the separation decreases, the degeneracy is lifted and the energy levels split. The largest splitting occurs for  $M=0$  states, while the states with  $M=2$  almost do not split (dotted lines, almost indistinguishable from the upper dashed lines). As shown in Ref. 2, each pair of levels corresponds to a symmetric and antisymmetric combination of the states of the individual nanocrystals. The splitting is, of course, more pronounced for higher and more diffused states.<sup>28</sup> The splitting decreases with increasing value of  $|M|$ . This is because the states with higher  $|M|$  do not build probability density along the  $z$  axis. The simplest example is  $1P$ : the

$1P(M=0)$  state has a  $p_z$ -type symmetry, while the  $1P(M=\pm 1)$  are combinations of  $p_x$ - and  $p_y$ -type functions.

Figure 2(b) shows the electron energy spectrum of two CdS nanocrystals of radius  $5a$  ( $\approx 3$  nm;  $a$  is the lattice constant) calculated, for comparison, with the empirical tight-binding theory.<sup>29</sup> Distance  $d=a$  corresponds to noninteracting nanocrystal (or to a single nanocrystal, because in the tight-binding model we do not include any medium surrounding the quantum dots),  $d=0$  corresponds to touching dots with only one common surface atom, and  $d=-a$  is for two nanocrystals overlapping by one lattice constant. Both methods give similar splittings of the energy levels for the overlapping dots. The splitting is stronger in the EMM method, and the splitting remains even when the nanocrystals do not touch each other. In the EMM model, the interaction between the nanocrystals can take place also via the surrounding barrier. In our TB calculations, no surrounding medium is included, the coupling is mediated only by the common atoms, and the levels do not split if  $d>0$ .

When the dots overlap, the splitting of degenerate levels can exceed the spacing between the levels of the single nanocrystal and the energy levels corresponding to different spherical symmetries of a single nanocrystal can cross. Then the corresponding wave functions are no longer simple symmetric-antisymmetric combinations of the wave functions of individual dots. In the limiting case of  $d \rightarrow -2R$ , the two dots completely overlap and the states converge to the single dot states. To see how they evolve for decreasing  $d$ , a diagram of density contours of several lowest electron states found in the EMM for  $d=-0.2$  nm and  $d=-2R=-6$  nm is shown in Fig. 3. One can see that the symmetric combinations ( $nL+nL$ ) converge to the  $n(2L)$  state and the antisymmetric combinations ( $nL-nL$ ) converge to the  $n(2L+1)$  state. The envelope functions of spherical nanocrystals,  $\Phi_{nM}$ , are to some extent similar to atomic orbitals. Therefore, the diagrams shown in Fig. 3 are similar to typical quantum-chemical diagrams for diatomic molecules.

Now, let us consider the case of quantum-dot-quantum-well nanocrystals built with an internal ZnS core of radius  $W$  and an external CdS clad of thickness  $R-W$ , where  $R$  is the total radius of the nanocrystal (see Fig. 1). ZnS/CdS and similar CdS/HgS multishell nanocrystals are now routinely synthesized.<sup>30-33</sup> Because the energy gap of ZnS is larger than the gap of CdS, the internal core acts as a barrier and the clad acts as a well. The conduction-band offset between the ZnS and CdS is modeled by a 0.8-eV potential barrier. For nanocrystals that are large enough and when the external CdS clad is sufficiently wide, the lowest states are localized mainly in this external spherical CdS well. The localization to the outer shell allows for stronger coupling between the neighboring dots. When two such nanocrystals slightly overlap, their properties are significantly changed. The lowest electron and hole states localize mainly in the overlapping region, leading to a strong redshift ( $\sim 100$  MeV) of the lowest optically active transition.<sup>2</sup> Several interesting properties of such nanocrystals in a magnetic field have also been predicted recently.<sup>22</sup>

In Fig. 4 the electron energy levels of two ZnS/CdS nanocrystals with (i)  $R=2.5$  nm and  $R-W=0.5$  nm are

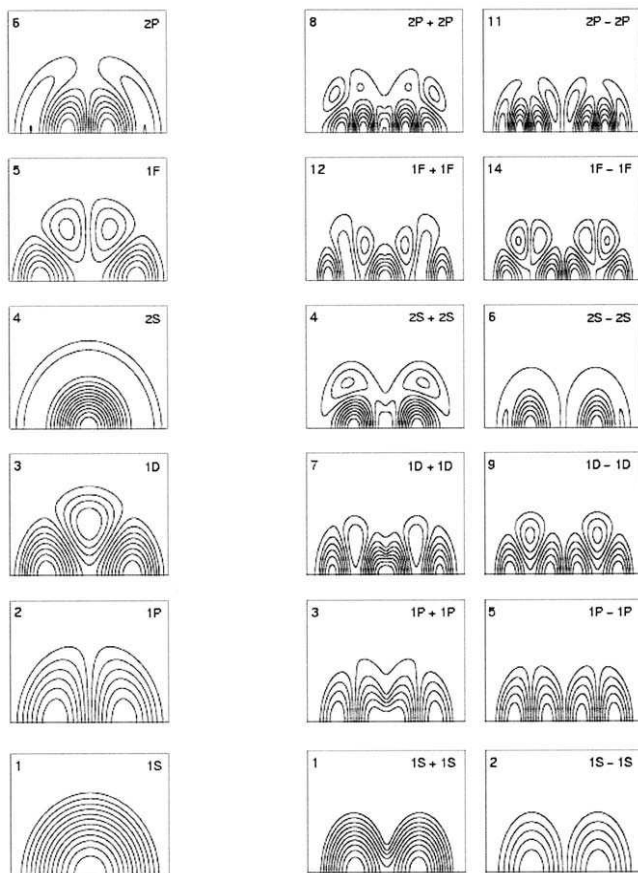


FIG. 3. Diagram of density contours for consecutive  $M=0$  states ( $1S, 1P, 1D, 2S, 1F, 2P$ ) for  $d = -2$  nm (right, slightly overlapping dots) and  $d = -6$  nm (left, single dot). The numbers in the right plots show which state of the single dot that a given state evolves to when the dots overlap.

shown versus separation distance  $d$ . Now, the splitting is much more pronounced than in the case of the uniform CdS nanocrystal of the same size. When two nanocrystals slightly overlap—i.e., when  $d = -0.2$  nm (for real CdS clusters this means that they may have only a single surface atom in common)—the levels of the double dot that have odd total parity along the axis of the double dot<sup>34</sup> closely correspond to the levels of the single dot, both in shape and energy. The other states show a similar important coupling and stabilization. We have also considered ZnS/CdS nanocrystals with (ii)  $R=5$  and  $R-W=1$  nm and (iii)  $R=10$  nm and  $R-W=2$  nm. We have found that in each case the effect of lowering the energy of the ground state, caused by formation of an artificial molecule from two nanocrystals, is significantly larger than changes in all the other levels [for the studied nanocrystals (i), (ii) and (iii) the ratio  $(E_1 - E_0)/(E_3 - E_2)$  is about 1, 10, and 20, respectively].

The sensitivity of single and coupled nanocrystals to the external magnetic field is another feature that shows important differences between the uniform and core-shell barrier-

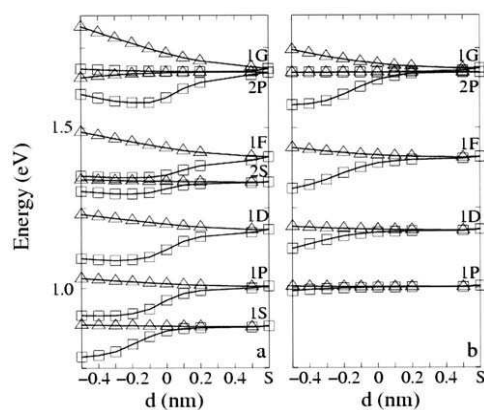


FIG. 4. Several lowest electron energy levels of a double ZnS/CdS nanocrystal vs separation  $d$ . (a)  $M=0$  and (b)  $M=1$ . The spherical notation of the state symmetries for individual (well separated) dots is given.

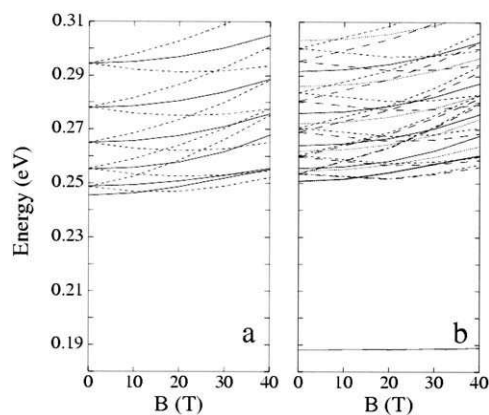


FIG. 5. Energy levels of (a) single ZnS/CdS nanocrystals with  $R=10$  nm and  $R-W=2$  nm, (b) two coupled ZnS/CdS nanocrystals ( $d=-0.2$  nm) vs magnetic field. Only the levels corresponding to  $M=0,1$  are shown.

well nanocrystals. In our previous work we have shown that the symmetry of the ground state of a single spherical quantum-dot–quantum-well system changes periodically with increasing magnetic field.<sup>22</sup> This behavior is similar to the behavior in two-dimensional quantum rings or disks, but it does not occur in uniform, single or double, spherical nanocrystals. The above-mentioned large separation of the ground-state level from the rest of the spectrum for a tightly bound pair of quantum-dot–quantum-well nanocrystals and its strong spatial localization in a small region where the dots overlap leads to a completely different behavior of the energy spectrum in a magnetic field. The energy levels of a single and two coupled ZnS/CdS nanocrystals with  $R=10$  and  $R-W=2$  nm versus magnetic field are shown in Fig. 5. The energy and symmetry of the ground state of the double quantum-dot–quantum-well nanocrystal (which is about 50 meV below the rest of the spectrum) remains unchanged even for a field as strong as 40 T. As a consequence, the magneto-optical response of multilayer nanocrystals should be significantly different when they are close packed.

### B. Linear chains of quantum dots

We have performed also calculations for one-dimensional arrays (chains) of ZnS/CdS nanocrystals (see Fig. 1). In such a case, each energy level of the individual QD gives rise to formation of a band that, by analogy to a one-dimensional superlattice, can be called a *miniband*. For states that are more strongly coupled between the dots, the minibands are wider. The results of previous subsection suggest that one can expect the formation of wide minibands even if the neighboring nanocrystals are only slightly overlapped.

The minibands for two different chains of ZnS/CdS nanocrystals—i.e., (a)  $R=2.5$  nm,  $R-W=0.5$  nm and (b)  $R=5$  nm,  $R-W=1$  nm—are shown in Fig. 6. In both cases, the minibands are well defined already for  $d=0.4$  nm: i.e.,

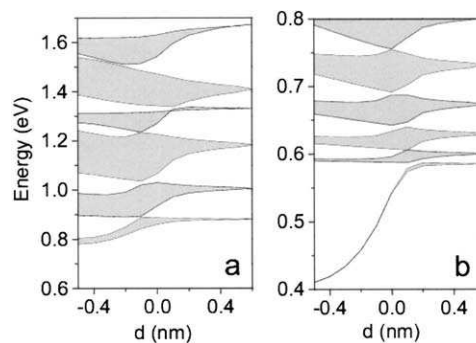


FIG. 6.  $M=0$  minibands of chains of ZnS/CdS nanocrystals vs separation  $d$ . (a)  $R=2.5$  nm,  $R-W=0.5$  nm and (b)  $R=5$  nm,  $R-W=1$  nm.

even if the nanocrystals are separated. For  $d=0$  nm in case (b) and for  $d=-0.1$  nm in case (a) almost all  $M=0$  minibands cross and the structure reveals a semimetallic character in the energy range of the conduction band. Note that  $d \approx 0$  corresponds to close-packed arrays of chemically synthesized nanocrystals. When the nanocrystals overlap by more than 0.1 nm the minibands start to overlap and new minibands open at the crossing points. Since the crossing minibands form again a system of new minigaps and minibands, the structure loses its semimetallic character. The minigaps open because we deal here with a one-dimensional lattice in which the consecutive bands originate from discrete states of different symmetries.<sup>35</sup> We have performed calculations for one-dimensional arrays of such nanocrystals also in the TB approach. It is interesting to note that, although the results are similar, the minibands resulting from the TB calculations are usually narrower and do not cross even for slightly overlapping dots. This is easy to understand, because the widths of the minibands depend on the interaction. The coupling is stronger in our EMM model, because the coupling is mediated also by the surrounding medium.

The chain built of larger nanocrystals (also with larger radius of the internal part  $W$ ) shows another interesting feature. For  $d=0.1$  nm the ground-state miniband separates from the spectrum. It happens because the minibands originating from  $s$  and  $p$  states cross and a new minigap is formed for energies above the bottom of the  $p$  band. This is well seen in Fig. 6(b). For further decrease of the separation the ground miniband becomes narrower and is lowered further. Finally, it converts into a *corelike* energy level. The corresponding states are strongly localized in regions where the neighboring nanocrystals overlap. This feature has been confirmed also by the calculations performed in the TB approach.

The narrow and energetically separated ground miniband [extremely narrow in the case presented in Fig. 6(b) and a little wider for the case of Fig. 6(a)] is formed not only from the  $s$  states of individual quantum dots. As the distance between nanocrystals,  $d$ , decreases, the miniband formed from the  $p_z$  states widens and pushes into the miniband originating

from the  $s$  states. The lower edge of the  $p_z$  miniband pushes down the lower edge of the  $s$  miniband. Thus the lower edge of this narrow ground miniband originates from the  $s$  states and is totally symmetric, while its upper edge originates from the  $p_z$  states and for the neighboring dots has a character of  $p_z(i) - p_z(i+1)$ . Since the corresponding wave functions look similar (both have a charge density localized mainly in the regions where the dots overlap), the lowest miniband becomes very narrow.

We have checked that further overlap of the nanocrystals in the chain leads to an increase and broadening of the minibands that finally touch each other in the limiting case of a cylindrical wire (cylindrical barrier surrounded by cylindrical well) with a one-dimensional energy continuum.

We have studied also the influence of the size fluctuations of the nanocrystals on the energy structure of quantum dot chains. This is an important issue, since one would like to know how large dispersion of sizes of nanocrystals in quantum dot arrays destroys the formation of delocalized states and minibands. Samples of chemically synthesized nanocrystals usually have about a 5% size distribution.<sup>19,36</sup> Chains of four uniform CdS nanocrystals with  $R$  varying within 2%, 5%, and 10% around the averaged value  $R_{av} = 3$  nm have been considered. The sizes of nanocrystals have been chosen randomly. Although the particular results are different for different sets of four randomly generated nanocrystals, the general conclusions we draw do not depend on the particular choice.

We have found that for 2% size fluctuations, almost all the states are still delocalized<sup>37</sup> for  $d = -0.2$  nm, but they become strongly localized for  $d \geq 0.1$  nm. When fluctuations reach 5% for  $d = -0.2$  nm, the  $1P$ - and  $1D$ -derived states still remain partially delocalized, while the  $1S$  states become localized. For 10% fluctuations and  $d = -0.2$  nm, all of the states become localized.<sup>38</sup>

We have investigated also the influence of size fluctuations on the energy spectra of linear clusters of quantum-dot-quantum-well nanocrystals. In this case the situation is more complex. When going from well-separated dots to strongly overlapping ones, delocalization competes with the strong localization to the regions between dots where two neighboring quantum-dot-quantum-well nanocrystals overlap. The most pronounced effect in this case is that for 10% fluctuations (of both  $R$  and  $W$ ) the narrow ground-state *core-like* miniband transforms into a broad distribution of strongly localized states.

In summary, we have investigated the electron energy structure of semiconductor nanocrystals coupled to form finite and infinite chains. We have shown that discrete states of artificial molecules (built of two coupled uniform nanocrystals) are formed in a way similar to formation of molecular orbitals in diatomic molecules. We specifically study coupling of ZnS/CdS barrier-well nanocrystals because the states in these nanocrystals are localized in the outer shell near the surface and should couple strongly between adjacent nanocrystals in an artificial molecule or linear array. We have found that when two or more ZnS/CdS quantum-dot-quantum-well nanocrystals are in close contact, the energy of the ground state decreases significantly and separates well

from the rest of the spectrum. The observed effect has been confirmed by both the effective mass approach and tight-binding theory. Because the ground state is strongly localized to the region of contact between neighboring nanocrystals, the ground state is insensitive to a magnetic field applied along the chain axis. The higher levels form wide minibands which can merge to form a conduction-band continuum for some interdot separations. We have shown also that fluctuations of nanocrystal sizes, larger than 5%, destroy delocalization effects.

## ACKNOWLEDGMENTS

Financial support from Generalitat Valenciana Grant Nos. CTIDIB-2002/189, UJI-Bancaixa P1-B2002-01, and KBN-8T11B06218 is gratefully acknowledged. A generalitat Valenciana FPI grant (J.D.) is also acknowledged.

- <sup>1</sup>R. Ashori, *Nature (London)* **379**, 413 (1996).
- <sup>2</sup>W. Jaskólski, M. Zielinski, G. W. Bryant, and J. Planelles, *Int. J. Quantum Chem.* **90**, 1075 (2002).
- <sup>3</sup>J. J. Palacios and P. Hawrylak, *Phys. Rev. B* **51**, 1769 (1995).
- <sup>4</sup>S. C. Benjamin and N. F. Johnson, *Phys. Rev. B* **51**, 14733 (1995).
- <sup>5</sup>S.-S. Li and J.-B. Xia, *Phys. Rev. B* **55**, 15434 (1997).
- <sup>6</sup>R. H. Blick, D. Pfannkuche, R. J. Haug, K. v. Klitzing, and K. Eberl, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4032 (1998).
- <sup>7</sup>B. Szafran, S. Bednarek, and J. Adamowski, *Phys. Rev. B* **64**, 125301 (2001).
- <sup>8</sup>A. Schliwa, O. Stier, R. Heitz, M. Grundmann, and D. Bimberg, *Phys. Status Solidi B* **224**, 405 (2001).
- <sup>9</sup>L. R. C. Fonseca, J. L. Jimenez, and J. P. Leburton, *Phys. Rev. B* **58**, 9955 (1998).
- <sup>10</sup>A. Vasanelli, M. De Giorgi, R. Ferreira, R. Cingolani, and G. Bastard, *Physica E (Amsterdam)* **11**, 41 (2001).
- <sup>11</sup>G. W. Bryant, *Phys. Rev. B* **40**, 1620 (1989).
- <sup>12</sup>G. W. Bryant and W. Jaskólski, *Physica E (Amsterdam)* **13**, 293 (2002).
- <sup>13</sup>G. Burkard and D. Loss, *Europhys. News* **33**, 166 (2002).
- <sup>14</sup>*Semiconductor Spintronics and Quantum Computation*, edited by D. D. Awschalom, D. Los, and N. Samarth (Springer, Berlin, 2002).
- <sup>15</sup>W. Jaskólski, M. Zielinski, and G. W. Bryant (unpublished); J. Aizpurua, Garnett W. Bryant, and W. Jaskólski (unpublished).
- <sup>16</sup>C. R. Kagan, C. B. Murray, M. Nirmal, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1517 (1996).
- <sup>17</sup>M. V. Artemyev, A. I. Bibik, L. I. Gurinovich, S. V. Gaponenko, and U. Woggon, *Phys. Rev. B* **60**, 1504 (1999).
- <sup>18</sup>H. Döllefeld, H. Weller, and A. Eychemüller, *Nano Lett.* **1**, 267 (2001).
- <sup>19</sup>F. Remacle and R. D. Levine, *Chemphyschem* **2**, 20 (2001).
- <sup>20</sup>J. Planelles, W. Jaskólski, and J. I. Aliaga, *Phys. Rev. B* **65**, 033306 (2001).
- <sup>21</sup>Hole states of coupled nanocrystals are affected in a more complex way since the *interdot* coupling influences the *intradot* valence subband mixing. This will be the subject of future work.
- <sup>22</sup>J. Planelles, J. G. Diaz, J. Climente, and W. Jaskólski, *Phys. Rev. B* **65**, 245302 (2002).
- <sup>23</sup>W. E. Arnoldi, *Q. Appl. Math.* **9**, 17 (1951); Y. Saad, *Numerical Methods for Large Scale Eigenvalue Problems* (Halsted, New York, 1992); R. B. Morgan, *Math. Comput.* **65**, 1213 (1996).
- <sup>24</sup>R. B. Lehoucq, D. C. Sorensen, P. A. Vu, and C. Yang, ARPACK: FORTRAN subroutines for solving large scale eigenvalue problems, release 2.1; R. B. Lehoucq, D. C. Sorensen, and C. Yang, ARPACK User's Guide: Solution of Large-Scale Eigenvalue Problems with Implicit Restarted Arnoldi Methods, SIAM, Philadelphia, 1998. Use of this software does not constitute endorsement or validation by NIST.
- <sup>25</sup>G. W. Bryant and W. Jaskólski, *Phys. Status Solidi B* **224**, 751 (2001).
- <sup>26</sup>G. W. Bryant and W. Jaskólski, *Physica E (Amsterdam)* **11**, 72 (2001).
- <sup>27</sup>For better comparison of the EMM results with the results of TB calculations,  $V_0$  has been set to 50 eV in this case.
- <sup>28</sup>Note that since the  $2S$  state is less diffused along the  $z$  axis than the  $1P(M=0)$  state, its splitting is smaller than the splitting of the



$1P(M=0)$  state, but larger than splitting of the  $1S$  and  $1P(M=\pm 1)$  states.

<sup>29</sup>To ensure that the two nanocrystals are exactly the same—i.e., that both dots are centered on the same type of atom—only dot overlap by an integer number of lattice constants is allowed.

<sup>30</sup>R. B. Little, M. A. El-Sayed, G. W. Bryant, and S. Burke, *J. Chem. Phys.* **114**, 1813 (2001).

<sup>31</sup>A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Schooss, and H. Weller, *J. Phys. Chem.* **98**, 934 (1994).

<sup>32</sup>A. Mews, A. V. Kadavanich, U. Banin, and A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* **53**, R13 242 (1996).

<sup>33</sup>R. B. Little, C. Burda, S. Link, S. Logunov, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. A* **102**, 6581 (1998).

<sup>34</sup>Total parity means here the parity of the state in the double dot relative to the midpoint between the dots plus the parity inside the dot relative to the dot center of the intradot part of the wave function. The double-dot states with odd total parity have a node between the two dots which significantly suppresses the effects of the coupling.

<sup>35</sup>S. G. Davison and M. Stęślička, *Basic Theory of Surface States* (Clarendon, Oxford, 1992).

<sup>36</sup>D. J. Norris and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **53**, 16338 (1996).

<sup>37</sup>Only the  $2S$  states are still rather localized, since the maximum of the radial charge density of the  $2S$  state is located close to the dot center and the interaction between the dots in this state is weaker.

<sup>38</sup>The localization may occur for two neighboring nanocrystals of similar size.



## Chains of Artificial Atoms in a Magnetic Field

J. G. Díaz and J. Planelles\*

Departament de Ciències Experimentals, UJI, Box 224, E-12080 Castelló, Spain

Received: September 24, 2003; In Final Form: January 9, 2004

The energy structure of one-dimensional chains of spherical nanocrystals is investigated. Both, uniform and multilayer nanocrystals are studied. Calculations are performed with the  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  method and the envelope function approximation (EFA). The valence subband mixing is accounted for by considering a four-band Hamiltonian. The high (spherical) symmetry of the building blocks leads to a unique energy structure with miniband widths depending on the  $z$ -component of the angular momentum. These minibands are  $(2L + 1)$  quasi-degenerated in the low-coupling regime,  $L$  being the quantum number of the angular momentum. The magnetic field splits quasidegeneracy leading to a mixture of successive narrow and wide minibands. The ground miniband of chains built of antidots becomes very narrow in the strong coupling regime and separates from the rest of the spectrum, so that a strong luminescence red-shift is predicted.

### 1. Introduction

Vertically correlated quantum dots, referred to as a quantum dot superlattice,<sup>1–6</sup> exhibit a strong electronic coupling with unique properties.<sup>7,8</sup> The self-assembly driving force in these structures may come from strain fields, as is the case in the Stranski-Krastanow (SK) growth technique, that basically consists of the sequential deposition of a material onto a substrate that is lattice mismatched to it, yielding a vertical self-organized growth of coherent islands of the deposited material.<sup>9–17</sup> Different shapes, including pyramids,<sup>9–11</sup> truncated pyramids,<sup>12–15</sup> and lens,<sup>16,17</sup> have been used to theoretically model the properties of these vertically coupled quantum dots structures (VCQDs) leading in all cases to a similar ordering and density distribution (close to the base of the pyramid-like dots) of the low-lying electron and hole states.

Self-assembled nanocrystals, with promising potential applications in the fields of communications (multi-qubits gates,<sup>18–20</sup> terahertz detectors<sup>21,22</sup>), optics (photodetectors<sup>23</sup> and lasers<sup>24</sup>), and biomedical imaging,<sup>25</sup> can also be obtained by means of wet chemistry methods, i.e., by colloidal growth of free-standing nanocrystals. Wet chemistry methods allow not only the synthesis of uniform spherical nanocrystals but also the fabrication of multishell structures made up of concentric layers with sizes and compositions highly controlled during the synthesis.<sup>26–34</sup> Unlike the SK-grown quantum dots (QDs), these nanocrystals, with nearly spherical shape, lead to atomic-like symmetries and degeneracies for the energy states.<sup>29</sup> Since spheres are symmetric in every respect, these QDs naturally have a strong tendency to closely pack, resulting in tridimensional (3D) arrays.<sup>35–38</sup> However, depending on experimental conditions, lower dimensional superlattices can be also obtained.<sup>35</sup> Thus, large wires composed of metal nanoparticles<sup>39,40</sup> or finite chains of silica microspheres<sup>41</sup> have been observed. We must stress at this point that real QDs superlattices result from two opposite forces: disorder and interdot coupling. Current wet-chemistry methods provide size distributions of less than 5%, and formation of states across a dense array of dots have been pointed out as responsible

for changes in the optical spectra when QDs aggregate.<sup>42,43</sup> Theoretical calculations on QDs chains show that up to 2% size fluctuations all states remain delocalized, when fluctuations reach 5% some states become localized, and beyond 10% almost no delocalization occur.<sup>44</sup>

In this paper we complete our previous study on the formation of electron minibands in 1D chains of uniform CdS and two-layered ZnS/CdS antidot systems,<sup>44</sup> and extend it to the corresponding hole minibands. Hereafter we will refer to this kind of two-layer nanocrystals, with an external clad having a narrower band gap than the internal core and therefore acting as a well for the density charge, as antidots. Additionally, a detailed study of 1D arrays of uniform InAs and two-layered ZnSe/InAs antidots, materials with very different effective masses and band offsets, is carried out. The aim of the study is 2-fold: (1) to examine to what extent some singular properties of previously studied 1D array of spherical quantum dots<sup>44</sup> are linked to shape or to specific characteristics (effective mass, band offsets, etc.) of the building block material, (2) to extend the study to the, a priori more complex, valence band. To our knowledge, no experimental realization of these “wires” has been done yet (although rodlike structures built of several closely ordered semiconductor nanocrystals have been already observed<sup>45</sup>). Nevertheless, it is important to put forward the collective properties of these close-packed 1D arrays of QDs for many possible device applications. One should expect significant differences in ordering and density distribution of low-lying electron and hole states of the VCQDs grown by wet-chemistry methods and those grown by the above-mentioned SK technique, because we may qualitatively relate all the states of truncated pyramids and lenses to just the  $(L + M_z)$  odd states of a sphere ( $L$ ,  $M_z$  are the quantum numbers of total angular momentum and its  $z$ -component, respectively). In fact, calculations on the electronic structure of an infinite 1D array of vertically coupled InAs truncated pyramids embedded in GaAs matrix reveal that the successive electron minibandwidths are almost identical,<sup>15</sup> while a similar study on the 1D array of spherical CdS nanodots shows a strong dependence of minibandwidths on  $M_z$ .<sup>44</sup>

\* Corresponding author. E-mail: planelle@exp.uji.es.

The effect of an external magnetic field on these structures is also investigated. The study of magnetic field effects on semiconductor quantum dots is of interest for two reasons. First the quantum confinement is weaker and the electron effective mass lighter than in atomic physics, which allows us to observe effects that for natural atoms would require magnetic fields many orders of magnitude stronger than those accessible in the laboratory.<sup>46–51</sup> Second, such investigations are also of practical interest since magnetic fields can be used to tune quantum dot lasers and other optical nanodevices<sup>52–55</sup> or to manipulate the tunnel barrier between coupled dots.<sup>56,57</sup> In section 3.2 of this paper we will show that, in particular, the magnetic field enhances interdot tunneling.

The calculations are performed within the effective mass approximation. The valence subband mixing is accounted for by means of a four-band Hamiltonian for the hole states. The simple labeling of the energy states in accordance with the global (envelope) symmetries of the nanodots provided by the effective mass model (EMM) and the envelope function approximation (EFA), as well as the easy account for the effects of external fields, makes this method especially suitable for the purposes of the paper. The agreement of the continuum EMM-EFA approach and the atomistic tight-binding (TB) theory in this kind of studies has been stated elsewhere.<sup>44,58</sup>

## 2. Theory and Computational Details

Linear systems of nanocrystals—with or without magnetic field  $\mathbf{B} = (0,0,B)$ —exhibit axial symmetry. Thus, calculations in the EMM approach have been performed in cylindrical coordinates  $(\rho, z)$ . The corresponding one-band effective mass equation for describing the electrons of the conduction-band<sup>59</sup> is given by

$$\left(-\frac{1}{2m^*}\Delta + \frac{B^2}{8m^*}\rho^2 + \frac{BM_z}{2m^*} + V(\rho, z) - E_{n,M_z}\right)\Phi_{n,M_z} = 0 \quad (1)$$

where  $m^*$  is the effective mass,  $V$  is the confining potential formed by the band offsets (the polymeric environment is modeled by a high, 4 eV, barrier), and  $M_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  is the quantum number of the projection of the angular momentum  $\mathbf{L}$  onto the magnetic field ( $B$ ) axis. Because of the axial symmetry of the system, the electron states are labeled by  $M_z$ . But, for comparison with the spherically symmetric states of a single quantum dot, in the limit of low coupling regime, we additionally use the notation  $\bar{n}L$ , where  $\bar{n}$  labels the consecutive states of a given spherical symmetry  $L$ .

For the proper description of the valence band states, the valence subband mixing has to be taken into account. Since we are interested in the energies near the top of the valence band, where the split-off part in the mixed hole states is negligible, and the heavy-hole and light-hole zone center states govern the electronic structure, the four-band  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  Hamiltonian<sup>60</sup> has been employed. Transforming the Hamiltonian from Cartesian to cylindrical coordinates  $(\rho, z, \phi)$  and integrating over the  $\phi$  angle leads to four coupled differential equations for the envelope function components  $f_{F_z}^i(\rho, z)$ .<sup>61,62</sup> This Hamiltonian commutes only with the operator  $\mathbf{F}_z$  of the projection of the total angular momentum  $\mathbf{F} = \mathbf{L} + \mathbf{J}$  onto the field axis ( $\mathbf{J}$  is the Bloch angular momentum ( $J = 3/2$ ) and  $\mathbf{L}$  is the envelope angular momentum). In the limit of low coupling regime, the states can be labeled by the spherical notation  $(\bar{n}Q_F, F_z)$  of a single quantum dot, where  $Q$  denotes the spectroscopic notation for the lowest value of the envelope angular momentum  $L$  for

a given  $F$ ,<sup>63</sup> and  $\bar{n}$  labels consecutive states of a given symmetry. Finally, according to ref 64, the interaction with an external uniform magnetic field is only included in the diagonal elements of the four-band  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$  Hamiltonian ( $\mathcal{H}_{\text{ex}}$  in ref 64).

The electron and hole equations have been solved numerically using the finite-differences (FD) method on a rectangular two-dimensional grid  $(\rho, z)$  defined from  $[0, -z_{\text{max}}]$  up to  $[\rho_{\text{max}}, z_{\text{max}}]$ . The discretization of these differential equations yields eigenvalue problems of asymmetric huge and sparse matrices  $H_{\text{FD}}$  that have been solved by employing the iterative Arnoldi factorizations<sup>65</sup> implemented in the ARPACK package.<sup>66</sup>

Boundary conditions (BCs) for nonperiodic systems are:  $\chi(\rho, -z_{\text{max}}) = \chi(\rho, z_{\text{max}}) = \chi(\rho_{\text{max}}, z) = \chi(0, z) = 0$  (for  $M_z = 0$  states  $(\partial\chi/\partial\rho)_{(0,z)} = 0$  replaces  $\chi(0, z) = 0$ ). In the above equation  $\chi$  represents either the electron or a hole envelope function component. Infinite 1D chains of nanocrystals are periodic in the  $z$ -axis, then, BCs  $\chi(\rho, -z_{\text{max}}) = \chi(\rho, z_{\text{max}}) = 0$  are replaced by  $\chi(\rho, z + D) = e^{iqD}\chi(\rho, z)$ , where  $D$  is the superlattice constant and  $0 < q < \pi/D$ . The minibands dispersions  $E(q)$  are obtained by diagonalizing complex, sparse, and huge  $H_{\text{FD}}(q)$  matrixes for different values of  $q$  within the above-mentioned range. For  $q = 0$  and  $q = \pi/D$  we get the electron minibands limits. It is not the case in the valence band, where the HH-LH interaction may lead the minibands limits to appear at other  $q$ -values.

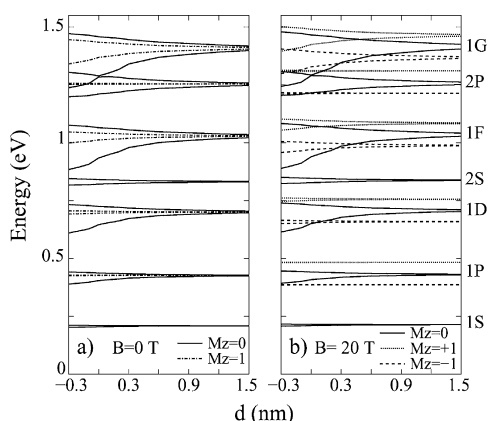
No strain effects are included in our calculations since, on one hand, the nanocrystals considered are surrounded by a polymeric solution and, on the other hand, in the studied antidots (where two different semiconductors are matching) the well-acting layer is just a few monolayers thick and should relax to the lattice constant of the core.

We have checked nonparabolicity effects on the QD building blocks of the studied 1D chains in a magnetic field. No essential different results are achieved, according to refs 67,68 where it is concluded that the parabolic band approximation is applicable to dots with a large radius, as those studied here.

Finally, since in multilayer nanocrystals the electronic density is mainly concentrated in the well-acting layer, the effective mass and Luttinger parameters of this layer are used in the entire structure.

## 3. Results and Discussion

**3.1. Electron Minibands.** We have performed calculations for two different 1D chains, namely, spherical uniform InAs, which resemble tightly bound core electron systems, and ZnSe/InAs nanocrystals, with the electronic density mainly concentrated in the outer shell. As stated above, we choose this multishell system because its constitutive materials have very different effective masses and band offsets. The noncrystalline environment of the QDs (solvents or glass matrixes) is modeled by a 4-eV rectangular barrier and the InAs effective mass employed is  $m^* = 0.024$ .<sup>69</sup> The system of minibands for a chain built of  $R = 8$  nm radius InAs nanocrystals both in the absence and in the presence (20 T) of an external magnetic field is shown in Figure 1. Minibands in Figure 1a evolve from the  $(2L + 1)$ -fold degenerate single dot electron energy spectrum that can still be seen in the limit of weak coupling regime that corresponds to an interdot distance  $d \geq 1.5$  nm.<sup>70,71</sup> Although the effective mass, lighter than in CdS, reduces, on one hand, the closeness of the states and, on the other hand, leads to nonnegligible bandwidths for larger distances, the main trends observed in the previously studied uniform CdS system<sup>44</sup> are also obtained here. Namely, as can be seen in Figure 1, the width of the minibands is larger for higher and more diffused



**Figure 1.**  $M_z = 0, \pm 1$  electron minibands edges for a chain built of  $R = 8$  nm InAs nanocrystals vs interdot separation distance  $d$ . Distance  $d = 0$  corresponds to touching dots,  $d = -0.6$  nm represents a dots overlap of about a lattice constant. (a) Magnetic field  $B = 0$  T; (b) Magnetic field  $B = 20$  T.

states and decreases as the value of  $|M_z|$  increases, mainly originated from the fact that minibands coming from states with higher  $|M_z|$  do not build density probability along the  $z$ -axis.

These general trends are, though, quite different from those observed when SK QDs couple to form a chain. In these systems, successive minibands show similar widths and overlap for a given interaction distance, producing a continuum of energy.<sup>15</sup> We have also carried out calculations on a chain of unstrained truncated cones with the same height/base ratio and materials (InAs embedded in a GaAs matrix) as the truncated pyramids reported in ref 15, and have obtained similar results, i.e., successive minibands with different  $M_z$  values show similar widths, almost independent of  $M_z$ , and these bandwidths lead to an overlap for a given interaction distance, also producing a continuum of energy.

These differences mainly originate from the shape of the chain building blocks. Thus, states of truncated pyramids and lenses may be qualitatively related to the  $(L + M_z)$  odd states of a sphere. Then, on one hand, the  $(2L + 1)$  degeneracy reduces to  $L$  in an ideal hemisphere (in a real nanocrystal the  $L$  states are close but nondegenerate<sup>14</sup>). On the other hand, our calculations reveal (Figure 1a) that only  $M_z = 0$  minibands open significantly to overlap (see, e.g., the 2P and 1G minibands in Figure 1a). However, since the overlapping minibands have the same symmetry, ( $M_z = 0$ ), minigaps instead of an energy continuum are originated.

The differences are enhanced by the magnetic field. As can be seen in Figure 1b, the magnetic field removes spherical degeneracy yielding an energy spectrum where wide ( $M_z = 0$ ) and narrow ( $M_z \neq 0$ ) minibands alternate. The shape of the minibands (Figure 1b) is not substantially altered when magnetic fields as high as 20 T are applied, despite that for  $B > 10.5$  T the radius of the QD (8 nm) exceeds the magnetic length and, therefore, the effect of the magnetic field exceeds that of spatial confinement. The reason is that the states corresponding to the same  $M_z$  evolve in a similar way in the range of laboratory fields, the resulting effect being a parallel shift of the minibands. A linear Zeeman term is, then, responsible for the splitting of  $M_z > 0$  minibands that can appear in a previously forbidden region and results in a spectrum that combines narrow  $M_z > 0$  quasi-

states and broad  $M_z = 0$  minibands. This would translate into a spectrum with a mixture of sharp and broad transitions.

A radically different behavior is exhibited by 1D chains of antidots, whose building blocks mainly localize their charge density in the external clad. We have carried out calculations for a 1D chain built of internal core of ZnSe of radius  $R = 8$  nm and an external InAs clad of thickness  $W = 2$  nm. The internal core acts as a barrier and the external layer, as a well. The conduction band offset is modeled by a 1.26 eV<sup>30</sup> potential barrier. Figure 2 shows the miniband formation at different magnetic fields ( $B = 0, 20, 40$  T). Consecutive  $M_z = 0$  minibands overcome the gap existing between them, reflecting a nearly semimetallic behavior for  $d = 0.1$  nm. If we decrease the interacting distance, new minigaps open at the crossing points. This occurs because successive minibands correspond to the same  $M_z$  value, which contrasts with the abovementioned overlap of subsequent minibands of different  $M_z$  found in chains of truncated cones and chains of SK islands.<sup>15</sup>

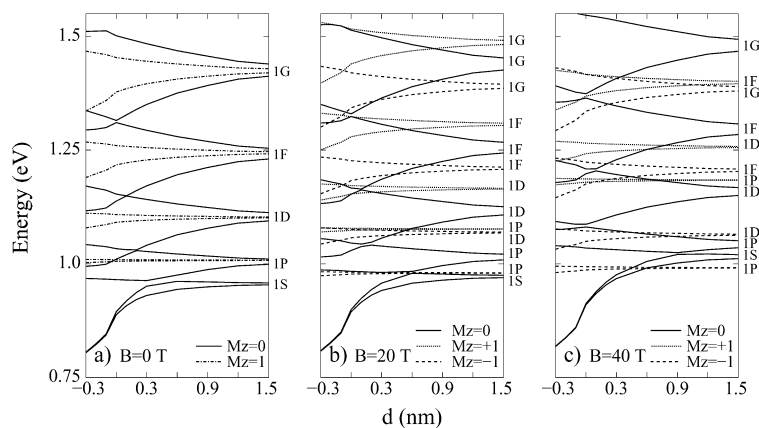
Antidot systems with larger effective masses (ZnS/CdS) and different thickness of the layers exhibited similar qualitative behavior,<sup>44</sup> so that we may conclude that the internal geometry of the dots is the key factor influencing the energy interaction and therefore, the interdot tunneling. Other parameters may, however, enhance these properties, as for example the nature and position of the ground miniband. Thus, for systems with an external clad, large enough to fully localize the wave function, it presents a core-like nature. On the other hand, the larger is the effective mass the stronger the wave function is localized in the region where the dots overlap and, then, the greater is the separation of the ground miniband from the rest of the spectrum.

This very narrow ground miniband, with electronic densities strongly localized along the  $z$ -axis, in the region between the dots, is almost unaffected by the magnetic field. However, in the weak coupling regime, the charge is much less localized and the miniband results destabilized by the magnetic field (Figures 2b and 2c). As a result, a change of the ground-state symmetry can be seen, as it has previously been reported for an isolated antidot.<sup>59</sup>

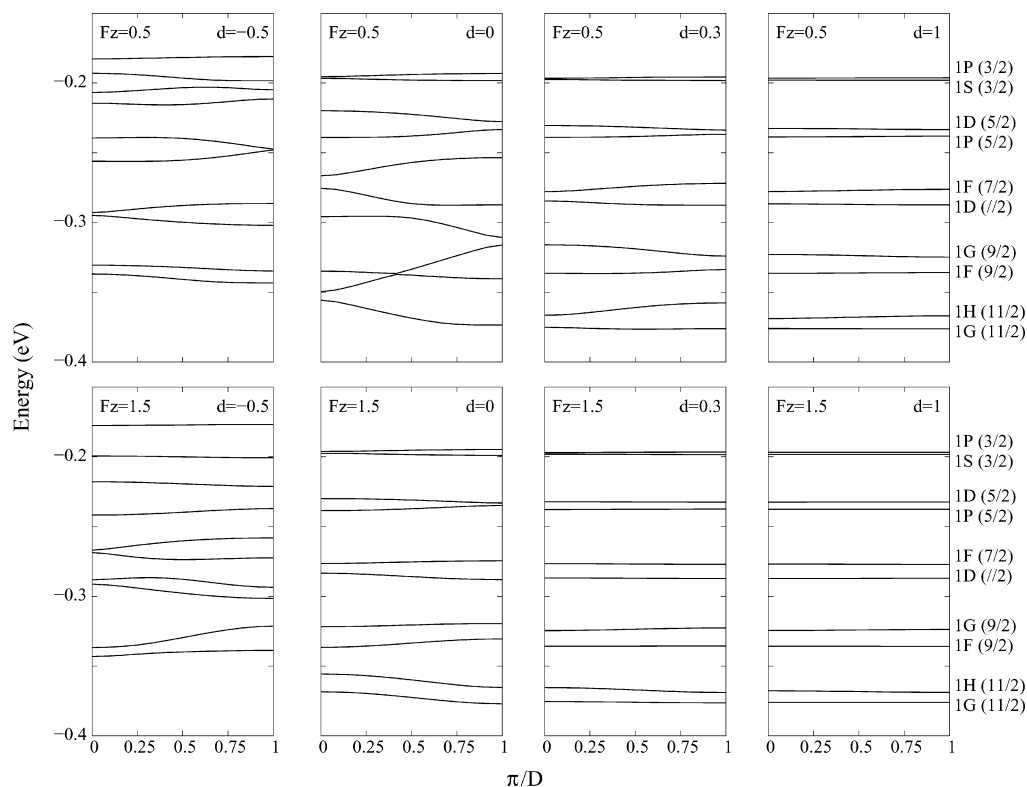
VCQDs with a truncated square-based pyramidal shape have been proposed as good candidates for remaining quantum wires at high temperatures.<sup>15</sup> The reason is that in a low interacting regime (i.e., when the minibands start to converge to the solutions of a single dot) these structures are able to suppress optical phonon scattering which is dominant at high temperatures. This feature is also observed for the same regime when spherical coupled large dots are considered (Figure 1). There, the large minigaps between successive narrow minibands (greater than LO-phonon energy of about 30 meV<sup>9</sup>) prevents the inter and intraminiband scattering.<sup>72</sup> A quantum wire resistant to high temperatures may also be achieved by a chain built of antidots, since it is found that a narrow ground miniband separates from the rest of the spectrum, preventing the scattering (Figure 2a).

**3.2. Hole Minibands.** In this section we study the hole energy spectra of chains built of uniform and multilayer (antidots) nanocrystals. As expected, the higher effective masses of holes lead to spectra denser than electrons, and the interaction between the heavy and light hole (that, unlike electrons, allow the miniband limits to be found at  $q$  values others than 0 and  $\pi/D$ ) makes them more complex.

We first present results on chains of antidots because the narrow well-acting clad prevents states of  $\tilde{n}Q_F$  with  $\tilde{n} > 1$  to appear in the lower part of the spectrum, making it simpler and,



**Figure 2.** Electron miniband edges corresponding to a 1D array of ZnSe/InAs nanocrystals (ZnSe radius  $R = 8$  nm, InAs shell width  $W = 2$  nm) vs interdot separation distance  $d$  for three values of the axially applied magnetic field: (a)  $B = 0$  T; (b)  $B = 20$  T; (c)  $B = 40$  T. Only  $M_z = 0, \pm 1$  minibands are displayed.

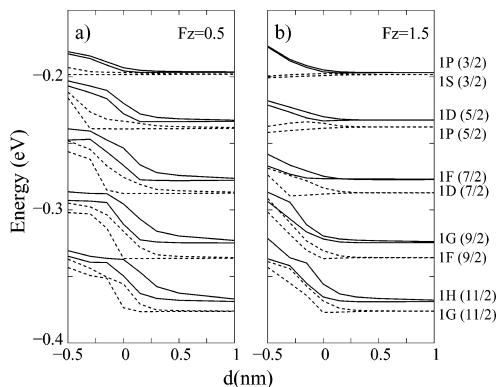


**Figure 3.** Hole miniband dispersions corresponding to different separation distances  $d$  for a chain of ZnSe/InAs nanocrystals ( $R = 8$  nm,  $W = 2$  nm).  $F_z = |0.5|$  and  $F_z = |1.5|$  are displayed separately for the sake of clarity. The spherical states notation in the noncoupling regime is included.

additionally, because the interdot interaction, stronger than in chains of homogeneous dots, enhances the studied effects.

The miniband structure of a chain of ZnSe/InAs antidots, with an internal barrier-like ZnSe core of radius  $R = 8$  nm and an external well-acting clad of thickness  $W = 2$  nm, for several

interdot  $d$  distances, is presented in Figure 3. The corresponding miniband limits vs distance are plotted in Figure 4. In these calculations, a 0.99 eV ZnSe/InAs band offset<sup>30</sup> is assumed as the potential barrier, and the Luttinger InAs parameters,  $\gamma = 8.4$  and  $\gamma_1 = 19.7$ ,<sup>69</sup> are employed for the entire structure.<sup>73</sup>



**Figure 4.** Hole miniband edges vs separation distance  $d$  for a ZnSe/InAs chain ( $R = 8$  nm,  $W = 2$  nm). (a)  $F_z = |0.5|$ ; (b)  $F_z = |1.5|$ . For each miniband, limits are defined by the same kind of line (solid or dashed).

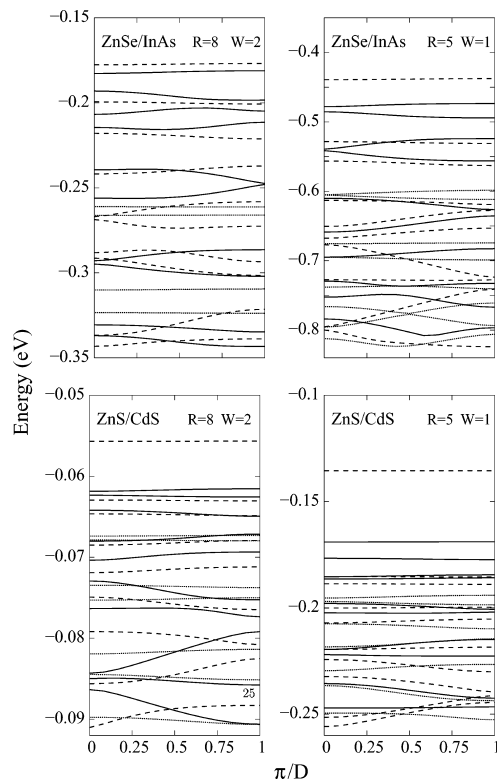
The polymeric environment of the QDs is modeled by a 4-eV rectangular barrier.

By looking at Figures 2a and 4 we see that the interdot interactions are weaker in holes than in electrons, yielding narrower hole minibands. On the other hand, Figure 3 shows that, as in electrons, the lower is the  $z$ -component of the angular momentum, the stronger is the interdot interaction and the wider the miniband. However, as it comes from Figure 4, no big differences in minibandwidth for  $F_z = 0.5$  and  $1.5$  are found, in contrast with the electrons behavior (see Figure 2a). This is related to the fact that hole functions have four components with  $M_z$  values  $F_z - 3/2$ ,  $F_z - 1/2$ ,  $F_z + 1/2$ ,  $F_z + 3/2$ . Thus, states  $F_z = 0.5$  and  $F_z = 1.5$  have three components with the same  $M_z$  and only one with distinct  $M_z$  value. Also Figure 3 shows that, as expected, the miniband limits correspond to  $q = 0$  and  $q = \pi/D$  except when the interdot interaction is strong (i.e.,  $F_z = 0.5$  and  $d \leq 0.3$  nm). Unlike the electrons (see Figures 2a and 4) there is not an interdot distance yielding a quasi continuum hole energy, neither a core-like hole ground miniband that results more and more stabilized as the interaction grows and wider minigaps appear.

To see the influence of geometry and specific properties of the building blocks (effective masses and potentials) we also study chains made of ZnSe/InAs antidots of internal radius  $R = 5$  nm and external clad  $W = 1$  nm thick, and chains of ZnS/CdS antidots with the same geometries. For the later nanocrystals, a 0.5 eV ZnS/CdS band offset is assumed as the potential barrier, and the Luttinger CdS parameters  $\gamma = 0.544$  and  $\gamma_1 = 2.012^{69}$  are employed for the entire structure.

In all studied cases the ground miniband has  $F_z = 1.5$  symmetry in the strong interaction regime and  $F_z = 0.5$  in the weak interaction regime. The reason for the change of the ground miniband symmetry in the strong and weak interaction regimes may be found in the associated envelope function. This function has four components with well defined  $M_z$ , namely  $M_z = -1, 0, 1, 2$  if  $F_z = 0.5$ , and  $M_z = 0, 1, 2, 3$  if  $F_z = 1.5$ . The  $M_z = 0, 2$  components show, in these two cases, bonding character, while the other two components show an antibonding character, the always negligible weight of the  $M_z = 3$  component being responsible for a greater stabilization of  $F_z = 1.5$ .

Figure 5 shows the hole band structure in the regime of strong interaction ( $d = -0.5$  nm) for the four studied chains. A major difference can be seen: the ground state ( $F_z = 1.5$ ) of both

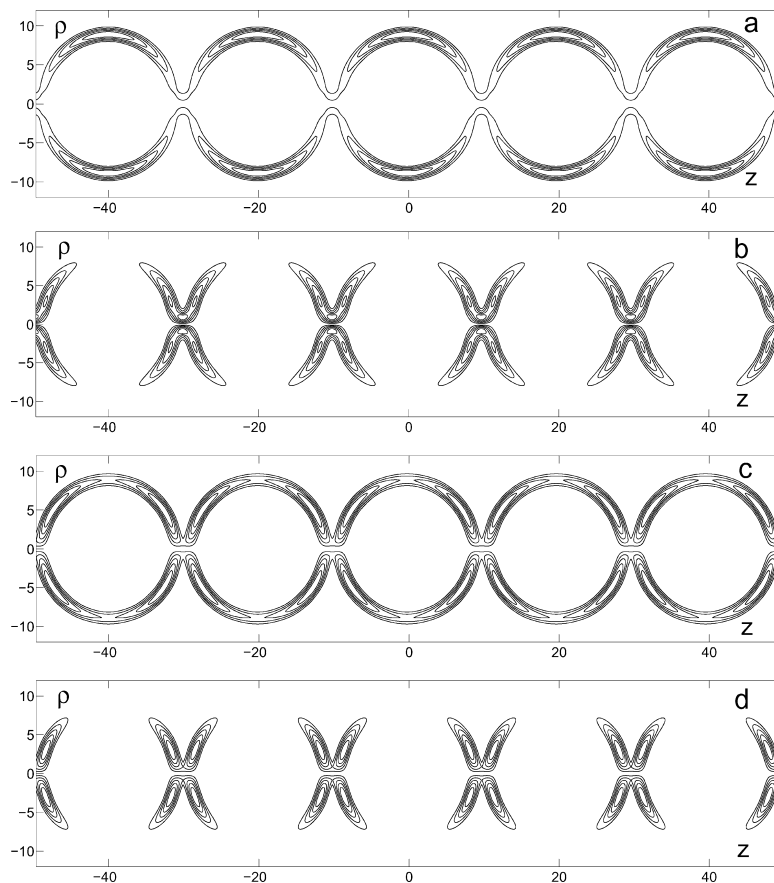


**Figure 5.** Hole miniband dispersion for  $d = -0.5$  nm of several chains built of antidots with different core/shell materials and clad sizes. Solid, dashed and dotted lines correspond to  $F_z = |0.5|$ ,  $F_z = |1.5|$ , and  $F_z = |2.5|$ , respectively.

ZnS/CdS chains separates from the rest of the spectrum when the interaction is strong. This effect is more pronounced if  $W = 1$  nm. Indeed, even in the  $W = 1$  nm ZnSe/InAs chain one may see some stabilization of the ground-state energy. This effect also appears in the electron spectra, as we have reported in the previous section. However, while in the electron case it is a rather general phenomena, we can see in Figure 5 that, for holes, it is quite sensitive to geometry and intrinsic properties of the building blocks.

Especially relevant is the influence of the magnetic field on the low-lying ZnSe/InAs minibands. As stated above, the low-lying minibands of this chain of antidots do not separate from the rest of spectrum. As a matter of fact, their corresponding hole density distribution shows rather scarce density in the interdot area (see Figures 6a and 6c). The magnetic field concentrates such density distribution in the interdot region, highly enhancing the interdot tunneling (see Figures 6b and 6d).

Finally, we study a chain built of uniform InAs nanocrystals of radius similar to the studied antidots chains ( $R = 10$  and  $R = 6$  nm). The interaction is negligible in these cases, and no minibands open significantly. Only in chains built of very small uniform InAs nanocrystals ( $R = 3$  nm) one can see minibands of width similar to the above-mentioned chains of antidots and also some anticrossings leading the miniband limits to appear at  $q$  values others than  $q = 0$  and  $q = \pi/D$ .



**Figure 6.** Hole density distribution vs magnetic field of the lowest-lying  $F_z = |0.5|$  and  $|1.5|$  minibands of an infinite chain built of ZnSe/InAs ( $R = 8$  nm,  $W = 2$  nm) antidots. (a) Lowest-lying  $F_z = |0.5|$  miniband at  $B = 0$  T; (b) lowest-lying  $F_z = -0.5$  miniband at  $B = 40$  T; (c) lowest-lying  $F_z = |1.5|$  miniband at  $B = 0$  T; (d) lowest-lying  $F_z = -1.5$  miniband at  $B = 40$  T.

#### 4. Concluding Remarks

The energy structure of the investigated chains, built of spherical nanocrystals, contains sets of minibands of different widths. The width differences are specially important in the electron energy levels of the antidots chain. In this case, the wide,  $M_z = 0$ , minibands may overcome the minigaps, anticross and open new minigaps as the building blocks get closer. Simultaneously, a very narrow ground miniband separates from the rest of the spectrum. The hole spectra are denser and the differences in the minibandwidth are smaller. Also, in the case of antidot chains, a narrow ground miniband may separate from the rest of the spectrum, more or less, depending on the intrinsic properties of the building blocks. As a result, a strong red-shift in the luminescence should be expected when the nanocrystals are strongly coupled. The magnetic field produces the splitting of minibands of different width (degenerate at  $B = 0$ ) so that narrow minibands are moved toward the energy gaps yielding a sequence of narrow and wide minibands, that would translate into a spectrum with sharp and broad transitions.

**Acknowledgment.** Financial support from Generalitat Valenciana CTIDIB-2002/189 and UJI-Bancaixa P1-B2002-01 is gratefully acknowledged. Generalitat Valenciana FPI grant (J.D.) is also acknowledged.

#### References and Notes

- (1) Riemann, S. M.; Manninen, M. *Rev. Mod. Phys.* **2002**, *74*, 1283.
- (2) Partoens, B.; Peeters, F. M. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 4433; Partoens, B.; Peeters, F. M. *Europhys. Lett.* **2001**, *56*, 86.
- (3) Xie, Q.; Madhukar, A.; Chen, P.; Kobayashi, N. P. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 2542.
- (4) Solomon, G. S.; Trezza, J. A.; Marshall, A. F.; Harris, J. S. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 952.
- (5) Barabási, A. L. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 764.
- (6) Schittenhelm, P.; Engel, C.; Findeis, F.; Abstreiter, G.; Darhuber, A. A.; Bauer, G.; Kosogov, A. O.; Werner, P. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1998**, *16*, 1575.
- (7) Flebbe, O.; Eisele, H.; Kalka, T.; Heinrichsdorff, F.; Krost, A.; Bimberg, D.; Dähne-Prietsch, M. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1999**, *17*, 1639.
- (8) Heitz, R.; Kalburge, A.; Xie, Q.; Grundmann, M.; Chen, P.; Hoffmann, A.; Madhukar, A. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 9050.
- (9) Grundmann, M.; Stier, O.; Bimberg, D. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 11969.
- (10) Stier, O.; Grundmann, M.; Bimberg, D. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 5688.



- (11) Cusak, M. A.; Briddon, P. R.; Jaros, M. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 2300.
- (12) Georgsson, K.; Carlsson, N.; Samuelson, L.; Seifert, W.; Wallenberg, L. R. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2981.
- (13) Ledentsov, N. N.; Shchukin, V. A.; Grundmann, M. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 8743.
- (14) Pryor, C.; Pistol, M.-E.; Samuelson, L. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 10404.
- (15) Pryor, C. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3579.
- (16) Wu, W.; Tucker, J. R.; Solomon, G. S.; Harris, J. S. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1083.
- (17) Szafran, B.; Bednarek, S.; Adamowski, J. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 125301.
- (18) Bayer, M.; Hawrylak, P.; Hinzer, K.; Fafard, S.; Korkusinski, M.; Wasilewski, Z. R.; Stern, O.; Forchel, A. *Science* **2001**, *291*, 451.
- (19) Awschalom, D. D.; Loss, D.; Samarth, N. (Eds.) *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation*; Springer: Berlin, 2002.
- (20) Li, X.-Q.; Yan, Y. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 205301.
- (21) Schomburg, E.; Henini, M.; Chamberlain, J. M.; Steenson, D. P.; Brandl, S.; Hofbeck, K.; Renk, K. F.; Wegscheider, W. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 2179.
- (22) Klappenberger, F.; Ignatov, A. A.; Winnerl, S.; Schomburg, E.; Wegscheider, W.; Renk, K. F. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1673.
- (23) Jiménez, J. L.; Fonseca, L. R. C.; Brady, D. J.; Leburton, J. P.; Wohler, D. E.; Cheng, K. Y. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3558.
- (24) Shoji, H.; Nakata, Y.; Mukai, K.; Sugiyama, Y.; Sugawara, M.; Yokoyama, N.; Ishikawa, H. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 193.
- (25) Sakaki, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L314.
- (26) Mews, A.; Eychemüller, A.; Giersig, M.; Schoos, D.; Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 934.
- (27) Alivisatos, A. P. *Nature* **1996**, *271*, 933.
- (28) Mews, A.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Alivisatos, A. P. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, R13242.
- (29) Banin, U.; Cao, Y.; Katz, D.; Millo, O. *Nature* **1999**, *400*, 542.
- (30) Cao, Y.; Banin, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9692.
- (31) Millo, O.; Katz, D.; Cao, Y.; Banin, U. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 5751.
- (32) Braun, M.; Burda, C.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5548.
- (33) Mirkin, C. A.; Letsinger, R. L.; Mucic, R. C.; Storhoff, J. J. *Nature* **1996**, *382*, 607.
- (34) Alivisatos, A. P.; Johnson, K. P.; Peng, X.; Wilson, T. E.; Loweth, C. J.; Bruchez, M. P., Jr.; Schultz, P. G. *Nature* **1996**, *382*, 609.
- (35) Pileni, M. P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3358.
- (36) Legrand, J.; Ngo, A. T.; Petit, C.; Pileni, M. P. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 58.
- (37) Velev, O. D.; Lenhoff, A. M.; Kaler, E. W. *Science* **2000**, *287*, 2240.
- (38) Lin, X. M.; Jaeger, H. M.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3353.
- (39) Chung, S. W.; Markovich, G.; Heath, J. R. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6685.
- (40) Lin, J.; Zhou, W.; Kumbhar, A.; Wiemann, J.; Fang, J.; Carpenter, E. E.; O'Connor, C. J. *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 26.
- (41) Tatarikova, S. A.; Carruthers, A. E.; Dholakia, K. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 283901.
- (42) Artemyev, M. V.; Bibik, A. I.; Gurinovich, L. I.; Gaponenko, S. V.; Woggon, U. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 1504.
- (43) Döllefeld, H.; Weller, H.; Eychemüller, A. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 267.
- (44) Díaz, J. G.; Jaskólski, W.; Planelles, J.; Aizpurua, J.; Bryant, G. W. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 7484.
- (45) Peng, X.; Manna, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. *Nature* **2000**, *404*, 59.
- (46) Jacak, L.; Hawrylak, P.; Wojs, A. *Quantum Dots*; Springer: Berlin, 1998.
- (47) Chakraborty, T. *Quantum Dots*; Elsevier: Amsterdam, 1999.
- (48) Bylicki, M.; Jaskólski, W. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 15924.
- (49) Jaskólski, W.; Bosek, M.; Bylicki, M.; Planelles, J. *Vacuum* **2001**, *63*, 185.
- (50) Lorke, A.; Luyken, R. J.; Govorov, A. O.; Kothaus, J. P.; García, J. M.; Petroff, P. M. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2223.
- (51) Lieb, E. H.; Solovej, J. P.; Yngvason, J. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 10646.
- (52) Bimberg, D.; Grundmann, M.; Ledentsov, N. N. *Quantum Dot Heterostructures*; Wiley: Chichester, 2001.
- (53) Sadowski, M. L.; Potemski, M.; Gyuberg, M. *Optical Properties of Semiconductor Nanostructures*; NATO series vol. 81, Kluwer: Dordrecht, 1999.
- (54) Woggon, U. *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*; Springer-Verlag: Berlin, 1997.
- (55) Ando, T.; Arakawa, Y.; Foruka, K.; Komiya, S.; Nakashima, H., Eds.; *Mesoscopic Physics and Electronics*; Springer: Berlin, 1998.
- (56) Loss, D.; DiVincenzo, D. P. *Phys. Rev. A* **1998**, *57*, 120.
- (57) Burkard, G.; Loss, D. *Europhys. News* **2002**, *33*, 166.
- (58) Jaskólski, W.; Bryant, G. W.; Planelles, J.; Zielinski, M. *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *90*, 1075.
- (59) Planelles, J.; Díaz, J. G.; Climente, J.; Jaskólski, W. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 245302.
- (60) Serceel, P. C.; Vahala, K. J. *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 3690.
- (61) Planelles, J.; Jaskólski, J.; Aliaga, J. I. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 033306.
- (62) Planelles, J.; Climente, J.; Díaz, J. G.; Jaskólski, W. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 12537.
- (63) Efros, A. L.; Rosen, M. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7120.
- (64) Planelles, J.; Jaskólski, W. *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *65*, L67–L75.
- (65) Arnoldi, W. E. *Q. J. Appl. Math.* **1951**, *9*, 17. Saad, Y. *Numerical Methods for Large Scale Eigenvalue Problems*; Halsted Press: New York, 1991; Morgan, R. B. *Math. Comput.* **1996**, *65*, 1213.
- (66) Lehoucq, R. B.; Sorensen, D. C.; Vu, P. A.; Yang, C. *ARPACK: Fortran subroutines for solving large scale eigenvalue problems, Release 2.1*, 1998; Lehoucq, R. B.; Sorensen, D. C.; Yang, C. *ARPACK User's Guide: Solution of Large-Scale Eigenvalue Problems with Implicit Restarted Arnoldi Methods*; SIAM: Philadelphia, 1998.
- (67) Li, Y.; Voskoboinikov, O.; Lee, C. P.; Sze, S. M. *Solid State Commun.* **2001**, *120*, 79.
- (68) Li, Y.; Voskoboinikov, O.; Lee, C. P.; Sze, S. M. *Comput. Phys. Commun.* **2001**, *141*, 66.
- (69) Madelung, O.; Landolt-Börstein, Eds.; *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*; Springer-Verlag: Berlin.
- (70) Note that the presence of inversion symmetry in the sphere would suppress the piezoelectric splitting if eventually strained spheres were considered.
- (71) Some lines in the figure do not look smooth because we have made calculations for eight discrete values of the interdot distance  $d$  and plotted the lines connecting them.
- (72) This miniband structure may also be favorable for generating Bloch oscillations because damping attributed to optical phonon scattering has been suppressed.<sup>14</sup>
- (73) Axial approximation could be used for a Hamiltonian in cylindrical coordinates. However, for a more adequate comparison with results of isolated nanocrystals, the so-called spherical approximation with only two Luttinger parameters is employed in all cases.



## Tight-Binding Method and Multiband Effective Mass Theory Applied to CdS Nanocrystals: Single-Particle Effects and Optical Spectra Fine Structure

J. G. Díaz,<sup>†</sup> J. Planelles,<sup>\*,†</sup> G. W. Bryant,<sup>‡</sup> and J. Aizpurua<sup>§</sup>

Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I, Box 224, E-12080 Castelló, Spain, National Institute of Standards and Technology, 100 Bureau Drive, Stop 8423, Gaithersburg, Maryland 20899-8423, and Donostia International Physics Center, 20018, San Sebastián, Spain

Received: May 31, 2004; In Final Form: September 8, 2004

Optical spectra of CdS nanocrystals are interpreted by using both the atomistic tight-binding method and multiband effective mass theory. Both methods correctly describe the energy splitting between the two lowest optically active transitions and their relative strengths, providing the same labeling of the two main absorption peaks of the spectrum. Our calculations unambiguously show that these peaks correspond to the  $1S_{3/2} \rightarrow 1s$  and  $1P_{3/2} \rightarrow 1p$  transitions. Both zinc blende and wurtzite-type structures for CdS nanocrystals are considered. Similar optical spectra are predicted for the two lattice structures. We also study how the spectrum, and in particular, the  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$  splitting, is changed by modifying parameters, within the experimental uncertainties, including size and shape fluctuations, surface passivation and spin-orbit coupling. Our results are robust to small variations in all of these parameters.

### 1. Introduction

Progress in experimental techniques allows both the synthesis and characterization of high quality, monodisperse nanocrystals with a well-established shape, crystal structure, and a consistent surface derivatization.<sup>1–3</sup> Transmission electron microscopy (TEM) and X-ray powder diffraction (XRD) are used in combination with computer simulations to characterize nanocrystallite structural features. TEM allows imaging of individual nanocrystals and the development of a statistical description of the size and shape of the particles in a sample, whereas XRD determines the crystal structure. Different spectroscopies, such as fluorescence line narrowing and hole burning, are able to eliminate the effects of inhomogeneous broadening due to their size-selectivity so that the near-band-edge electronic fine structure can be observed.<sup>2</sup> Recently, attenuated low-energy photoelectron spectroscopy, A-LEP, has been proposed as a new technique for studying the hole states of the quantum particles (QPs), including the splitting between the light/heavy hole and split-off bands.<sup>4</sup>

Both the effective mass method (EMM) and tight-binding (TB) theory have been successfully applied to model the optical properties of quantum dots and nanocrystals. The multiband effective mass theory has correctly predicted a large resonant Stokes shift in small CdS nanocrystals<sup>5</sup> consistent with recent photoluminescence excitation measurements,<sup>6</sup> whereas the atomistic tight-binding theory has provided a detailed description of the excitonic fine structure for multilayer nanocrystals with changes in composition on the monolayer scale.<sup>7–9</sup> In the above-mentioned studies, the optical properties and the various observed phenomena are described well in terms of a single isolated dot.

In this paper, we present both tight-binding and multiband effective-mass theory to describe the electronic states and optical response of CdS nanocrystals. We determine the effects of

various uncertainties that can hinder the comparison between experiment and theory. Even though current experimental protocols can reduce the nanocrystal size distribution down to 5%, radius fluctuations in the lattice constant range are often still present in samples, even after applying standard size fractionation procedures.<sup>10</sup> Thus, size variations in the nanometer range are assumed when experimental absorption spectra are obtained for samples of colloidal CdS nanocrystals of approximately 5 nm.<sup>11</sup> Morphology is another source of uncertainty because the shape of the nanocrystals is not perfectly spherical. TEM images have confirmed that CdS nanocrystals exhibit a degree of ellipticity.<sup>12</sup> The shape of the nanocrystals has even sometimes been described in terms of thin plates rather than spheres.<sup>10</sup> The consequences of shape uncertainty may be important because ellipticity has been predicted to affect strongly the oscillator strengths of CdSe nanocrystals<sup>13</sup> and has been suggested as a factor that might affect the hole level splitting in CdS samples.<sup>4</sup> Therefore, we carried out calculations for several nanocrystal sizes and shapes within the experimental uncertainty. The CdS sizes and shapes employed in our calculations correspond to those used in ref 10 and are the same as the ones assumed in the low-temperature fluorescence<sup>11</sup> and A-LEP.<sup>4</sup>

We also assessed other possible uncertainties to check the robustness of our results. We evaluated the dependence of the low-lying hole levels on the spin-orbit parameter,  $\lambda_o$ , to see whether the surprisingly large  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$  splitting recently inferred from photoelectron spectroscopy<sup>4</sup> can be explained.

The possible existence of transitions at energies below the bulk excitonic gap is addressed by modeling the presence of surface states that might arise as a consequence of an incomplete passivation of the dangling bonds by the organic ligands capping the nanocrystal (tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO)<sup>10</sup> or tio-/arachidic acids<sup>4</sup>). Finally, we evaluated the influence of the crystal lattice on the spectrum for the two polymorphic forms of CdS: zinc blende and wurtzite.

Our results are robust to these uncertainties. Because tight-binding is an atomistic theory, well suited for modeling small

\* Corresponding author. E-mail: planelle@exp.uji.es.

<sup>†</sup> Universitat Jaume I.

<sup>‡</sup> National Institute of Standards and Technology.

<sup>§</sup> Donostia International Physics Center.

## TB and EMM Applied to CdS Nanocrystals

nanocrystals, whereas multiband effective mass theory, based on a continuum model, provides a simple labeling of the electronic states according to the global (envelope) symmetries of the nanodots, the combined use of both methods provides a good description of the near-band-edge structure in semiconductor nanocrystals.

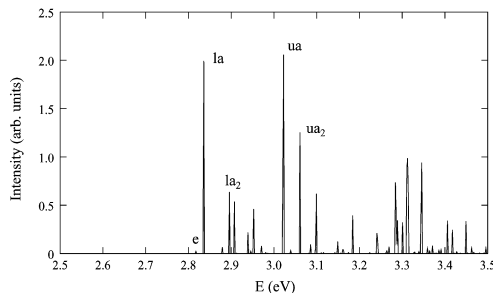
## 2. Theory and Computational Details

**2.1. Tight-Binding Theory.** The tight-binding approach is an atomistic method that allows a precise, unambiguous modeling of the effects of dot size, shape, and atomic-scale variations in composition. In the TB calculations that we present here, we assume that the atoms in the dot can be located on a common regular face-centered cubic (fcc) lattice (zinc blende structure) or, alternatively, a hexagonal close packed (hcp) structure (wurtzite-type) with a two-atom basis. In our model, each atom is described by its outer valence  $s$  orbital, the three outer  $p$  orbitals, and a fictitious excited  $s^*$  orbital that is included to mimic the effects of higher-lying states. The TB parameters for this basis set are taken from the zinc blende model of ref 14. By rotating the axes (to correctly describe the two different local environments for the two types of atoms in the wurtzite unit cell), we transformed the zinc blende TB parameters into the wurtzite parameters. The wurtzite bulk bands that resulted from transplanting the zinc blende parameters are in good agreement with ref 15. Spin-orbit coupling is also incorporated in our calculations. In the TB model, the spin-orbit interaction is determined by the parameter  $\lambda_i = \langle x_i, \uparrow | H_{SO} | z_i, \downarrow \rangle$ , where  $i = a$  (anion),  $c$  (cation).

In our model, coupling between atoms is limited to nearest neighbors. There are 13 different on-site and off-site parameters plus two extra parameters ( $\lambda_a$  and  $\lambda_c$ ) that describe the spin-orbit coupling. We set  $\lambda_c = 0$  because spin-orbit coupling in the conduction band is negligible.  $\lambda_a$  is set to 30 meV to reproduce the bulk spin-orbit splitting, unless otherwise stated. Once the nanocrystal structure was defined, the electron and hole eigenvalues were found by diagonalizing the TB Hamiltonian by means of an iterative solver. The effects of surface states in our calculations are excluded by passivating the surface dangling bonds unless otherwise specified. In our calculations, we simulate passivation by shifting the energy of each dangling bond by  $V_s = 100$  eV so that dangling bonds do not modify states near the band gap.

We estimate the energies of optical transitions by the differences between the energies of the electron and hole single-particle states, ignoring excitonic effects as they would yield, basically, a parallel shift of the spectrum. TB oscillator strengths are calculated by evaluating the dipole matrix elements using the electron and hole eigenstates. In the TB approach, dipole matrix elements are not needed to define the Hamiltonian. We estimate the dipole matrix elements between bonding orbitals on the same atom by using calculated atomic dipole matrix elements.<sup>16</sup> The dipole matrix elements between bonding orbitals on nearest neighbor sites are chosen by reasonable guesses. The qualitative structure of the calculated spectra is insensitive to variations, within a bond length, of the bonding orbital dipole matrix elements. However, the absolute magnitude of the spectra does depend on the choice of these parameters. Because we are interested in relative strengths of different peaks, but not in absolute magnitudes, our results will not be sensitive to small variations of the selected parameters.

**2.2. Multiband Effective Mass Method.** We have also performed multiband calculations based on the  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  method and the envelope function approximation (EFA). We use the six-band Luttinger-Kohn Hamiltonian in the spherical ap-



**Figure 1.** Near-band-edge optical spectrum for an  $8a$  CdS nanocrystal. Transitions corresponding to the experimental emission ( $e$ ), lowest absorption ( $la$ ) and first upper absorption ( $ua$ ) peaks are indicated. Transitions involving split-off states  $1S_{1/2} \rightarrow 1s$  ( $la_2$ ) and  $1P_{1/2} \rightarrow 1p$  ( $ua_2$ ) are also shown. The atomic dipole moments used for these calculations were  $\langle s | x | p_x \rangle = 0.053$  nm (S), 0.095 nm (Cd);  $\langle s^* | x | p_x \rangle = 0.032$  nm (S), 0.07 nm (Cd). The dipole moment between overlapping bond orbitals from nearest neighbors  $i$  and  $j$  was  $\langle i, bo | x | j, bo \rangle = 0.01$  nm.

proximation to describe holes. Only the angular momentum  $F = J + L$ , where  $J$  is the Bloch band-edge angular momentum ( $3/2$  for heavy and light holes and  $1/2$  for split-off holes) and  $L$  is the envelope angular momentum of the spherical dot, commutes with the hole Hamiltonian. Then, hole states are eigenstates of  $F$  and  $F_z$

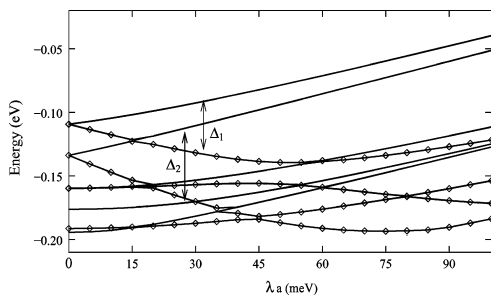
$$|FF_z; nQ\rangle = \sum_{JL} \sum_{QJL_z} \langle JJ_z LL_z; FF_z \rangle \langle JJ_z \rangle |nLL_z\rangle \quad (1)$$

where  $|JJ_z\rangle$  are the appropriate Bloch band-edge states,  $\langle r | nLL_z \rangle = f_{nL}(r) Y_{LL_z}$ ,  $f_{nL}(r)$  are radial envelope functions, and  $Y_{LL_z}$  are spherical harmonics. We label hole states by the notation  $nQ_F$  that indicates the hole radial quantum number  $n$ , and the spectroscopic notation,  $Q_F$ , for the lowest value of the envelope angular momentum corresponding to a given  $F$ . The three different radial components  $f_{nL}(r)$  of the envelope function are solutions of a set of second-order coupled differential equations for the radial part of the six-band Luttinger-Kohn Hamiltonian. This Hamiltonian depends on three parameters: two Luttinger parameters,  $\gamma$  and  $\gamma_1$ , and the split-off coupling,  $\Delta$ .

Because CdS is a wide gap semiconductor ( $E_g \approx 2.5$  eV), the one-band model can describe accurately the conduction band. The electron states are products of the Bloch conduction band-edge state  $|S\sigma\rangle$  and the envelope functions  $|nLL_z\rangle$ . The one-band effective mass radial equation is solved numerically to determine  $f_{nL}(r)$ .

## 3. Results

We calculate the optical spectrum of an isolated CdS nanocrystal  $8a$  in diameter, where  $a$  is the lattice constant ( $a = 0.6$  nm). The resulting spectrum is shown in Figure 1. Two main transitions labeled as  $la$  and  $ua$  can be seen. The splitting between these two strong absorption peaks is 187 meV. Our calculations show that the hole ground state (or highest occupied molecular orbital, HOMO) is a  $P$  state, in accordance with photoluminescence experiments.<sup>6</sup> This causes a resonant Stokes shift (the energy difference between the lowest energy absorbing state and the emitting state) of 18 meV. The ground-state exciton (transition labeled as  $e$  in Figure 1) that appears at 2.817 eV is barely visible and corresponds to the  $1P_{3/2} \rightarrow 1s$  transition. Tight-binding calculations show that the transition strengths are determined primarily by the spatial symmetry of the electron



**Figure 2.** Dependence of the lowest hole states in an 8a CdS nanocrystal on the spin-orbit coupling interaction,  $\lambda_a$ .  $\Delta_1$  labels the  $1P_{3/2} - 1P_{1/2}$  splitting at  $\lambda_a = 30$  meV, and  $\Delta_2$  the  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$  splitting at the same  $\lambda_a$  value. Quartet states are represented by a solid line, whereas for doublets, we employ open diamonds.

and hole states. Thus, the ground state is a weakly active dim exciton because of the spatial symmetry of the states involved.

The lowest strong peak (labeled as  $la$ ) is 18 meV Stokes shifted and corresponds to the  $1S_{3/2} \rightarrow 1s$  transition, where  $1S_{3/2}$  is the first excited hole level. The  $ua$  peak corresponds to a transition between the hole ground state,  $1P_{3/2}$ , and the first excited electron state,  $1p$ . The calculation of the oscillator strengths shows that this transition should approximately have the same intensity as the  $1S_{3/2} \rightarrow 1s$ , as shown in Figure 1. The  $1S_{1/2} \rightarrow 1s$  calculated transition ( $la_2$  in the spectrum) appears only 60 meV higher in energy than the lowest strong transition peak and is about three times lower than the  $1S_{3/2} \rightarrow 1s$  ( $la$ ) and  $1P_{3/2} \rightarrow 1p$  ( $ua$ ) transitions. These intensity differences come from the fact that the  $1S_{1/2}$  state exhibits a charge distribution displaced in the radial direction that leads to a small overlap with the  $1s$  electron state.

A-LEP spectroscopy was employed in ref 4 to study the valence band states of a matrix with six layers of CdS nanoparticles, with the same average size (5 nm in diameter), embedded in Langmuir-Blodgett films of variable mixtures of arachidic or thioarachidic acids. The photoelectron difference spectrum in ref 4 shows two main peaks separated by about 200 meV. Because collective properties and miniband formation appear only for highly interacting touching nanocrystals (see e.g., refs 17 and 18), the hole energy levels should be interpreted well in terms of a single dot. The observed ionization potential provides evidence that these two peaks involve intrinsic hole states of the nanoparticle and were assigned to the  $1S_{3/2}$  and  $1S_{1/2}$  depleted hole states, the splitting existing between them being related to the splitting between the HH-LH and the split-off bands.

The energy difference between the  $1S_{3/2}$  and the  $1S_{1/2}$  states calculated with our model just amounts to 60 meV, far from the above-mentioned 200 meV. Several reasons were given in ref 4 to justify the surprisingly large spin-orbit splitting. To check the influence of spin-orbit coupling on the lowest valence band levels, we performed calculations for different values of the spin-orbit coupling parameter  $\lambda_a$ . While changing  $\lambda_a$ , all other TB parameters were kept fixed (we can do this because bulk gaps and masses do not change much with  $\lambda_a$ ). Figure 2 shows the dependence of low-lying hole energy states on  $\lambda_a$ . In the absence of spin-orbit coupling, the three lowest hole states are 6-fold degenerate (including the spin degeneracy). The spin-orbit coupling lifts the degeneracy and produces a 4-fold degenerate state, connected with the light and heavy hole bands, and a 2-fold degenerate state, the split-off band. Higher

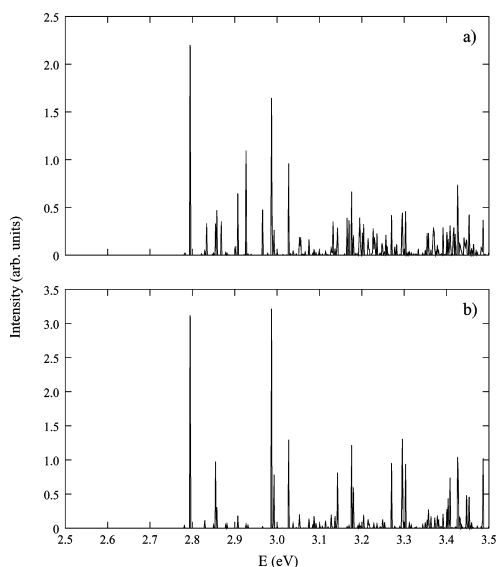
hole states can be 2-, 4-, or 6-fold degenerate. (We point out that the labeling of TB states is quite straightforward in absence of spin-orbit coupling. However, once the spin-orbit is included, there is a mixing of states and the labeling is not obvious. Energy shifts versus spin-orbit interaction strength, the oscillator strength of electron-hole transitions, and a comparison with  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  results provide us with a guide for labeling.) In bulk CdS, the zone-center splitting between the split-off band and the light and heavy hole bands is about 80 meV. We can reproduce this splitting for bulk CdS by choosing  $\lambda_a = 30$  meV. Therefore, we assumed this value for calculating the optical spectrum given in Figure 1. For  $\lambda_a = 30$  meV, the level splitting between  $1P_{3/2}$  and  $1P_{1/2}$ , labeled by  $\Delta_1$ , is 39 meV (this is the separation existing between the  $ua$  and  $ua_2$  transitions corresponding to the  $1P_{3/2} \rightarrow 1p$  and  $1P_{1/2} \rightarrow 1p$  transitions). The separation between the  $1S_{3/2}$  and  $1S_{1/2}$  has been labeled as  $\Delta_2$  and amounts to 60 meV. Increasing  $\lambda_a$  further separates the  $1S_{3/2}$  and  $1S_{1/2}$  states. This splitting increases linearly with  $\lambda_a$  until  $\lambda_a \approx 60$  meV. The slope for the  $1S_{1/2}$  state then decreases, flattening for higher values of  $\lambda_a$ . At  $\lambda_a \approx 100$  meV, the slopes for the  $1S_{3/2}$  and  $1S_{1/2}$  curves are nearly the same and the splitting between both states is 132 meV, still far from 200 meV. The same qualitative behavior that is displayed in Figure 2 is obtained for a nanocrystal with a radius that is larger by one lattice constant, so size uncertainty will not change the comparison.

The low-lying hole levels (HH-LH states) shift linearly as  $\lambda_a$  increases. However, the optical spectra obtained with higher  $\lambda_a$  values exhibit the same general features as the spectrum at  $\lambda_a = 30$  meV, that is, two strong peaks corresponding to the  $1S_{3/2} \rightarrow 1s$  and  $1P_{3/2} \rightarrow 1p$  transitions split about 200 meV, and a ground-state transition that remains as a dim exciton regardless of the spin-orbit coupling. By assuming  $\lambda_a = 100$  meV, we can slightly reduce the Stokes shift (from 19 to 11 meV). The oscillator strengths corresponding to the transitions involving split-off states  $1S_{1/2} \rightarrow 1s$  ( $la_2$ ) and  $1P_{1/2} \rightarrow 1p$  ( $ua_2$ ) decrease as  $\lambda_a$  increases.

We also considered radius variations in the lattice constant range according to the size distributions obtained in ref 10. The optical spectra obtained for quantum dots of sizes ranging from 42 to 54 Å exhibit the same qualitative features as the spectrum in Figure 1, with the only difference being the reduction of the  $ua-la$  splitting by about 50 meV when the radius is increased by a lattice constant.

The influence of ellipticity on the fine structure spectra has been also evaluated because TEM images show that CdS nanocrystals exhibit a degree of ellipticity.<sup>4,12</sup> To see how the optical spectrum is changed when oblate nanocrystals elongated in the  $z$  direction are considered, we carried out calculations for nanoparticles with a varying degree of ellipticity ( $\mu_0$ ).  $\mu_0$  is defined as  $\mu_0 = c_0/b_0 - 1$ , where  $c_0$  is the length of the long  $z$  axis and  $b_0$  is the length of the two short axes. We have considered  $\mu_0$  values in the range of 0–0.25 ( $b_0$  is kept fixed and  $c_0$  is varied). Figure 3a corresponds to the absorption spectrum for a highly oblate nanocrystal ( $\mu_0 = 0.25$ ). The form of the spectrum is similar to the one in Figure 1, however some differences may be pointed out. On one hand, a red shift of all of the transitions is observed. The magnitude of the red shift is almost the same for all transitions. We notice slight differences only for highly oblate nanocrystals, such as those shown in Figure 3. Here, the  $la$  absorption peak is red shifted by 40 meV, a bit more than the  $ua$  absorption peak (35 meV). This stronger  $la$  shift leads to a reduction in the resonant Stokes shift, from 19 to 14 meV, and an increase in the  $ua-la$  splitting to 192

## TB and EMM Applied to CdS Nanocrystals



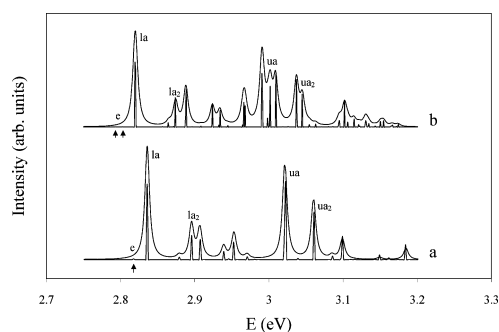
**Figure 3.** Optical spectra for a highly oblate  $b_0 = 8a$  CdS nanocrystal ( $\mu_0 = 0.25$ ) using (a) nonpolarized light; (b)  $z$  polarized light.

meV. On the other hand, the nanocrystal anisotropy leads to a splitting of degenerate energy levels. This can be seen in the upper part of the spectrum ( $ua$  and upward) where a sequence of low-intensity peaks appears. In particular, the crystal anisotropy lifts the degeneracy of the  $1S_{3/2}$  hole state, which splits into the  $F_z = 1/2$  and  $3/2$  components. However, the magnitude of this splitting is in the meV range and does not substantially modify the  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$  separation which remains about 62 meV. Thus, our calculations indicate that ellipticity cannot be responsible for the enhancement of the  $1S_{3/2} - 1S_{1/2}$  splitting, as suggested in ref 4. Oscillator strengths in the optical spectra are also modified by changes in the morphology of the nanocrystals. In fact, the intensity of the  $ua$  transition in Figure 3a decreases (although  $ua$  remains as the second strongest absorption peak) as a consequence of the difference in confinement along the  $z$  direction. The  $la$  and  $ua$  transitions have nearly the same intensity only for light polarized in the  $z$  direction as shown in Figure 3b.

We try additionally to explain the existence of transitions at energies below the bulk excitonic gap observed in refs 4 and 12. In the experimentally studied samples, the nanocrystals were capped with variable mixtures of arachidic and thioarachidic acids. As shown in ref 12, the oxygen and sulfur ligands exhibit a strong tendency to bind to the Cd cation. In a previous tight-binding study of the surfaces of unreconstructed CdSe nanocrystals,<sup>19</sup> Hill and Whaley showed that saturation with oxygen ligands very effectively removes Cd dangling orbitals from the band-gap region but is relatively ineffective at removing anion dangling orbitals, implying that electron traps would be removed but some hole traps would remain when capping by oxygen-coordinating ligands. Therefore, we investigated whether the lack of passivation of surface S atoms can explain the existence of these band-gap states.

When just surface cations are passivated, an anion-derived surface-state band at about 0.5 eV above the valence band edge exists. This band provides a series of weak, lower-energy transitions starting from 2.2 eV, which may explain the

## J. Phys. Chem. B, Vol. 108, No. 46, 2004 17803



**Figure 4.** Near-band-edge optical spectra for a  $8a$  CdS nanocrystal in the (a) zinc blende and (b) wurtzite lattice structure. Lorentzians of width 10 meV are used to convolute the spectra. We employ the same labeling as that in Figure 1. The atomic dipole moments used for these calculations are those mentioned previously.

experimental absorption peaks at about 2.3 eV in ref 4. However, in the present model (only surface cations passivated), the influence of surface states on the internal electronic states destroys the form of the spectrum given in Figure 1. None of the transitions can be related to transitions of the fully passivated nanocrystal. For a better TB model of the medium surrounding the nanodot, we considered a CdS nanocrystal of radius  $4a$  with a ZnS layer of thickness  $a$ . ZnS has a larger band gap than CdS and is used to passivate CdS dangling bonds and enhance the photoluminescence of CdS. As shown in ref 20, the resulting spectrum exhibits two strong transitions split by about 200 meV, corresponding to the  $1S_{3/2} \rightarrow 1s$  and  $1P_{3/2} \rightarrow 1p$  transitions, that coexist with a series of weak transitions involving surface states. Thus, incomplete passivation of surface S dangling bonds provides a reasonable explanation for the existence of states in the bulk band gap and is more likely than the existence of intrinsic gap states,<sup>21</sup> as suggested in ref 4. We find no evidence for intrinsic gap states in bare CdS.

Finally, we evaluated the effect of the crystal structure on the optical spectrum. Depending upon growth conditions, CdS crystallites can be obtained in either zinc blende or wurtzite structure. In fact, small variations in the temperature of synthesis determine which of two polymorphic forms the CdS nanocrystals will adopt.<sup>22</sup> In Figure 4, we compare the optical spectra obtained for both lattice structures. As expected, the reduction of symmetry in the wurtzite structure increases the number of transitions. However, their splittings are not large enough to destroy the form of the spectrum obtained for the zinc blende structure. Thus, the triply degenerate electron states (6-fold if we consider the spin) corresponding to the irreducible representation  $T$  convert into 1- and 2-fold degenerate states represented by the irreducible representations  $A$  and  $E$ , respectively, for the wurtzite structure. For the  $1p$  electron states, this splitting is 7 meV, whereas the first 4-fold hole levels (considering spin),  $1P_{3/2}$  and  $1S_{3/2}$ , split by 10 and 1 meV, respectively. (Confinement leads to the discretization of the bulk bands so that the crystal field may split the resulting discrete levels in a different extension. In our case, the calculated  $1P_{3/2}$  crystal field splitting (10 meV) is on the order of the experimentally determined 16 meV HH-LH bulk subbands splitting,<sup>23</sup> whereas the  $1S_{3/2}$  level has an almost negligible splitting (1 meV). The discrete level splitting can be related to the anisotropy introduced by the crystal field in the set  $(p_x, p_y, p_z)$  and will depend on the wave function coefficient distribution of the different states of the corresponding multiplet.)

The general features in the spectra that were obtained for zinc blende nanocrystals are also obtained for wurtzite nanocrystals. In fact, after convoluting the spectra with Lorentzians of 10 meV width, the same optical structure is revealed. The separation between the *la* absorption band ( $1S_{3/2} \rightarrow 1s$  transitions) and the center of the band labeled as *ua* ( $1P_{3/2} \rightarrow 1p$  transitions) is 180 meV, and the splitting with the corresponding split-off bands (*la*<sub>2</sub> and *ua*<sub>2</sub>) is approximately maintained (55 and 40 meV, respectively). The arrows in Figure 4 indicate that for a dot with a wurtzite lattice the lowest  $1P_{3/2} \rightarrow 1s$  transition, which is degenerate and barely visible in a zinc blende dot, splits but remains weak. This additional splitting enhances the Stokes shift from 18 to 27 meV.

Multiband effective mass theory, based on the continuum model for the atomic lattice and  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  and envelope function approach, has also been used to model the near-band-edge fine structure. In principle, the tight-binding model is better suited than the EMM for describing small nanocrystals. Traditionally, the EMM has some difficulty reproducing energy gaps at small sizes.<sup>14</sup> However, we have obtained the same qualitative picture when the EMM was employed. As crystal structure does not modify the general aspect of the optical spectrum, a zinc blende Hamiltonian is assumed for simplicity in the EMM calculations. The splitting between *ua* and *la* transitions is the difference between the large  $1s - 1p$  electron levels separation and the much smaller Stokes shift. For the EMM calculation, we assumed a barrier of finite height (4 eV) to model the surrounding medium. To prevent significant leakage of the electron wave function into the external medium, we assumed an electron mass  $m_e = 1.0$  outside the nanocrystal, which is much larger than the CdS electron mass ( $m_e^* = 0.2$ ) inside the dot. The  $1s-1p$  splitting calculated in the EMM approach is 219 meV, as compared to 203 meV obtained with TB. They agree within the range of typical experimental uncertainty (30 meV). The position of the  $1p$  state predicted by EMM is 7 meV lower than the one predicted by TB, whereas the  $1s$  state is about 23 meV more bound in EMM.

$1S_{3/2}$  and  $1P_{3/2}$  hole levels are nearly degenerate in EMM. In fact, from employing the Luttinger parameters  $\gamma = 0.544$  and  $\gamma_1 = 2.012$  (extracted from ref 23), we found that  $1S_{3/2}$  is the hole ground state, in disagreement with the experimental evidence. The  $1S_{3/2}-1P_{3/2}$  splitting obtained with such choice is 11 meV. To obtain  $1P_{3/2}$  as the hole ground state, we decreased the light hole/heavy hole ( $m_{lh}/m_{hh}$ ) ratio below 0.215.<sup>6</sup> In the literature, we found considerable dispersion in the  $\gamma$  and  $\gamma_1$  values for the CdS nanocrystals.<sup>5,23-26</sup> The first two references provide energy positions closer to the ones obtained with TB. We performed calculations within the range determined by these two references,  $\gamma_1 \approx (2.0, 2.3)$  and  $\gamma \approx (0.5, 0.9)$ . By taking pairs of parameters that exhibit a low  $m_{lh}/m_{hh}$  relationship, such as  $\gamma = 0.80$  and  $\gamma_1 = 2.00$ , we get a Stokes shift of 13 meV, which provides a *ua-la* splitting of 206 meV. We must stress at this point that the Stokes shift will only be observed if at least a six-band model (heavy and light hole and split-off bands included) is considered. In the limit of  $\Delta_{SO} \rightarrow \infty$  (four-band model), the  $1S_{3/2}$  is always the hole ground state in the EMM (note that in the TB, even when the spin-orbit vanishes, the ground state can be either S or P depending on the surface passivation).

The magnitude of the  $1S_{3/2}-1S_{1/2}$  splitting has also been evaluated in EMM. By assuming the parameters from ref 23 ( $\gamma = 0.544$ ,  $\gamma_1 = 2.012$ ), we obtained a separation of 66 meV, almost identical to the one predicted in TB. This splitting reduces when  $\gamma$  is increased and amounts to 52 meV for  $\gamma = 0.8$  and

$\gamma_1 = 2.0$ . We determined the influence of an arbitrary increase in the spin-orbit coupling parameter  $\Delta$  on the above-mentioned splitting. Even employing the Luttinger parameters reported in ref 23 and a  $\Delta$  value three times larger than those assumed in the literature,<sup>5</sup> the  $1S_{3/2}-1S_{1/2}$  splitting only reaches 110 meV.

In summary, both tight-binding and effective mass theory provide similar description for the near-band-edge electronic states and the fine structure in the optical spectra of CdS nanocrystals. This description leads us to assign the main absorption peaks in the spectra. Our calculations are robust to variations in size, shape of the nanocrystals, spin-orbit coupling, surface passivation, and lattice structure within the uncertainty of these parameters.

The magnitude of the  $1S_{3/2}-1S_{1/2}$  splitting has also been evaluated. Both TB and EMM predict a separation significantly lower than the one suggested in ref 4 from A-LEP spectroscopy. Morphological distortion from the spherical shape of the nanocrystals, high values of the spin-orbit coupling parameter, and different dot sizes in the range of the experimental uncertainty cannot provide for such large splitting. The agreement of atomistic TB and macroscopic EMM approaches calls for new experiments to determine the origin of the doublet in the difference A-LEP spectrum.

**Acknowledgment.** Financial support from MEC-DGI project CTQ2004-02315/BQU and UJI-Bancaixa project P1-B2002-01 are gratefully acknowledged. Generalitat Valenciana FPI grant (JD) is also acknowledged.

#### References and Notes

- (1) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- (2) Mews, A.; Kadavanich, A. V.; Banin, U.; Alivisatos, A. P. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, R13242.
- (3) Cao, Y. W.; Banin, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9692.
- (4) Samokhvalov, A.; Berfeld, M.; Lahav, M.; Naaman, R.; Rabani E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8631.
- (5) Li, J.; Xia, J.-B. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 12613.
- (6) Yu, Z.; Li, J.; O'Connor D. B.; Wang L.-W.; Barbara P. F. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5670.
- (7) Little, R. B.; El-Sayed, M. A.; Bryant, G. W.; Burke, S. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 1813.
- (8) Pérez-Conde, J.; Bhattacharjee, A. K. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 235303.
- (9) Bryant, G. W.; Jaskólski, W. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 205320.
- (10) Trindade, T.; O'Brien, P.; Zhang, X. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 523.
- (11) Koberling, F.; Mews, A.; Basché, T. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 1921.
- (12) Guo, S.; Konopny, L.; Popovitz-Biro, R.; Cohen, H.; Porteau, H.; Lifshitz, E.; Lahav, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9589.
- (13) Albe, V.; Jouanin, C.; Bertho, D. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 4713.
- (14) Lippens, P. E.; Lannoo, M. *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 10935.
- (15) Wang, Y. R.; Duke, C. B. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 6417.
- (16) Fraga, S.; Muszyńska, J. *Atoms in External Fields*; Elsevier: New York, 1981.
- (17) Díaz, J. G.; Planelles, J.; Jaskólski, W.; Aizpurua, J.; Bryant, G. W. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 7484.
- (18) Díaz, J. G.; Planelles, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2873.
- (19) Hill, N. A.; Whaley, K. B. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2831.
- (20) Bryant, G. W.; Jaskólski, W. Surface States in Passivated, Unpassivated and Core/Shell Nanocrystals: Electronic Structure and Optical Properties. In *Quantum Dots, Nanoparticles and Nanowires*; Proceedings of the MRS 2003 Fall Meeting, Vol. 789, Dec. 1-5, 2003; Guyot-Sionnest, P.; Mattoussi, H.; Woggon, U.; Wang, Z.-L., Eds.; Materials Research Society: Warrendale, PA, 2004.
- (21) Sercel, P. C.; Efros, A. L.; Rosen, M. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2394.
- (22) Kobayashi, M.; Nakamura, S.; Wakao, K.; Yoshikawa, A.; Takahashi, K. *J. Vac. Sci. Technol., B* **1998**, *36*, 1317.
- (23) Madelung, O., Ed. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*; Springer-Verlag: Berlin, 1982.
- (24) Fonoberov, V. A.; Pokatilov, E. P.; Balandin A. A. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 085310.
- (25) Pokatilov, E. P.; Fonoberov, V. A.; Fomin, V. M.; Devreese, J. T. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 245328.
- (26) Efros, A. L.; Rosen, M. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7120.





## Theoretical Characterization of Triangular CdS Nanocrystals: A Tight-Binding Approach

J. G. Díaz and J. Planelles\*

Departament de Ciències Experimentals, UJI, Box 224, E-12080 Castelló, Spain

Received July 2, 2004. In Final Form: September 14, 2004

We provide theoretical modeling of the optical spectrum of recently synthesized triangular CdS nanocrystals by means of atomistic tight-binding theory. Both zinc blende and wurtzite structures are considered. Optical properties predicted for triangular prisms are very different from the ones obtained for tetrahedral quantum dots when *z*-polarized light is employed. In particular, the ground transition is dim for triangular prisms, whereas it is bright and highly intense for tetrahedra. The high sensitivity of the fine optical properties on the quantum dot shape allows us to discriminate between truncated tetrahedra and triangular prisms and also to estimate the thickness of the nanocrystals.

### 1. Introduction

CdS nanocrystals are nowadays almost routinely synthesized by means of wet chemistry methods. Present experimental techniques allow both the synthesis and characterization of high-quality, monodisperse nanocrystals with a well-established shape and crystal structure and a consistent surface derivatization.<sup>1–4</sup> The optical properties and fine structure of such nanocrystals have been successfully modeled and interpreted by both the effective mass method (EMM)<sup>4–6</sup> and atomistic tight-binding (TB) theory.<sup>7,8</sup> Atomistic tight-binding theory is particularly well-suited to provide a detailed description of the optical fine structure of nanocrystals with changes in composition and morphology on the monolayer scale.

Conventional colloidal procedures lead to quasi-spherical CdS nanocrystallites (they exhibit a certain degree of ellipticity<sup>1,2</sup>), often crystallized in a wurtzite structure. However, the particular crystal structure and shape of quantum dots are strongly dependent on the growth conditions. Recently, use of reverse micelles in colloidal self-assembly techniques has been employed in order to synthesize triangular CdS nanostructures.<sup>9,10</sup> While spherically symmetric quantum dots have received a great deal of attention, much less theoretical work has been devoted to nanocrystals with equilateral triangular faces. Only a few theoretical papers deal with tetrahedra<sup>6,11</sup> and, to the best of our knowledge, fine optical properties of triangular prisms have not been modeled so far. Hence, characterization of these new triangular CdS prisms calls for theoretical modeling.

Electron diffraction patterns performed in refs 9 and 10 show diffractions corresponding to a hexagonal structure, which leads us to the conclusion that the isolated particles are highly crystallized in a wurtzite structure with a homogeneous surface. However, a weak diffraction due to a cubic structure was also observed and this meant that the presence of zinc blende nanocrystals cannot be excluded. We therefore include calculations for the two polymorphic forms of CdS: zinc blende and wurtzite.

The shape of the synthesized triangular nanocrystals was determined by transmission electron microscopy (TEM). To answer the question of whether the nanocrystals are flat triangles (triangular prisms) or pyramids (tetrahedra), tilt experiments were performed. TEM patterns at large tilts seem to indicate that they are triangular prisms. This issue is of great importance, since the optical properties predicted for both geometries strongly differ when *z*-polarized light is employed, as we show in this paper. Unfortunately, under such large tilts (+54°, –58°) it is not possible to perform high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and the images obtained are not well-resolved. Thus, the distinction between truncated tetrahedra and triangular prisms remains as an open question.<sup>9,10</sup> We will show that the geometry-dependent optical properties of such nanocrystals would allow a discrimination to be made between the two geometries, especially when using *z*-polarized light. (The nanocrystals are obtained in a micellar solution and afterward deposited on a film, where it is found that they are characterized by a triangular shape in which they have a common well-defined (perpendicular) *z*-axis.) Therefore, *z*-polarized spectra may be used as a complementary tool to TEM to determine both geometry and crystal structure. Absorption spectra also allow us to evaluate the thickness of the prisms, which is another parameter that is difficult to obtain from TEM images.

### 2. Theory and Computational Details

The tight-binding approach is an atomistic method that allows a precise, unambiguous modeling of the effects of dot size and shape and atomic-scale variations in compositions. In the TB calculations that we present here, we assume that the atoms in the dot can be located on a common regular face-centered cubic (fcc) lattice (zinc blende structure) or, alternatively, on a hexagonal close-packed (hcp) (wurtzite-type) structure with a two-atom

\* Corresponding author. E-mail: planelle@exp.uji.es.

(1) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.

(2) Trindade, T.; O'Brien, P.; Zhang, X. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 523.

(3) Koberling, F.; Mews, A.; Basché, T. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 1921.

(4) Yu, Z.; Li, J.; O'Connor, D. B.; Wang, L.-W.; Barbara, P. F. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5670.

(5) Li, J.; Xia, J.-B. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 12613.

(6) Fonoberov, V. A.; Pokatilov, E. P.; Balandin, A. A. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 085310.

(7) Lippens, P. E.; Lannoo, M. *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 10935.

(8) Díaz, J. G.; Planelles, J.; Bryant, G. W.; Aizpurua, J. *J. Phys. Chem. B*, accepted for publication.

(9) Pinna, N.; Weiss, K.; Urban, J.; Pileni, M.-P. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 261.

(10) Pinna, N.; Weiss, K.; Sack-Kongehl, H.; Vogel, W.; Urban, J.; Pileni, M.-P. *Langmuir* **2001**, *17*, 7982.

(11) Fonoberov, V. A.; Pokatilov, E. P.; Fomin, V. M.; Devreese, J. T.; *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 127402.

(12) Wang, Y. R.; Duke, C. B. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 6417.

basis. In our model, each atom is described by its outer valence  $s$  orbital, the three outer  $p$  orbitals, and a fictitious excited  $s^*$  orbital that is included in order to mimic the effects of higher lying states. The TB parameters for this basis are taken from the zinc blende model in ref 7. By rotating axes (in order to correctly describe the two different local environments for the two types of atoms in the wurtzite unit cell), we transform the zinc blende TB parameters into the wurtzite ones. The wurtzite bulk bands that result from transplanting the zinc blende parameters are in good agreement with ref 12.<sup>12</sup> Spin-orbit coupling is also incorporated in our calculations. In the TB model, the spin-orbit interaction is determined by the parameter  $\lambda_i = \langle x_i | H_{S-O} | z_i \rangle$ , where  $i = a$  (anion),  $c$  (cation).

In our model, coupling between atoms is limited to nearest neighbors. There are 13 different on-site and off-site parameters plus two extra parameters ( $\lambda_a$  and  $\lambda_c$ ) that describe the spin-orbit coupling. We set  $\lambda_c = 0$ , because spin-orbit coupling in the conduction band is negligible.  $\lambda_a$  is set to 30 meV, since for this value we reproduce the bulk CdS zone-center splitting between the split-off band and the light and heavy hole bands (80 meV). Once the nanocrystal structure is defined, the electron and hole eigenvalues are found by diagonalizing the TB Hamiltonian by means of an iterative solver. The effects of surface states in our calculations are excluded by passivating the surface dangling bonds. In the calculations, we simulate passivation by shifting the energy of each dangling bond by  $V_s = 100$  eV, so that dangling bonds do not modify states near the band gap.

We estimate the energies of the different transitions by means of the differences between the energies of the electron and hole single-particle states. TB oscillator strengths are calculated by evaluating the dipole matrix elements using the electron and hole eigenstates. In this approach, dipole matrix elements are not needed to define the Hamiltonian. We evaluate the dipole matrix elements between bonding orbitals on the same atom by using calculated atomic dipole matrix elements.<sup>13</sup> The dipole matrix elements between bonding orbitals on nearest neighbor sites are chosen by reasonable guesses. The qualitative structure of the calculated spectra is insensitive to variations, within a bond length, of the bonding orbitals dipole matrix elements. However, the absolute magnitudes of the spectra do depend on the choice of these parameters. Since we are interested in relative strengths of different peaks, but not in absolute magnitudes, our results will not be sensitive to small variations in the selected parameters.

### 3. Results

The optical spectra of an isolated CdS triangular prism with 10 nm basis edge are calculated for different values of the height,  $h$ , from  $h = 4a$  (2.4 nm) up to  $h = 10a$  (6 nm) in steps of one lattice constant ( $a \approx 0.6$  nm), because photoelectron spectroscopy performed in refs 9 and 10 suggests  $h$  to be within the 3 and 6 nm range. The shorter  $h = 4a$  calculation has also been included to allow a better comparison to be made with (truncated) tetrahedra. Both polymorphic forms of CdS—zinc blende and wurtzite—are considered.

We first deal with the case of triangular prisms built up in a zinc blende structure. Figure 1 shows the nonpolarized (left-hand side) and  $z$ -polarized spectra (right-hand side) calculated for different heights. The main

transitions in the nonpolarized spectra involve the ground electron level. Excitations from the first three hole levels to the ground electron level give rise to the transitions that exhibit a remarkable oscillator strength labeled as  $l$ ,  $m$ , and  $n$ , whereas only the transitions  $o_i$  involve the first excited electron level, which is 2-fold degenerate (4-fold degenerate, including spin) (see Table 1). The transition between the ground hole and ground electron energy states exhibits the highest oscillator strength for all the cases studied, except for  $h = 10a$ . In this case, the transition from the first excited hole state becomes the dominant one, with a slightly stronger oscillator strength than the one observed for the ground transition. In contrast, the ground transition becomes almost dark (dim) when  $z$ -polarized is employed. This causes a resonant Stokes shift (the energy difference between the lowest energy absorbing state and the emitting one) with a magnitude that is strongly dependent on the height of the prism, ranging from 21 meV at  $h = 4a$  to just 2 meV at  $h = 10a$ . The existence of a Stokes shift results in a major difference with tetrahedra, as we will discuss below.

Nonpolarized spectra exhibit a similar appearance in the whole range of heights studied. The only remarkable difference is a red-shift of the ground transition as height increases. Since, as pointed out by Mizel et al.,<sup>14</sup> the band gap in a nanocrystal is sensitive to the total number of atoms in it (but not to the particular shape of the quantum dot), the position of the first transition allows us to estimate the volume of the nanocrystal (the height of the prism in our case, since the basis area is determined precisely by TEM measurements in refs 9 and 10).

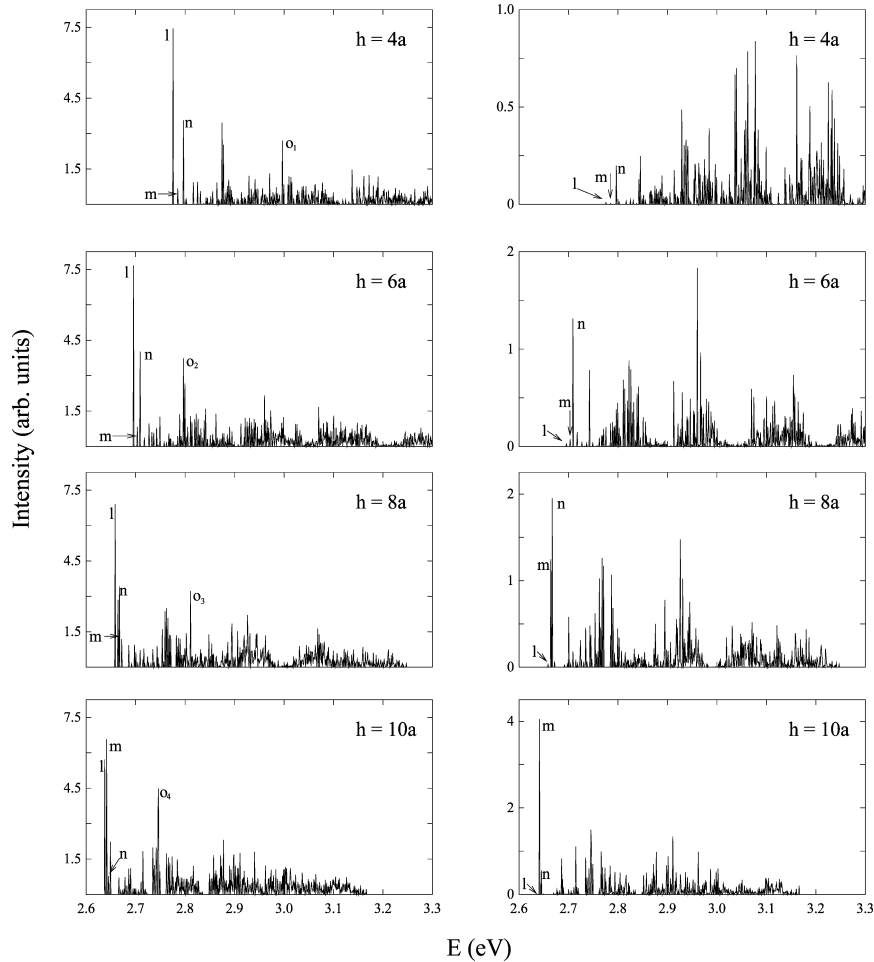
The  $z$ -polarized spectrum is very sensitive to the particular height of the prism and differs greatly from the corresponding nonpolarized spectra, especially for the smallest heights ( $h \leq 6a$ ). This is connected with the strong confinement in the  $z$ -direction. For larger heights, both spectra resemble each other to a higher degree, because the confinement in all three directions of the space becomes similar. In particular, when increasing  $h$ , the second nondegenerate (2-fold degenerate, including spin) electron state becomes almost degenerate to the first doublet (4-fold degenerate state, if we consider spin; see Table 1) and is thus like the triply degenerate state found in tetrahedra. For  $h > 7a$ , the transition to the first excited hole state ( $m$  transition) becomes very strong in the  $z$ -polarized spectra. Its highly increasing intensity vs  $h$  observed in the  $z$ -polarized spectra leads to its becoming the highest intense transition for  $h = 10a$  in the nonpolarized spectra (see Figure 1).

The crystal diffraction pattern obtained in refs 9 and 10 seems to indicate that isolated triangular nanocrystals are crystallized in a wurtzite structure. A set of calculations similar to those carried out for zinc blende are therefore also performed for the wurtzite structure. The results are shown in Figure 2.

Nonpolarized spectra (left-hand side in Figure 2) show a set of highly intense transitions, in contrast to what occurs for the zinc blende structure, where the ground transition dominates the spectra. Wurtzite ground transition,  $u$ , nevertheless remains as the most intense for  $h \leq 7a$  and exhibits a remarkable intensity for larger values of  $h$ . Similarly to what happens with zinc blende, there are large electron spacings as compared to the small differences between hole energy states. By increasing the prism height, the electron level scheme becomes more similar to that of tetrahedra (see Table 2). The electron

(13) Fraga, S.; Muszynska, J. *Atoms in External Fields*; Elsevier: New York, 1981.

(14) Mizel, A.; Cohen, M. L. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 6741.



**Figure 1.** Nonpolarized optical spectra (left-hand side) for a CdS triangular prism crystallized in a zinc blende structure with different values of  $h$  ranging from  $h = 4a$  to  $h = 10a$ , and the corresponding  $z$ -polarized spectra (right-hand side). Main optical transitions (l, m, n, and  $o_i$ ) are labeled in the spectra. The atomic dipole moments used for these calculations are  $\langle s|x|p_x \rangle = 0.053$  nm (S),  $0.095$  nm (Cd);  $\langle s^*|x|p_x \rangle = 0.032$  nm (S),  $0.07$  nm (Cd). The dipole moment between overlapping bond orbitals from nearest neighbors  $i$  and  $j$  is  $\langle i, bo|x|j, bo \rangle = 0.01$  nm.

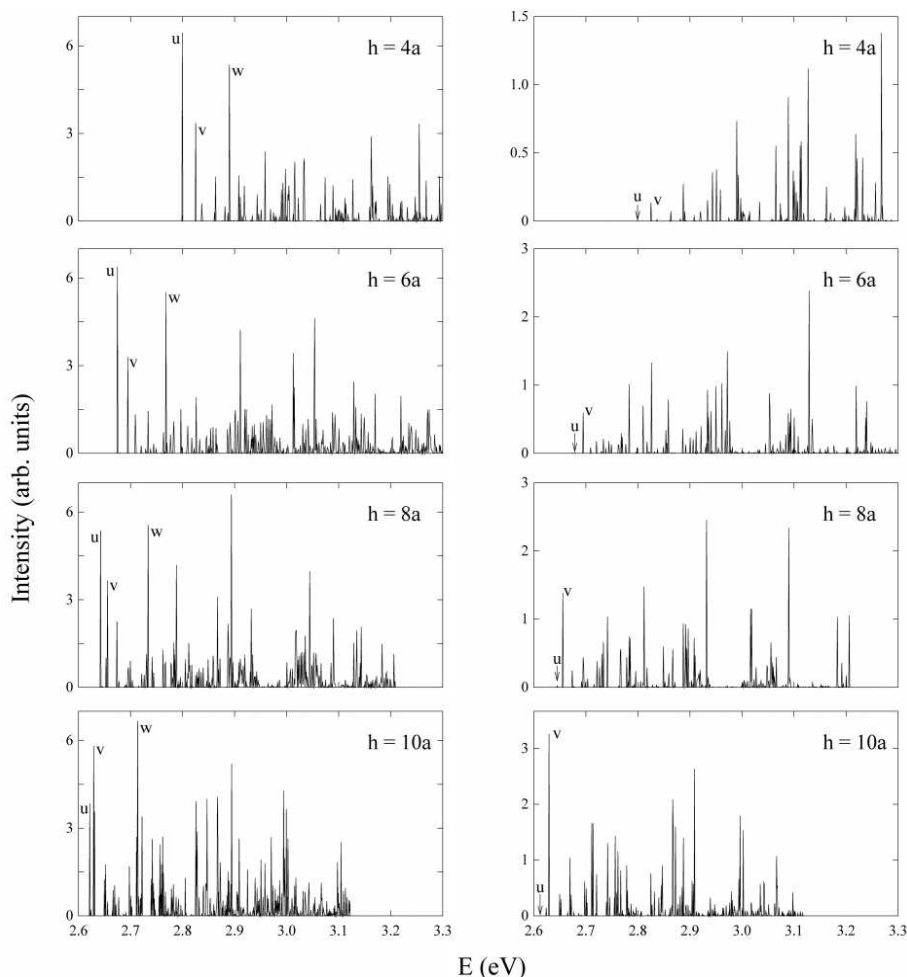
**Table 1. Electron Level Scheme (in eV) for Triangular Prisms of 10 nm Basis Edge with an Increasing Height,  $h$ , and for a 10 nm Edge Tetrahedron<sup>a</sup>**

triangular prism							tetrahedron edge = $17a$
$h = 4a$	$h = 5a$	$h = 6a$	$h = 7a$	$h = 8a$	$h = 9a$	$h = 10a$	
2.698 (2)	2.669 (2)	2.650 (2)	2.637 (2)	2.627 (2)	2.620 (2)	2.614 (2)	2.648 (2)
2.787 (4)	2.761 (4)	2.744 (4)	2.732 (4)	2.724 (4)	2.717 (4)	2.711 (4)	2.764 (6)
2.892 (2)	2.868 (2)	2.853 (2)	2.807 (2)	2.766 (2)	2.736 (2)	2.714 (2)	2.902 (2)
		2.866 (2)	2.843 (2)	2.836 (2)			2.901 (6)
2.910 (4)	2.887 (4)	2.872 (4)	2.861 (4)	2.847 (4)	2.820 (4)	2.799 (4)	
	2.952 (2)				2.830 (2)	2.826 (2)	
3.020 (4)	3.000 (4)	2.937 (4)	2.884 (4)	2.854 (4)	2.849 (4)	2.844 (4)	2.913 (4)

<sup>a</sup> Both geometries are crystallized in a cubic (zinc blende) structure. Since the energy splitting (3 meV) caused by the assumed cubic structure is small in comparison to the large electron spacings, we include the average of these quasidegenerate levels for the sake of simplicity. Degeneracy is indicated in parentheses.

degeneracy scheme for tetrahedra shown in Tables 1 and 2 is the same as the one obtained in ref 6, employing the effective mass method and hard-wall boundary conditions. To sum up, Figure 2 shows that, as the prism height

increases, the low-energy region of nonpolarized spectra maintains the same appearance while the pattern of energy separations and intensities of the higher energy region change.



**Figure 2.** Optical spectra for CdS triangular prisms (in a wurtzite form) with different  $h$  values using nonpolarized light (left-hand side) and  $z$ -polarized light (right-hand side). Main optical transitions (u, v, and w) are labeled in the spectra. Atomic dipole moments are the same as in the cubic structure.

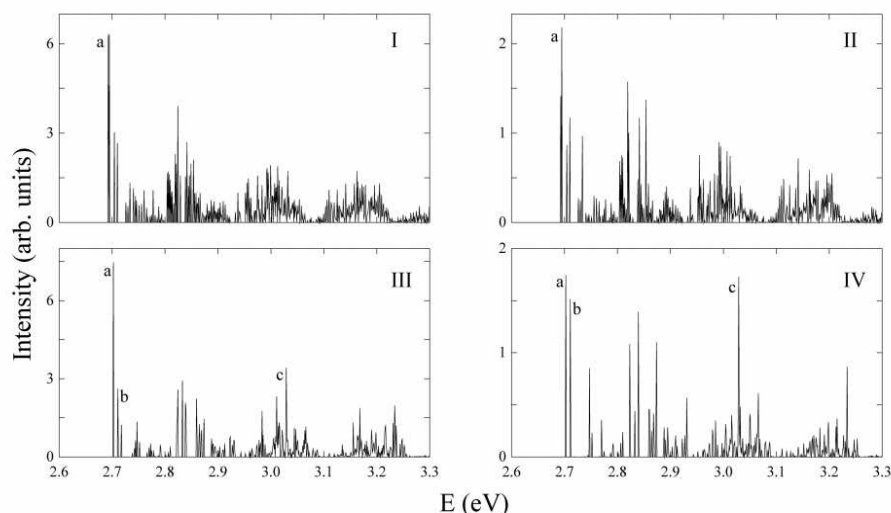
**Table 2. Electron Level Scheme (in eV) for a Triangular Prism of 10 nm Basis Edge with an Increasing Height,  $h$ , and a 10 nm Edge Tetrahedron, Both Crystallized in a Wurtzite Structure<sup>a</sup>**

triangular prism							tetrahedron edge = $17a$
$h = 4a$	$h = 5a$	$h = 6a$	$h = 7a$	$h = 8a$	$h = 9a$	$h = 10a$	
2.750 (2)	2.664 (2)	2.642 (2)	2.626 (2)	2.616 (2)	2.608 (2)	2.602 (2)	2.661 (2)
2.832 (4)	2.751 (4)	2.730 (4)	2.714 (4)	2.705 (4)	2.698 (4)	2.692 (4)	2.782 (2)
2.928 (2)	2.852 (2)	2.834 (2)	2.797 (2)	2.751 (2)	2.718 (2)	2.694 (2)	2.783 (4)
			2.818 (2)	2.809 (2)			2.902 (2)
2.947 (4)	2.872 (4)	2.853 (4)	2.838 (4)	2.829 (4)	2.800 (4)	2.798 (4)	2.920 (2)
	2.950 (2)	2.858 (2)			2.803 (2)		2.923 (4)
3.051 (4)	2.983 (4)	2.935 (4)	2.875 (4)	2.832 (4)	2.823 (4)	2.818 (4)	2.939 (4)

<sup>a</sup> Degeneracy is indicated in parentheses.

Two main transitions labeled as u and w arise in the lower part of the spectra for the whole range of heights studied. They correspond to the ground transition and the transition from the first excited hole state to the first excited, 2-fold degenerate (4-fold including spin) electron state, respectively. It should be stressed that their energy

separation remains constant (about 90 meV), regardless of the height of the prism. This is related to the fact that the splitting between the ground electron level and the first doublet is roughly constant (see Table 2). Oscillator strength for the u transition diminishes with  $h$ , while the w intensity remains approximately constant over the



**Figure 3.** Near-band-edge optical spectra for a 10 nm edge CdS tetrahedron, crystallized in a zinc blende structure (subplots I and II) or a wurtzite form (subplots III and IV). Subplots I and III correspond to the nonpolarized spectra, while subplots II and IV represent the spectra employing  $z$ -polarized light. Main optical transitions (a, b, and c) are labeled in the spectra.

whole range of heights. For  $h \geq 8a$ , the  $w$  intensity is larger than the one corresponding to the  $u$  transition.

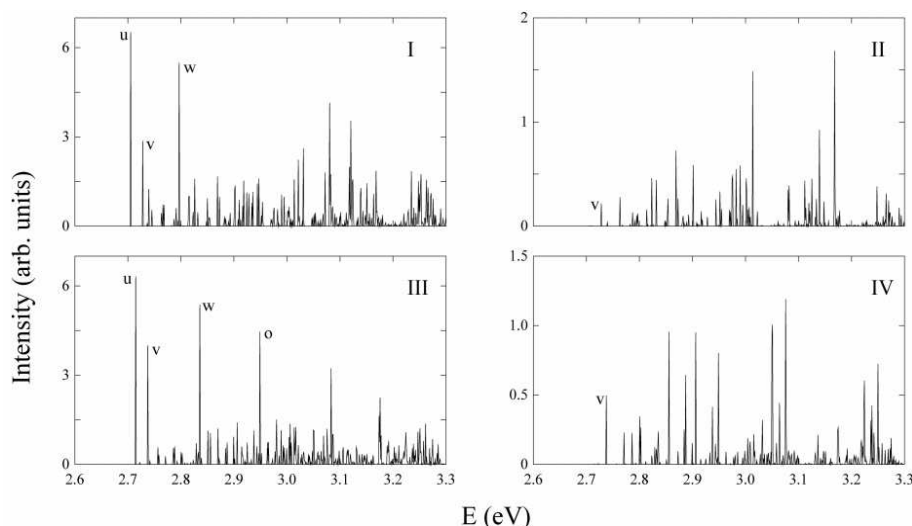
Large electron spacings in comparison with the hole energy separations allow the fine hole structure of triangular prisms to be seen directly in the lower part of the absorption spectra. Transition from the first excited hole state to the ground electron state appears just after the  $u$  transition and is barely visible over the whole range of heights (only a dim transition can be observed for  $h = 10a$ ). The transition labeled as  $v$  involves the third or fourth hole state, depending on the height of the prism. This is so because the spin-orbit coupling reduces their energy splitting from a few tens of millielectronvolts to just 2 or 3 meV. The corresponding  $v$  intensity increases with the height of the prism, this increment being especially apparent in the  $z$ -polarized spectra.

As happened in the zinc blende case, the  $z$ -polarized light spectra for the wurtzite structure also show a totally different pattern of intensities in comparison with the nonpolarized spectra. This optical anisotropy in the  $z$ -direction allows us to distinguish between different geometries, as we will discuss below. The characteristic form of the  $z$ -polarized spectra is also strongly dependent on the height of the prism. In particular, the  $v$  transition, which has a low strength at low  $h$  values, becomes the one with the highest intensity at  $h = 10a$ . Similarly, we checked out the existence of a Stokes shift in the whole range of heights studied for the wurtzite structure. We conclude that the existence of a Stokes shift does not depend on the lattice structure considered, as is the case for spherical CdSe nanocrystals.<sup>15,16</sup> For the wurtzite structure, the Stokes shift ranges from 26 meV at  $h = 4a$  to 2 meV at  $h = 10a$ . Comparison of experimental spectra with the models in Figures 1 and 2, in particular band gap energies and the shape of  $z$ -polarized spectra, allows the height of the triangular prisms to be estimated.

TEM images at large tilts were obtained in refs 9 and 10 in order to discriminate between tetrahedra and triangular prisms. This is important because prisms and tetrahedra are expected to have different optical properties, as comes from the fact that, while in the prism ( $D_{3h}$  symmetry) the dipole moment expands the irreducible representations  $A'_2 + E'$ , in a tetrahedron ( $T_d$  symmetry) all three components expand a single 3-fold degenerate irreducible representation,  $T_2$ . To establish a proper comparison, we consider a flat prism of height,  $h = 6a$  and a 10 nm average edge tetrahedron, since the number of atoms in both cases is similar. Again, both polymorphic forms of CdS, zinc blende and wurtzite, are considered. The resulting nonpolarized tetrahedron spectra (shown in parts I and III of Figure 3, respectively) exhibit similar features for both lattice structures. In fact, the two optical spectra are barely distinguishable. The transition labeled as  $a$  dominates the spectra. A detailed inspection of Figure 3I (zinc blende) shows that this transition consists of a double peak, which involves an excitation from the first two hole levels to the ground electron level. These two hole levels correspond to the 4-fold degenerate level originated by the spin-orbit splitting of the initially triply (6-fold, considering spin) degenerate hole ground level at  $\lambda_{\text{a}} = 0$ . A lift (less than 2 meV) in the degeneracy is observed for the zinc blende case caused by the fact that when a tetrahedron is filled up with a cubic (zinc blende) structure, the faces are not completely smooth, as is the case for a hexagonal (wurtzite) structure. However, the global shape of the spectrum is not altered, since the couple of 2-fold degenerate levels are, in fact, almost degenerate.

In the case of wurtzite, the internal hexagonal structure reduces the symmetry. Thus, instead of 3-fold degenerate (6-fold, if we consider spin) hole levels, we have a set of 4- and 2-fold degenerate energy states, even in the absence of spin-orbit coupling. In particular, the energy difference between the ground 2-fold state and the first 4-fold level is 4 meV. When spin-orbit coupling is included, the first two hole states of the quadruplet and the doublet ground-

(15) Albe, V.; Jouanin, C.; Bertho, D. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 4713.  
 (16) Pérez-Conde, J.; Bhattacharjee, A. K. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 245318.



**Figure 4.** Nonpolarized spectra (subplots I and III) and the corresponding  $z$ -polarized spectra (subplots II and IV) for a triangular prism of height  $h = 5a$  (subplots I and II) and a 10 nm basis edge truncated tetrahedron (subplots III and IV) with a similar number of atoms. Both geometries are crystallized in a wurtzite structure.

state converge and remain quasidegenerate for  $\lambda_a \geq 10$  (energy difference below 0.5 meV). As a consequence, a single peak is seen for the first transition of the optical spectrum shown in Figure 3III. Therefore, the nonpolarized optical spectra for the CdS tetrahedron is about the same for both lattice structures.

It is not easy to distinguish between tetrahedra and triangular prisms just by looking at the nonpolarized spectra. For the zinc blende case (compare left-hand side subplot labeled as  $h = 6a$  in Figure 1 and Figure 3I), it is not at all possible to discriminate between the two geometries from the nonpolarized spectra, while for the wurtzite structure (compare left-hand side subplot labeled as  $h = 6a$  in Figure 2 and Figure 3III) we would need an absorption spectra with the first peaks clearly resolved in order to distinguish whether there are two main absorption peaks split by about 90 meV, which is characteristic of the triangular prism, or whether the spectrum is dominated by just one single absorption peak, as is the case for the tetrahedron.

Nevertheless, these similarities vanish when  $z$ -polarized light is employed. The different confinement in the  $z$ -direction for triangular prisms causes anisotropy in the  $z$ -polarized light spectra compared to tetrahedra. Comparison between Figure 3I (nonpolarized) and 3II ( $z$ -polarized) spectra reflects isotropy for a tetrahedron crystallized in a zinc blende structure. For the wurtzite case, the reduction of symmetry due to the hexagonal structure causes the optical spectrum obtained using  $z$ -polarized light (Figure 3IV) to differ to a greater degree from the one obtained with nonpolarized light (Figure 3III). In particular, Figure 3IV shows an important enhancement in the transitions labeled as b, which involves the ground electron level and the second excited hole state, and c, a transition from a high-lying hole state to the sixth (excluding spin degeneracy) electron state (second triplet). This last transition has about the same intensity as the ground transition. Nevertheless, the pattern of intensities exhibited by tetrahedra is very different from that observed for triangular prisms when

$z$ -polarized light is employed. It should be pointed out in particular that the ground transition remains as the most intense transition for tetrahedra, regardless of the lattice structure considered, while for triangular prisms it becomes dim and causes a Stokes shift of 19 meV (wurtzite) and 13 meV (zinc blende), respectively.

To ensure that the modeled phenomena are not characteristic of a very specific size, we performed several sets of calculations for different tetrahedra with variations in the edge length within the  $\pm a$  range, where  $a$  is the lattice constant. The same conclusions are reached, the only differences being a red-shift of the transitions with the increasing edge (about 20 meV when increasing  $1a$ ) and changes in the oscillator strength of the c transition. For a tetrahedron with an edge length of  $11a$ , the c transition reaches an intensity similar to that of the ground transition in the nonpolarized spectrum and becomes the transition with the highest oscillator strength in the  $z$ -polarized spectrum.

Next, we also model the optical spectra of truncated tetrahedra in order to see whether optical spectra can discriminate between triangular prisms and truncated tetrahedra, two shapes that cannot be differentiated from TEM images.<sup>9,10</sup>

We assume the worst case scenario and compare a triangular prism of height  $h = 5a$  (lower limit suggested in ref 9) and a truncated tetrahedron with a similar number of atoms, both crystallized in a wurtzite form (which is the structure determined in refs 9 and 10 for these nanocrystals). Figure 4 shows the corresponding nonpolarized (subplots 4I and 4III) and  $z$ -polarized (subplots 4II and 4IV) spectra for both geometries. It is rather difficult to discriminate between the two geometries by comparing the nonpolarized spectra, although the fine optical structure shows some differences. In particular, the splitting between the u and w transition increases from 92 meV for triangular prisms to 121 meV for truncated tetrahedra. In addition, in this latter case, a transition between the fourth hole level and the first electron doublet, labeled as o, arises in the spectra.

However, unless the absorption peaks in the experimental spectra are well-resolved, it is difficult to distinguish between the two possible shapes. *z*-Polarized spectra can be employed to emphasize the differences between the two shapes. Despite the ground transition being dim in both cases, the intensity of the first absorbing transition is quite different, and the strong absorption peaks are located at distinct positions, as shown in Figure 4II and 4IV. *z*-Polarized light spectra allow the nanocrystal shape to be assessed, thus revealing itself as a useful tool, complementary to TEM, to determine quantum dot geometries.

In conclusion, we present a theoretical modeling of the optical properties of CdS triangular nanocrystals. Different shapes, including triangular prisms and (truncated) tetrahedra, are considered. Greater differences are expected if *z*-polarized light is employed. In particular, the

ground transition remains as the one with the highest intensity for completed tetrahedra, while it becomes dim for the case of triangular prisms, regardless of the lattice structure (zinc blende or wurtzite) considered. The strong sensitivity of the *z*-polarized spectra on the nanocrystal shape allows us to discriminate between truncated tetrahedra and triangular prisms. Fine optical details and absorption band edge also allow the thickness of the nanocrystals to be estimated.

**Acknowledgment.** Financial support from MEC-DGI project CTQ2004-02315/BQU and UJI-Bancaixa project P1-B2002-01 are gratefully acknowledged. Generalitat Valenciana FPI grant (J.D.) is also acknowledged.

LA048353P

