

Nº 280 TESIS DOCTORAL
26-9-1996

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

Departamento de Física Aplicada



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

**EFECTOS RESONANTES DE LA
DISPERSION RAMAN EN
SEMICONDUCTORES**

Memoria presentada por:

ALBERTO GARCÍA CRISTÓBAL

para optar al Grado de

DOCTOR EN FÍSICA

SEPTIEMBRE DE 1996

UMI Number: U607730

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U607730

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
BIBLIOTECA CIÈNCIES

FÍSICA

Nº Registre 9600

DATA 5-XI-96

SIGNATURA 280 T.D.

Nº LIBRE:

R: 0079481
19763700

Fisicas

280

T.D



DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

C/. Doctor Moliner, 50
46100 BURJASSOT (VALENCIA) SPAIN

Tels. (96) *386 43 00/386 43 45

Fax (96) 364 23 45

ANDRÉS CANTARERO SÁEZ, Profesor Titular de Física Aplicada de la Universidad de Valencia,

CERTIFICA:

Que la presente Memoria: "Efectos Resonantes de la Dispersión Raman en Semiconductores" ha sido realizada bajo mi dirección y la del Profesor CARLOS TRALLERO GINER, Catedrático de Física Teórica de la Universidad de la Habana, en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Valencia, por D. ALBERTO GARCÍA CRISTÓBAL y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Física.

Y para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente, presenta en la Universidad de Valencia la referida Tesis Doctoral, firmando el presente certificado en

Burjassot, a 12 de Julio de 1996.

A. Cantarero

Fdo. Andrés Cantarero Sáez

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

Departamento de Física Aplicada

Resumen

**EFFECTOS RESONANTES DE LA
DISPERSION RAMAN EN
SEMICONDUCTORES**

por ALBERTO GARCÍA CRISTÓBAL

En esta Memoria se investigan teóricamente diversos efectos de resonancia en la dispersión de luz en semiconductores. Se hace especial énfasis en la descripción más adecuada para cada caso de las excitaciones electrónicas que actúan de mediadoras en el proceso de dispersión. En primer lugar se desarrolla un tratamiento de la dispersión Raman resonante por dos fonones ópticos, incluyendo excitones de Wannier como estados intermedios. Los resultados obtenidos permiten interpretar los perfiles de resonancia medidos en valor absoluto en diversos semiconductores III-V y II-VI. A continuación se elabora un modelo excitónico de la dispersión hiper-Raman válido para frecuencias de excitación alrededor de una transición óptica directa permitida. Los cálculos realizados son compatibles con los escasos resultados experimentales existentes y permiten predecir la aparición de estructura adicional en el perfil de resonancia, para energías por encima del gap. Finalmente se estudia la influencia de un campo eléctrico externo sobre la intensidad Raman. Mediante los resultados obtenidos se explican medidas realizadas recientemente en muestras de arseniuro de galio.

AGRADECIMIENTOS

Deseo hacer constar, en primer lugar y de forma destacada, mi agradecimiento al Prof. Andrés Cantarero, por su continuado apoyo y estímulo, sin los cuales no hubiera sido posible la realización de esta Memoria.

También quiero dar las gracias al Prof. Carlos Trallero, que ha generado muchas de las ideas desarrolladas en esta Memoria. Su ilusión y su natural simpatía han representado un ejemplo para mí. No quiero olvidar tampoco la amable hospitalidad que me brindó durante mis estancias en la Universidad de la Habana.

Debo agradecer también al Prof. Manuel Cardona su interés en el desarrollo del trabajo aquí presentado, y al Dr. Martin Kuball, que nos cedió sus medidas experimentales, su colaboración en el estudio del efecto Raman con campo eléctrico.

No puedo olvidar a todas aquellas personas que han conformado el ambiente en que se ha realizado este trabajo: Por un lado, los profesores del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Valencia, que me han facilitado la integración y me han ayudado siempre que lo he necesitado y por el otro, debo recordar a mis compañeros, y amigos, Ana, José Luis, Enrique, Domingo, Chantal y en particular Eduardo, Benito y Juan, con quienes he compartido mis problemas y preocupaciones, así como mis alegrías. Todos ellos me han hecho madurar un poco y creo que es el momento de agradecerse.

Gracias, en fin, a mis padres por su apoyo moral y material, y de forma especial a Beatriz, José Angel y Núria, la confianza y cariño de que me han hecho objeto han sido fundamentales para llegar a este punto.

Índice

1	Introducción	1
2	Estructura cristalina y estructura de bandas de semiconductores	7
2.1	La estructura de la blenda	7
2.2	Estructura electrónica de bandas	9
3	Excitaciones elementales y su interacción	17
3.1	Fotones	17
3.2	Fonones	20
3.3	Excitones de Wannier	27
3.4	Interacción de los excitones con otras excitaciones elementales	38
3.4.1	Creación y aniquilación de excitones	38
3.4.2	Interacción excitón-fonón	41
3.4.3	Interacción excitón-fotón	48
4	Efecto Raman: Aspectos fundamentales	51
4.1	El Efecto Raman	51
4.1.1	Interpretación macroscópica	51
4.1.2	Interpretación microscópica	55
4.1.3	Cinemática de la dispersión Raman	55
4.1.4	Efecto Raman resonante	57
4.2	Eficiencia Raman	60
4.2.1	Definición	60
4.2.2	Expresión microscópica de la eficiencia Raman	61
4.2.3	Obtención experimental de la eficiencia Raman	63

4.3	Tratamiento teórico de la dispersión Raman resonante	65
4.4	Dispersión Raman resonante de primer orden. Efectos excitónicos	70
4.4.1	Amplitud de probabilidad	71
4.4.2	Efectos excitónicos	75
5	Modelo excitónico para la dispersión Raman resonante de segundo orden	81
5.1	Introducción	81
5.2	Amplitud de probabilidad para la dispersión por dos fonones	84
5.3	Eficiencia Raman. Efectos excitónicos	89
5.3.1	Dispersión Raman por un fonón LO y un fonón TO: caso LO(DP)+TO .	90
5.3.2	Dispersión Raman por un fonón LO y un fonón TO: caso LO(F)+TO . .	91
5.3.3	Dispersión Raman por dos fonones LO: caso 2LO(F)	92
5.4	Análisis del modelo	93
5.4.1	Estudio de los diferentes mecanismos de dispersión	96
5.4.2	Estudio de la contribución de los estados intermedios	99
5.5	Comparación con los datos experimentales	104
5.5.1	Seleniuro de Cinc	105
5.5.2	Teluro de Cinc	108
5.5.3	Teluro de Cadmio	110
5.5.4	Fosfuro de Galio	112
6	Dispersión hiper-Raman resonante	115
6.1	Introducción	115
6.2	Eficiencia hiper-Raman normalizada	118
6.3	Amplitud de probabilidad para un proceso hiper-Raman	120
6.4	Modelo excitónico para la dispersión hiper-Raman	124
6.4.1	Análisis del modelo	126
6.4.2	Comparación con experimento	131
7	Efectos del campo eléctrico sobre la dispersión Raman	135
7.1	Par electrón-hueco en un campo eléctrico	137
7.2	Eficiencia Raman	141
7.2.1	Interacción Fröhlich	142

7.2.2	Interacción por potencial de deformación	149
7.3	Comparación de la teoría con el experimento	152
7.3.1	Detalles experimentales	152
7.3.2	Interacción Fröhlich	158
7.3.3	Interacción por potencial de deformación	164
7.3.4	Efectos de interferencia	169
8	Conclusiones y Aportaciones	173
A	Funciones envolventes del excitón	179
B	Elementos de matriz	183
B.1	Elementos de matriz $I_{\lambda' \rightarrow \lambda}$	183
B.1.1	Transiciones Discreto \Rightarrow Discreto	188
B.1.2	Transiciones Discreto \Rightarrow Continuo y Continuo \Rightarrow Discreto	189
B.1.3	Transiciones Continuo \Rightarrow Continuo	190
B.2	Elementos de matriz $P_{\lambda' \rightarrow \lambda}$	191
B.2.1	Transiciones Discreto \Rightarrow Discreto	193
B.2.2	Transiciones Discreto \Rightarrow Continuo y Continuo \Rightarrow Discreto	194
B.2.3	Transiciones Continuo \Rightarrow Continuo	194
B.3	Función de Appell	194
C	Modelo para la dispersión Raman: Pares electrón-hueco no-correlacionados	199
C.1	Dispersión Raman de primer orden	200
C.1.1	Interacción Fröhlich	202
C.1.2	Interacción por potencial de deformación	203
C.2	Dispersión Raman de segundo orden	204
C.2.1	Dispersión por un fonón LO y un fonón TO: caso LO(DP)+TO	206
C.2.2	Dispersión por un fonón LO y un fonón TO: caso LO(F)+TO	206
C.2.3	Dispersión por dos fonones LO: caso 2LO(F)	206
C.3	Dispersión hiper-Raman	208

Capítulo 1

Introducción

La espectroscopía, entendida en un sentido amplio, es probablemente la herramienta experimental más potente de que disponemos los físicos para investigar las propiedades de átomos, moléculas y sólidos [1].

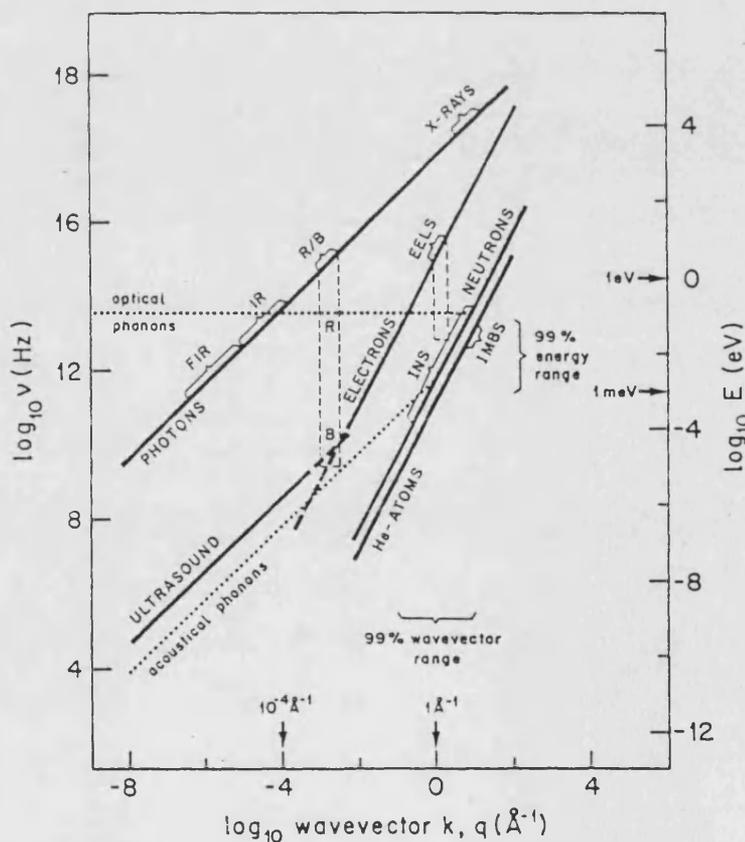


Figura 1.1: Comparación de los diversos tipos de radiación empleados en estudios espectroscópicos de sólidos (figura tomada de la Referencia [2]).

Estudiando la interacción entre un sistema material y la radiación apropiada a las escalas

espaciales y temporales relevantes para dicho sistema es posible obtener valiosa información sobre sus propiedades. En este sentido existe una gran variedad de radiaciones que pueden emplearse. Los tipos de radiación más importantes son:

- radiación electromagnética (experimentos de absorción, reflexión y dispersión de fotones).
- partículas elementales (como electrones, protones o neutrones).
- núcleos.
- iones.
- ondas ultrasónicas.

En la Figura 1.1 se muestran las relaciones de dispersión de dichas radiaciones, junto con la dispersión típica de los fonones acústicos y ópticos. También se indican las regiones ocupadas por los diferentes métodos experimentales, que vienen denotados por sus abreviaciones; por ejemplo, R significa espectroscopía Raman.

Aunque la espectroscopía es un campo objeto de continuo desarrollo e innovación todavía es posible asegurar que los métodos espectroscópicos están dominados por las dos primeras categorías mencionadas.

La disponibilidad actual de potentes fuentes de luz monocromática (láseres) y de sistemas espectrométricos de gran sensibilidad ha hecho de la **espectroscopía Raman** una de las técnicas más poderosas y extensamente utilizadas. Esta técnica estudia la dispersión inelástica de fotones, debida normalmente a un cambio en el estado vibracional del sistema [2-4], y mediante ella es posible estudiar las vibraciones de sistemas atómicos y moleculares y los modos normales de vibración (**fonones**) de sólidos cristalinos, pudiendo incluso determinarse la simetría de los modos vibracionales si se aprovechan las propiedades de polarización de la luz. Estas características convierten la espectroscopía Raman en un método muy útil para el análisis y caracterización de muestras y para estudios de estructura y fuerzas interatómicas. Resultados de especial interés se obtienen cuando la energía del fotón incidente (o la del dispersado) están cerca de las transiciones electrónicas fundamentales del sistema. Este tipo de procesos se engloban usualmente bajo la denominación de **dispersión Raman resonante (DRR, de ahora en adelante)** [3-5]. En los procesos de dispersión resonante de luz el primer paso consiste en la **absorción óptica**, y el último es una **recombinación radiativa**. Las interacciones que tienen

lugar dentro del material entre esos dos procesos se denominan genéricamente **relajación**. Desde el punto de vista experimental, uno tiene dos sondas observables independientes: el fotón incidente, caracterizado por un vector de onda κ_L , una frecuencia ω_L y una polarización e_L , y el fotón emitido o dispersado, caracterizado por κ_S , ω_S y e_S . A partir de los espectros de radiación secundaria obtenidos experimentalmente se puede determinar la magnitud que caracteriza la eficiencia de la dispersión. Esta magnitud es una función de los dos conjuntos de variables mencionados, y describe la correlación energía-momento-polarización de los dos fotones, dando así información sobre la dinámica que gobierna los procesos que ocurren en el sistema.

En la DRR por cristales aislantes o semiconductores los estados electrónicos excitados del cristal se convierten en una parte importante del proceso Raman: las transiciones electrónicas intermedias, que en general son virtuales, pueden hacerse reales y la **eficiencia de dispersión Raman** presenta un extraordinario aumento, que está limitado únicamente por la vida media finita de los estados electrónicos, debida a procesos de dispersión incoherentes. La DRR presenta la ventaja, sobre otras técnicas espectroscópicas, de proporcionar al mismo tiempo información sobre la estructura electrónica y sobre la dinámica de la red. Además, teniendo en cuenta argumentos derivados de la simetría del cristal (reglas de selección) es posible separar las interacciones electrón-fonón de largo (**interacción Fröhlich**) y corto alcance (**interacción por potencial de deformación**), lo cual no puede conseguirse con técnicas de transporte.

Sin embargo, además de las dificultades experimentales derivadas de la baja intensidad de las señales de dispersión, los procesos de dispersión resonante poseen una complicación inherente desde el punto de vista de la interpretación (observemos que el fenómeno estudiado es el resultado de un acoplamiento no trivial entre diversos subsistemas físicos: radiación, vibraciones de la red y electrones del sólido). Este hecho determina que la utilidad de los experimentos de DRR esté condicionada por la disponibilidad de herramientas teóricas adecuadas para la explicación de los resultados obtenidos. Por supuesto, a lo largo de estos últimos 25 años, paralelamente a la enorme actividad experimental, se ha desarrollado una labor importante en este sentido. Los aspectos fundamentales de la dinámica de los procesos de dispersión están firmemente establecidos. No obstante, todavía se encuentran en la literatura controversias respecto del papel jugado por los estados intermedios en la DRR.

Las consideraciones teóricas sobre la participación de las excitaciones electrónicas del cristal

en los procesos de DRR comenzaron tras la aparición de los primeros estudios experimentales. Las excitaciones electrónicas, creadas por la luz incidente, fueron introducidas por primera vez como posibles estados intermedios en el proceso de dispersión por R. Loudon [6,7], quien demostró que, para frecuencias del fotón incidente mucho mayores que las frecuencias de vibración de la red, la mediación de los electrones en un proceso indirecto es más eficiente que los procesos con interacciones directas fotón-fonón. Posteriormente se propuso la inclusión de la correlación de Coulomb electrón-hueco en los estados intermedios (**descripción excitónica de las excitaciones electrónicas del cristal**) [8]. Podemos decir que los excitones representan, bajo determinadas condiciones, los verdaderos estados excitados del cristal que deben considerarse para la descripción adecuada de los experimentos ópticos. En los semiconductores III-V no es necesario, en general, introducir el acoplamiento directo excitón-fotón que da lugar a las relaciones de dispersión de la cuasipartícula conocida como excitón-polaritón [9,10], ya que las anchuras de los niveles de energía de los excitones son lo suficientemente grandes como para enmascarar la estructura originada por dicho acoplamiento. En esa situación los efectos de polaritón son apenas observables y la aproximación excitónica es suficientemente buena. Muchos aspectos de la influencia de los excitones en las propiedades ópticas lineales y no lineales de los semiconductores han sido estudiados en el pasado [11-13] y se ha demostrado que al considerar su participación se da buena cuenta de los resultados experimentales, mostrando así la casi total ubicuidad del fenómeno excitónico en semiconductores razonablemente puros a temperaturas suficientemente bajas. Parte del trabajo desarrollado en esta Memoria se enmarca en esta línea de investigación. La importancia de los efectos excitónicos en los procesos de DRR de primer orden (emisión de un fonón) se ha demostrado en años recientes [14-16]. Este hecho sugiere que la correlación electrón-hueco debe ser importante también en otros procesos de dispersión. En particular, existen muchos estudios en materiales con la estructura de la blenda (compuestos III-V y II-VI) en los cuales se han obtenido valores absolutos de la eficiencia Raman de segundo orden alrededor de los gaps E_0 y $E_0 + \Delta_0$. Estos resultados no pueden ser explicados por teorías que consideran pares electrón-hueco no-correlacionados. En este trabajo presentamos una extensión para este tipo de procesos del modelo excitónico de la DRR de primer orden. Los cálculos realizados teniendo en cuenta los efectos excitónicos reproducen de forma excelente los resultados experimentales. Un fenómeno de dispersión relacionado con la dispersión Raman es la **dispersión hiper-Raman (DHR)**, consistente en la absorción de dos fotones de

frecuencia ω_L y la creación de un fonón de frecuencia ω_ν y un fotón dispersado de frecuencia $\omega_S = 2\omega_L - \omega_\nu$ [17]. La evidente analogía entre estos dos procesos permite prever la existencia de fenómenos de resonancia apreciables en la intensidad hiper-Raman cuando $2\hbar\omega_L$ se encuentra en las cercanías de las transiciones ópticas fundamentales. Hasta la fecha existen pocos trabajos en la literatura sobre este tipo de comportamiento [18–20], fundamentalmente por problemas de índole experimental. Con el modesto ánimo de estimular una mayor actividad en este campo hemos aprovechado nuestra experiencia sobre dispersión de luz mediada por excitones, y hemos elaborado un tratamiento teórico de la DHR válido para energías de excitación $2\hbar\omega_L$ en torno al gap directo de un semiconductor. Hemos incluido estados excitónicos como pasos intermedios en el proceso de dispersión y hemos realizado cálculos de la dependencia de la eficiencia de dispersión con la energía $2\hbar\omega_L$ para materiales semiconductores II-VI. Los resultados obtenidos son compatibles con los escasos experimentos realizados hasta la fecha y muestran algunas características potencialmente útiles de este tipo de espectroscopía: incremento de la eficiencia de dispersión de hasta 4 órdenes de magnitud, y posibilidad de estudiar estados electrónicos no accesibles mediante la espectroscopía Raman ordinaria, como los estados excitónicos $2p$.

La última parte de esta memoria se dedica al estudio de los efectos de un campo eléctrico sobre la dispersión Raman. Este estudio ha sido motivado por la observación de enormes oscilaciones en la intensidad Raman de una muestra de GaAs sometida a campos eléctricos intensos [21]. La presencia de un campo eléctrico introduce un nuevo tipo de correlación entre el electrón y el hueco, ya que, dada su diferente carga, tiende a mantenerlos separados. Esta tendencia compete con la interacción de Coulomb entre ellos, que da lugar a los efectos excitónicos en ausencia de campo. El tratamiento exacto de esta compleja situación ha de realizarse necesariamente de forma numérica. Afortunadamente hemos comprobado que en el caso de campos suficientemente elevados es posible despreciar la interacción entre el electrón y el hueco y hemos elaborado un modelo simplificado que reproduce adecuadamente los resultados experimentales.

Las aproximaciones bajo las cuales hemos desarrollado los resultados que se presentan en esta Memoria no restringen su aplicabilidad a ningún sistema concreto; en ese sentido podemos asegurar que nuestros modelos tienen una validez muy general. Sin embargo, como los datos experimentales disponibles hacen referencia a semiconductores III-V y II-VI, que, por otro lado, son los más importantes desde el punto de vista tecnológico, siempre que ha sido necesario concretar algún aspecto de nuestra discusión lo hemos hecho tomando como ejemplo este tipo

de semiconductores.

La presentación de este trabajo se ha organizado de la siguiente forma: En el Capítulo 2 se realiza una somera revisión sobre la estructura cristalina y estructura de bandas de los compuestos semiconductores III-V y II-VI ya que será en este tipo de materiales donde se pondrán a prueba los modelos elaborados. El formalismo utilizado para describir los estados relevantes en los procesos de dispersión inelástica de luz se expone detalladamente en el Capítulo 3. Se hace especial énfasis en la descripción de las excitaciones de par electrón-hueco del sistema electrónico del cristal y en sus mecanismos de interacción con otras excitaciones elementales, que son ingredientes necesarios para los estudios que abordaremos después. En el Capítulo 4 se presenta un resumen sobre los aspectos fundamentales del efecto Raman en semiconductores y se introduce detalladamente el marco teórico empleado para el análisis de los fenómenos de resonancia en la dispersión Raman. En los Capítulos siguientes se elaboran modelos adecuados para la interpretación del comportamiento resonante en diferentes situaciones: En el Capítulo 5 desarrollamos un modelo para la DRR por dos fonones, introduciendo los efectos de la correlación electrón-hueco en los estados resonantes. Los cálculos realizados permiten el ajuste de resultados obtenidos en valor absoluto, que no pueden explicarse de otro modo. Siguiendo el mismo esquema, presentamos en el Capítulo 6 un modelo excitónico para la dispersión no-lineal de luz (hiper-Raman), que revela la potencialidad de este tipo de experimentos para la profundización del conocimiento sobre la estructura electrónica y la interacción electrón-fonón en semiconductores. Finalmente, en el Capítulo 7 se aborda el estudio de los efectos de una perturbación externa (campo eléctrico) sobre la intensidad Raman medida en condiciones de resonancia. En este caso se desprecian los efectos excitónicos y se considera exactamente la influencia del campo eléctrico sobre la correlación entre el electrón y el hueco. Las principales conclusiones de este trabajo se resumen en el Capítulo 8. En los Apéndices (A, B y C), situados al final de la memoria, se recogen algunos cálculos y desarrollos que por su complejidad o longitud podrían entorpecer el proceso de explicación en la Memoria.

A lo largo de todo el trabajo hemos empleado unidades gaussianas (c.g.s.) en la escritura de las fórmulas. Además, se ha utilizado la siguiente notación: $-e$ ($e > 0$) y m_0 son la carga y masa, respectivamente, del electrón libre y c_0 es la velocidad de la luz en el vacío.

Capítulo 2

Estructura cristalina y estructura de bandas de semiconductores

Debido a su importancia tecnológica, los compuestos semiconductores III-V y II-VI con la estructura de la blenda pertenecen al grupo de los materiales más y mejor estudiados. Son fáciles de crecer por epitaxia y dado que en la mayoría de ellos el gap de energía prohibida se encuentra en el rango del espectro visible o infrarrojo cercano, pueden ser analizados mediante técnicas ópticas con los láseres de colorante disponibles. Por las razones expuestas la mayor parte de los estudios del efecto Raman resonante se han dirigido fundamentalmente hacia estos materiales. Los modelos desarrollados en esta memoria serán aplicados en última instancia al análisis de resultados experimentales obtenidos en este tipo de semiconductores.

Así pues, resulta conveniente, antes de abordar los objetivos más específicos de este trabajo, introducir algunas nociones básicas acerca de los materiales en los que se van a centrar nuestros estudios. Presentamos en este Capítulo un breve recordatorio sobre la estructura cristalina y la estructura de bandas de los **compuestos semiconductores III-V y II-VI**.

2.1 La estructura de la blenda

Los compuestos binarios III-V, como el arseniuro de galio GaAs, se forman por la unión de un elemento del grupo III de la tabla periódica, el catión (Ga en este caso), con otro del grupo V, el anión (As). El conjunto de los dos átomos aporta 8 electrones (3 el anión y 5 el catión)

que pueden contribuir a los enlaces químicos.¹ Los orbitales de estos 8 electrones externos se hibridizan dando lugar a una disposición de enlaces en forma tetraédrica, en la cual cada átomo se sitúa en el centro de un tetraedro regular cuyos vértices están ocupados por los iones del otro tipo [22]. Debido a la diferente ionicidad de ambos tipos de átomos el enlace posee carácter iónico-covalente, y se suele calificar a estos compuestos de parcialmente **polares**. La estructura cristalina resultante de esta disposición tetraédrica de los enlaces es la estructura característica del sulfuro de cinc o blenda (grupo espacial T_d^2 [23]), consistente en dos redes cúbicas centradas en las caras (*fcc*) idénticas, una de aniones y la otra de cationes, desplazadas una respecto de la otra a lo largo de la diagonal principal del cubo, según el vector $\mathbf{r} = a_0(1, 1, 1)/4$, donde a_0 es la constante de la red cúbica *fcc* (ver Figura 2.1).

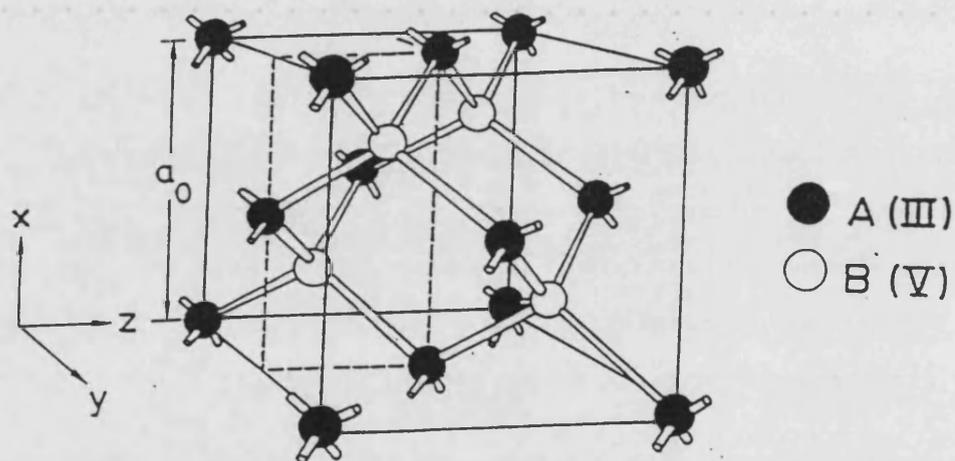


Figura 2.1: Celda unidad cúbica (no primitiva) de la estructura de la blenda.

La estructura cristalina del diamante (grupo espacial O_h^7 [23]) es similar a la de la blenda, pero se diferencia de ella en que los dos átomos de la base son idénticos. Como las dos redes *fcc* que forman esta estructura cristalina están constituidas ahora por átomos indistinguibles, la estructura presenta un centro de inversión en la posición $a_0(1, 1, 1)/8$. Por el contrario, la estructura de la blenda, cuyas dos redes *fcc* están constituidas por átomos diferentes carece de simetría de inversión. En el caso de la estructura del diamante los enlaces son puramente

¹Los otros electrones de cada átomo forman configuraciones de "capa completa" y se encuentran fuertemente ligados a los correspondientes núcleos, por lo cual no contribuyen a las propiedades ópticas que estudiaremos en este trabajo.

covalentes, y el cristal no posee carácter polar. Esta estructura es la configuración estable de otros semiconductores como el silicio y el germanio, y de aislantes como el estaño, a bajas temperaturas (estaño α o estaño gris).

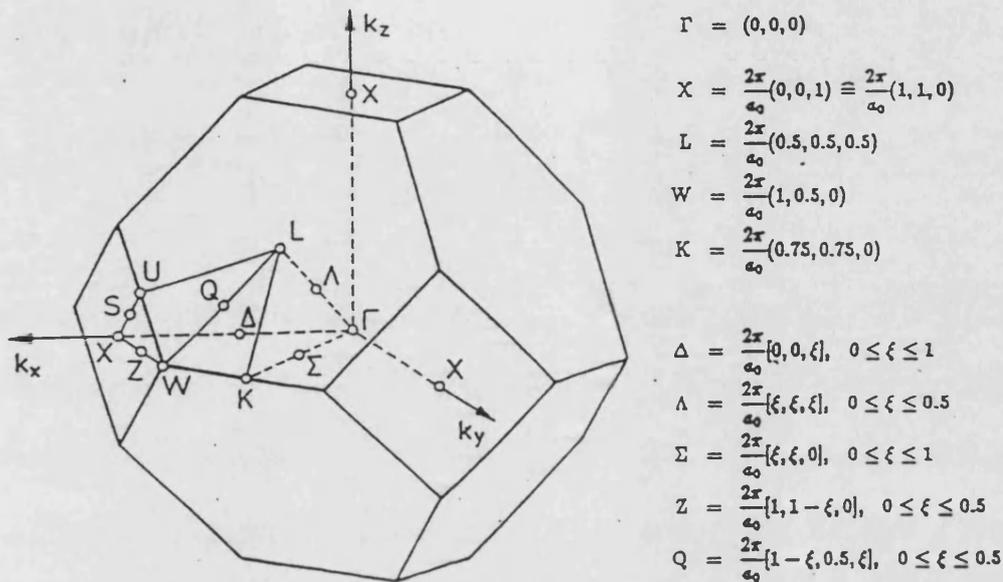


Figura 2.2: Primera zona de Brillouin de una red *fcc*. Se han resaltado los puntos y direcciones de mayor simetría.

La primera zona de Brillouin de una red *fcc* es un octaedro truncado, como el que se presenta en la Figura 2.2. Para el estudio del espectro vibracional y la estructura de bandas del cristal son de especial interés los puntos y direcciones de mayor simetría, a los que se ha asociado una notación específica (ver Figura 2.2). Así, por ejemplo, el centro de la ZB es el punto Γ y los puntos de máxima simetría en los bordes de zona son el X , el L y el K .

La mayoría de los compuestos semiconductores II-VI (así como algunos haluros de cobre: CuCl, CuBr y CuI) también pueden adoptar la estructura de la blenda. Por tanto, cuanto se ha dicho hasta aquí es válido también para este tipo de materiales, con la única observación de que ahora el catión y el anión pertenecen a otros grupos de la tabla periódica.

2.2 Estructura electrónica de bandas

Cuando pretendemos obtener el espectro energético y los correspondientes estados de un

sólido cristalino, nos enfrentamos con un problema difícilmente abordable ya que se trata de un sistema compuesto por muchos electrones e iones en interacción mutua. Su estructura electrónica viene dada por la solución de una ecuación de Schrödinger en la que se incluyen las interacciones de cada una de las partículas (iones y electrones) del sistema. El correspondiente Hamiltoniano contiene la energía cinética de los iones, la de los electrones (de ahora en adelante cuando digamos electrones nos referiremos a los electrones de valencia²) así como las diferentes energías de interacción posibles:

$$\hat{\mathcal{H}}_T = \hat{H}_{ion}^{cin} + \hat{H}_{ion-ion}^{int} + \hat{H}_{elec}^{cin} + \hat{H}_{ion-elec}^{int} + \hat{H}_{elec-elec}^{int} .$$

Se plantea entonces un problema de muchos cuerpos cuya resolución exacta resulta totalmente inviable, habida cuenta del número de partículas presentes en el sistema, cuyo orden de magnitud viene dado por el número de Avogadro ($\sim 10^{23}$). El problema de encontrar los estados y valores propios del Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_T$ no puede ser resuelto, en general, sin el uso de dos aproximaciones bien conocidas:

- **Aproximación adiabática**

Debido a la gran diferencia de masas entre los iones y los electrones (la masa de un ion de galio, por ejemplo, es cinco órdenes de magnitud mayor que la del electrón), se supone, en primera aproximación, que los iones se encuentran en reposo, ocupando las posiciones de equilibrio sobre la red perfecta. Así podemos despreocupar su energía cinética y tenemos desacoplado el movimiento de los electrones del de los iones (la dinámica de los iones se considera usualmente por separado, en la forma expuesta en el Capítulo 3). El problema queda así reducido al estudio de un sistema de electrones sometidos al potencial periódico creado por los iones en reposo y a las interacciones entre ellos mismos. El Hamiltoniano del cristal estático es, por tanto,

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \hat{H}_{elec}^{cin} + \hat{H}_{ion-elec}^{int} + \hat{H}_{elec-elec}^{int} , \quad (2.1)$$

donde las posiciones de los iones son ahora consideradas como parámetros. La influencia de las vibraciones reales de los iones de la red sobre el movimiento electrónico puede estudiarse posteriormente mediante teoría de perturbaciones (**interacción electrón-fonón**)

²Los electrones que se encuentran en las proximidades de los centros iónicos no se ven apenas afectados por la presencia de otros átomos, y suelen considerarse incorporados en los iones.

[24]. En cualquier caso, seguimos teniendo un problema con demasiados grados de libertad y es necesario ir un poco más allá en nuestras aproximaciones:

- **Aproximación de un electrón**

Una segunda aproximación importante es la aproximación de un electrón. Consiste en buscar a partir del Hamiltoniano de muchas partículas $\hat{\mathcal{H}}_e$, un Hamiltoniano de un electrón \hat{H}_e , tal que la función de onda de muchas partículas construida como un determinante de Slater a partir de ciertos estados monoparticulares propios de \hat{H}_e dé una buena aproximación a la energía del estado fundamental del sistema. El método estándar para conseguir esto es resolver de forma autoconsistente la denominada ecuación de Hartree-Fock [25]. Entonces la función de onda del estado fundamental del sistema viene dada por el determinante de Slater:

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \cdots & \phi_{\mathcal{N}}(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_{\mathcal{N}}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathcal{N}) & \phi_2(\mathcal{N}) & \cdots & \phi_{\mathcal{N}}(\mathcal{N}) \end{vmatrix}, \quad (2.2)$$

donde, siguiendo la notación habitual, los subíndices $1, 2, \dots, \mathcal{N}$ indican los \mathcal{N} autoestados de \hat{H}_e de menor energía y el argumento de las funciones de onda, i ($i = 1, \dots, \mathcal{N}$), denota simbólicamente las coordenadas del electrón i . \mathcal{N} es el número de electrones del sistema. En esta aproximación el efecto de la interacción electrón-electrón aparece en forma de un potencial medio que apantalla el potencial creado por los iones de la red. En la práctica se evita buscar las soluciones de Hartree-Fock y se emplea, manteniendo el mismo esquema teórico de la aproximación de un electrón, un potencial monoeléctrico promedio, $V(\mathbf{r})$, obtenido preferiblemente por algún procedimiento de autoconsistencia.

Estas aproximaciones permiten escribir la ecuación de autovalores:

$$\hat{H}_e \phi(\mathbf{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \phi(\mathbf{r}) = E \phi(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

donde $\phi(\mathbf{r})$ es la función de onda de un electrón en el sólido. Como el sistema bajo estudio es una red cristalina, es necesario incorporar de alguna forma esta condición y se exige que el potencial medio $V(\mathbf{r})$ posea la periodicidad de la red cristalina, es decir, $V(\mathbf{r} + \mathbf{n}) = V(\mathbf{r})$, siendo \mathbf{n} un vector de la red. Este potencial engloba las distintas interacciones del electrón (electrón-ion y

electrón-electrón), resaltando el carácter periódico del sistema. Debido a que el Hamiltoniano \hat{H}_e es invariante bajo traslaciones por vectores de la red, el problema de autovalores de la Ecuación (2.3) tiene como solución las **funciones de Bloch** [25]:

$$\phi(\mathbf{r}) \implies \phi_{s,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{s,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.4a)$$

$$E \implies E_s(\mathbf{k}) \quad , \quad (2.4b)$$

donde la función $u_{s,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ tiene la periodicidad de la red cristalina. Los estados de energía del semiconductor están organizados en bandas que caracterizamos por el índice s . La energía de cada banda como función del vector de onda \mathbf{k} , que toma valores sobre la ZB de la red, determina la **estructura de bandas del semiconductor**. A partir de lo expuesto hasta ahora resulta evidente que la simetría de la red cristalina influye directamente en el espectro de los estados energéticos del cristal.

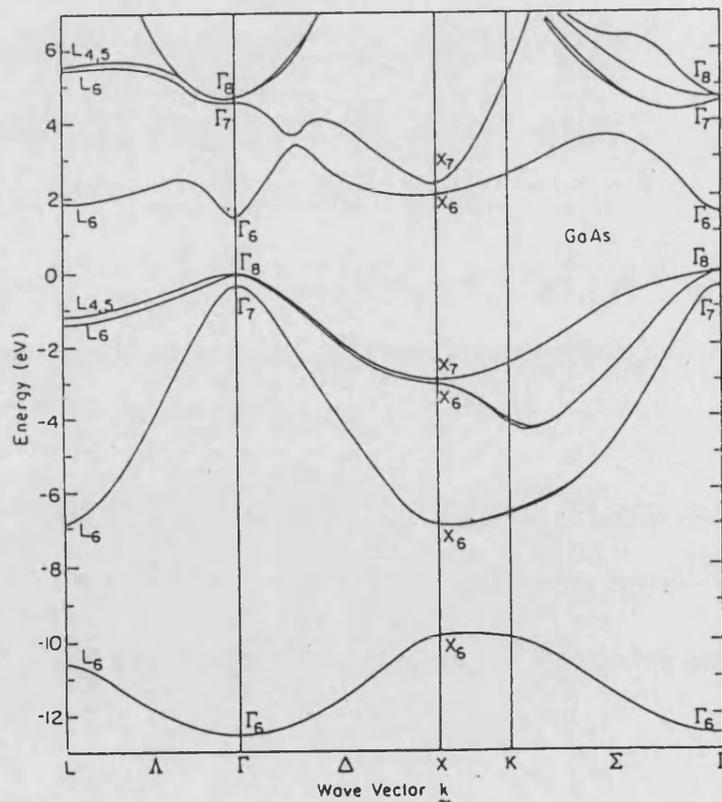


Figura 2.3: Estructura de bandas del GaAs calculada por el método del pseudopotencial no-local [26].

El problema inicial en el cálculo de la estructura de bandas es encontrar el potencial $V(\mathbf{r})$

adecuado para cada sistema; para ello se han desarrollado distintos métodos entre los que destacan los métodos semiempíricos, que determinan el potencial de la red a través de la comparación con el experimento, y los métodos *ab initio*, que parten de orbitales atómicos y de principios físicos fundamentales para el cálculo del potencial [22,26]. En la Figura 2.3 se ha mostrado la estructura de bandas del GaAs como representante de los semiconductores III-V. En todos los materiales III-V y II-VI el máximo de la banda de valencia se encuentra en el centro de la ZB (punto Γ). El mínimo de la banda de conducción de los semiconductores III-V se puede encontrar también en el punto Γ , en cuyo caso hablamos de materiales de **gap directo** (por ejemplo, GaAs, GaSb, InSb, InAs, InP, etc.), o cerca de los puntos X ó L , en los materiales de **gap indirecto** (GaP, AlAs, AlSb, etc.). Por su parte, los compuestos II-VI con la estructura de la blenda (ZnSe, ZnTe, CdTe, etc.) son siempre de gap directo.

En muchos de los problemas físicos que se abordan en el estudio de los semiconductores no es necesario conocer con detalle las bandas de energía a lo largo de toda la ZB, sino únicamente en una pequeña región del espacio \mathbf{k} alrededor de determinados valores del vector de onda, donde se concentran los portadores, electrones o huecos, que intervienen en el proceso analizado. Normalmente estas regiones coinciden con el entorno de lo que se denomina un **punto crítico**, \mathbf{pc} (punto de la ZB donde la densidad conjunta de estados presenta una singularidad) [27]. Para abordar el estudio de las bandas en la proximidades de un \mathbf{pc} un procedimiento extensamente utilizado es el método $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ [28,29]. Consiste en sustituir la función de onda (2.4a) en la Ecuación (2.3), y tratar los términos en \mathbf{k} mediante teoría de perturbaciones, para calcular las bandas de energía en el entorno de un cierto valor de \mathbf{k}_0 .

Puesto que la mayoría de los experimentos que vamos a estudiar van a realizarse en las proximidades del punto Γ de la ZB, nos vamos a preocupar de los detalles de las bandas de conducción y valencia en las cercanías de $\mathbf{k}_0 = 0$. En primera aproximación la banda de conducción tiene simetría esférica (Γ_1) y la banda de valencia simetría axial (Γ_{15}). Sin embargo, en la mayoría de los compuestos semiconductores de interés las correcciones relativistas debido a la presencia de átomos pesados son importantes (por ejemplo, el desdoblamiento por interacción spin-órbita en el InSb es 0.75 eV, frente a 0.29 eV de anchura de la banda prohibida). Si queremos introducir el acoplamiento spin-órbita en el Hamiltoniano (2.3) es conveniente recurrir a una combinación lineal de las funciones base X, Y, Z con spin \uparrow y \downarrow , de forma que la interacción spin-órbita sea diagonal (los elementos de matriz no nulos de la interacción spin-órbita sólo

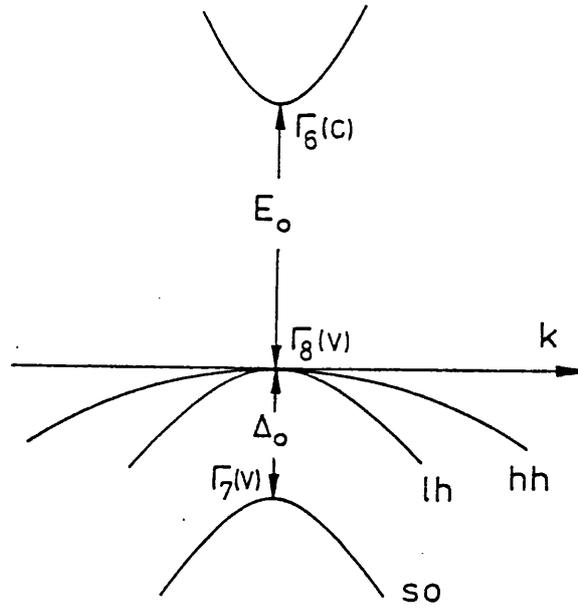


Figura 2.4: Representación esquemática de la estructura de bandas alrededor del punto Γ en un semiconductor con la estructura de la blenda.

aparecen en la diagonal del Hamiltoniano de Kane). Mientras la banda de conducción sigue teniendo simetría esférica (Γ_6 en el grupo doble del spin), la degeneración de las bandas de valencia en el punto Γ se rompe parcialmente, y una banda se desplaza $-2\Delta_0/3$ (*spin-orbit split-off band* o banda de spin-órbita), siendo

$$\Delta_0 = -\frac{3i\hbar}{4m_0^2c_0^2} \left\langle X \left| \frac{\partial V}{\partial x} \hat{p}_y - \frac{\partial V}{\partial y} \hat{p}_x \right| Y \right\rangle, \quad (2.5)$$

mientras que las otras dos (bandas de huecos ligeros y huecos pesados) siguen estando degeneradas en el punto Γ y se desplazan, respecto de las bandas sin perturbar, una cantidad $+\Delta_0/3$ (ver Figura 2.4). La simetría de las bandas de huecos ligeros y huecos pesados en el punto Γ es Γ_8 , mientras que la banda de spin-órbita tiene simetría Γ_7 . Elijiendo el origen de energías en la banda de huecos pesados (o ligeros) podemos escribir las siguientes relaciones de dispersión en las proximidades del centro de la ZB:

$$E_c(\mathbf{k}) = E_0 + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_e} \quad (2.6a)$$

$$E_{hh}(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_{hh}} \quad (2.6b)$$

$$E_{lh}(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_{lh}} \quad (2.6c)$$

$$E_{so}(\mathbf{k}) = -\Delta_0 - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_{so}} \quad (2.6d)$$

Las funciones de onda asociadas son:

$$\begin{aligned} \Gamma_6 & \left\{ \begin{array}{l} |c+\rangle : |S \uparrow\rangle \\ |c-\rangle : |S \downarrow\rangle \end{array} \right. \\ \Gamma_8 & \left\{ \begin{array}{l} |hh+\rangle : \frac{1}{\sqrt{2}} |(X + iY) \uparrow\rangle \\ |hh-\rangle : \frac{1}{\sqrt{2}} |(X - iY) \downarrow\rangle \\ |lh+\rangle : \frac{1}{\sqrt{6}} |(X + iY) \downarrow - 2Z \uparrow\rangle \\ |lh-\rangle : \frac{1}{\sqrt{6}} |(X - iY) \uparrow + 2Z \downarrow\rangle \end{array} \right. \quad (2.7) \\ \Gamma_7 & \left\{ \begin{array}{l} |so+\rangle : \frac{1}{\sqrt{3}} |(X + iY) \downarrow + Z \uparrow\rangle \\ |so-\rangle : \frac{1}{\sqrt{3}} |(X - iY) \uparrow - Z \downarrow\rangle \end{array} \right. \end{aligned}$$

en las cuales se ha tomado el eje z como eje de cuantización del spin.

Capítulo 3

Excitaciones elementales y su interacción

En este Capítulo introduciremos las excitaciones elementales de un sólido cristalino que juegan un papel importante en el fenómeno de la dispersión Raman. Primero recordaremos brevemente la descripción cuántica del campo de radiación libre. A continuación expondremos un tratamiento un poco más detallado de las vibraciones del cristal y del concepto de fonón. Después presentaremos un formalismo que permite tratar las excitaciones de par electrón-hueco del sistema electrónico del cristal, en particular las excitaciones denominadas excitones. Por último haremos un repaso exhaustivo de algunos mecanismos de interacción entre las diversas excitaciones elementales.

3.1 Fotones

Como es sabido, en el marco de la electrodinámica clásica y en ausencia de fuentes, conviene elegir, para describir el campo electromagnético, el llamado gauge de Coulomb. En él el potencial escalar se puede escoger nulo y el potencial vector $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ verifica la condición de transversalidad, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ [30]. Entonces, partiendo de las ecuaciones de Maxwell, se comprueba que el potencial vector satisface la ecuación de ondas:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2} = 0 \quad . \quad (3.1)$$

Los campos eléctrico y magnético asociados vienen dados por:

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c_0} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} , \quad (3.2a)$$

$$\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} . \quad (3.2b)$$

Si consideramos los campos encerrados en un volumen V (por ejemplo un cubo de arista $L = V^{\frac{1}{3}}$), que eventualmente podemos hacer tender a ∞ , el potencial vector \mathbf{A} puede desarrollarse en serie de Fourier en ese volumen, como una superposición de ondas planas:

$$\mathbf{A} = \sum_{\boldsymbol{\kappa}} \left(A_{\boldsymbol{\kappa}} e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} + A_{\boldsymbol{\kappa}}^* e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} \right) . \quad (3.3)$$

Debido a la condición de transversalidad del potencial vector, $\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{A}_{\boldsymbol{\kappa}} = 0$. Es conveniente entonces elegir, para cada vector $\boldsymbol{\kappa}$, dos vectores (en general complejos), $\mathbf{e}_{\boldsymbol{\kappa},\sigma}$ ($\sigma = 1, 2$), que cumplan:

$$\mathbf{e}_{\boldsymbol{\kappa},\sigma} \cdot \boldsymbol{\kappa} = 0 ,$$

que sean unitarios,

$$\mathbf{e}_{\boldsymbol{\kappa},1} \cdot \mathbf{e}_{\boldsymbol{\kappa},1}^* = \mathbf{e}_{\boldsymbol{\kappa},2} \cdot \mathbf{e}_{\boldsymbol{\kappa},2}^* = 1$$

y ortogonales entre sí,

$$\mathbf{e}_{\boldsymbol{\kappa},1} \cdot \mathbf{e}_{\boldsymbol{\kappa},2}^* = 0 .$$

Con ayuda de estos vectores podemos descomponer $\mathbf{A}_{\boldsymbol{\kappa}}$ como:

$$\mathbf{A}_{\boldsymbol{\kappa}} = A_{\boldsymbol{\kappa},1} \mathbf{e}_{\boldsymbol{\kappa},1} + A_{\boldsymbol{\kappa},2} \mathbf{e}_{\boldsymbol{\kappa},2} . \quad (3.4)$$

Es inmediato ver que las Ecuaciones (3.1), (3.3) y (3.4) implican¹

$$\ddot{A}_{\boldsymbol{\kappa},\sigma} + c_0^2 |\boldsymbol{\kappa}|^2 A_{\boldsymbol{\kappa},\sigma} = 0 ,$$

y, por tanto,

$$A_{\boldsymbol{\kappa},\sigma}(t) = A_{\boldsymbol{\kappa},\sigma}(0) e^{-i\omega(\boldsymbol{\kappa})t} , \quad (3.5)$$

$$\omega(\boldsymbol{\kappa}) = c_0 |\boldsymbol{\kappa}| = c_0 \kappa . \quad (3.6)$$

Mediante una transformación lineal podemos definir las variables canónicas reales $Q_{\boldsymbol{\kappa},\sigma}$ y $P_{\boldsymbol{\kappa},\sigma}$:

$$Q_{\boldsymbol{\kappa},\sigma} = \sqrt{\frac{V}{4\pi c_0^2}} \left(A_{\boldsymbol{\kappa},\sigma} + A_{\boldsymbol{\kappa},\sigma}^* \right) , \quad (3.7a)$$

$$P_{\boldsymbol{\kappa},\sigma} = -i\omega(\boldsymbol{\kappa}) \sqrt{\frac{V}{4\pi c_0^2}} \left(A_{\boldsymbol{\kappa},\sigma} - A_{\boldsymbol{\kappa},\sigma}^* \right) = \dot{Q}_{\boldsymbol{\kappa},\sigma} , \quad (3.7b)$$

¹Los puntos sobre una cantidad dependiente del tiempo indican derivadas temporales.

siendo la transformación inversa:

$$A_{\kappa,\sigma} = \sqrt{\frac{\pi c_0^2}{V}} \left(Q_{\kappa,\sigma} + \frac{i}{\omega(\kappa)} P_{\kappa,\sigma} \right) , \quad (3.8a)$$

$$A_{\kappa,\sigma}^* = \sqrt{\frac{\pi c_0^2}{V}} \left(Q_{\kappa,\sigma} - \frac{i}{\omega(\kappa)} P_{\kappa,\sigma} \right) . \quad (3.8b)$$

La energía total contenida en la caja de volumen V viene dada por:

$$\frac{1}{8\pi} \int_V (\mathbf{E}^2 + \mathbf{B}^2) dV .$$

Introduciendo las Ecuaciones (3.2)-(3.4) y (3.8) en la expresión anterior e integrando, obtenemos el Hamiltoniano clásico del campo electromagnético:

$$H_R = \sum_{\kappa,\sigma} \left(\frac{1}{2} P_{\kappa,\sigma}^2 + \frac{1}{2} \omega(\kappa)^2 Q_{\kappa,\sigma}^2 \right) . \quad (3.9)$$

Las ecuaciones de movimiento que se derivan del Hamiltoniano H_R son:

$$\ddot{Q}_{\kappa,\sigma} + \omega(\kappa)^2 Q_{\kappa,\sigma} = 0 .$$

El campo electromagnético se puede describir, por tanto, como un conjunto de **modos normales** independientes caracterizados por (κ, σ) , cada uno de ellos en movimiento armónico de frecuencia $\omega(\kappa)$.

La descripción cuántica del campo electromagnético se obtiene transformando las cantidades $Q_{\kappa,\sigma}$ y $P_{\kappa,\sigma}$ en operadores $\hat{Q}_{\kappa,\sigma}$ y $\hat{P}_{\kappa,\sigma}$,² e imponiendo las relaciones de conmutación:

$$[\hat{Q}_{\kappa,\sigma} , \hat{P}_{\kappa',\sigma'}] = i\hbar \delta_{\kappa,\kappa'} \delta_{\sigma,\sigma'} . \quad (3.10)$$

A partir de $\hat{Q}_{\kappa,\sigma}$ y $\hat{P}_{\kappa,\sigma}$ podemos definir dos nuevos operadores $\hat{a}_{\kappa,\sigma}$ y $\hat{a}_{\kappa,\sigma}^\dagger$:

$$\hat{a}_{\kappa,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega(\kappa)}} \left(\omega(\kappa) \hat{Q}_{\kappa,\sigma} + i\hat{P}_{\kappa,\sigma} \right) , \quad (3.11a)$$

$$\hat{a}_{\kappa,\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega(\kappa)}} \left(\omega(\kappa) \hat{Q}_{\kappa,\sigma} - i\hat{P}_{\kappa,\sigma} \right) , \quad (3.11b)$$

en función de los cuales la expresión cuántica del Hamiltoniano (3.9) es:

$$\boxed{\hat{H}_R = \sum_{\kappa,\sigma} \hbar\omega(\kappa) \left(\hat{a}_{\kappa,\sigma}^\dagger \hat{a}_{\kappa,\sigma} + \frac{1}{2} \right)} , \quad (3.12)$$

²A lo largo de este trabajo empleamos la notación “ $\hat{\cdot}$ ”, por ejemplo en \hat{O} , para indicar que \hat{O} es un operador mecánico-cuántico actuando en un cierto espacio de estados.

y los osciladores clásicos de que hablábamos más arriba tienen ahora la interpretación de fotones de vector de onda $\boldsymbol{\kappa}$, frecuencia $\omega(\boldsymbol{\kappa})$ y polarización $\mathbf{e}_{\boldsymbol{\kappa},\sigma}$. Entonces $\hat{a}_{\boldsymbol{\kappa},\sigma}^\dagger$ y $\hat{a}_{\boldsymbol{\kappa},\sigma}$ son los operadores de creación y destrucción asociados a dichos fotones. Un autoestado de (3.12) viene completamente descrito si conocemos la cantidad de fotones $n_{\boldsymbol{\kappa},\sigma}$ presentes en cada modo $(\boldsymbol{\kappa}, \sigma)$. Estos estados se expresan simbólicamente en la denominada **representación número de ocupación** como:

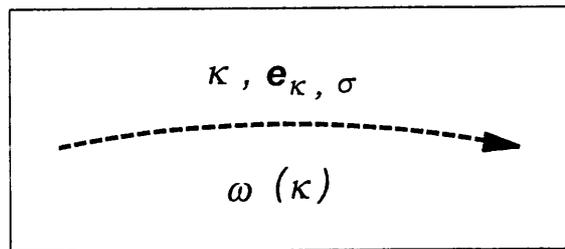
$$|\dots\dots n_{\boldsymbol{\kappa},\sigma} \dots\dots\rangle \quad (3.13)$$

y los correspondientes autovalores del Hamiltoniano (3.12) son:

$$E = \sum_{\boldsymbol{\kappa},\sigma} \hbar\omega(\boldsymbol{\kappa}) \left(n_{\boldsymbol{\kappa},\sigma} + \frac{1}{2} \right) . \quad (3.14)$$

Hemos realizado la deducción del Hamiltoniano cuántico para el campo electromagnético en el vacío. La generalización al caso de un medio material (no dispersivo) es trivial, basta sustituir la velocidad de la luz en el vacío por la correspondiente en el medio, $c_0 \rightarrow c_0/\eta$, siendo η el índice de refracción del sistema, y entonces $\omega(\boldsymbol{\kappa}) = c_0 \kappa/\eta$. En este caso V representará el volumen del medio.

En los diagramas de Feynman que utilizaremos en este trabajo representaremos un fotón que evoluciona libremente, caracterizado por $(\boldsymbol{\kappa}, \omega(\boldsymbol{\kappa}), \mathbf{e}_{\boldsymbol{\kappa},\sigma})$, mediante una línea discontinua:



3.2 Fonones

En el Capítulo 2 se recurrió a la aproximación adiabática para separar la dinámica de los iones de la de los electrones. Se consideró entonces que los iones ocupaban sus posiciones de equilibrio sobre la red perfecta. En esta Sección vamos a repasar brevemente el tratamiento cuántico de las vibraciones de los iones en la red cristalina, que conduce a la introducción del concepto de fonón. Comenzaremos por la formulación clásica del problema. Consideremos una

red cristalina con N celdillas de volumen V_c ($V = NV_c$ será el volumen del cristal) y con r átomos en cada una de ellas. Llamemos

$$\mathbf{u}_{\mathbf{n},\alpha}(t)$$

al desplazamiento instantáneo, respecto de su posición de equilibrio, del átomo (o ion) α ($\alpha = 1, \dots, r$) en la celdilla unidad cuya posición viene dada por el vector \mathbf{n} . La energía cinética del conjunto de los iones del cristal es:

$$T = \sum_{\mathbf{n},\alpha} \frac{1}{2} M_\alpha \dot{\mathbf{u}}_{\mathbf{n},\alpha}^2 \quad , \quad (3.15)$$

donde M_α es la masa del ion α . Por otro lado, si desarrollamos el potencial cristalino en serie de Taylor alrededor de las posiciones de equilibrio de los iones, el primer término es la energía del cristal estático, que puede tomarse como origen de energías, y el segundo término, que contiene la derivada del potencial, es nulo porque los átomos vibran con respecto a su posición de equilibrio (posición de mínima energía). Si retenemos en dicho desarrollo sólo los términos de segundo orden en los desplazamientos atómicos (**aproximación armónica**), la energía potencial puede escribirse como:

$$V = \sum_{\mathbf{n},\alpha} \sum_{\mathbf{n}',\alpha'} \frac{1}{2} \mathbf{u}_{\mathbf{n},\alpha} \cdot \Phi_{\alpha,\alpha'}(\mathbf{n} - \mathbf{n}') \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{n}',\alpha'} \quad , \quad (3.16)$$

donde hemos explicitado el hecho de que los tensores $\Phi_{\alpha,\alpha'}$ no pueden depender en forma absoluta de \mathbf{n} y \mathbf{n}' , debido a la invariancia traslacional del cristal. Las componentes de las matrices $\Phi_{\alpha,\alpha'}$, denominadas **constantes de fuerza atómicas**, describen la interacción entre los iones del cristal. Existen diversos modelos para calcular estas constantes [31,32], pero en la discusión formal que presentamos aquí nosotros las supondremos conocidas.

El desplazamiento $\mathbf{u}_{\mathbf{n},\alpha}$ puede desarrollarse en serie de Fourier:³

$$\mathbf{u}_{\mathbf{n},\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{NM_\alpha}} \sum_{\mathbf{q}} B_{\mathbf{q}}(t) \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}} + \text{c.c.} \quad (3.17)$$

Mediante las Ecuaciones (3.15)-(3.17) es posible expresar T y V en función de $B_{\mathbf{q}} \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q})$, y al aplicar las ecuaciones de Lagrange se obtiene que las ecuaciones de movimiento, en estas nuevas coordenadas, deben tener la forma:

$$\ddot{B}_{\mathbf{q}} \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) + B_{\mathbf{q}} \left[\sum_{\alpha'} D_{\alpha,\alpha'}(\mathbf{q}) \mathbf{e}_{\alpha'}(\mathbf{q}) \right] = 0 \quad , \quad (3.18)$$

³La notación c.c. significa "complejo conjugado".

donde

$$D_{\alpha,\alpha'}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \sum_{\mathbf{n}} \Phi_{\alpha,\alpha'}(\mathbf{n}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}}$$

se denomina **matriz dinámica**. Si buscamos soluciones armónicas

$$B_{\mathbf{q}}(t) = B_{\mathbf{q}}(0) e^{-i\omega(\mathbf{q})t} ,$$

al sustituir en (3.18) obtenemos la ecuación de autovalores

$$\sum_{\alpha'} D_{\alpha,\alpha'}(\mathbf{q}) e_{\alpha'}(\mathbf{q}) = \omega(\mathbf{q})^2 e_{\alpha}(\mathbf{q}) . \quad (3.19)$$

Como $\alpha, \alpha' = 1 \dots r$, el determinante de autovalores es de dimensión $3r \times 3r$. La solución de (3.19) consistirá, para cada valor de \mathbf{q} y cada ion α , en $3r$ autovectores, en general complejos, que denotaremos por $\xi_{\alpha,\nu}(\mathbf{q})$ ($\nu = 1, 2, \dots, 3r$), y que se escogen de forma que se cumpla:

$$\xi_{\alpha,\nu}(\mathbf{q})^* = \xi_{\alpha,\nu}(-\mathbf{q}) ,$$

$$\sum_{\alpha} \xi_{\alpha,\nu}(\mathbf{q}) \cdot \xi_{\alpha,\nu'}(\mathbf{q})^* = \delta_{\nu,\nu'} ,$$

$$\sum_{\nu} \xi_{\alpha,\nu}^i(\mathbf{q}) \xi_{\alpha',\nu}^j(\mathbf{q})^* = \delta_{\alpha,\alpha'} \delta_{i,j} .$$

$\xi_{\alpha,\nu}^i(\mathbf{q})$ indica la componente i del vector $\xi_{\alpha,\nu}(\mathbf{q})$. Los correspondientes autovalores determinan las **relaciones de dispersión**: $\omega_{\nu}(\mathbf{q})$ ($\nu = 1, 2, \dots, 3r$).⁴ Entre las $3r$ soluciones, tres se corresponden con las **ramas acústicas** (caracterizadas por la relación de dispersión $\omega_i = \beta_i q_i$, donde β_i es la velocidad del sonido en la dirección i en las cercanías del punto Γ de la ZB) y las otras $3r - 3$ se denominan **ramas ópticas** (ya que sus frecuencias, finitas cuando $\mathbf{q} = 0$, se encuentran en el rango infrarrojo del espectro electromagnético, y los fonones asociados pueden excitarse ópticamente) [32]. Si llamamos $B_{\mathbf{q},\nu}(t)$ a las correspondientes soluciones de (3.18) y definimos:

$$Q_{\mathbf{q},\nu}(t) = \frac{1}{2} \left[B_{\mathbf{q},\nu}(0) e^{-i\omega_{\nu}(\mathbf{q})t} + B_{-\mathbf{q},\nu}(0)^* e^{i\omega_{\nu}(\mathbf{q})t} \right] , \quad (3.20)$$

se cumplirá $Q_{\mathbf{q},\nu}^* = Q_{-\mathbf{q},\nu}$, y estas nuevas variables verifican la ecuación de movimiento:

$$\ddot{Q}_{\mathbf{q},\nu} + \omega_{\nu}(\mathbf{q})^2 Q_{\mathbf{q},\nu} = 0 ,$$

es decir $Q_{\mathbf{q},\nu}(t)$ representa la coordenada de un oscilador armónico de frecuencia $\omega_{\nu}(\mathbf{q})$. Ahora podemos expresar los desplazamientos $\mathbf{u}_{\mathbf{n},\alpha}$ y las energías cinética y potencial asociadas como:

$$\mathbf{u}_{\mathbf{n},\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{NM_\alpha}} \sum_{\mathbf{q},\nu} Q_{\mathbf{q},\nu}(t) \xi_{\alpha,\nu}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{n}} , \quad (3.21)$$

⁴Debido a la invariancia bajo inversión temporal se cumple la relación $\omega_{\nu}(\mathbf{q}) = \omega_{\nu}(-\mathbf{q})$.

$$T = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \frac{1}{2} \dot{Q}_{\mathbf{q}, \nu} \dot{Q}_{\mathbf{q}, \nu}^* \quad , \quad V = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \frac{1}{2} \omega_{\nu}(\mathbf{q})^2 Q_{\mathbf{q}, \nu} Q_{\mathbf{q}, \nu}^* .$$

Si introducimos los impulsos generalizados

$$P_{\mathbf{q}, \nu} = \frac{\partial(T - V)}{\partial \dot{Q}_{\mathbf{q}, \nu}^*} = \dot{Q}_{\mathbf{q}, \nu} \quad ,$$

el Hamiltoniano clásico del sistema vendrá expresado como:

$$H_F = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \left(\frac{1}{2} P_{\mathbf{q}, \nu} P_{\mathbf{q}, \nu}^* + \frac{1}{2} \omega_{\nu}(\mathbf{q})^2 Q_{\mathbf{q}, \nu} Q_{\mathbf{q}, \nu}^* \right) . \quad (3.22)$$

Vemos que en la aproximación armónica es posible reemplazar, formalmente, las oscilaciones individuales acopladas de los iones en el cristal por oscilaciones colectivas desacopladas denominadas **modos normales de vibración**.

El siguiente paso para la obtención del Hamiltoniano cuántico del sistema consiste en exigir que dichos modos normales cumplan las relaciones de conmutación equivalentes a (3.10) y definir unos nuevos operadores $\hat{b}_{\mathbf{q}, \nu}$, $\hat{b}_{\mathbf{q}, \nu}^\dagger$:

$$\hat{b}_{\mathbf{q}, \nu} = \frac{1}{\sqrt{2 \hbar \omega_{\nu}(\mathbf{q})}} \left(\omega_{\nu}(\mathbf{q}) \hat{Q}_{\mathbf{q}, \nu} + i \hat{P}_{\mathbf{q}, \nu}^\dagger \right) \quad , \quad (3.23a)$$

$$\hat{b}_{\mathbf{q}, \nu}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2 \hbar \omega_{\nu}(\mathbf{q})}} \left(\omega_{\nu}(\mathbf{q}) \hat{Q}_{\mathbf{q}, \nu}^\dagger - i \hat{P}_{\mathbf{q}, \nu} \right) \quad , \quad (3.23b)$$

para poder expresar el Hamiltoniano de las vibraciones de la red como:

$$\boxed{\hat{H}_F = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \hbar \omega_{\nu}(\mathbf{q}) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}, \nu}^\dagger \hat{b}_{\mathbf{q}, \nu} + \frac{1}{2} \right)} \quad , \quad (3.24)$$

de forma que los modos de vibración clásicos (oscilaciones colectivas) pasan ahora a interpretarse como excitaciones elementales de la red cristalina. Estos cuantos de vibración se denominan **fonones acústicos y fonones ópticos**. Los operadores $\hat{b}_{\mathbf{q}, \nu}^\dagger$ y $\hat{b}_{\mathbf{q}, \nu}$ son los operadores de creación y destrucción de un fonón de la rama ν , con vector de onda \mathbf{q} , respectivamente. Nuevamente los autoestados del Hamiltoniano (3.24) se pueden escribir en la representación número de ocupación:

$$| \dots \dots n_{\mathbf{q}, \nu} \dots \dots \rangle \quad ,$$

cuyo significado es análogo al que tiene (3.13). En equilibrio térmico el número de fonones excitados en el cristal depende del contenido energético de las vibraciones de la red, es decir, de la temperatura. Debemos recordar aquí que, al igual que los fotones (y a diferencia de

los electrones) los fonones son bosones y, en consecuencia, si el cristal se encuentra a una temperatura T , el número promedio de fonones en el modo (\mathbf{q}, ν) , $\langle n_{\mathbf{q}, \nu} \rangle_T$, viene dado por la distribución de Bose-Einstein:

$$n_{\mathbf{q}, \nu} \xrightarrow{\text{equilibrio térmico}} \langle n_{\mathbf{q}, \nu} \rangle_T \equiv N_\nu(\mathbf{q}) = \left[\exp \left(\frac{\hbar \omega_\nu(\mathbf{q})}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad (3.25)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann.

En términos de los operadores de creación y destrucción de fonones, el desplazamiento (3.21) se puede expresar como:

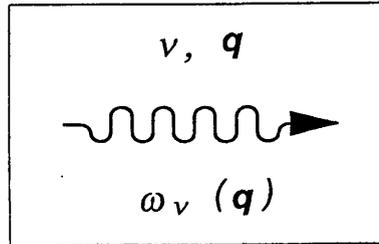
$$\hat{\mathbf{u}}_{n, \alpha} = \sum_{\mathbf{q}, \nu} \mathbf{u}_{\alpha, \nu}(\mathbf{q}) \left(\hat{b}_{\mathbf{q}, \nu} + \hat{b}_{-\mathbf{q}, \nu}^\dagger \right) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_n}, \quad (3.26)$$

donde

$$\mathbf{u}_{\alpha, \nu}(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_\alpha \omega_\nu(\mathbf{q})}} \boldsymbol{\xi}_{\alpha, \nu}(\mathbf{q}). \quad (3.27)$$

Vemos que el vector $\boldsymbol{\xi}_{\alpha, \nu}(\mathbf{q})$ nos indica la polarización (dirección) del desplazamiento del ion α asociado al fonón caracterizado por (\mathbf{q}, ν) .

En los diagramas de Feynman representaremos un fonón que evoluciona libremente, caracterizado por $(\mathbf{q}, \nu, \omega_\nu(\mathbf{q}))$, mediante una línea ondulada:



Dedicaremos el resto de este apartado al estudio de las características particulares del espectro vibracional de los semiconductores cúbicos con la estructura de la blenda (o del diamante). En estos materiales hay dos átomos por celdilla unidad, y por tanto tenemos 6 ramas fonónicas: las tres ramas acústicas y tres ópticas. Los correspondientes fonones se suelen clasificar a su vez en **longitudinales** (ópticos, LO, y acústicos, LA) y **transversales** (TO y TA), según que el desplazamiento de los iones (caracterizado por el vector de polarización $\boldsymbol{\xi}_{\alpha, \nu}(\mathbf{q})$) sea paralelo o perpendicular a la dirección de propagación del fonón, dada por el vector \mathbf{q} .

En la Figura 3.1 se representan las relaciones de dispersión de los fonones en el fosforo de indio, InP. Podemos comentar a partir de esta figura algunas de las características generales

del espectro vibracional de los cristales con la estructura de la blenda. Se observa que cerca del punto Γ la energía de los fonones acústicos sigue un comportamiento lineal con q , siendo la pendiente mayor en el caso de los fonones LA que en los TA. La energía de los fonones TA sufre una saturación y cerca del borde de la ZB (puntos X y L) su dispersión es básicamente plana. Respecto a los fonones ópticos hay que destacar que, cerca del centro de la ZB, el fonón LO es más energético que los fonones TO (la razón se encuentra en la naturaleza parcialmente iónica del enlace entre los átomos que forman la celdilla unidad; en cristales con la estructura del diamante, con un enlace puramente covalente, los fonones LO y TO están degenerados en el punto Γ). Por último, se puede ver que, aunque en el punto Γ las dos ramas transversales están degeneradas, en determinadas direcciones de la ZB de menor simetría (Σ) pueden desdoblarse ($TO_1 - TO_2$ y $TA_1 - TA_2$).

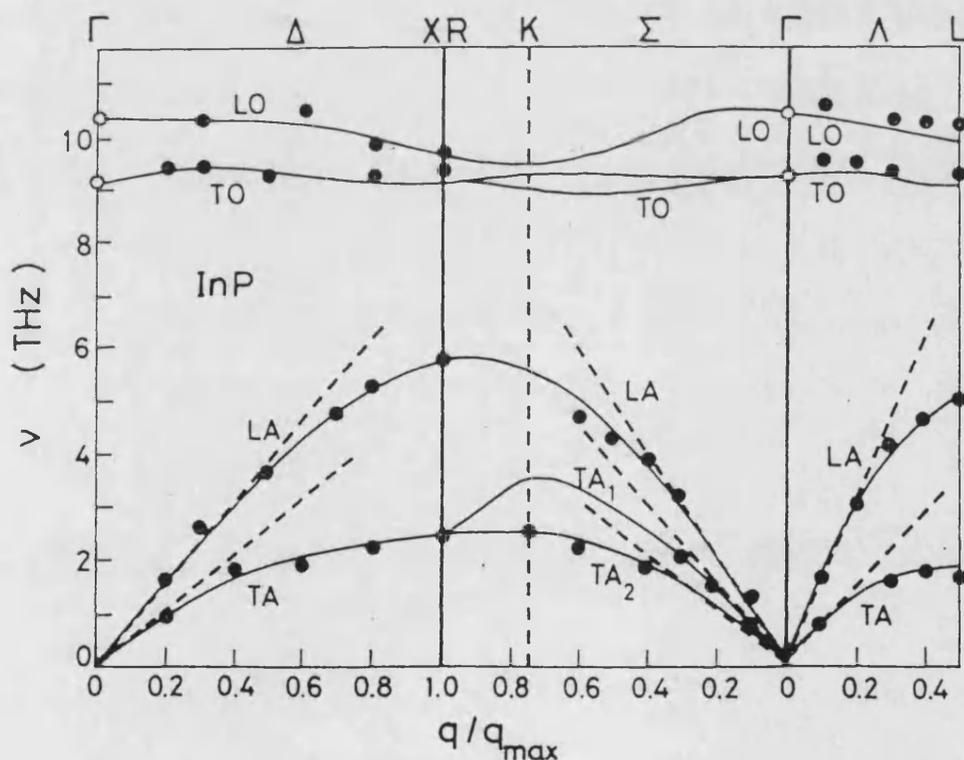


Figura 3.1: Curvas de dispersión fonónicas del InP. Comparación entre los resultados de un modelo teórico y los puntos experimentales obtenidos mediante dispersión inelástica de neutrones.

El estudio detallado de las vibraciones de la red en el límite de largas longitudes de onda ($qa_0 \ll \pi$) es especialmente interesante, ya que ésta es la región accesible y de mayor

importancia en muchas de las técnicas espectroscópicas utilizadas habitualmente. En particular, nos centraremos en el caso de los fonones ópticos, que son los que participan en los procesos de dispersión Raman.

Los fonones ópticos de larga longitud de onda, $q \simeq 0$, representan estados de vibración del cristal en los que los iones dentro de cada celda unidad vibran en sentidos opuestos, siendo dicho movimiento prácticamente idéntico en celdillas adyacentes (exactamente el mismo si $q = 0$).

Consideremos un cristal cúbico con dos átomos A y B por celda unidad, en un estado de vibración caracterizado por un fonón óptico perteneciente a la rama ν , de longitud de onda larga ($q \simeq 0$). El desplazamiento relativo entre los iones A y B viene dado por (ver Figura 3.2):

$$\boxed{\mathbf{u}_\nu(\mathbf{q}) \equiv \mathbf{u}_{B,\nu}(\mathbf{q}) - \mathbf{u}_{A,\nu}(\mathbf{q}) = \bar{u}_\nu(\mathbf{q}) \mathbf{e}_\nu(\mathbf{q})} \quad , \quad (3.28)$$

donde $\mathbf{e}_\nu(\mathbf{q}) = \sqrt{1 + M_B/M_A} \boldsymbol{\xi}_{B,\nu}(\mathbf{q})$ es un vector unitario real que representa la dirección del desplazamiento, como indica la Figura 3.2, y la amplitud del movimiento viene dada por [31]:

$$\boxed{\bar{u}_\nu(\mathbf{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2M^*N\omega_\nu(\mathbf{q})}}} \quad , \quad (3.29)$$

siendo

$$M^* = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (3.30)$$

la masa reducida de la celdilla unidad.

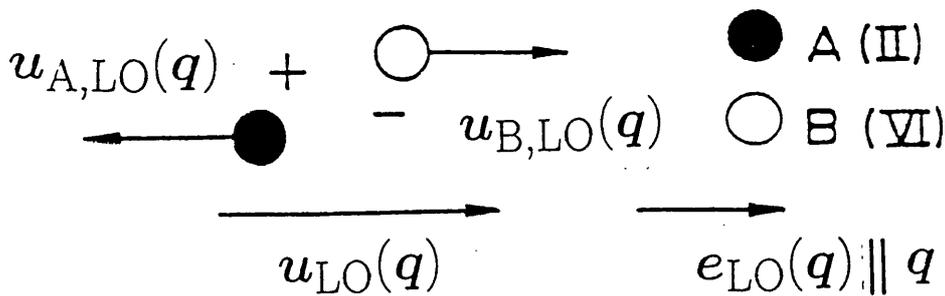


Figura 3.2: Desplazamiento relativo de los iones de la celdilla asociado a un fonón LO, para un semiconductor II-VI con la estructura de la blanda.

Si los iones A y B poseen diferente carga (como sucede en los cristales con la estructura de la blanda), el estado de vibración asociado a un fonón óptico longitudinal (LO) se puede

imaginar como dos subredes de Bravais con cargas opuestas vibrando rígidamente una contra la otra. Esta situación conlleva la existencia de una onda de polarización en el cristal que a su vez genera un campo eléctrico de largo alcance capaz de interactuar con otras excitaciones del cristal (excitones, plasmones, otros fonones, etc.) [33].

Como se puede ver en la Figura 3.1, las ramas asociadas a los fonones ópticos son poco dispersivas en las proximidades del punto Γ (precisamente la parte de la ZB que participa en los experimentos de dispersión Raman resonante). En la mayor parte de los semiconductores la dispersión de los fonones ópticos cumple en las cercanías de $\mathbf{q} = 0$ una ley de la forma:

$$\omega_\nu(\mathbf{q})^2 = \omega_\nu(0)^2 - \beta^2 q^2 \quad , \quad (3.31)$$

donde β es un parámetro con dimensiones de velocidad, habitualmente positivo, cuyo valor es del orden de $\beta \simeq 10^5$ cm/seg [34].

Para la mayor parte de los propósitos es una buena aproximación despreciar la dependencia en \mathbf{q} de las ramas ópticas, i.e. tomar la frecuencia constante, $\omega_\nu(\mathbf{q}) = \omega_\nu(0) \equiv \omega_\nu$. En este trabajo seguiremos esta aproximación y la dependencia en \mathbf{q} se eliminará de todas las variables asociadas a los fonones ópticos: ω_ν , N_ν , \bar{u}_ν , etc.

3.3 Excitones de Wannier

En el Capítulo 2 hemos presentado de forma somera la estructura de bandas de un semiconductor. El estado fundamental del sistema electrónico de un semiconductor puede representarse como una banda de valencia completamente llena y una banda de conducción completamente vacía. Sin embargo, para la comprensión de las propiedades ópticas de dicho sistema es preceptivo disponer de una descripción adecuada de sus estados excitados. Las correspondientes excitaciones elementales se denominan **excitones**. Los excitones pueden describirse desde puntos de vista diferentes y con diversos niveles de sofisticación y rigor. Se pueden encontrar excelentes desarrollos sobre el tema en las Referencias [12,13,25,35-37].

En el marco del modelo de bandas expuesto en el Capítulo 2, el estado fundamental de un cristal se describe mediante una función de onda Ψ_0 , construida como un determinante de Slater compuesto por las funciones de Bloch de las bandas de valencia (ver la Ecuación (2.2)). Se nos plantea ahora el problema de abordar la descripción de los **estados excitados del cristal**. Tomaremos como punto de partida las **excitaciones de un sólo electrón** a partir del estado

fundamental, construidas reemplazando en Ψ_0 la columna correspondiente a la función de Bloch de la banda de valencia $\phi_{v, \mathbf{k}_e - \mathbf{K}}$ por una columna conteniendo la función de Bloch de la banda de conducción ϕ_{c, \mathbf{k}_e} . La función resultante corresponde a la configuración electrónica que se muestra en el esquema de la Figura 3.3, donde el estado electrónico no ocupado $(v, \mathbf{k}_e - \mathbf{K})$ se considera un estado de **hueco** caracterizado por $(v, \mathbf{k}_h \equiv \mathbf{K} - \mathbf{k}_e)$ y entonces $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h$ denota el vector de onda total del **par electrón-hueco** ($e-h$). Llamaremos $\mathcal{A}(\mathbf{k}_e - \mathbf{K}, \mathbf{k}_e)$ al determinante correspondiente a estas excitaciones. Para evitar la introducción de una notación incómoda omitiremos a lo largo de todo este trabajo las coordenadas de spin, que por otro lado resultan innecesarias ya que el spin no juega un papel relevante en los fenómenos que vamos a estudiar.

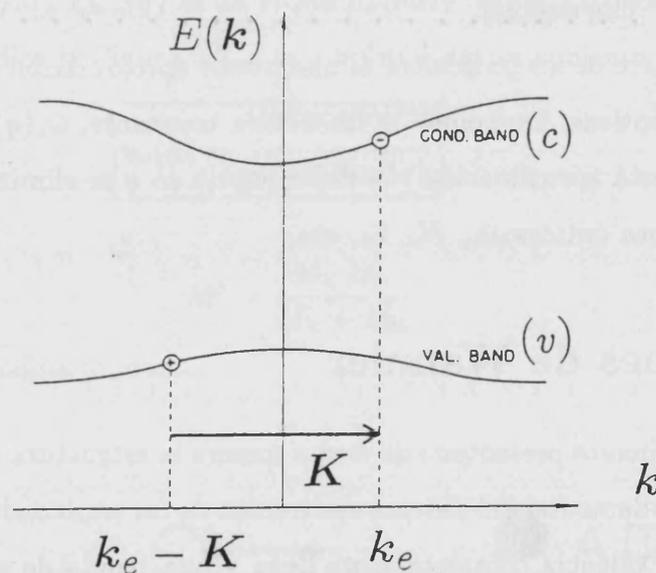


Figura 3.3: Excitación de un electrón. La curva inferior representa una banda de valencia casi llena, con un hueco, y la superior una banda de conducción casi vacía, con un electrón.

Para eliminar la dependencia explícita del vector de onda \mathbf{k}_e , que no es significativa para la construcción del estado excitado, J. Frenkel introdujo, mediante una transformación unitaria, la denominada **representación excitónica** [38], dada por

$$\mathcal{E}(\mathbf{K}, \mathbf{n}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}_e} e^{-i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{n}} \mathcal{A}(\mathbf{k}_e - \mathbf{K}, \mathbf{k}_e) \quad , \quad (3.32)$$

donde N es el número de celdas unidad que hay en el cristal. Las funciones $\mathcal{E}(\mathbf{K}, \mathbf{n})$ se denominan **ondas de excitación** y sugieren la imagen de un hueco en una celda de la red y un

electrón en otra, separadas por un vector \mathbf{n} , teniendo el par un vector de onda total \mathbf{K} . El vector de onda total del par $e-h$ es relevante porque caracteriza la forma en que se transforma el estado excitado bajo las operaciones de simetría traslacional del cristal, y por tanto debemos esperar que sea un buen número cuántico para describir dicho estado.

Sin embargo, las ondas de excitación no son estados propios del Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_e$ del cristal periódico y por tanto no son adecuadas para describir los estados excitados estacionarios del cristal. Además, el uso de (3.32) implica una localización del electrón y el hueco en celdillas separadas por una distancia \mathbf{n} definida, lo cual es inapropiado para representar estados deslocalizados, que son los que juegan un papel más importante en semiconductores. J. C. Slater y W. Shockley [39] y especialmente G. H. Wannier [40] modificaron el modelo anterior en el sentido de contemplar la deslocalización (el modelo de Frenkel es útil para la descripción de estados excitados en aislantes -excitones de Frenkel). Wannier propuso expresar un estado excitado del cristal como una superposición de ondas de excitación [40]:

$$\Psi_{\lambda, \mathbf{K}} = \sum_{\mathbf{n}} U_{\lambda, \mathbf{K}}(\mathbf{n}) \mathcal{E}(\mathbf{K}, \mathbf{n}) \quad , \quad (3.33)$$

donde λ es un número cuántico asociado al movimiento relativo del par $e-h$. $U_{\lambda, \mathbf{K}}(\mathbf{n})$ recibe el nombre de **función envolvente** y representa la amplitud de probabilidad de hallar el electrón en una posición \mathbf{n} con respecto al hueco, cuando el sistema se encuentra en el estado estacionario $\Psi_{\lambda, \mathbf{K}}$. Para que $\Psi_{\lambda, \mathbf{K}}$ sea efectivamente un estado estacionario del sistema de energía $E_{\lambda}(\mathbf{K})$ debemos exigir que:

$$\hat{\mathcal{H}}_e \Psi_{\lambda, \mathbf{K}} = E_{\lambda}(\mathbf{K}) \Psi_{\lambda, \mathbf{K}} \quad ,$$

o lo que es lo mismo, $U_{\lambda, \mathbf{K}}(\mathbf{n})$ debe cumplir la ecuación de autovalores:

$$\sum_{\mathbf{n}'} \langle \mathcal{E}(\mathbf{K}, \mathbf{n}) | \hat{\mathcal{H}}_e | \mathcal{E}(\mathbf{K}, \mathbf{n}') \rangle U_{\lambda, \mathbf{K}}(\mathbf{n}') = E_{\lambda}(\mathbf{K}) U_{\lambda, \mathbf{K}}(\mathbf{n}) \quad . \quad (3.34)$$

Una vez obtenidas las soluciones de (3.34), la expresión final de la función de onda del estado excitado es:

$$\Psi_{\lambda, \mathbf{K}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{k}_e} e^{-i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{n}} U_{\lambda, \mathbf{K}}(\mathbf{n}) \mathcal{A}(\mathbf{k}_e - \mathbf{K}, \mathbf{k}_e) \quad . \quad (3.35)$$

Utilizando el formalismo de segunda cuantificación, los operadores de creación y destrucción asociados al estado $\Psi_{\lambda, \mathbf{K}}$ se expresan como [25,35]:

$$\begin{aligned} \hat{d}_{\lambda, \mathbf{K}}^{\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} U_{\lambda, \mathbf{K}}(\mathbf{n}) \hat{c}_{c, \mathbf{k}}^{\dagger} \hat{c}_{v, \mathbf{k} - \mathbf{K}} \quad , \\ \hat{d}_{\lambda, \mathbf{K}} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} U_{\lambda, \mathbf{K}}(\mathbf{n})^* \hat{c}_{v, \mathbf{k} - \mathbf{K}}^{\dagger} \hat{c}_{c, \mathbf{k}} \quad , \end{aligned}$$

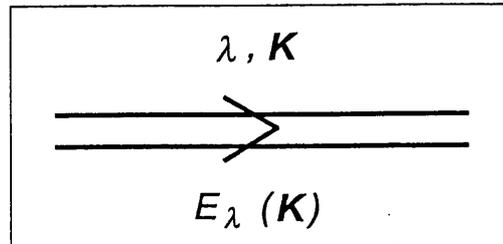
donde $c_{s,\mathbf{k}}^\dagger$ ($c_{s,\mathbf{k}}$) es el operador de creación (destrucción) de un electrón en la banda s con vector de onda \mathbf{k} . Teniendo en cuenta que los electrones obedecen la estadística de Fermi-Dirac, es posible demostrar que los excitones son cuasi-bosones (tienen un momento angular $s = 1$) y los operadores de creación y destrucción correspondientes satisfacen las reglas de conmutación [25,35]:

$$\begin{aligned} & [\hat{d}_{\lambda,\mathbf{K}}, \hat{d}_{\lambda',\mathbf{K}'}^\dagger] = \delta_{\lambda,\lambda'} \delta_{\mathbf{K},\mathbf{K}'} \\ & + O\left(\frac{\text{número de pares electrón-hueco excitados}}{N}\right) \end{aligned}$$

Como en nuestro trabajo estamos interesados en procesos elementales correspondientes a un régimen de baja densidad de excitación óptica, podemos despreciar el segundo término y suponer que los excitones tienen carácter bosónico estricto. Entonces, el Hamiltoniano que describe la evolución libre de los excitones en el cristal es:

$$\hat{H}_E = \sum_{\lambda,\mathbf{K}} E_\lambda(\mathbf{K}) \left(\hat{d}_{\lambda,\mathbf{K}}^\dagger \hat{d}_{\lambda,\mathbf{K}} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.37)$$

En los diagramas de Feynman representaremos un excitón $\Psi_{\lambda,\mathbf{K}}$ evolucionando libremente mediante:



Hasta ahora hemos presentado un tratamiento formal de las excitaciones del cristal, pero su utilidad es limitada si no somos capaces de encontrar expresiones explícitas para $U_{\lambda,\mathbf{K}}(\mathbf{n})$. Para abordar la solución de la Ecuación (3.34) y obtener soluciones razonablemente manejables es necesario hacer algunas suposiciones. De todos los términos de interacción que surgen al desarrollar el elemento de matriz en (3.34), la interacción de Coulomb entre el electrón y el hueco es el más importante. Al menos es el término de más largo alcance y por tanto, en el caso en que el electrón y el hueco estén en celdillas de la red muy separadas, es razonable despreciar todas las otras interacciones o considerarlas después por métodos perturbativos. Esto es lo que se denomina **aproximación de Wannier**. A partir de la propia naturaleza de sus hipótesis,

la aproximación de Wannier es válida cuando el tamaño efectivo de la excitación (determinado por su radio, o distancia promedio entre el electrón y el hueco) abarca varias celdillas del cristal. En este caso la Ecuación (3.34) puede reducirse a [35]:

$$\left[E_c(-i\nabla_{\mathbf{n}}) - E_v(-i\nabla_{\mathbf{n}} - \mathbf{K}) - \frac{e^2}{\epsilon|\mathbf{n}|} \right] U_{\lambda, \mathbf{K}}(\mathbf{n}) = E_{\lambda}(\mathbf{K}) U_{\lambda, \mathbf{K}}(\mathbf{n}) \quad , \quad (3.38)$$

donde $E_v(\mathbf{k})$ y $E_c(\mathbf{k})$ son las relaciones de dispersión de las bandas de valencia y conducción, respectivamente. Las soluciones para los estados excitados que surgen en el marco de la aproximación de Wannier se denominan **excitones de Wannier**. En la Ecuación (3.38) ϵ es una constante dieléctrica efectiva de valor apropiado que se introduce para reflejar efectos colectivos no contemplados en el modelo.⁵ Estrictamente, la función envolvente $U_{\lambda, \mathbf{K}}(\mathbf{n})$ está definida en los puntos de la red cristalina (ver Ecuación (3.33)) y $-i\nabla_{\mathbf{n}} f(\mathbf{n})$ es una notación simbólica para expresar

$$-i\nabla_{\mathbf{n}} f(\mathbf{n}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}'} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{n}-\mathbf{n}')} \mathbf{k} f(\mathbf{n}') \quad , \quad (3.39)$$

de forma que la Ecuación (3.38) es, a pesar de su apariencia, una ecuación en diferencias. No obstante, para el caso de excitones de Wannier cuyo radio es mucho mayor que las dimensiones de la celdilla unidad está justificado considerar la separación electrón-hueco \mathbf{n} como una variable continua (que en adelante llamaremos \mathbf{r}) y la Ecuación (3.38) como una ecuación diferencial.

El principio de incertidumbre garantiza que sólo una pequeña región del espacio \mathbf{k} contribuye a la construcción de los estados excitónicos de radio grande (excitones de Wannier). Supongamos que la región relevante se concentra, en la banda de valencia, alrededor del punto $\mathbf{k}^{(v)}$ y, en la banda de conducción, alrededor de $\mathbf{k}^{(c)}$. Supondremos también que en dicha región la estructura de bandas viene adecuadamente reproducida por la aproximación parabólica:

$$E_c(\mathbf{k}) = E_c + \sum_{i=x,y,z} \frac{\hbar^2}{2m_{c,i}} (k_i - k_i^{(c)})^2 \quad , \quad (3.40a)$$

$$E_v(\mathbf{k}) = E_v - \sum_{i=x,y,z} \frac{\hbar^2}{2m_{v,i}} (k_i - k_i^{(v)})^2 \quad . \quad (3.40b)$$

⁵Parece ser que fue N. F. Mott el primero en sugerir la modificación del modelo de Wannier para tener en cuenta el medio dieléctrico en que se mueven el electrón y el hueco [41]. Es por ello que los excitones de Wannier también se suelen denominar **excitones de Wannier-Mott**. No fue, sin embargo, hasta mucho más tarde que se presentaron tratamientos rigurosos de los efectos de apantallamiento en la interacción electrón-hueco [42,43]. Una de las conclusiones establecidas en estos trabajos es que la constante dieléctrica que aparece en (3.38) es, en principio, función de $|\mathbf{n}|$, con el límite ϵ_0 (límite estático de la función dieléctrica) para excitones de radio grande (excitones de Wannier) y ϵ_{∞} (límite de alta frecuencia) para excitones de radio pequeño.

E_c y E_v son las energías de las bandas de conducción y valencia en los puntos $\mathbf{k}^{(c)}$ y $\mathbf{k}^{(v)}$, respectivamente, y $E_g = E_c - E_v$ es el correspondiente gap de energía. $m_{c,i}$ y $m_{v,i}$ ($i = x, y, z$) son las masas efectivas del electrón y el hueco en las bandas c y v , respectivamente, a lo largo de las direcciones principales del cristal.

La Ecuación (3.38) se transforma, bajo estas aproximaciones, en una ecuación de masa efectiva para el problema del excitón:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{e^2}{\epsilon r} + \mathcal{V}(\mathbf{r}) \right] \varphi_\lambda(\mathbf{r}) = \Delta E_\lambda \varphi_\lambda(\mathbf{r}) \quad , \quad (3.41a)$$

$$\frac{1}{\sqrt{V_c}} U_{\lambda, \mathbf{K}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{P} \cdot \mathbf{r}} \varphi_\lambda(\mathbf{r}) \quad , \quad P_i = \frac{m_{c,i}}{M_i} K_i + \frac{m_{c,i}}{M_i} k_i^{(v)} + \frac{m_{v,i}}{M_i} k_i^{(c)} \quad , \quad (3.41b)$$

$$E_\lambda(\mathbf{K}) = E_g + \sum_{i=x,y,z} \frac{\hbar^2}{M_i} (K_i + k_i^{(v)} - k_i^{(c)})^2 + \Delta E_\lambda \quad . \quad (3.41c)$$

μ_i (M_i) es la masa reducida (masa total) del par e - h en la dirección i ($i = x, y, z$):

$$\frac{1}{\mu_i} = \frac{1}{m_{c,i}} + \frac{1}{m_{v,i}} \quad , \quad M_i = m_{c,i} + m_{v,i} \quad .$$

En las ecuaciones anteriores se encuentra contenida la posibilidad de anisotropía en la estructura de bandas que da lugar a la formación del excitón (es posible incluir también la anisotropía de la constante dieléctrica mediante el cambio: $\epsilon r \rightarrow \sqrt{\epsilon_y \epsilon_z x^2 + \epsilon_x \epsilon_z y^2 + \epsilon_x \epsilon_y z^2}$ [44]). Si $\mathbf{k}^{(c)} = \mathbf{k}^{(v)}$ ($\mathbf{k}^{(c)} \neq \mathbf{k}^{(v)}$), los correspondientes excitones reciben el nombre de **excitones directos** (**excitones indirectos**). En la Ecuación (3.41) hemos introducido (de forma un tanto arbitraria, aunque es posible justificarlo de forma rigurosa [35]) un término adicional $\mathcal{V}(\mathbf{r})$, para dar cuenta de la posible existencia de un potencial externo aplicado sobre el sistema (por ejemplo, un potencial electrostático). Esta forma de proceder es posible siempre y cuando este potencial dependa sólo de la distancia entre el electrón y el hueco y que sea de variación lenta en la escala de distancias típica de la celdilla unidad. Como veremos más adelante, al estudiar la interacción de los excitones con otras excitaciones elementales (fotones, fonones), la información relevante sobre el excitón está contenida en la función φ_λ , que denominaremos también función envolvente del excitón, ya que describe la correlación espacial entre el electrón y el hueco.

En el caso de excitones directos ($\mathbf{k}^{(c)} = \mathbf{k}^{(v)}$), las condiciones (3.40) se cumplen en los denominados **puntos críticos de la densidad de estados interbanda** [27], donde además los efectos excitónicos son más acentuados. Se suele distinguir entre varios tipos de puntos críticos, según los signos de las masas reducidas en las diferentes direcciones (denotaremos

Tabla 3.1: Clasificación de los puntos críticos de una estructura de bandas tridimensional.

Tipo	ς_x	ς_y	ς_z
M_0	+1	+1	+1
M_1	+1	+1	-1
M_2	-1	-1	+1
M_2	-1	-1	-1

por ς_i el signo de μ_i , de forma que $\mu_i = \varsigma_i |\mu_i|$, $i = x, y, z$). En la Tabla 3.1 se resume esta clasificación.

Los puntos M_0 y M_3 corresponden a un máximo y mínimo (relativos), respectivamente, de la densidad de estados interbanda. Los excitones asociados a ese tipo de puntos críticos han sido ampliamente estudiados y su fenomenología no ofrece dificultades conceptuales importantes [45] (en particular, los excitones formados a partir de puntos M_0 dominan las propiedades ópticas de los semiconductores de gap directo). Los puntos críticos M_1 y M_2 representan “puntos de silla” en la densidad conjunta de estados interbanda [45] y la posibilidad de observar efectos excitónicos asociados a ellos (excitones hiperbólicos) es el objeto de una antigua y todavía no satisfactoriamente resuelta controversia [46].

Es importante resaltar que el formalismo desarrollado para los excitones puede ser útil incluso para el caso en que no se considere ninguna interacción entre el electrón y el hueco (pares electrón-hueco no-correlacionados), cuando el potencial dependa de la coordenada relativa. En estas situaciones bastaría eliminar el término de la interacción de Coulomb en la expresión (3.41) y obtendríamos la función envolvente del movimiento relativo para un par $e-h$ no-correlacionado. Este procedimiento se ilustrará en el Capítulo 7 donde utilizaremos (3.41) para investigar la dinámica de un par $e-h$ no-correlacionado en el seno de un campo eléctrico uniforme.

Vamos a examinar ahora con mayor detalle el caso particular de un excitón formado a partir de un punto crítico M_0 isótropo ($m_{v,i} = m_v > 0$, $m_{c,i} = m_c > 0$, $i = x, y, z$), situado en el punto Γ de la zona de Brillouin ($\mathbf{k}^{(v)} = 0 = \mathbf{k}^{(c)}$). Entonces, las relaciones de dispersión de las

bandas de conducción y valencia son:

$$E_c(\mathbf{k}) = E_c + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_c} \quad , \quad (3.42a)$$

$$E_v(\mathbf{k}) = E_v - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_v} \quad . \quad (3.42b)$$

El esquema de bandas considerado se esquematiza en la Figura 3.4. Este modelo reproduce razonablemente bien la situación real en los semiconductores objeto de nuestro interés (semiconductores III-V y II-VI) y será el que emplearemos en el resto de este trabajo. La condición de parabolicidad se satisface bastante bien en un pequeño entorno de Γ , que por otro lado es la zona de mayor interés en los experimentos ópticos. En cuanto a la isotropía, en los semiconductores III-V y II-VI la degeneración en el extremo de la banda de valencia conduce generalmente a un tensor de masa efectiva anisótropo; no obstante, si se toma para la masa de la banda de valencia en nuestro modelo un promedio adecuado sobre las diferentes direcciones es de esperar que el resultado sea suficientemente bueno.

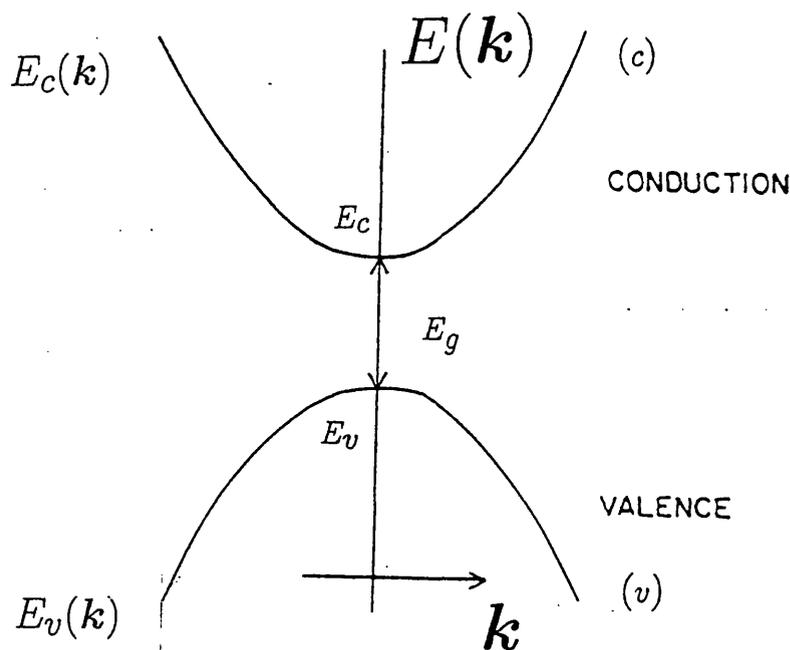


Figura 3.4: Modelo de dos bandas parabólicas e isotropas que consideraremos para la construcción de los estados excitónicos.

Las Ecuaciones (3.41) resultan ser en este caso:⁶

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\epsilon r} + \mathcal{V}(\mathbf{r}) \right] \varphi_\lambda(\mathbf{r}) = \Delta E_\lambda \varphi_\lambda(\mathbf{r}) \quad , \quad (3.43a)$$

$$\frac{1}{\sqrt{V_c}} U_{\lambda,K}(\mathbf{r}) = e^{i \frac{m_c}{M} \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} \varphi_\lambda(\mathbf{r}) \quad , \quad (3.43b)$$

$$E_\lambda(\mathbf{K}) = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} + \Delta E_\lambda \quad . \quad (3.43c)$$

La Ecuación (3.43) tiene la estructura de la bien conocida ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno (supongamos que en principio no hay ningún potencial aplicado, $\mathcal{V}(\mathbf{r}) = 0$). Entonces las funciones envolventes vienen dadas por las funciones de onda del átomo de hidrógeno, y λ representa el conjunto de números cuánticos que caracterizan los estados estacionarios del átomo de hidrógeno. Podemos pues asemejar un excitón de Wannier a un átomo hidrogenoide, caracterizado por las masas efectivas del electrón y el hueco, y por la constante dieléctrica del sólido. Un conjunto completo de soluciones de la Ecuación (3.43), así como el correspondiente espectro de energía, viene descrito en el Apéndice A. Estos estados excitados se suelen representar en un esquema como el de la Figura 3.5.⁷

A menudo es útil adoptar una representación alternativa, que es totalmente equivalente a la desarrollada aquí con determinantes de Slater [36,47,48]. En esta representación se sustituyen los determinantes de Slater por funciones del par e - h construidas a partir del producto de la función de Bloch del electrón ϕ_{c,\mathbf{k}_e} y la del hueco $\phi_{v,-\mathbf{k}_h}(\mathbf{r}_h)^*$. La función de onda del excitón se puede expresar en este espacio de funciones como:

$$\Psi_{\lambda,K}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \sum_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} A_{\lambda,K}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) \phi_{c,\mathbf{k}_e}(\mathbf{r}_e) \phi_{v,-\mathbf{k}_h}(\mathbf{r}_h)^* \quad ,$$

donde $\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h = \mathbf{K}$. Se puede demostrar entonces que la transformada de Fourier de $A_{\lambda,K}$,

$$\Phi_{\lambda,K}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h} e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}_e} e^{i\mathbf{k}_h \cdot \mathbf{r}_h} A_{\lambda,K}(\mathbf{k}_e, \mathbf{k}_h) \quad ,$$

satisface la ecuación de Schrödinger del problema de dos cuerpos,

$$\left[E_c(\nabla_{\mathbf{r}_e}) - E_v(\nabla_{\mathbf{r}_h}) - \frac{e^2}{\epsilon |\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} - (E_\lambda(\mathbf{K}) - E_g) \right] \Phi_{\lambda,K}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = 0 \quad .$$

⁶Cuando exista la posibilidad de confusión acerca de las bandas que forman el excitón, introduciremos los índices (vc) en las correspondientes cantidades excitónicas.

⁷Debe recordarse que las bandas excitónicas representan estados excitados del conjunto del cristal. La combinación de este tipo de representación con diagramas ordinarios de estructuras de bandas (como a menudo se encuentra en la literatura) sólo puede conducir a situaciones de confusión.

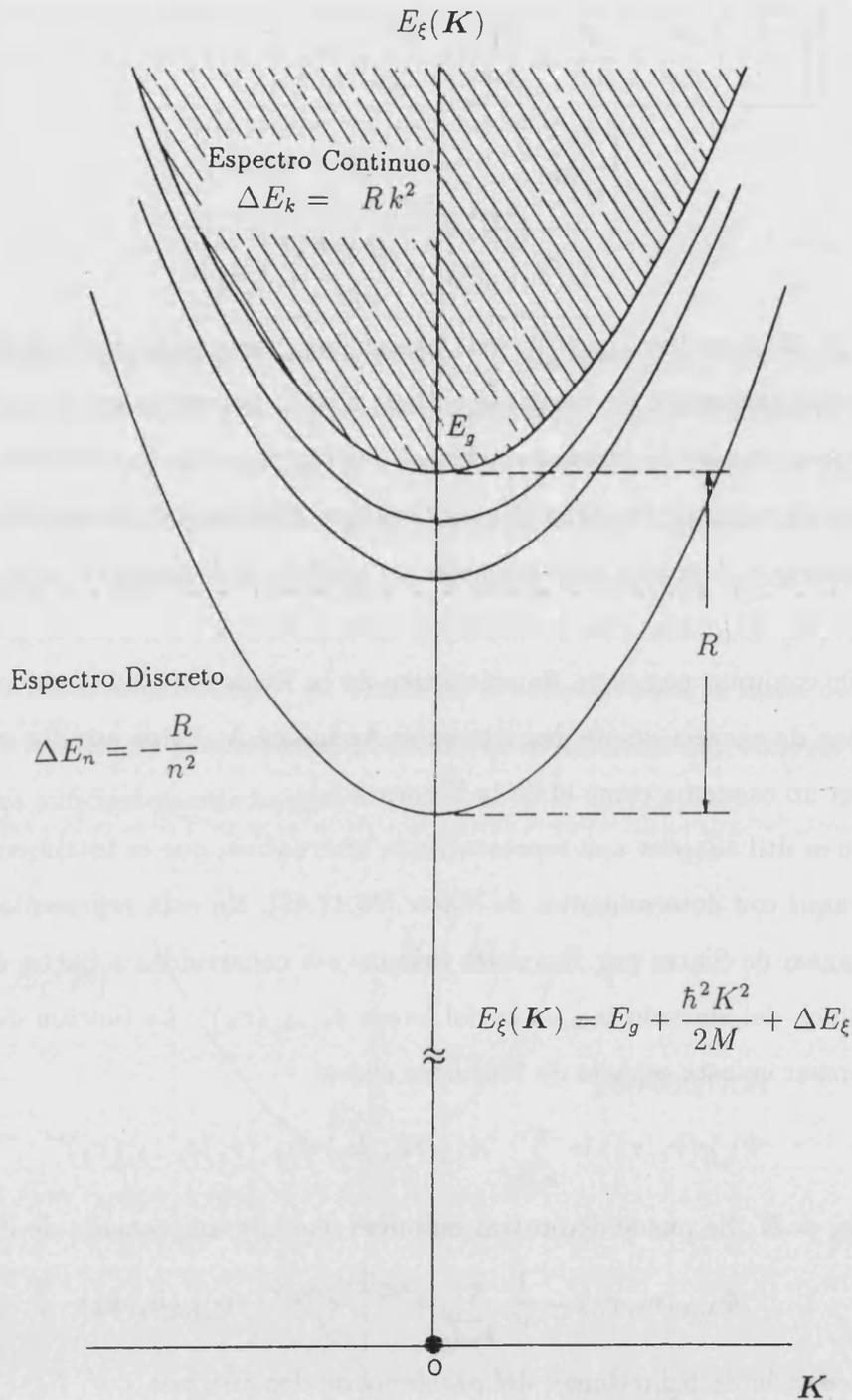


Figura 3.5: Niveles de energía excitónicos en función del vector K . El estado fundamental del cristal Ψ_0 se indica mediante el punto negro en $E = 0$. Las líneas parabólicas representan la dependencia con K del espectro discreto y la parte rayada representa estados de par electrón-hueco no ligado, pero correlacionado, con energía mayor que el gap E_g (espectro continuo).

En particular, para un punto crítico M_0 , caracterizado por (3.42), podemos separar el movimiento del centro de masas del par $e-h$ de su movimiento relativo, utilizando la transformación:

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h \quad , \\ \mathbf{R} &= \frac{m_e \mathbf{r}_e + m_h \mathbf{r}_h}{M} \quad , \end{aligned}$$

y obtenemos

$$\Phi_{\lambda, \mathbf{K}}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) \quad .$$

La onda plana $e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}}$ ilustra el hecho de que el centro de masas del par $e-h$ se mueve libremente, y toda la correlación entre el electrón y el hueco se encuentra contenida en la función de onda del movimiento interno $\varphi_{\lambda}(\mathbf{r})$, que es solución de la Ecuación (3.43).

El modelo de dos bandas parabólicas isótropas del excitón de Wannier ha demostrado ser una aproximación muy conveniente y útil de los efectos excitónicos, pero no hay que olvidar que no describe en su totalidad la complejidad de la rica estructura de los niveles excitónicos [44,49-53]. Una de las deficiencias más serias del formalismo expuesto es la restricción del hueco y electrón a dos bandas particulares (**formalismo de dos bandas**). En principio otras bandas de valencia y de conducción podrían contribuir a la construcción del estado excitado. En particular, en el caso de los semiconductores cúbicos con la estructura de la blenda (semiconductores III-V y II-VI), que tienen las bandas de valencia degeneradas en el punto Γ , el tratamiento simplificado que hemos expuesto no es totalmente correcto, ya que estrictamente habría que incluir en el problema del excitón dos tipos de huecos acoplados, pesado y ligero [54-57], lo cual da lugar a ciertas desviaciones del comportamiento predicho por el modelo expuesto más arriba.

No obstante, nosotros emplearemos el modelo de dos bandas y, para los semiconductores con la estructura de la blenda, consideraremos la existencia de dos **ramas o series excitónicas** desacopladas, **excitón ligero y excitón pesado**, asociadas al punto crítico E_0 y una asociada al $E_0 + \Delta_0$, **excitón de spin-órbita**. Existen diversas razones que justifican esta simplificación: en algunos materiales y bajo determinadas condiciones se demuestra que la hipótesis de la existencia de dos excitones independientes es correcta [56]; este enfoque ha sido empleado ya en la elaboración de una teoría de la dispersión Raman resonante de primer orden [14-16], dando muy buenos resultados; otro hecho que justifica *a posteriori* esta forma de proceder es que nuestros resultados ajustan bastante bien las principales características de los resultados experimentales. Finalmente, existe una razón práctica y es que el uso de esta aproximación nos

permite hacer un tratamiento analítico completo del problema, mientras que la consideración del acoplo entre las bandas exigiría el uso de un cálculo numérico intensivo que oscurecería la comprensión de los principales rasgos del fenómeno físico bajo estudio. Este tipo de tratamientos rigurosos solo resulta necesario cuando se desea hacer un cálculo específico de gran precisión (por ejemplo, la energía de enlace del excitón [55]).

3.4 Interacción de los excitones con otras excitaciones elementales

El análisis de los experimentos de dispersión de luz exige algún conocimiento sobre las interacciones de los excitones con otras excitaciones elementales. Las propiedades dinámicas de los excitones dependen crucialmente de la jerarquía de dichos acoplamientos: si todos los acoplamientos de las excitaciones elementales con los excitones son débiles, entonces la teoría de perturbaciones puede aplicarse para describir la evolución temporal de los estados excitónicos. La intensidad del acoplamiento entre los excitones y los fonones es usualmente débil comparada con la energía total del excitón. Por tanto, dicho acoplamiento puede tratarse como una perturbación de los estados excitónicos. La situación más común y que es la que trataremos aquí supone la siguiente jerarquía: (i) interacción electrón-hueco para la formación de los estados excitónicos, y (ii) las otras interacciones se suponen débiles. En este caso, se hace innecesaria la introducción de polaritones [9] y estados ligados excitón-fonón [58] para describir los estados excitados de cristal.

3.4.1 Creación y aniquilación de excitones

En este apartado trataremos la creación de un excitón debida a la absorción de un fotón y la recombinación o aniquilación de un excitón con emisión de un fotón. Es decir, nos interesan los elementos de matriz:

$$\langle \Psi_{\lambda, K} \otimes n_{\kappa, \sigma} - 1 | \hat{H}_{e-R} | \Psi_0 \otimes n_{\kappa, \sigma} \rangle \quad \text{y} \quad \langle \Psi_0 \otimes n_{\kappa, \sigma} | \hat{H}_{e-R} | \Psi_{\lambda, K} \otimes n_{\kappa, \sigma} - 1 \rangle ,$$

donde $|\Psi \otimes n_{\kappa, \sigma}\rangle$ representa el estado cuántico del cristal con el sistema electrónico en el estado $|\Psi\rangle$ y $n_{\kappa, \sigma}$ fotones de vector de onda κ y polarización $e_{\kappa, \sigma}$. \hat{H}_{e-R} es la parte que nos interesa

del Hamiltoniano de interacción de los electrones con la radiación:

$$\hat{H}_{e-R} = \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \frac{e}{m_0} \frac{1}{c_0} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_j) \cdot \hat{\mathbf{p}}_j \quad , \quad (3.44)$$

donde la suma se extiende sobre los \mathcal{N} electrones (de valencia) del cristal, $\hat{\mathbf{p}}_j$ es el operador momento del electrón j y $-e$ (m_0) es la carga (masa) del electrón libre. $\hat{\mathbf{A}}$ es el potencial vector asociado al campo de radiación,

$$\frac{1}{c_0} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa, \sigma} \frac{1}{\sqrt{V}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega(\kappa)\eta^2}} \left(\hat{a}_{\kappa, \sigma} e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_{\kappa, \sigma} + \hat{a}_{\kappa, \sigma}^\dagger e^{-i\kappa \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_{\kappa, \sigma}^* \right) \quad .$$

Existe otro término, proporcional a $\sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}_j)^2$, que interviene en la interacción materia-radiación pero, además de que involucra la participación de dos fotones, su contribución a la creación de excitones es nula en aislantes y semiconductores ya que no posee elementos de matriz interbanda.

Es suficiente con estudiar el proceso de creación de un excitón por absorción de un fotón ya que el correspondiente elemento de matriz para el caso de aniquilación es el complejo conjugado del primero. Si utilizamos (3.35), el elemento de matriz correspondiente a la creación de un excitón es:

$$\langle \Psi_{\lambda, \mathbf{K}} \otimes n_{\kappa, \sigma} - 1 \mid \hat{H}_{e-R} \mid \Psi_0 \otimes n_{\kappa, \sigma} \rangle = \sum_{\kappa, \sigma} T_{\lambda}^{(\sigma)}(\mathbf{K}) \delta_{\mathbf{K}, \kappa} \langle n_{\kappa, \sigma} - 1 \mid \hat{a}_{\kappa, \sigma} \mid n_{\kappa, \sigma} \rangle \quad ,$$

donde $\langle n_{\kappa, \sigma} - 1 \mid \hat{a}_{\kappa, \sigma} \mid n_{\kappa, \sigma} \rangle = \sqrt{n_{\kappa, \sigma}}$ y

$$T_{\lambda}^{(\sigma)}(\mathbf{K}) = \frac{e}{m_0} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega(\kappa)\eta^2}} \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{n}} U_{\lambda, \mathbf{K}}(\mathbf{n})^* \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} \langle \phi_{c, \mathbf{k}} \mid e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_{\kappa, \sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}} \mid \phi_{v, \mathbf{k}-\kappa} \rangle \quad . \quad (3.45)$$

Como el vector de onda de los fotones que intervienen en experiencias ópticas es usualmente mucho menor que la extensión de la ZB de los materiales bajo estudio (típicamente la longitud de onda de la luz en cristales semiconductores es del orden de $10^3 - 10^4$ Å, mientras que las constantes de red, que determinan el tamaño de la ZB, son del orden de unos pocos Å), constituye una buena aproximación despreciarlo, $\kappa \simeq 0$, en procesos en que deba de compararse con vectores de la ZB (**aproximación dipolar**). Introducimos ahora esta aproximación en (3.45), en el elemento de matriz del operador momento entre funciones de Bloch, que se transforma en $\mathbf{e}_{\kappa, \sigma} \cdot \mathbf{p}_{cv}(\mathbf{k}) \equiv \mathbf{e}_{\kappa, \sigma} \cdot \langle \phi_{c, \mathbf{k}} \mid \hat{\mathbf{p}} \mid \phi_{v, \mathbf{k}} \rangle$. Si desarrollamos $\mathbf{p}_{s's}(\mathbf{k})$ (s y s' son dos bandas cualesquiera) en serie de Taylor alrededor de $\mathbf{k} = 0$, obtenemos [36,59,60]:

$$\mathbf{p}_{s's}(\mathbf{k}) = \mathbf{p}_{s's} + M_{s's} \cdot \hbar \mathbf{k} \quad , \quad (3.46)$$

donde $p_{s's} \equiv p_{s's}(0) = \langle \phi_{c,k=0} | \hat{p} | \phi_{v,k=0} \rangle$. En el caso del punto Γ de los semiconductores con la estructura de la blenda, los elementos de matriz del operador entre la banda de conducción Γ_8 y las bandas de valencia Γ_8 y Γ_7 se pueden expresar en función de un único parámetro P [29]:

$$P \equiv -i \langle S | \hat{p}_x | X \rangle = -i \langle S | \hat{p}_y | Y \rangle = -i \langle S | \hat{p}_z | Z \rangle \quad (3.47)$$

El factor de fase $-i$ se ha incluido para que P sea una cantidad positiva real. Una buena aproximación para P viene dada por [61]:

$$P \approx \frac{2\pi\hbar}{a_0} \quad (3.48)$$

donde a_0 es la constante de la red cúbica.

La matriz $M_{s's}$ viene definida por:

$$M_{s's}^{ij} = \frac{1}{\hbar} \left. \frac{\partial p_{s's}^i(\mathbf{k})}{\partial k_j} \right|_{\mathbf{k}=0} \quad (3.49)$$

Se puede demostrar, a partir de la teoría $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$, que [59]:

$$M_{s's}^{ij} = \frac{1}{m_0} \sum_b \left(\frac{p_{s'b}^i p_{bs}^j}{E_{s'}(0) - E_b(0)} + \frac{p_{s'b}^j p_{bs}^i}{E_s(0) - E_b(0)} \right) \quad (3.50)$$

donde la suma se extiende a las bandas b distintas de s y s' .

En particular, si $s' = s$ se cumple que:

$$p_{ss} = 0 \quad (3.51)$$

es decir, el operador momento no tiene elementos de matriz intrabanda.

En este caso M_{ss} está relacionado con el tensor de masa efectiva de la banda s en el punto $\mathbf{k} = 0$,

$$M_{ss}^{ij} = m_0 \left. \frac{\partial^2 E_s(\mathbf{k})}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{\mathbf{k}=0} \quad (3.52)$$

Volvamos a la expresión (3.45). Si hacemos uso de (3.46) e incluimos además la aproximación de la masa efectiva dada por (3.43), obtenemos la amplitud de probabilidad para la creación de un excitón directo en el punto Γ de la ZB, por absorción de un fotón ($\kappa \simeq 0, e_{\kappa,\sigma}$),

$$T_{\lambda}^{(\sigma)}(\mathbf{K}) = \frac{e}{m_0} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega(\kappa)\eta^2}} [(e_{\kappa,\sigma} \cdot \mathbf{p}_{cv}) \varphi_{\lambda}(0)^* + i\hbar e_{\kappa,\sigma} \cdot \mathbf{M}_{cv} \cdot \nabla \varphi_{\lambda}(\mathbf{r})^* |_{\mathbf{r}=0}] \quad (3.53)$$

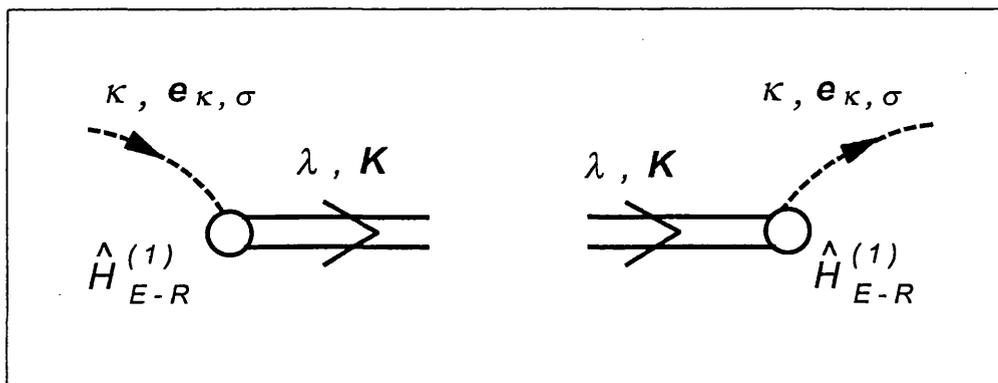
El valor de la función envolvente en $\mathbf{r} = 0$, $\varphi_{\lambda}(0)$, representa la amplitud de probabilidad de encontrar al electrón y el hueco en la misma celda.

Claramente hay dos casos posibles distintos, dependiendo de si $p_{cv} \neq 0$ o si $p_{cv} = 0$. En el primer caso, el primer término de (3.53) da la contribución dominante al elemento de matriz, y el segundo término es despreciable. Este tipo de transiciones se denominan **transiciones directas permitidas**, ya que las transiciones ópticas pueden tener lugar entre los extremos de las bandas de valencia y conducción. Si $p_{cv} = 0$, estas transiciones están prohibidas y en ese caso el elemento de matriz viene determinado por el segundo término de (3.53), y las correspondientes transiciones ópticas se denominan **transiciones directas prohibidas**. En el caso en que λ represente un estado excitónico hidrogenoide (ξ, l, m) (ver Apéndice A), $\varphi_\lambda(0) = 0$ para $l \neq 0$ y, por tanto, en las transiciones directas permitidas sólo pueden crearse excitones en estados s ($l = 0$). En consecuencia, las transiciones a estados p ($l = 1$), d ($l = 2$), etc. se deben a términos proporcionales a k , k^2 , etc. en el desarrollo de $p_{cv}(\mathbf{k})$. La contribución de estas transiciones es mucho menor que la de las transiciones permitidas (excepto cuando éstas no sean posibles) [62]. En el resto de este trabajo sólo consideraremos transiciones directas permitidas.

El Hamiltoniano de interacción excitón-radiación se puede poner como:⁸

$$\hat{H}_{E-R}^{(1)} = \sum_{\lambda, K} \sum_{\kappa, \sigma} T_{\lambda}^{(\sigma)}(K) \delta_{K, \kappa} \hat{d}_{\lambda, K}^{\dagger} \hat{a}_{\kappa, \sigma} + \text{h.c.} \quad (3.54)$$

En los diagramas de Feynman representaremos los vértices de interacción correspondientes a $\hat{H}_{E-R}^{(1)}$ como:



3.4.2 Interacción excitón-fonón

El Hamiltoniano de interacción de los electrones del cristal con las vibraciones de la red (fo-

⁸La notación h.c. significa "hermítico conjugado".

nonas) puede expresarse en forma genérica, utilizando el formalismo de segunda cuantificación como [24,25]:

$$\hat{H}_{e-F} = \sum_{s',k'} \sum_{s,k} \sum_{q,\nu} \langle \phi_{s',k'} | \tilde{V}_{q,\nu} | \phi_{s,k} \rangle \delta_{k'+q,k} \hat{c}_{s',k'}^\dagger \hat{c}_{s,k} (\hat{b}_{-q,\nu} + \hat{b}_{q,\nu}^\dagger) \quad , \quad (3.55)$$

donde $\tilde{V}_{q,\nu}$ es la contribución de los fonones caracterizados por (q, ν) al potencial de interacción. Más adelante detallaremos la forma concreta que adoptan los elementos de matriz que aparecen en (3.55), dependiendo de la rama fonónica y el tipo de interacción que se considere.

Ahora nos interesa conocer la forma de los elementos de matriz de \hat{H}_{e-F} entre dos estados excitónicos $\Psi_{\lambda,K}^{(vc)}$ y $\Psi_{\lambda',K'}^{(v'c')}$ (que supondremos formados, en general, a partir de diferentes pares de bandas, (vc) y $(v'c')$). Si utilizamos las Ecuaciones (3.35) y (3.55), después de algunas manipulaciones matemáticas, es posible demostrar que el elemento de matriz entre los dos estados excitónicos viene dado por la siguiente expresión [8,63,64]:

$$\langle \Psi_{\lambda',K'}^{(v'c')} \otimes n_{q,\nu} | \hat{H}_{e-F} | \Psi_{\lambda,K}^{(vc)} \otimes n_{q,\nu} - 1 \rangle = \sum_{q,\nu} S_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\nu)}(K, K') \delta_{q,K-K'} \langle n_{q,\nu} | \hat{b}_{q,\nu}^\dagger | n_{q,\nu} - 1 \rangle \quad ,$$

donde $\langle n_{q,\nu} | \hat{b}_{q,\nu}^\dagger | n_{q,\nu} - 1 \rangle = \sqrt{n_{q,\nu}}$ y

$$S_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\nu)}(K, K') = \left[\delta_{v,v'} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}', \mathbf{n}} U_{\lambda',K'}(\mathbf{n}')^* e^{i(K'-K) \cdot \mathbf{n}} U_{\lambda,K}(\mathbf{n}) \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n}' - \mathbf{n})} \langle \phi_{c',k-q} | \tilde{V}_{q,\nu} | \phi_{c,k} \rangle - \delta_{c',c} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}', \mathbf{n}} U_{\lambda',K'}(\mathbf{n}')^* e^{iK \cdot (\mathbf{n}' - \mathbf{n})} U_{\lambda,K}(\mathbf{n}) \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n}' - \mathbf{n})} \langle \phi_{v,k} | \tilde{V}_{q,\nu} | \phi_{v',k+q} \rangle \right] \quad . \quad (3.56)$$

En la expresión anterior el primer (segundo) término corresponde a la dispersión del electrón (hueco), que viene acompañada de la emisión de un fonón. Así pues, el acoplamiento excitón-fonón es simplemente la suma de las interacciones, consideradas independientemente, del fonón con el electrón y el hueco ligados en el complejo excitónico.

El resultado (3.56) es válido en general para la interacción de las vibraciones de la red con cualquier tipo de excitación de par $e-h$ describible mediante (3.35), cuyas características específicas vienen contenidas en las funciones envolventes $U_{\lambda,K}$ y $U_{\lambda',K'}$ (una afirmación análoga puede realizarse respecto de (3.45)). Sin embargo, la generalidad de (3.56) deriva de su carácter formal y, por tanto, su utilidad depende de nuestra capacidad para introducir las aproximaciones adecuadas que permitan reducirlo a una forma más manejable. En este sentido utilizaremos ahora la aproximación de la masa efectiva dada por (3.43) y además despreciaremos la dependencia con el vector de onda \mathbf{k} de los elementos de matriz de la interacción electrón-fonón entre

funciones de Bloch,

$$\langle \phi_{n',k-q} | \tilde{V}_{q,\nu} | \phi_{n,k} \rangle \rightarrow C_{n'n}^{(\nu)}(\mathbf{q}) \quad , \quad (3.57)$$

lo que equivale a tomar las funciones de Bloch en el punto Γ de la zona de Brillouin ($\mathbf{k} = 0$).

Con estas aproximaciones el elemento de matriz entre estados excitónicos resulta ser

$$\boxed{S_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\nu)}(\mathbf{K}, \mathbf{K}') = \delta_{v,v'} C_{c'c}^{(\nu)}(\mathbf{q}) I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(-\mathbf{q}_e) - \delta_{c',c} C_{v'v}^{(\nu)}(\mathbf{q}) I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(\mathbf{q}_h)} \quad . \quad (3.58)$$

Es inmediato comprobar que:

$$S_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\nu)}(\mathbf{K}, \mathbf{K}')^* = S_{\lambda' \rightarrow \lambda}^{(\nu)}(\mathbf{K}', \mathbf{K}) \quad . \quad (3.59)$$

Los vectores \mathbf{q}_e y \mathbf{q}_h son:

$$\mathbf{q}_e = \frac{m_v}{m_c + m_v} \mathbf{K} - \frac{m_{v'}}{m_{c'} + m_{v'}} \mathbf{K}' \quad , \quad (3.60a)$$

$$\mathbf{q}_h = \frac{m_c}{m_c + m_v} \mathbf{K} - \frac{m_{c'}}{m_{c'} + m_{v'}} \mathbf{K}' \quad . \quad (3.60b)$$

En el caso particular en que $c = c'$ y $v = v'$,

$$\mathbf{q}_e = \frac{m_v}{M} \mathbf{q} \equiv s_e \mathbf{q} \quad , \quad \mathbf{q}_h = \frac{m_c}{M} \mathbf{q} \equiv s_h \mathbf{q} \quad . \quad (3.61)$$

Los elementos de matriz $I_{\lambda \rightarrow \lambda'}$ entre los estados internos del excitón λ y λ' vienen dados por:

$$\boxed{I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(\mathbf{q}) = \int d^3 \mathbf{r} \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r})^* e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \varphi_{\lambda}(\mathbf{r})} \quad , \quad (3.62)$$

(debemos recordar que φ_{λ} está asociada al par de bandas (vc) y $\varphi_{\lambda'}$ al par $(v'c')$) y satisfacen la propiedad:

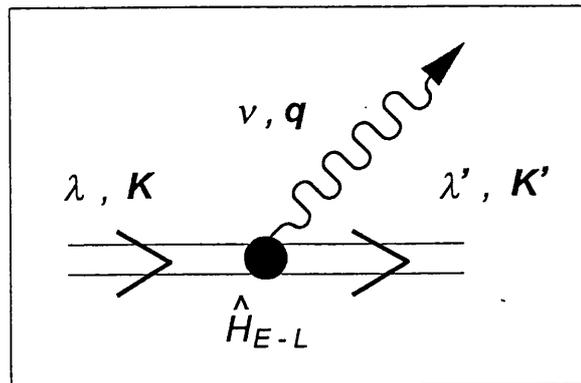
$$I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(\mathbf{q}) = I_{\lambda' \rightarrow \lambda}(-\mathbf{q})^* \quad . \quad (3.63)$$

Estos elementos de matriz representan las transformadas de Fourier de $\varphi_{\lambda'}(\mathbf{r})^* \varphi_{\lambda}(\mathbf{r})$, que representa el solapamiento entre las funciones envolventes del excitón. En el caso $\lambda = \lambda'$, son las transformadas de Fourier de las funciones de distribución $|\varphi_{\lambda}(\mathbf{r})|^2$ del electrón y el hueco, en el movimiento interno del excitón (ya que $s_h \mathbf{r}$ y $s_e \mathbf{r}$ son las coordenadas del electrón y hueco respecto al centro de masas del par). Y. Toyozawa [63] discutió estos elementos de matriz como una medida de la "efectividad" del electrón y el hueco que forman el excitón para la dispersión por un fonón de vector de onda $\mathbf{q} = \mathbf{K} - \mathbf{K}'$.

El Hamiltoniano de interacción excitón-fonón se puede escribir:

$$\hat{H}_{E-F} = \sum_{v',c',\lambda',K'} \sum_{v,c,\lambda,K} \sum_{q,\nu} S_{\lambda,\rightarrow\lambda'}^{(\nu)}(K,K') \delta_{q,K-K'} \hat{d}_{\lambda',K'}^{(v'c')\dagger} \hat{d}_{\lambda,K}^{(vc)} \hat{b}_{q,\nu}^{\dagger} + \text{h.c.} \quad (3.64)$$

En los diagramas de Feynman representaremos los vértices de interacción correspondientes a \hat{H}_{E-F} como:



En este punto conviene examinar los posibles tipos de interacciones electrón-fonón. Consideraremos exclusivamente el caso de los fonones ópticos, que son los que participan en los procesos de dispersión Raman.

En cristales con dos o más átomos por celda unidad pueden existir modos de vibración ópticos. A diferencia de los fonones acústicos, un fonón óptico de larga longitud de onda no conlleva una deformación macroscópica del cristal, sino que representa una “distorsión microscópica” en el interior de cada celda unidad. Esta distorsión puede dar lugar a dos mecanismos de interacción electrón-fonón completamente diferentes:

- Interacción por potencial de deformación

Este tipo de interacción se debe a la modulación del potencial periódico $V(\mathbf{r})$ que sienten los electrones, como consecuencia de la deformación introducida por las vibraciones ópticas de la red. Debido a su carácter “mecánico” este tipo de acoplamiento se encuentra siempre presente independientemente del carácter, polar o no, de los enlaces entre los átomos del cristal. El correspondiente Hamiltoniano de interacción se obtiene desarrollando el potencial periódico perturbado en serie de Taylor en función del desplazamiento relativo de las dos subredes, y reteniendo únicamente el término lineal. El correspondiente

elemento de matriz entre funciones de Bloch viene dado, en el límite de larga longitud de onda ($q \simeq 0$), por [65]:

$$\langle \phi_{s',k-q} | \tilde{V}_{q,\nu} | \phi_{s,k} \rangle \simeq \frac{\bar{u}_\nu(q)}{a_0} D_{s's}^{(\nu)}(\mathbf{k}) \quad (3.65)$$

ν indica la rama óptica considerada y a_0 es la constante de la red. $D_{s's}^{(\nu)}(\mathbf{k})$ es básicamente el elemento de matriz entre funciones de Bloch de la derivada de $V(\mathbf{r})$ con respecto a los desplazamientos atómicos, y se denomina **constante del potencial de deformación óptico** [65]. En los semiconductores con la estructura de la blenda (o del diamante), debido a consideraciones de simetría, el potencial de deformación correspondiente a la primera banda de conducción c es cero en el punto Γ , $D_{cc}^{(\nu)}(\mathbf{k} = 0) = 0$. Por tanto, en los semiconductores de gap directo como el GaAs o el InP no es posible el acoplamiento por potencial de deformación entre los electrones del borde de la banda de conducción y los fonones ópticos. En el caso de los estados del borde superior de la bandas de valencia la interacción por potencial de deformación con los fonones ópticos no está prohibida por consideraciones de simetría y dicho acoplamiento es siempre posible. Así, para un fonón propagándose en la dirección [001] ($x \parallel [100]$, $y \parallel [010]$ y $z \parallel [001]$) tenemos [66–68]:

$$D_{v'v}^{(\text{LO})}(\mathbf{k}) \longrightarrow \frac{\sqrt{3}}{2} d_0 \hat{D}^{(z)} \quad , \quad \hat{D}^{(z)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad (3.66)$$

$$D_{v'v}^{(\text{TO}_1)}(\mathbf{k}) \longrightarrow \frac{\sqrt{3}}{2} d_0 \hat{D}^{(x)} \quad , \quad \hat{D}^{(x)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad (3.67)$$

$$D_{v'v}^{(\text{TO}_2)}(\mathbf{k}) \longrightarrow \frac{\sqrt{3}}{2} d_0 \hat{D}^{(y)} \quad , \quad \hat{D}^{(y)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad (3.68)$$

Las matrices anteriores vienen referidas a la base de estados del borde de la banda de valencia (punto Γ): $|X\rangle$, $|Y\rangle$ y $|Z\rangle$. Podemos escribir pues:

$$C_{v'v}^{(\nu)}(q) = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\bar{u}_\nu}{a_0} d_0 \langle v' | \hat{D}^{(\nu)} | v \rangle \quad . \quad (3.69)$$

Típicamente se encuentra que d_0 es del orden de 20 – 50 eV en la mayor parte de los semiconductores coordinados tetrahédricamente [65,69].

- Interacción Fröhlich

En los cristales denominados polares, en los que los iones de la celda unidad tienen diferente carga, existe una polarización en el cristal asociada con las vibraciones ópticas longitudinales de la red. Por ejemplo, en cristales con la estructura de la blenda el desplazamiento relativo asociado a los fonones LO , representado esquemáticamente en la Figura 3.2, determina la aparición de una polarización longitudinal del cristal \mathbf{P}_{LO} que a su vez produce un campo eléctrico longitudinal macroscópico $\mathbf{E}_{LO} = -4\pi\mathbf{P}_{LO}$ que es capaz de interactuar fuertemente con los electrones del medio [70]. Este acoplamiento entre los electrones y el medio polarizado por los fonones longitudinales se denomina **interacción electrón-fonón Fröhlich**. La amplitud del campo asociado a un fonón LO de larga longitud de onda se puede escribir como:

$$\mathbf{E}_{LO}(\mathbf{q}) = \sqrt{4\pi M^* \frac{N}{V} \omega_{LO}^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)} \mathbf{u}_{LO}(\mathbf{q}) \quad , \quad (3.70)$$

donde ϵ_0 y ϵ_∞ son los límites de baja y alta frecuencia, respectivamente, de la función dieléctrica del cristal. La intensidad del acoplamiento viene caracterizada por la constante de Fröhlich adimensional:

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{\hbar\omega_{LO} l_{LO}} \quad ,$$

siendo l_{LO} una longitud característica definida a partir de:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{l_{LO}^2} = \hbar\omega_{LO} \quad .$$

En la anterior expresión m es la masa efectiva del electrón o hueco que interactúa con el fonón. En semiconductores con enlaces parcialmente polares el valor de α es típicamente menor que la unidad. Para los compuestos III-V más importantes se encuentran valores entre 0.015 (InSb) y 0.080 (InP), y para compuestos II-VI entre 0.39 (CdTe) y 0.65 (CdS). Estos valores se han obtenido utilizando para m la masa efectiva del electrón en la banda de conducción. Los acoplamientos más fuertes se encuentran en el caso de los haluros alcalinos: los valores de α obtenidos utilizando la masa del electrón libre m_0 están entre 2.4 para LiI y 6.6 para RbBr.

El elemento de matriz de la interacción electrón-fonón Fröhlich entre estados cercanos al punto Γ viene dado, en el límite de longitudes de onda largas ($q \ll 2\pi/a_0$), por

$$\langle \phi_{s',k-q} | \tilde{V}_{q,LO} | \phi_{s,k} \rangle \simeq \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{C_F^*}{q} \left[\delta_{s',s} + \frac{\hbar}{m_0} \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}_{s'}}{E_{s'}(\mathbf{0}) - E_s(\mathbf{0})} \right] \quad . \quad (3.71)$$

La constante C_F es:

$$C_F = -i \sqrt{2\pi \hbar \omega_{LO} e^2 \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)} . \quad (3.72)$$

El primer término de (3.71) da lugar a la llamada **interacción Fröhlich intrabanda** y el segundo término, de carácter interbanda, da lugar al llamado **mecanismo de interacción electroóptico**. Nosotros sólo consideraremos en adelante la parte intrabanda de la interacción Fröhlich, mediante la cual ni el electrón ni el hueco pueden cambiar de banda, y en adelante utilizaremos

$$C_{s's}^{(LO)}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{C_F^*}{q} \delta_{s',s} . \quad (3.73)$$

El elemento de matriz de la interacción excitón-fonón se expresa en este caso como [63,64,71,72]:

$$S_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(LO)}(\mathbf{K}, \mathbf{K}') = \delta_{v,v'} \delta_{c',c} \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{C_F^*}{q} [I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(-\mathbf{q}_e) - I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(\mathbf{q}_h)] . \quad (3.74)$$

El acoplamiento Fröhlich excitón-fonón se debe a la energía de interacción del electrón y el hueco con el campo eléctrico debido a la polarización asociada al fonón LO. Por tanto, se anula en diversos casos límite, para los que $I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(-\mathbf{q}_e) - I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(\mathbf{q}_h) \approx 0$:

- Valores grandes de q ($qa \gg 1$, donde a es el radio de Bohr del excitón): Debido a las rápidas oscilaciones espaciales el efecto del campo eléctrico sobre las funciones de onda del excitón se promedia a cero, $I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(-\mathbf{q}_e) \approx 0$, $I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(\mathbf{q}_h) \approx 0$.
- Valores pequeños de q ($qa \ll 1$): En este caso tenemos un campo eléctrico uniforme sobre la función de onda del excitón, produciéndose una cancelación entre las interacciones electrostáticas con el electrón y el hueco.
- $m_c \approx m_v$: esto implica igual extensión espacial de las funciones de onda relativas del electrón y hueco y nuevamente se cancelan las interacciones del electrón y el hueco con el campo eléctrico. En el caso de masas iguales la cancelación es completa. S es esencialmente la diferencia de sendas transformadas de Fourier de las funciones φ_λ , $\varphi_{\lambda'}$, y el hecho de que se anule para $q \rightarrow 0$ y $\lambda = \lambda'$ refleja la neutralidad global del excitón.

Si comparamos la interacción Fröhlich (intrabanda) con la interacción por potencial de deformación (o con la interacción Fröhlich interbanda), observamos que la primera posee

en su dependencia con q un factor $1/q$ adicional. Esta dependencia proviene de la naturaleza electrostática de la interacción Fröhlich y tiene como consecuencia un predominio de la primera sobre la segunda para valores pequeños de q (larga longitud de onda). Por esta razón se suele decir que la interacción Fröhlich es de **largo alcance**, mientras que el potencial de deformación o el mecanismo electroóptico son interacciones de **corto alcance** (el acoplamiento no depende de q).

3.4.3 Interacción excitón-fotón

Otro tipo de elementos de matriz de gran importancia que, sin embargo, han sido poco estudiados, son los correspondientes a la interacción entre los excitones y el campo de radiación. Dichos elementos corresponden a procesos de dispersión en los que, merced a la emisión o absorción de un fotón, el excitón cambia su estado. Estos vértices de interacción son importantes en el estudio de propiedades ópticas no lineales, como la absorción de dos fotones. Nosotros los emplearemos en el estudio de la dispersión hiper-Raman resonante.

El Hamiltoniano de interacción de partida es el correspondiente a la interacción electrón-fotón, dado en (3.44), pero ahora el estado inicial y final del proceso son estados excitónicos (en la Sección 3.4.1 uno de los estados, inicial o final, era el estado fundamental del sistema electrónico). Por tanto, deseamos obtener los elementos de matriz:

$$\langle \Psi_{\lambda', K'}^{(v'c')} \otimes n_{\kappa, \sigma} - 1 \mid \hat{H}_{e-R} \mid \Psi_{\lambda, K}^{(vc)} \otimes n_{\kappa, \sigma} \rangle \quad (3.75)$$

Nuevamente hemos supuesto, en aras de la generalidad, que los pares de bandas que forman el estado inicial y final pueden, en principio, ser diferentes.

Hay que destacar que los elementos de matriz (3.75) son isomorfos a los correspondientes a \hat{H}_{e-F} , ya que de nuevo H_{e-R} es un operador de un cuerpo. Sin embargo, dicho operador tiene ahora la peculiaridad de que depende tanto de las coordenadas como del momento de los electrones. Teniendo esto en cuenta es inmediato comprobar que (3.75) se expresa de forma análoga a (3.56) como:

$$\langle \Psi_{\lambda', K'}^{(v'c')} \otimes n_{\kappa, \sigma} - 1 \mid \hat{H}_{e-R} \mid \Psi_{\lambda, K}^{(vc)} \otimes n_{\kappa, \sigma} \rangle = \sum_{\kappa, \sigma} R_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\sigma)}(K, K') \delta_{\kappa, K' - K} \langle n_{\kappa, \sigma} - 1 \mid \hat{a}_{\kappa, \sigma} \mid n_{\kappa, \sigma} \rangle,$$

donde $\langle n_{\kappa, \sigma} - 1 \mid \hat{a}_{\kappa, \sigma} \mid n_{\kappa, \sigma} \rangle = \sqrt{n_{\kappa, \sigma}}$ y

$$R_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\sigma)}(K, K') = \frac{e}{m_0} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega(\kappa)\eta^2}} \frac{1}{\sqrt{V}}$$

$$\times \left[\delta_{v,v'} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}', \mathbf{n}} U_{\lambda', K'}(\mathbf{n}')^* e^{i(\mathbf{K}' - \mathbf{K}) \cdot \mathbf{n}} U_{\lambda, K}(\mathbf{n}) \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n}' - \mathbf{n})} \langle \phi_{c', k+\kappa} | e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_{\kappa\sigma} \cdot \mathbf{p} | \phi_{c, k} \rangle \right. \\ \left. - \delta_{c', c} \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{n}', \mathbf{n}} U_{\lambda', K'}(\mathbf{n}')^* e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{n}' - \mathbf{n})} U_{\lambda, K}(\mathbf{n}) \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{n}' - \mathbf{n})} \langle \phi_{v, k} | e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_{\kappa\sigma} \cdot \mathbf{p} | \phi_{v', k-\kappa} \rangle \right]. \quad (3.76)$$

Nuevamente, al igual que hicimos en la Sección 3.4.1, introducimos la aproximación dipolar en los elementos de matriz entre funciones de Bloch. Recordando el resultado (3.46), tenemos

$$\langle \phi_{c', k+\kappa} | e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_{\kappa\sigma} \cdot \mathbf{p} | \phi_{c, k} \rangle \xrightarrow{\kappa \rightarrow 0} \mathbf{e}_{\kappa\sigma} \cdot \mathbf{p}_{c'c}(\mathbf{k}) = \mathbf{e}_{\kappa\sigma} \cdot (\mathbf{p}_{c'c} + \mathbf{M}_{c'c} \cdot \hbar \mathbf{k}) \quad , \\ \langle \phi_{v, k} | e^{i\kappa \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e}_{\kappa\sigma} \cdot \mathbf{p} | \phi_{v', k-\kappa} \rangle \xrightarrow{\kappa \rightarrow 0} \mathbf{e}_{\kappa\sigma} \cdot \mathbf{p}_{vv'}(\mathbf{k}) = \mathbf{e}_{\kappa\sigma} \cdot (\mathbf{p}_{vv'} + \mathbf{M}_{vv'} \cdot \hbar \mathbf{k}) \quad .$$

Si además introducimos la aproximación de la masa efectiva isotrópica dada por (3.42) y (3.43),

$$\mathbf{p}_{c'c}(\mathbf{k}) = \begin{cases} \mathbf{p}_{c'c} + \mathbf{M}_{c'c} \cdot \hbar \mathbf{k} & \text{si } c' \neq c \\ \frac{m_0}{m_c} \hbar \mathbf{k} & \text{si } c' = c \end{cases} \quad , \quad (3.77a)$$

$$\mathbf{p}_{vv'}(\mathbf{k}) = \begin{cases} \mathbf{p}_{vv'} + \mathbf{M}_{vv'} \cdot \hbar \mathbf{k} & \text{si } v \neq v' \\ -\frac{m_0}{m_v} \hbar \mathbf{k} & \text{si } v = v' \end{cases} \quad (3.77b)$$

entonces el elemento de matriz (3.75) puede expresarse, tras algunas manipulaciones matemáticas, como

$$R_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\sigma)}(\mathbf{K}, \mathbf{K}') = \frac{e}{m_0} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega(\boldsymbol{\kappa})\eta^2}} \frac{1}{\sqrt{V}} \\ \times \mathbf{e}_{\kappa, \sigma} \cdot \left[\delta_{v', v} \int d^3\mathbf{r} \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r})^* e^{i\boldsymbol{\kappa}_e \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p}_{c'c} \left(\boldsymbol{\kappa} + \frac{m_c}{M} \mathbf{K} - i\nabla \right) \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) \right. \\ \left. - \delta_{c', c} \int d^3\mathbf{r} \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r})^* e^{-i\boldsymbol{\kappa}_h \cdot \mathbf{r}} \mathbf{p}_{vv'} \left(-\frac{m_v}{M} \mathbf{K} - i\nabla \right) \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) \right] \quad , \quad (3.78)$$

donde $\mathbf{p}_{c'c}(\)$ y $\mathbf{p}_{vv'}(\)$ representan ahora operadores diferenciales actuando sobre φ_{λ} , cuya forma funcional viene dada en (3.77). Los vectores $\boldsymbol{\kappa}_e$ y $\boldsymbol{\kappa}_h$ son:

$$\boldsymbol{\kappa}_e = \frac{m_{v'}}{m_{c'} + m_{v'}} \mathbf{K}' - \frac{m_v}{m_c + m_v} \mathbf{K} \quad , \quad (3.79a)$$

$$\boldsymbol{\kappa}_h = \frac{m_{c'}}{m_{c'} + m_{v'}} \mathbf{K}' - \frac{m_c}{m_c + m_v} \mathbf{K} \quad . \quad (3.79b)$$

En el caso particular en que $c = c'$ y $v = v'$,

$$R_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\sigma)}(\mathbf{K}, \mathbf{K}') = \frac{1}{\sqrt{V}} e \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega(\boldsymbol{\kappa})\eta^2}}$$

$$\times \mathbf{e}_{\kappa,\sigma} \cdot \int d^3\mathbf{r} \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r})^* \left[e^{i\kappa_e \cdot \mathbf{r}} \left(\frac{\hbar \mathbf{K}}{M} - \frac{i\hbar}{m_c} \nabla \right) - e^{-i\kappa_h \cdot \mathbf{r}} \left(\frac{\hbar \mathbf{K}}{M} + \frac{i\hbar}{m_v} \nabla \right) \right] \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}), \quad (3.80)$$

siendo ahora

$$\kappa_e = \frac{m_v}{M} \kappa \equiv s_e \kappa, \quad \kappa_h = \frac{m_c}{M} \kappa \equiv s_h \kappa. \quad (3.81)$$

Si además hacemos $\kappa \rightarrow 0$ en (3.80), obtenemos

$$R_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\sigma)}(\mathbf{K}, \mathbf{K}') = \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{e}{\mu} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega(\kappa)\eta^2}} P_{\lambda \rightarrow \lambda'}(\mathbf{e}_{\kappa,\sigma}), \quad (3.82)$$

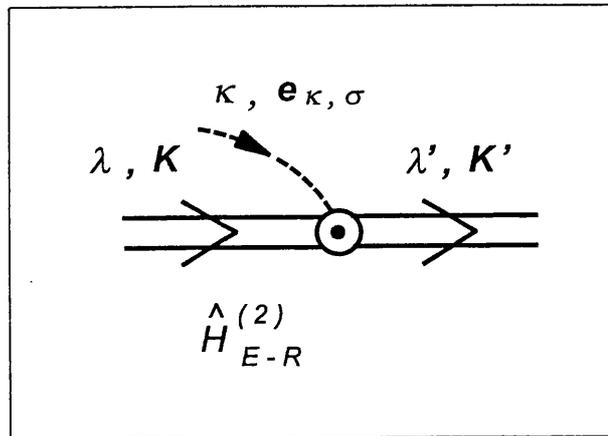
$$P_{\lambda \rightarrow \lambda'}(\mathbf{e}) = \int d^3\mathbf{r} \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r})^* \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{p}} \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}) = -i\hbar \int d^3\mathbf{r} \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r})^* \mathbf{e} \cdot \nabla \varphi_{\lambda}(\mathbf{r}), \quad (3.83)$$

que es el resultado usualmente empleado en los cálculos de absorción por dos fotones [73].

Así pues, podemos expresar el Hamiltoniano de interacción excitón-fotón como

$$\hat{H}_{E-R}^{(2)} = \sum_{v',c',\lambda',K'} \sum_{v,c,\lambda,K} \sum_{\kappa,\sigma} R_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\sigma)}(\mathbf{K}, \mathbf{K}') \delta_{\mathbf{K}'-\mathbf{K},\kappa} \hat{d}_{\lambda',K'}^{(v'c')\dagger} \hat{d}_{\lambda,K}^{(vc)} \hat{a}_{\kappa,\sigma} + \text{h.c.} \quad (3.84)$$

En los diagramas de Feynman representaremos los vértices de interacción correspondientes a $\hat{H}_{E-R}^{(2)}$ como:



Capítulo 4

Efecto Raman: Aspectos fundamentales

En este Capítulo vamos a recoger algunos aspectos generales acerca de la dispersión Raman por fonones en semiconductores, que serán relevantes para los Capítulos posteriores. Comenzaremos por una breve introducción sobre la física del efecto Raman, y realizaremos algunas consideraciones preliminares sobre las leyes de conservación básicas que rigen este fenómeno en los cristales semiconductores. A continuación describiremos la esencia de los fenómenos resonantes que se pueden manifestar en la dispersión Raman y que son el objeto fundamental de nuestro trabajo. Proseguiremos con la definición de la magnitud que sirve para cuantificar dicho efecto, la eficiencia Raman. Después estableceremos con claridad el marco teórico en que se van a desarrollar los cálculos presentados en los siguientes Capítulos, e introduciremos la notación y los conceptos fundamentales que aparecen en los estudios de dispersión Raman resonante. Por último, haremos un repaso selectivo de los resultados existentes en la literatura sobre la dispersión Raman resonante de primer orden, enfatizando la influencia de los efectos excitónicos, que serán protagonistas de Capítulos posteriores.

4.1 El Efecto Raman

4.1.1 Interpretación macroscópica

En los experimentos ópticos más corrientes (i.e. transmisión o reflectividad) incide sobre la muestra del cristal bajo estudio luz de frecuencia ω_L y se detecta y analiza radiación con la misma frecuencia ω_L . Esta interacción del cristal con la radiación viene descrita, en el régimen de la respuesta lineal, por el tensor de susceptibilidad eléctrica del medio, $\chi(\omega_L)$. Aunque

la mayor parte de la radiación incidente sobre la muestra es reflejada, transmitida o absorbida de acuerdo con las reglas convencionales de la reflexión y refracción (óptica geométrica), una pequeña fracción es dispersada, es decir, experimenta un cambio de dirección y/o frecuencia. Este fenómeno se denomina **dispersión de la luz**. Macroscópicamente la dispersión de luz se atribuye a la existencia de inhomogeneidades en el medio. Estas inhomogeneidades inducen fluctuaciones en la susceptibilidad eléctrica del material y como consecuencia de ello la radiación emitida puede poseer una dirección y frecuencia diferentes de las que tiene la radiación incidente. Las inhomogeneidades del medio pueden ser estáticas o dinámicas. Por ejemplo, los defectos del sólido (dislocaciones, impurezas, rugosidades en la superficie, etc.) son inhomogeneidades estáticas, que se traducen en fluctuaciones espaciales de χ . Este tipo de fluctuaciones da lugar a dispersión elástica, sin cambio de frecuencia, de la luz (**dispersión Rayleigh**). Por otro lado, las excitaciones elementales del cristal (fonones, plasmones, magnones, etc.) son ejemplos de inhomogeneidades dinámicas, pues representan fluctuaciones temporales (de frecuencia característica ω_j) de las propiedades del medio. La modulación de χ debida a las fluctuaciones producidas por las excitaciones colectivas del cristal, que supondremos descritas por unas coordenadas normales $Q_j(t) = A_j e^{i(q_j \cdot r - \omega_j t)} + \text{c.c.}$, puede expresarse desarrollando χ en potencias de Q_j :

$$\chi = \chi_0 + \sum_j \frac{\partial \chi}{\partial Q_j} Q_j(t) + \frac{1}{2} \sum_{j,j'} \frac{\partial^2 \chi}{\partial Q_j \partial Q_{j'}} Q_j(t) Q_{j'}(t) + \dots$$

En esta expresión, χ_0 es la susceptibilidad del cristal en ausencia de modulación por excitaciones colectivas. El desarrollo anterior está justificado siempre y cuando χ pueda considerarse una función bien definida de las fluctuaciones Q_j . De esta forma la perturbación introducida por las excitaciones colectivas (deformación de la red, en el caso de fonones, por ejemplo) puede verse como estática en comparación con las frecuencias características de la susceptibilidad χ_0 , que por el momento denotaremos como ω_0 . Esto se denomina **aproximación cuasiestática** o **adiabática**. El rango de validez de esta aproximación viene expresado por la condición $|\omega_{L,S} - \omega_0| \gg \omega_j$, es decir, cuando la frecuencia $\omega_{L,S}$ se encuentra suficientemente lejos de ω_0 . Si hacemos incidir una onda plana sobre el medio, cuyo campo eléctrico es $E_L e^{i(\kappa_L \cdot r - \omega_L t)}$, el momento dipolar por unidad de volumen inducido vendrá dado por:

$$P = \chi E_L e^{i(\kappa \cdot r - \omega_L t)} = \chi_0 E_L e^{i(\kappa \cdot r - \omega_L t)} + \sum_j \frac{\partial \chi}{\partial Q_j} E_L \left(A_j e^{i[(\kappa_L + q_j) \cdot r - (\omega_L + \omega_j)t]} + A_j^* e^{i[(\kappa_L - q_j) \cdot r - (\omega_L - \omega_j)t]} \right)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{j,j'} \frac{\partial^2 \chi}{\partial Q_j \partial Q_{j'}} E_L e^{i(\kappa_L \cdot r - \omega_L t)} \left(A_j e^{i(q_j \cdot r - \omega_j t)} + \text{c.c.} \right) \left(A_{j'} e^{i(q_{j'} \cdot r - \omega_{j'} t)} + \text{c.c.} \right) + \dots \quad (4.1)$$

Vemos que la radiación dipolar emitida por esta polarización oscilante contiene componentes de frecuencia ω_S diferente de la frecuencia ω_L . Dicho de otra forma, la modulación de χ debida a las fluctuaciones inducidas por las excitaciones colectivas proporciona un mecanismo de **dispersión inelástica de la luz**, y es posible detectar radiación dispersada con frecuencia ω_S y vector de onda κ_S distintos de los que caracterizan la radiación incidente, ω_L y κ_L . El primer término de (4.1) contiene la óptica geométrica (transmisión, reflexión y absorción) y la dispersión Rayleigh en el caso en que χ_0 esté modulada por inhomogeneidades espaciales. El segundo término conlleva radiación dispersada con frecuencia $\omega_S = \omega_L \pm \omega_j$ y vector de onda $\kappa_S = \kappa_L \pm q_j$. La dispersión se denomina en este caso **dispersión de primer orden**.¹ El signo $-$ ($+$) implica que $\omega_S < \omega_L$ ($\omega_L > \omega_S$), y en ese caso el proceso de dispersión se denomina **Stokes** (**anti-Stokes**). El tercer término produce radiación dispersada de frecuencia $\omega_S = \omega_L \pm \omega_j \pm \omega_{j'}$ y vector de onda $\kappa_S = \kappa_L \pm q_j \pm q_{j'}$, y se denomina **dispersión de segundo orden** (existen diversas posibilidades dependiendo de los signos y de si $\omega_j = \omega_{j'}$ o $\omega_j \neq \omega_{j'}$). La física del proceso de dispersión está contenida en las derivadas de la susceptibilidad que aparecen en el desarrollo de la polarización. Estas cantidades, denominadas **susceptibilidades de transición** χ_s (de primer orden, segundo orden, etc.), representan la amplitud de las fluctuaciones en la susceptibilidad eléctrica y dan una medida de la intensidad asociada a cada canal de dispersión.

Dependiendo de la frecuencia de las excitaciones elementales responsables del proceso de dispersión se utilizan diferentes técnicas para resolver las frecuencias ω_L y ω_S . La dispersión inelástica se clasifica entonces de acuerdo con estas técnicas. En el rango $10^{-7} \text{ eV} < \hbar\omega_j < 10^{-4} \text{ eV}$ (típicamente son los fonones acústicos las excitaciones elementales que se encuentran en este rango) se utilizan interferómetros de Fabry Pérot, y se usa el término **dispersión Brillouin** en ese rango de energía. Para $\hbar\omega_j > 10^{-4} \text{ eV}$ se obtiene suficiente resolución con monocromadores convencionales y en este rango la dispersión se denomina **dispersión Raman, DR**. Las excitaciones elementales más importantes en este rango de energía son los fonones ópticos, cuyas energías típicas en semiconductores son del orden de orden 10^{-2} eV , y se suele hablar de **dispersión Raman por fonones**. A este tipo particular de dispersión es al que dedicamos nosotros este trabajo, y por tanto la dispersión de luz significará en adelante dispersión Raman

¹Esta denominación se debe a que la dispersión tiene su origen en el término de primer orden en la expansión de la susceptibilidad.

por fonones ópticos en semiconductores.

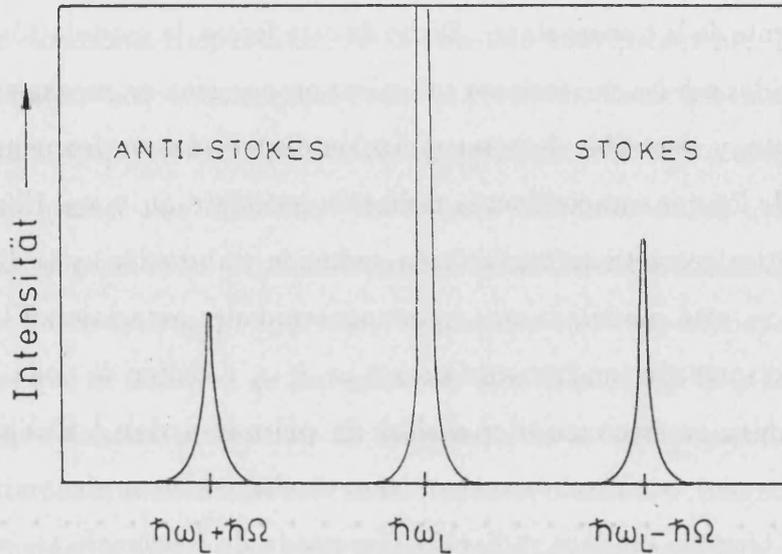


Figura 4.1: Espectro Raman Stokes y anti-Stokes. La línea central en ω_L se debe a la dispersión elástica de la luz incidente (dispersión Rayleigh).

Así pues, cuando se detecta y analiza la radiación emitida por un cristal iluminado con luz monocromática de frecuencia ω_L se encuentra un **espectro de radiación o emisión secundaria**, constituido por una línea intensa a la frecuencia ω_L (a la que contribuye la dispersión Rayleigh), y una estructura mucho menos intensa, consistente en una serie de líneas o picos con frecuencias $\omega_S \neq \omega_L$, asociadas a la dispersión Raman, sobre un fondo debido a procesos de luminiscencia. Como hemos dicho, el **corrimiento Raman** $\omega_R \equiv \omega_S - \omega_L$ de un determinado pico nos da información sobre la frecuencia de las excitaciones responsables del proceso de dispersión. Un espectro Raman típico de radiación secundaria recogido en un experimento se muestra en la Figura 4.1. En el caso de la dispersión Raman la susceptibilidad de transición χ_s recibe el nombre de **susceptibilidad Raman**. Es habitual introducir una cantidad proporcional a χ_s , el **tensor Raman** R_j . El tensor Raman conecta los campos eléctricos incidente y dispersado para un determinado canal de excitación, y da información sobre la correlación entre la polarización y los vectores de propagación de la radiación incidente y dispersada [3,4]. Las componentes del tensor R_j se denominan **polarizabilidades Raman**, $a_j = e_S^* \cdot R_j \cdot e_L$ (aquí, e_L y e_S son los vectores de polarización de la luz incidente y dispersada, respectivamente). Las componentes no nulas se pueden obtener a partir de las propiedades de simetría del cristal, con

la ayuda de la teoría de grupos [7]. De esta forma se determinan las reglas de selección de polarización que gobiernan un determinado proceso de dispersión. Debemos señalar, sin embargo, que en algunos casos estos resultados se obtienen suponiendo que la transferencia de vector de onda en el proceso de dispersión es exactamente cero ($\mathcal{Q} \equiv \kappa_L - \kappa_S = 0$), o que el proceso de dispersión no depende de \mathcal{Q} (aproximación dipolar). Esta suposición puede no ser adecuada cerca de las resonancias (como veremos más adelante que sucede para la dispersión por fonones polares mediada por la interacción Fröhlich) en cuyo caso esas reglas de selección dejan de ser válidas.

4.1.2 Interpretación microscópica

Desde el punto de vista microscópico un proceso de dispersión Raman puede describirse de la siguiente forma: un cuanto de radiación (fotón), caracterizado por un vector de onda κ_L , frecuencia $\omega_L = c_0\kappa_L/\eta_L$ y polarización e_L , incide sobre el cristal y se aniquila en su interior creándose un fotón dispersado con vector de onda κ_S , frecuencia $\omega_S = c_0\kappa_S/\eta_S$ y polarización e_S . En las expresiones anteriores η_L (η_S) es el índice de refracción del cristal para luz de frecuencia ω_L (ω_S).² El origen de la diferencia de energías $\omega_R = \omega_S - \omega_L$ se encuentra en el hecho de que, durante el proceso de dispersión, se han creado (**proceso Stokes**) y/o aniquilado (**proceso anti-Stokes**) una o varias excitaciones elementales del cristal, con energías $\hbar\omega_j$ (ver Figura 4.1). Los procesos anti-Stokes sólo son importantes a temperaturas relativamente altas, ya que sólo pueden tener lugar si el cristal se encuentra inicialmente en un estado excitado; los modelos teóricos desarrollados en este trabajo se centrarán en procesos Stokes.

4.1.3 Cinemática de la dispersión Raman

Las primeras reglas de selección que hay que considerar en los procesos de dispersión Raman en cristales son la conservación de energía y vector de onda que, en un proceso Stokes, toman la forma:

$$\boxed{\kappa_L = \kappa_S + \sum_j q_j} \quad , \quad (4.2a)$$

²Las polarizaciones (e_L, e_S) y la orientación de los vectores de onda κ_L, κ_S de la radiación óptica con respecto a los ejes de simetría del cristal se suelen dar en la notación $\kappa_L(e_L, e_S)\kappa_S$.

$$\boxed{\hbar\omega_L = \hbar\omega_S + \sum_j \hbar\omega_{\nu_j}(\mathbf{q}_j)} \quad , \quad (4.2b)$$

donde $\kappa_{L,S}$ es el vector de onda de la luz dentro del cristal, y viene dado por:

$$\kappa_{L,S} = |\kappa_{L,S}| = 2\pi \frac{\eta_{L,S}}{\lambda_{L,S}} = \eta_{L,S} \frac{\omega_{L,S}}{c_0} \quad .$$

ω_{ν_j} y \mathbf{q}_j representan las frecuencias y vectores de onda de los fonones (pertenecientes a las ramas ν_j) creados en el proceso Raman. La cantidad $\mathcal{Q} \equiv \sum_j \mathbf{q}_j$ representa la transferencia de vector de ondas en el proceso de dispersión. Es inmediato comprobar que la magnitud exacta de \mathcal{Q} está determinada por la geometría de la dispersión:

$$\mathcal{Q} = \left| \sum_j \mathbf{q}_j \right| = \sqrt{\kappa_L^2 + \kappa_S^2 - 2\kappa_L\kappa_S \cos \theta} \quad , \quad (4.3)$$

donde θ es el ángulo que forman κ_L y κ_S . El valor mínimo de \mathcal{Q} se obtiene cuando $\theta = 0$ (geometría de dispersión hacia adelante):

$$\boxed{\mathcal{Q}_{\min} = \kappa_L - \kappa_S = \frac{\eta_L \omega_L - \eta_S \omega_S}{c_0}} \quad ,$$

y el valor máximo tiene lugar cuando $\theta = \pi$ (geometría de retrodispersión):

$$\boxed{\mathcal{Q}_{\max} = \kappa_L + \kappa_S = \frac{\eta_L \omega_L + \eta_S \omega_S}{c_0}} \quad .$$

Otro tipo de geometría ampliamente utilizada es la caracterizada por $\theta = \pi/2$ (geometría de dispersión en ángulo recto), cuya transferencia de vector de onda asociada es:

$$\boxed{\mathcal{Q}_{\perp} = \sqrt{\kappa_L^2 + \kappa_S^2} = \frac{1}{c_0} \sqrt{(\eta_L \omega_L)^2 + (\eta_S \omega_S)^2}} \quad .$$

Como ya se mencionó en el Capítulo 3, en las experiencias de dispersión de luz la longitud de onda de los fotones que intervienen es mucho mayor que las dimensiones típicas de la celda unidad del cristal. Con valores típicos de las energías $\hbar\omega_L \approx \hbar\omega_S = 2.5$ eV (en el espectro visible o cerca del visible) y del índice de refracción $\eta_{L,S} = 4$, se obtiene un rango para \mathcal{Q} de hasta 10^6 cm^{-1} . Esto representa una pequeña fracción de las dimensiones de la ZB ($\sim 10^8$ cm^{-1}). En la mayor parte de las situaciones es posible introducir la aproximación dipolar ($\kappa_L \simeq \kappa_S \simeq 0$). Entonces la Ecuación (4.2a) toma la forma:

$$\sum_j \mathbf{q}_j \simeq 0 \quad . \quad (4.4)$$

4.1.4 Efecto Raman resonante

Tradicionalmente la espectroscopía Raman ha estado interesada fundamentalmente en el análisis del espectro de radiación dispersada en función del corrimiento Raman, con el objeto de determinar las energías, simetrías y otras características de las excitaciones elementales creadas en el proceso de dispersión. En este tipo de estudios el cristal suele ser transparente a la energía de excitación empleada y se presta escasa atención a la intensidad de las diferentes líneas del espectro Raman y a su dependencia con la frecuencia incidente, que por otra parte no juega un papel relevante.

En el rango de frecuencias de excitación accesibles para los equipos de espectroscopía Raman convencionales (principalmente en el intervalo de 1 a 3 eV) la susceptibilidad eléctrica de semiconductores y aislantes está dominada por las transiciones electrónicas interbanda. En general, dicha susceptibilidad contiene contribuciones de muchas bandas y presenta un comportamiento suave en función de la energía. No obstante, en las regiones del espectro alrededor de los puntos críticos de la estructura de bandas (que denotaremos genéricamente de momento por ω_0), la susceptibilidad presenta una estructura característica muy acusada, que viene determinada por las bandas que forman el punto crítico [27]. El ejemplo más típico que se puede citar son los bordes de absorción directos E_0 y $E_0 + \Delta_0$ de los semiconductores con la estructura de la banda. Como hemos dicho, la dispersión Raman se puede interpretar fenomenológicamente como una consecuencia de la modulación de la susceptibilidad χ por parte de las vibraciones de la red (fonones) y, consiguientemente, la situación que hemos expuesto para la susceptibilidad debe de manifestarse de alguna forma en la dispersión Raman. Así, para frecuencias de excitación muy lejos de ω_0 , la intensidad de la dispersión inducida por los fonones presenta una débil dependencia con ω_L (esto es lo que se denomina **dispersión Raman no resonante**). Sin embargo, en condiciones de resonancia con algún punto crítico, $\omega_{L,S} \sim \omega_0$, cabe esperar una dependencia más acusada de la señal Raman con ω_L . Efectivamente, ya a principios de los años 60 aparecieron los primeros estudios teóricos detallados, desde el punto de vista microscópico [6,8], estableciendo que cuando la frecuencia de la radiación incidente ω_L y/o dispersada ω_S se encuentra en las proximidades de un punto crítico de la estructura de bandas, los correspondientes estados electrónicos pasan a jugar un papel central en los procesos de dispersión Raman, ya que se convierten en un “intermediario muy eficaz” entre la radiación y las vibraciones de la red. Dicho de otra forma, en condiciones de resonancia el efecto Raman debe contemplarse

como una interacción entre los fotones y la red cristalina mediada por los electrones, ya que el acoplamiento no puede tener lugar directamente debido a la gran diferencia en las energías típicas de los dos sistemas. Más concretamente, estos primeros resultados teóricos predecían la aparición de un fuerte aumento de la intensidad de los picos Raman al acercarse ω_L al borde de absorción del material [6,8]. Poco después, a finales de esa misma década, y tras la aparición del láser, surgieron las primeras evidencias experimentales de dicho aumento resonante para frecuencias de excitación ω_L cercanas al borde de absorción del sulfuro de cadmio, CdS [74]. Este tipo de comportamiento es lo que se conoce en la literatura bajo la denominación genérica de **dispersión Raman resonante, DRR**. En la Figura 4.2 se ilustra la evolución de un espectro Raman, cuando la energía de excitación del láser recorre la región del punto crítico E_1 de un cristal de telururo de mercurio HgTe. Se puede apreciar el efecto de resonancia en la intensidad Raman correspondiente a diferentes líneas del espectro. Desde su confirmación experimental, la acumulación de resultados experimentales, que ha corrido pareja al desarrollo de las técnicas experimentales, y la proliferación de tratamientos teóricos, ha sido incesante. Por supuesto una revisión sobre el tema no tiene cabida ni razón de ser en esta Memoria. Excelentes monografías sobre aspectos parciales y generales pueden encontrarse en las Referencias [3-5,10,75]. En adelante introduciremos de forma no sistemática algunas nociones necesarias en el posterior desarrollo del trabajo.

Es evidente que los experimentos realizados en condiciones de resonancia añaden una nueva dimensión de interés a la espectroscopía Raman ya que proporcionan la unión entre las propiedades de las vibraciones de la red y las propiedades electrónicas: la intensidad de la señal Raman y su dependencia con la energía y polarización de la radiación están determinadas por la interacción electrón-fonón y por parámetros de la estructura de bandas alrededor del pc (tales como el gap de energía, las masas efectivas y las vidas medias de los estados electrónicos), y la posibilidad experimental de variar ω_L y analizar diferentes picos del espectro Raman posibilita estudios muy detallados y selectivos de diferentes mecanismos de interacción electrón-fonón, y también dan información sobre los estados electrónicos que producen la resonancia. Una gran ventaja de los experimentos de DRR, que simplifica mucho la interpretación teórica de los resultados, es que de toda la estructura de bandas del semiconductor sólo es necesario considerar los estados electrónicos que contribuyen al pc.

En los experimentos de DRR en semiconductores el material se comporta como opaco a

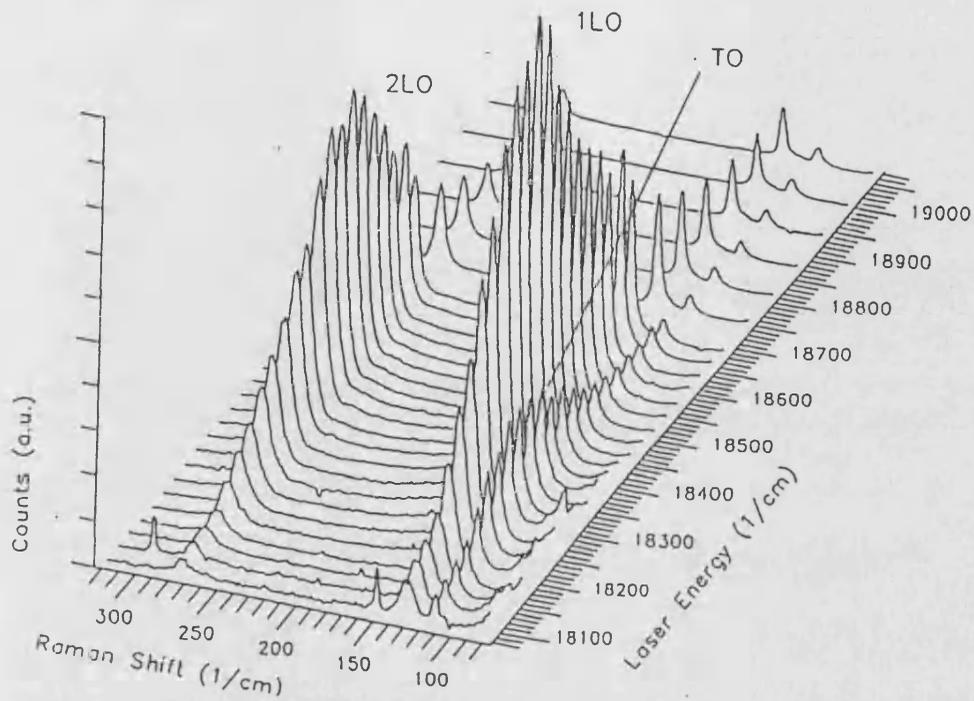


Figura 4.2: Evolución del espectro Raman de una muestra de HgTe en función de la energía del láser ω_L , en el entorno de la resonancia con el gap E_1 ($18\,107\text{ cm}^{-1}$). Se puede observar el comportamiento resonante de las líneas correspondientes a la emisión de un fonón LO, un fonón TO y dos fonones LO.

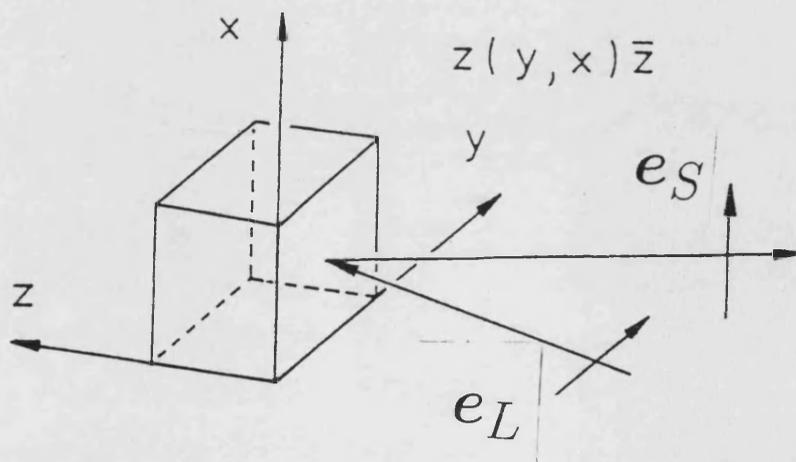


Figura 4.3: Configuración de retrodispersión $z(y, \mathbf{x})\bar{z}$.

la radiación en el rango espectral bajo estudio (los fotones penetran sólo del orden de 1000 Å antes de ser absorbidos), y la señal Raman es muy débil comparada con la absorción. Debido a esto, en los estudios de DRR por semiconductores se adoptan generalmente configuraciones experimentales de retrodispersión. En la Figura 4.3, se describe esquemáticamente una de estas configuraciones, denotada abreviadamente por $z(y, x)\bar{z}$ (recuérdese que llamamos x, y, z , a las direcciones de los ejes de simetría del cristal [100], [010], [001]).

4.2 Eficiencia Raman

4.2.1 Definición

Como todo proceso de dispersión, la dispersión Raman viene caracterizada por la correspondiente sección eficaz diferencial que se define, macroscópicamente, como la potencia dispersada dP_S , con frecuencia entre ω_S y $\omega_S + d\omega_S$, hacia un ángulo sólido $d\Omega_S$, normalizada a la intensidad incidente I_L (ver Figura 4.4). Si suponemos un área A de la superficie del cristal, uniformemente iluminada con una potencia incidente P_L , la intensidad es $I_L = P_L/A$, y la sección eficaz diferencial viene dada por:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{1}{I_L} \frac{d^2P_S}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{A}{P_L} \frac{d^2P_S}{d\omega_S d\Omega_S} .$$

El volumen efectivo del cristal, en el que se produce el fenómeno de dispersión, V , y el área iluminada A definen una longitud característica $L_s = V/A$, denominada **longitud de dispersión**. Haciendo uso de estas consideraciones podemos reexpresar la sección eficaz diferencial como:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{V}{L_s} \frac{1}{P_L} \frac{d^2P_S}{d\omega_S d\Omega_S} . \quad (4.5)$$

La sección eficaz resulta ser proporcional al volumen de dispersión V . Sin embargo, en sólidos el volumen de dispersión es una cantidad mal definida, ya que depende totalmente de las condiciones del experimento. Por tanto, resulta conveniente referir siempre esta sección eficaz a un volumen de referencia. Aun así, diferentes valores de la sección eficaz de un sólido pueden ser dados por diferentes autores, dependiendo del volumen de referencia empleado (por celda unidad, por fórmula unidad, o por átomo), y al utilizar estos resultados uno debe encontrar finalmente para qué volumen de muestra se ha definido la sección eficaz. Este engorroso problema se evita utilizando, en lugar de la sección eficaz (4.5), la llamada **eficiencia de dispersión**

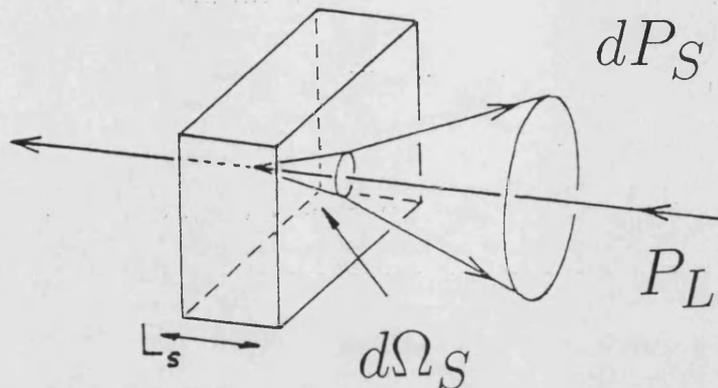


Figura 4.4: Magnitudes que intervienen en el concepto de eficiencia de dispersión Raman.

S , definida eliminando el volumen V de la expresión (4.5) [4],

$$\frac{d^2 S}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{1}{V} \frac{d^2 \sigma}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{1}{L_s} \frac{1}{P_L} \frac{d^2 P_S}{d\omega_S d\Omega_S}, \quad (4.6a)$$

o alternativamente,

$$\frac{dS}{d\Omega_S} = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega_S} = \frac{1}{L_s} \frac{1}{P_L} \frac{dP_S}{d\Omega_S}. \quad (4.6b)$$

La cantidad S posee dimensiones de inverso de longitud, y representa la potencia dispersada dP_S , con frecuencia entre ω_S y $\omega_S + d\omega_S$, hacia un ángulo sólido $d\Omega_S$, por unidad de longitud y normalizada a la potencia incidente P_L . En la definición de S permanece el factor L_s . Sin embargo, para muestras suficientemente gruesas, particularmente cerca de una resonancia ($\omega_{L,S} \sim \omega_0$), la longitud L_s y, por tanto, el volumen V están determinados principalmente por la longitud de penetración de la luz en el sólido. Esta longitud está directamente relacionada con el coeficiente de absorción dentro del sólido, que es una cantidad relativamente bien conocida. Por tanto, L_s es en gran medida una característica del material bajo estudio, y puede considerarse prácticamente independiente del montaje experimental empleado. Por ello la eficiencia de dispersión Raman es la magnitud habitualmente utilizada para caracterizar los procesos de dispersión Raman.

4.2.2 Expresión microscópica de la eficiencia Raman

Nos interesa ahora obtener una expresión microscópica para la eficiencia de dispersión. Hemos dicho que, desde el punto de vista microscópico, un proceso de dispersión Raman puede

interpretarse como una transición cuántica elemental desde el estado inicial

$$|I\rangle = |\Psi_0\rangle \otimes |\dots n_{\kappa_L, e_L} \dots n_{\kappa_S, e_S} \dots\rangle \otimes |i\rangle \quad ,$$

al estado final

$$|F\rangle = |\Psi_0\rangle \otimes |\dots n_{\kappa_L, e_L} - 1 \dots n_{\kappa_S, e_S} + 1 \dots\rangle \otimes |f\rangle = \hat{a}_{\kappa_S, e_S}^\dagger \dots \hat{b}_{q_j, \nu_j}^\dagger \dots \hat{a}_{\kappa_L, e_L} |I\rangle \quad ,$$

donde, en la notación que estamos siguiendo, $|\Psi_0\rangle$ representa el estado fundamental del sistema electrónico del cristal e $|i\rangle$ ($|f\rangle$) es la configuración de fonones de la red en el estado inicial (final). $|I\rangle$ y $|F\rangle$ contienen el estado fundamental del subsistema electrónico. Por comodidad emplearemos las abreviaturas $n_S \equiv n_{\kappa_S, e_S}$ y $n_L \equiv n_{\kappa_L, e_L}$.

Llamaremos \mathcal{P}_{FI} a la probabilidad cuántica por unidad de tiempo asociada a la transición $|I\rangle \rightarrow |F\rangle$. Entonces el número de fotones dispersados con vector de onda entre κ_S y $d^3\kappa_S$ puede escribirse como:

$$\frac{dN_S}{dt} = \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\kappa_S \sum_{|f\rangle} (n_S + 1) [\dots (n_{q_j, \nu_j} + 1) \dots] n_L \mathcal{P}_{FI} \quad . \quad (4.7)$$

Por conveniencia para las manipulaciones posteriores hemos factorizado los números de ocupación de fotones y fonones. Como en el caso de la emisión de luz, es posible que el proceso de dispersión se produzca en presencia de una población preexistente de fotones dispersados $n_S \neq 0$. Este fenómeno se denomina **dispersión Raman estimulada**. Sin embargo, a lo largo de todo este trabajo nosotros consideraremos únicamente **dispersión Raman espontánea**, es decir, supondremos que la población de fotones dispersados en el estado inicial es $n_S = 0$ y en el estado final $n_S + 1 = 1$:

$$n_S = 0 \longrightarrow n_S + 1 = 1 \quad .$$

La densidad de estados finales del campo de radiación es, teniendo en cuenta que $\kappa_S = \eta_S \omega_S / c_0$,

$$\frac{V}{(2\pi)^3} d^3\kappa_S = \frac{V}{(2\pi)^3} \kappa_S^2 d\kappa_S d\Omega_S = \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{\eta_S}{c_0}\right)^3 \omega_S^2 d\omega_S d\Omega_S \quad .$$

Ahora, si expresamos (4.7) en términos de energía en vez de número de fotones, obtenemos la potencia dispersada por unidad de frecuencia y de ángulo sólido:

$$\frac{d^2 P_S}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{V}{(2\pi)^3} \hbar \omega_S \omega_S^2 \left(\frac{\eta_S}{c_0}\right)^3 \sum_{|f\rangle} [\dots (n_{q_j, \nu_j} + 1) \dots] n_L \mathcal{P}_{FI} \quad . \quad (4.8)$$

Como en un experimento Raman sólo se analiza el número de fotones recogidos en el ángulo sólido $d\Omega_S$ con una energía en el intervalo $\hbar\omega_S + \hbar(\omega_S + d\omega_S)$, hemos de sumar sobre el resto

de números cuánticos que determinan el estado final del sistema: la suma en (4.7) y (4.8) se hace sobre las posibles configuraciones fonónicas finales de la red, que no pueden discriminarse experimentalmente. Por otro lado, la intensidad incidente puede relacionarse con el número de fotones n_L presentes inicialmente en el volumen V :

$$I_L = \frac{n_L \hbar \omega_L}{V} u_L = \frac{n_L \hbar \omega_L}{V} \frac{c_0}{\eta_L} \quad , \quad (4.9)$$

donde u_L es la velocidad de grupo de la radiación monocromática incidente, $u_L = c_0/\eta_L$. Podemos entonces escribir la **eficiencia de dispersión Raman** por unidad de ángulo sólido, por unidad de energía dispersada y por unidad de longitud como:³

$$\boxed{\frac{d^2 S}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{1}{V} \frac{1}{I_L} \frac{d^2 P_S}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\omega_S^3 \eta_L \eta_S^3}{\omega_L c_0^4} \sum_{\{f\}} [\dots (n_{\mathbf{q}_j, \nu_j} + 1) \dots] \mathcal{P}_{FI}} \quad . \quad (4.10)$$

Conviene resaltar aquí que la eficiencia Raman es independiente de n_L , es decir, es independiente de la intensidad de la luz que incide sobre la muestra. El número de fonones (ν_j, \mathbf{q}_j) , $n_{\nu_j}(\mathbf{q}_j)$, presentes en el estado inicial se sustituirá por el factor de Bose-Einstein, N_{ν_j} , apropiado para una distribución de fonones en equilibrio térmico (ver Capítulo 3).

4.2.3 Obtención experimental de la eficiencia Raman

Lo que nosotros acabamos de definir es la eficiencia de dispersión dentro del cristal, mientras que las medidas experimentales se realizan fuera de la muestra. Estas medidas están influenciadas por varios factores, y no reflejan directamente la eficiencia Raman intrínseca del material. Los principales factores a tener en cuenta para extraer la eficiencia Raman a partir de las medidas realizadas fuera de la muestra son: las características de los aparatos que componen el dispositivo de medida y especialmente las constantes ópticas del material dispersor, ya que es necesario contemplar las pérdidas por reflexión y absorción que sufren la radiación incidente y dispersada. En términos generales, la eficiencia de dispersión Raman (4.6) se relaciona con la potencia dispersada detectada *fuera* del cristal, $\Delta P'_S$, mediante [5,76]:

$$\Delta P'_S = D(\omega_S) T(\omega_L, \omega_S) P'_L \Delta \Omega'_S \frac{dS}{d\Omega_S} \quad . \quad (4.11)$$

Aquí, las magnitudes con prima indican *fuera del cristal*: P'_L es la potencia del haz de luz incidente sobre la superficie de la muestra y $\Delta \Omega'_S$ el ángulo sólido de recolección fuera del cristal,

³La aparente proporcionalidad de la eficiencia con el volumen V es ficticia ya que $\sum_{\{f\}} \mathcal{P}_{FI}$ contiene siempre un factor $1/V$, de forma que la eficiencia, como propiedad intrínseca del material, resulta independiente de V .

subtendido por el sistema detector. Dicho ángulo sólido se traduce en el correspondiente ángulo de emisión en el interior de la muestra mediante la ley de Snell, $d\Omega_S = \eta_S \Delta\Omega'_S$. $T(\omega_L, \omega_S)$ es una función de corrección que tiene en cuenta la influencia de la forma de la muestra y de sus constantes ópticas (reflectividad y absortividad), para las frecuencias ω_L y ω_S . Por ejemplo, si se realiza un experimento de DR en condiciones de resonancia (ω_L y ω_S se encuentran en una región de fuerte absorción), en una geometría de retrodispersión, la función T adopta la forma [5,76]:

$$T(\omega_L, \omega_S) = \left[\frac{(1 - r_L)(1 - r_S)}{\alpha_L + \alpha_S} \frac{1}{\eta_S^2 \hbar \omega_L} \right] ,$$

donde r y α son la reflectividad y el coeficiente de absorción de la muestra. Los subíndices L, S indican que las frecuencias a las que se deben evaluar dichas cantidades son ω_L y ω_S . Como hemos dicho, el sistema de detección también distorsiona la dependencia de $\Delta P'_S$ con la frecuencia, ya que su respuesta depende de la energía de los fotones detectados ω_S . Por ello se introduce la función $D(\omega_S)$ que relaciona la potencia dispersada que entra en el sistema de detección con la señal $\Delta P'_S$ que finalmente ofrecen los aparatos.

En las experiencias de dispersión Raman resonante lo que se persigue es el estudio de la variación de la eficiencia Raman con la energía del láser, es decir, la obtención de un perfil de resonancia en función de ω_L .

Cuando se está interesado en el estudio de la dispersión Raman resonante en valor absoluto, además de realizar la corrección de absorción antes mencionada, es necesario conocer la intensidad de la luz que llega a la muestra, la respuesta en frecuencias del monocromador y la del sistema de detección. Para evitar un calibrado minucioso del montaje experimental, se suele recurrir al llamado **método de sustitución** [4], que consiste básicamente en comparar las intensidades de dispersión obtenidas para el material bajo estudio con las obtenidas para un material dispersor de referencia, cuya eficiencia de dispersión es conocida en valor absoluto. La señal $\Delta P'_S$ medida fuera del cristal se obtiene a partir del área de las líneas del espectro Raman del material estudiado y del material de referencia. Si se quieren obtener eficiencias de dispersión, la expresión entre corchetes en (4.11) debe aplicarse como un factor de corrección a las medidas realizadas fuera del cristal. Los datos necesarios para esta corrección se toman de la bibliografía, si están recogidos en ella, y si no, se realizan extrapolaciones de los resultados experimentales disponibles para simular los datos en las condiciones del experimento Raman. Esta es una de las principales fuentes de error a la hora de determinar valores absolutos de

la eficiencia de dispersión. En la DRR las correcciones de absorción son muy importantes. A pesar de las dificultades para realizar medidas en valor absoluto de la eficiencia Raman en experimentos de retrodispersión, donde los resultados pueden verse drásticamente alterados como consecuencia de las condiciones de la superficie, medidas de este tipo se han realizado en los últimos años en diversos semiconductores III-V y II-VI, alrededor de diferentes puntos críticos [77–86].

4.3 Tratamiento teórico de la dispersión Raman resonante

Como hemos dicho más arriba la eficiencia Raman es la magnitud que se utiliza para caracterizar los procesos de DR. Además, a diferencia de lo que sucede en la espectroscopía Raman ordinaria, en los procesos de DR que tienen lugar en condiciones de resonancia la propia frecuencia de excitación ω_L (o ω_S) es relevante por sí misma. Por ello los correspondientes resultados experimentales se expresan representando la eficiencia Raman en función de la energía de la radiación incidente (**perfil de resonancia**).

Como hemos dicho en la Sección 4.1, la DR por fonones en sólidos incluye la interacción de dos sistemas bastante complicados: el sistema de los electrones en sus bandas de energía, con posibles efectos de muchos cuerpos, como los excitones, y el sistema de fonones con sus relaciones de dispersión y sus interacciones anarmónicas, responsables de las vidas medias finitas de los estados de fonón. Los estados electrónicos también tienen vidas medias finitas, determinadas en parte por la interacción electrón-fonón. Estas anchuras de los estados electrónicos son de gran importancia en los procesos resonantes. En principio se podría calcular a partir de la estructura de bandas de un semiconductor las derivadas del tensor de susceptibilidad con respecto a los desplazamientos atómicos puestos en juego por cada fonón [87]; se obtendría entonces directamente la eficiencia Raman (ver Ecuación (4.1)). Como esto no es realizable en la práctica, al menos de forma exacta, debido al gran número de parámetros, se recurre a diversas aproximaciones. Obviamente, no es posible incluir la complicación total de ambos sistemas, electrónico y fonónico, en un cálculo de la eficiencia Raman. Así, hay cálculos que incluyen un elevado grado de sofisticación para los fonones, despreciando efectos de resonancia electrónica, válidos fundamentalmente para dispersión Raman no-resonante. Como nosotros estamos inte-

resados precisamente en los efectos resonantes, trataremos de forma sencilla el sistema fonónico y haremos más énfasis en las características del sistema electrónico.

Se han usado profusamente teorías fenomenológicas para interpretar los resultados experimentales de dispersión Raman resonante, casi siempre en valor relativo. Quizás el ejemplo más representativo es la llamada teoría dieléctrica, desarrollada por M. Cardona y sus colaboradores y empleada de forma exhaustiva durante los años 70 y parte de los 80 para extraer información acerca de la interacción electrón-fonón a partir de los experimentos de DR realizados en los semiconductores III-V y II-VI [3,5]. Esta teoría, basada en la aproximación cuasiestática y en la aproximación dipolar, consiste fundamentalmente en la obtención, a partir de la parametrización de la susceptibilidad electrónica, de expresiones cerradas para la polarizabilidad Raman inducida por los diferentes mecanismos de interacción electrón-fonón. Sin embargo, para estudiar el efecto Raman en condiciones estrictamente resonantes puede resultar más adecuado, cuando no necesario, adoptar otro enfoque, consistente en abordar el proceso de dispersión desde un punto de vista puramente microscópico, enfatizando su carácter mecánico-cuántico.⁴ Los fundamentos de la teoría mecánico-cuántica de la DR en sólidos fueron establecidos por M. Born y K. Huang [88] y, sobre todo, en una serie de artículos de R. Loudon [6,7,76]. En esencia, este tipo de enfoque consiste en considerar los sistemas cuánticos de radiación, vibración y sistema electrónico del cristal, caracterizados por los Hamiltonianos de evolución libre y sus correspondientes interacciones, y posteriormente abordar el problema mediante teoría de perturbaciones respecto de estas interacciones. Veamos esto con un poco más de detalle.

El sólido sometido a un campo de radiación es un sistema mecánico-cuántico complicado compuesto de varios subsistemas en interacción, como describimos en el Capítulo 3: el campo de radiación (fotones), las vibraciones de la red (fonones) y el sistema electrónico. El Hamiltoniano total del sistema viene dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_R + \hat{H}_F + \hat{H}_E + \hat{H}_{E-R}^{(1)} + \hat{H}_{E-R}^{(2)} + \hat{H}_{E-F} + \hat{H}'' \quad . \quad (4.12)$$

\hat{H}'' contiene términos de interacción que no hemos considerado en detalle, porque no van a intervenir en nuestros cálculos. Es habitual tratar parte del Hamiltoniano (4.12) de forma exacta y el resto por teoría de perturbaciones. Según la parte de \hat{H} que se trate exactamente surgen diversas aproximaciones. En los estudios de dispersión de luz en sólidos se suele utilizar

⁴En determinadas condiciones (fundamentalmente lejos de la resonancia) es posible demostrar la equivalencia entre ambas formulaciones [3,4].

la siguiente descomposición:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad , \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \hat{H}_R + \hat{H}_F + \hat{H}_E \\ \hat{H}' &= \hat{H}_{E-R}^{(1)} + \hat{H}_{E-R}^{(2)} + \hat{H}_{E-F} + \hat{H}'' \end{aligned} \quad , \quad (4.14)$$

donde \hat{H}_0 es el Hamiltoniano que describe la evolución libre de los fotones, fonones y excitones y \hat{H}' es el Hamiltoniano de interacción: $\hat{H}_{E-R}^{(1,2)}$ y \hat{H}_{E-F} son los Hamiltonianos de interacción excitón-fotón y excitón-fonón. En nuestro tratamiento perturbativo del proceso de dispersión Raman \hat{H}_0 será el Hamiltoniano no perturbado y \hat{H}' será la perturbación. Entonces, \hat{H}_0 se trata de forma exacta, es decir, se consideran como estados no perturbados los estados estacionarios de fotón, fonón y excitación de par e-h. Después \hat{H}' se trata mediante teoría de perturbaciones. En sólidos, habitualmente la interacción de los fonones y los estados electrónicos es débil y está plenamente justificado hacer un tratamiento perturbativo de dicha interacción. La interacción con el campo de radiación merece una atención especial.

Efectivamente, otro tipo de enfoque posible consiste en la inclusión en \hat{H}_0 del término $\hat{H}_{E-R}^{(1)}$ y la diagonalización del conjunto $\hat{H}_E + \hat{H}_R + \hat{H}_{E-R}^{(1)}$ que conduce a la aparición unas nuevas excitaciones elementales, los modos acoplados excitón-fotón denominados **excitones-polaritones** [9]. En el marco de esta descripción las entidades que sufren el proceso de dispersión Raman ya no son los fotones, sino que la radiación incidente y dispersada en el interior del sólido debe describirse como modos acoplados excitón-fotón [10,89]. Este tratamiento es necesario cuando el acoplamiento entre los excitones y los fotones es suficientemente fuerte. En realidad, esto sucede en la mayoría de los semiconductores y, por tanto, el uso de la descripción polaritónica es, en principio, necesario para describir la dispersión inelástica de la luz. Sin embargo, los efectos específicos de este tipo de tratamiento se manifiestan únicamente en un intervalo de energía muy pequeño alrededor de la resonancia excitónica $\omega_L = \omega_{1s}$, $|\omega_L - \omega_{1s}| < \omega_{LT}$ (el desdoblamiento longitudinal-transversal del excitón ω_{LT} es una medida de la intensidad del acoplamiento excitón-fotón) [10], y sólo son visibles experimentalmente en muestras muy puras a bajas temperaturas. De lo contrario, el ensanchamiento de los estados electrónicos debido a las colisiones con los defectos y con las vibraciones de la red, Γ , enmascara las estructura fina generada por los polaritones. Dicho de otra forma, el concepto de interacción electrón-fotón fuerte es un concepto relativo, que depende de la magnitud de Γ , i. e. de la temperatura y

de la pureza y perfección del cristal, de forma que la descripción polaritónica no es necesaria cuando la vida media de los estados excitónicos debida a perturbaciones externas es $\Gamma > \omega_{LT}$. En estas condiciones, que dicho sea de paso son las que nos encontramos en la mayoría de los experimentos y en particular en los que analizaremos en este trabajo, una descripción perturbativa de la interacción excitón-fotón complementada con la introducción de la anchura de los estados excitónicos reproduce adecuadamente los resultados experimentales, y no es necesario incluir la complicación inherente al modelo polaritónico. Por ejemplo, se ha demostrado que los resultados obtenidos con el tratamiento polaritónico para procesos de dispersión Raman de primer orden son básicamente equivalentes a los que se obtienen mediante teoría de perturbaciones dependiente del tiempo de tercer orden [90]. Este es el procedimiento que nosotros hemos adoptado en este trabajo.

Si tratamos el proceso de dispersión Raman mediante teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, es posible expresar la probabilidad \mathcal{P}_{FI} haciendo uso de la regla de oro de Fermi, como [91]:

$$\mathcal{P}_{FI} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{FI}|^2 \delta(E_F - E_I) \quad , \quad (4.15)$$

donde E_I y E_F son las energías del estado inicial $|I\rangle$ y final $|F\rangle$ del proceso de dispersión, de manera que $E_F - E_I = \hbar\omega_S - \hbar\omega_L + \sum_j \hbar\omega_{\nu_j}(\mathbf{q}_j)$, y vemos que aparece de forma natural la conservación de energía que nosotros habíamos adelantado más arriba. W_{FI} es la “amplitud de probabilidad” para el proceso de dispersión (estrictamente no lo es, pues posee dimensiones de energía, pero utilizaremos esta nomenclatura en cualquier caso, debido a lo extendida que se encuentra en la literatura), que puede obtenerse utilizando las técnicas de teoría de perturbaciones dependiente del tiempo. A partir de (4.15), la eficiencia de dispersión se reescribe como:

$$\frac{d^2 S}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{V}{(2\pi)^2} \omega_L \omega_S^3 \frac{\eta_L \eta_S^3}{c_0^4} \frac{1}{(\hbar\omega_L)^2} \sum_{|f\rangle} |W_{FI}|^2 \delta \left[\omega_S - \omega_L - \sum_j \omega_{\nu_j}(\mathbf{q}_j) \right] \quad , \quad (4.16)$$

$$\frac{dS}{d\Omega_S} = \frac{V}{(2\pi)^2} \omega_L \omega_S^3 \frac{\eta_L \eta_S^3}{c_0^4} \frac{1}{(\hbar\omega_L)^2} \sum_{|f\rangle} |W_{FI}|^2 \quad , \quad \omega_S = \omega_L - \sum_j \omega_{\nu_j}(\mathbf{q}_j) \quad . \quad (4.17)$$

Hasta ahora hemos supuesto que la frecuencia de los estados fonónicos está perfectamente definida. Si esto fuera cierto, la línea Raman tendría un aspecto deltaico. Esto no se observa experimentalmente, sino que la línea presenta una forma característica con una determinada

anchura. Esta anchura se debe a que, aunque en principio hemos supuesto que estamos tratando con estados estacionarios, los estados de fonón pueden poseer cierta anchura debido al acoplamiento anarmónico. Este hecho puede tenerse en cuenta semiempíricamente reemplazando la función delta en (4.15) por una función lorentziana (u otra función de forma de línea apropiada):

$$\delta \left[\omega_S - \omega_L - \sum_j \omega_{\nu_j}(\mathbf{q}_j) \right] \rightarrow \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_f}{\left[\omega_S - \omega_L - \sum_j \omega_{\nu_j}(\mathbf{q}_j) \right]^2 + \Gamma_f^2}$$

De esta forma la radiación dispersada Raman posee una distribución aproximadamente lorentziana alrededor de la frecuencia $\omega_S = \omega_L - \sum_j \omega_{\nu_j}(\mathbf{q}_j)$ con una semianchura Γ_f , que depende de los números cuánticos que caracterizan el estado fonónico final $|f\rangle$. La fuente más importante de anchura de los fonones ópticos de larga longitud de onda es usualmente la interacción anarmónica de tres fonones [24].

En condiciones de resonancia, cuando ω_L se encuentra cerca o por encima del borde de absorción del sólido, el espectro de emisión secundaria contiene además de la señal procedente de la dispersión Raman, contribuciones de la luminiscencia debida a la recombinación de pares $e-h$ generados por la luz incidente a través de procesos de absorción reales. En este sentido, existe en la literatura una controversia acerca de la distinguibilidad entre DRR y luminiscencia "caliente" (*hot luminescence*), es decir, luminiscencia debida a excitaciones generadas fuera del equilibrio térmico (excitones "calientes"). Básicamente existen dos posturas a este respecto. Según algunos autores la dispersión Raman resonante y la luminiscencia "caliente" son dos aspectos del mismo fenómeno físico, y su distinción es, en cierto modo, artificial [92,93]. Otra corriente de opinión los considera dos procesos físicos distintos [94]: la dispersión Raman es un proceso de dos fotones coherente, directo e instantáneo, en contraste con la luminiscencia que es un proceso "lento" que tiene lugar en diversos pasos a través de la relajación mediante la emisión de fonones de las excitaciones creadas realmente por la luz. Esta última postura es la más ampliamente aceptada en la literatura y nosotros, en este trabajo, nos adherimos a ella, tratando la dispersión Raman como un fenómeno separable de la luminiscencia procedente de la muestra. Un criterio operativo para distinguir la luminiscencia de la señal Raman en condiciones de resonancia se basa en el análisis de la forma de línea del espectro de emisión: Mientras que la forma de línea del pico Raman viene determinada fundamentalmente por la anchura de los estados de fonón creados, la de la luminiscencia también está afectada por la anchura de los estados intermedios (excitones)

que suele ser mucho mayor que la de los fonones. De esta forma la señal Raman aparece como un pico de anchura aproximadamente independiente de la frecuencia, superpuesto sobre un fondo constante, cuya anchura varía con ω_L , correspondiente a la señal de la luminiscencia (en ocasiones, sobre todo a altas temperaturas, este fondo puede enmascarar y hacer imposible la detección de la señal Raman). El procedimiento habitual consiste en sustraer este fondo para retener exclusivamente la información concerniente al proceso de dispersión Raman. Otro criterio que permite distinguir experimentalmente la dispersión Raman de la luminiscencia es que, al variar ω_L , la señal de la luminiscencia se encuentra siempre en la misma posición del espectro, mientras que el pico Raman se desplaza.

4.4 Dispersión Raman resonante de primer orden. Efectos excitónicos

A los procesos de dispersión Raman en que sólo se pone en juego un fonón se les denomina procesos de dispersión Raman de primer orden. Vamos a resumir brevemente en este apartado algunos aspectos de la dispersión Raman de primer orden. Este resumen tiene varios propósitos: La parte formal nos servirá para introducir nomenclatura y notación que emplearemos en el resto del trabajo. Por otro lado, las expresiones presentadas serán aplicadas directamente en el Capítulo 7, donde se estudia la dispersión Raman de primer orden bajo la influencia de un campo eléctrico. Además, una revisión histórica acerca de algunos resultados obtenidos en los últimos años nos servirá para introducir la importancia de los efectos excitónicos en la DRR, que será uno de los ejes principales de este trabajo, y nos pondrá al tanto de los antecedentes en que se ubica la motivación de los cálculos de segundo orden que presentamos en el Capítulo 5.

Para un proceso de DR Stokes de primer orden las Ecuaciones (4.2b) y (4.2a) se reducen a:

$$\mathbf{q} = \boldsymbol{\kappa}_L - \boldsymbol{\kappa}_S \quad , \quad (4.18a)$$

$$\hbar\omega_\nu(\mathbf{q}) = \hbar\omega_L - \hbar\omega_S \quad , \quad (4.18b)$$

siendo \mathbf{q} el vector de onda del fonón creado. En la aproximación dipolar ($\boldsymbol{\kappa}_L \simeq \boldsymbol{\kappa}_S \simeq 0$) se debe cumplir $\mathbf{q} \simeq 0$, es decir, los procesos de DR de primer orden sólo nos permiten estudiar fonones cerca del centro de la ZB. Por un lado, el pequeño rango accesible de vectores de onda es una

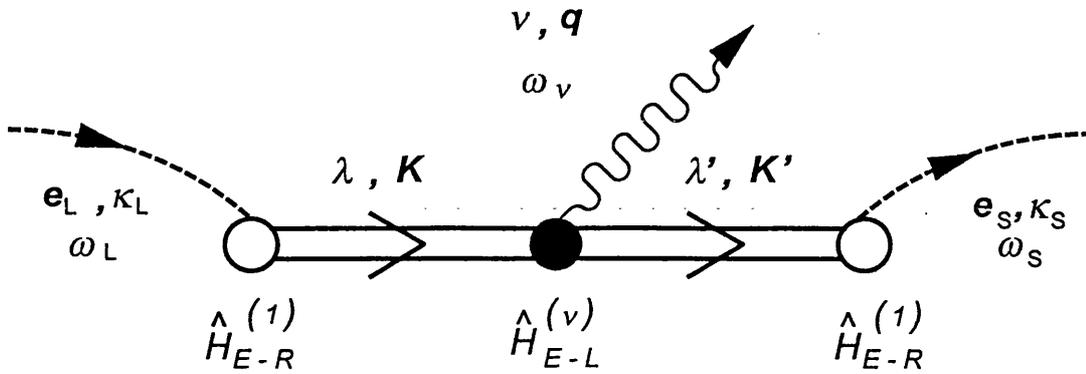


Figura 4.5: Diagrama de Feynman para un proceso de DR de primer orden.

de las mayores limitaciones de la técnica. Desde otro punto de vista, este es un rango muy importante que puede no ser fácilmente accesible de otra manera. Esta técnica espectroscópica nos capacita para determinar la energía, anchura, y propiedades de simetría de los fonones ópticos de larga longitud de onda.

4.4.1 Amplitud de probabilidad

En este caso, $|f\rangle = |\dots n_{\nu,q} - 1 \dots\rangle = \hat{b}_{\nu,q}^\dagger |i\rangle$ donde $|i\rangle = |\dots n_{\nu,q} \dots\rangle$, y:

$$\sum_{|f\rangle} = \sum_q \quad (4.19)$$

La amplitud W_{FI} contendrá contribuciones de términos de interacción directa fotón-fonón y términos de interacción indirecta fotón-electrón-fonón. Los primeros sólo son observables para $\omega_L \sim \omega_\nu$, (**efecto Raman iónico**) [95], y por tanto, en semiconductores con gap elevado, son despreciables cerca de la resonancia. Si se consideran las contribuciones indirectas, la amplitud de probabilidad para el proceso de dispersión de primer orden puede tratarse en teoría de perturbaciones de tercer orden [6,8]:

$$W_{FI} = \left\langle F \left| \hat{H}' \frac{1}{\hbar\omega_L - \hat{H}_0} \hat{H}' \frac{1}{\hbar\omega_L - \hat{H}_0} \hat{H}' \right| I \right\rangle$$

En la Figura (4.5) se muestra diagramáticamente una contribución típica a la DR Stokes de primer orden. En la figura se ha mostrado un determinado orden temporal para las interacciones,

pero existen otros 5 diagramas posibles que se obtienen por permutación de los vértices de interacción. La contribución relativa de los otros diagramas depende de muchos factores pero es despreciable cerca de la resonancia, es decir, de todas las ordenaciones temporales, por razones que veremos más adelante, el proceso mostrado es el más importante en condiciones de resonancia. Como hemos razonado, en condiciones de resonancia es adecuado tomar las excitaciones del sistema electrónico como los estados intermedios en el proceso de dispersión. En nuestro caso, para representar dichos estados intermedios hemos escogido el conjunto completo de estados intermedios dado por las excitaciones de par $e-h$, $\Psi_{\lambda, \mathbf{K}}$, que describimos en el Capítulo 3. La amplitud correspondiente al diagrama de la Figura (4.5) es:

$$\begin{aligned}
 W_{FI} &= \sum_{\lambda, \mathbf{K}} \sum_{\lambda', \mathbf{K}'} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}_{E-R}^{(1)} | \Psi_{\lambda', \mathbf{K}'} \rangle \langle \Psi_{\lambda', \mathbf{K}'} | \hat{H}_{E-F} | \Psi_{\lambda, \mathbf{K}} \rangle \langle \Psi_{\lambda, \mathbf{K}} | \hat{H}_{E-R}^{(1)} | \Psi_0 \rangle}{[\hbar\omega_S - \tilde{E}_{\lambda'}(\mathbf{K}')] [\hbar\omega_L - \tilde{E}_{\lambda}(\mathbf{K})]} \\
 &= \delta_{\mathbf{q}, \kappa_L - \kappa_S} \sum_{\lambda, \lambda'} \frac{T_{\lambda}^{(\sigma_L)}(\kappa_L)^* S_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\nu)}(\kappa_L, \kappa_S) T_{\lambda'}^{(\sigma_S)}(\kappa_S)}{[\hbar\omega_L - \tilde{E}_{\lambda}(\kappa_L)] [\hbar\omega_S - \tilde{E}_{\lambda'}(\kappa_S)]} . \quad (4.20)
 \end{aligned}$$

Utilizando las deltas de conservación del vector de onda que están implícitas en los elementos de matriz de $\hat{H}_{E-R}^{(1)}$ y \hat{H}_{E-F} hemos eliminado las sumas en \mathbf{K}, \mathbf{K}' , y sólo permanece la delta de conservación para el proceso global, $\delta_{\kappa_L, \kappa_S + \mathbf{q}}$, que sirve para eliminar la suma sobre estados finales (4.19). También se ha empleado la conservación de energía $\hbar\omega_S = \hbar\omega_L - \hbar\omega_{\nu}(\mathbf{q})$ que proviene de la Ecuación (4.18). Ambas leyes de conservación se considerarán de ahora en adelante supuestas implícitamente. En la expresión (4.20) las excitaciones de par $e-h$ vienen caracterizadas por (λ, \mathbf{K}) . \mathbf{K} representa el vector de onda del movimiento del centro de masas del par $e-h$. Por su lado λ representa los números cuánticos asociados al movimiento relativo del par, e implícitamente contiene los índices de las bandas (νc) que forman el par. Hemos introducido las energías complejas $\tilde{E}_{\lambda}(\mathbf{K}) = E_{\lambda}(\mathbf{K}) - i\Gamma_{\lambda}(\mathbf{K})$ para incluir el ensanchamiento de los niveles de energía de los estados electrónicos, $\Gamma_{\lambda}(\mathbf{K})$, que puede justificarse como debida a procesos de dispersión incoherentes [96]. Además, de esta forma se evitan divergencias en el cálculo de la eficiencia de dispersión. Resulta claro que el proceso Raman descrito por la Ecuación (4.20) se puede imaginar como una secuencia de tres etapas:

- Un fotón, con energía $\hbar\omega_L$ se aniquila en el medio, creando virtualmente una excitación electrónica de par $e-h$ en un estado λ .
- El par $e-h$ es dispersado del estado λ a un estado λ' y se crea un fonón con energía $\hbar\omega_{\nu}$.

- Finalmente, el par $e-h$ se recombina y se emite el fotón con energía $\hbar\omega_S$.

La conservación del vector de ondas se cumple en cada paso (como queda reflejado en los coeficientes de acoplamiento del Capítulo 3), pero la conservación de energía sólo se verifica en el proceso global. Es decir, los procesos individuales corresponden, en general, a transiciones virtuales que no conservan la energía. En consecuencia los estados electrónicos intermedios son estados virtuales y la probabilidad de dispersión se obtiene después de añadir coherentemente todas sus contribuciones.

Para proseguir la discusión consideraremos la contribución al proceso Raman de una secuencia de bandas:

$$\text{estado fundamental} \xrightarrow{\hat{H}_{E-R}^{(1)}} (v_1 c_1) \xrightarrow{\hat{H}_{E-F}} (v_2 c_2) \xrightarrow{\hat{H}_{E-R}^{(1)}} \text{estado fundamental} .$$

Introduciendo las expresiones explícitas de los coeficientes de acoplamiento T_λ y $S_{\lambda \rightarrow \lambda'}$, obtenemos para la amplitud de probabilidad en el entorno de un borde de absorción directo permitido:

$$W_{FI} = C_0 \frac{(e_L \cdot p_{c_1 v_1}) (e_S^* \cdot p_{v_2 c_2})}{m_0} \times \sum_{\lambda, \lambda'} \frac{\varphi_\lambda(0)^* \left[\delta_{v_1, v_2} C_{c_2, c_1}^{(\nu)}(\mathbf{q}) I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(-\mathbf{q}_e) - \delta_{c_2, c_1} C_{v_1, v_2}^{(\nu)}(\mathbf{q}) I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(\mathbf{q}_h) \right] \varphi_{\lambda'}(0)}{\left[E_L^{(1)} - \Delta E_\lambda + i\Gamma_\lambda(\boldsymbol{\kappa}_L) \right] \left[E_S^{(2)} - \Delta E_{\lambda'} + i\Gamma_{\lambda'}(\boldsymbol{\kappa}_S) \right]} , \quad (4.21)$$

donde

$$C_0 = r_e c_0^2 \frac{2\pi\hbar}{\eta_L \eta_S \sqrt{\omega_L \omega_S}} , \quad (4.22)$$

siendo $r_e = e^2/m_0 c_0^2$ el denominado radio clásico del electrón. Además, hemos introducido la notación:⁵

$$E_L^{(1)} = \hbar\omega_L - E_g^{(1)} - \frac{\hbar^2 \kappa_L^2}{2M_1} \simeq \hbar\omega_L - E_g^{(1)} \quad (4.23)$$

$$E_S^{(2)} = \hbar\omega_S - E_g^{(2)} - \frac{\hbar^2 \kappa_S^2}{2M_2} \simeq \hbar\omega_S - E_g^{(2)} \quad (4.24)$$

Es habitual despreciar los efectos del valor finito de $\kappa_{L,S}$ en los términos que aparecen en los denominadores, y en las anchuras de los estados, $\Gamma_{\lambda'}(\boldsymbol{\kappa}_{L,S}) \simeq \Gamma_{\lambda'}(0)$.

A partir de la expresión (4.21) resulta evidente la importancia de los estados intermedios, ya que cuando las energías $\hbar\omega_L$ y/o $\hbar\omega_S$ se aproximan a las energías de las excitaciones electrónicas, los denominadores se anulan (la eficiencia de dispersión divergería en las resonancias dadas por los denominadores si no se tomara en cuenta la vida media finita de los

⁵En el resto de este trabajo cuando aparezca un índice "i" en un cantidad asociada a un par $e-h$ esto indicara que el par está formado a partir de las bandas $(v_i c_i)$.

estados intermedios), y es de esperar un fuerte aumento en la eficiencia de dispersión. Este tipo de comportamiento se ha observado en las cercanías del gap fundamental de un gran grupo de materiales semiconductores [4,5]. La dependencia más acusada de la eficiencia Raman con ω_L procede fundamentalmente de estos denominadores resonantes y por ello el diagrama de la Figura 4.5 es el más importante en condiciones de resonancia, y el resto de diagramas pueden despreciarse. Cuando $\hbar\omega_L$ coincide con la energía de la transición fundamental se anula el primer denominador y hablamos de una **resonancia de entrada**, mientras que si es el segundo denominador el que se anula porque $\hbar\omega_S$ es igual a la energía de la transición, hablamos de **resonancia de salida** y uno espera un fuerte aumento en la eficiencia de dispersión. Es habitual decir entonces que los estados intermedios se hacen reales. Es conveniente distinguir entre procesos de dos bandas y de tres bandas. La diferencia entre ellos es que en los primeros el par $e-h$ que actúa de intermediario en la dispersión permanece asociado durante todo el proceso al mismo par de bandas (v, c), mientras que en los términos de tres bandas, la interacción con el fonón provoca el cambio de banda del electrón o del hueco. Por tanto, en los procesos de dos bandas $E_g^{(1)} = E_g^{(2)}$, y ambos denominadores pueden alcanzar valores pequeños. Incluso es posible que para determinados estados ambos denominadores se anulen. Esta situación se denomina **resonancia doble**. Por el contrario, para procesos de tres bandas $E_g^{(1)}$ y $E_g^{(2)}$ pueden estar separados por una diferencia muy grande, de forma que sólo puede anularse un término en el denominador cada vez. Consecuentemente, procesos de dos bandas muestran un aumento en resonancia mucho más fuerte que los procesos de tres bandas. Si las bandas entre las que tiene lugar la interacción electrón-fonón en un proceso de tres bandas están cercanas en energía o degeneradas, el aumento resonante será similar al de un proceso de dos bandas.

Todavía no hemos especificado la naturaleza de los estados electrónicos intermedios ni de la interacción electrón-fonón. En este sentido, la expresión anterior (4.21) es bastante general. La notación λ es una notación genérica que indica el estado de un par $e-h$. Esta notación es válida para los excitones de Wannier y los pares $e-h$ no-correlacionados. Dependiendo de qué conjunto de estados se utilice en los pasos intermedios se obtienen diferentes teorías. Cuando

toman pares $e-h$ no-correlacionados, se obtiene una teoría TNC. En el Apéndice C se detallan los correspondientes resultados.

4.4.2 Efectos excitónicos

La DR de primer orden se ha estudiado extensamente durante los últimos años en semiconductores cúbicos con la estructura de la blenda o diamante. La DRR por fonones LO en semiconductores polares con la estructura de la blenda es particularmente interesante porque con esta técnica se pueden separar, escogiendo apropiadamente las polarizaciones de la luz incidente y analizada, la parte de corto alcance de la interacción electrón-fonón (**interacción por Potencial de Deformación**) de la de largo alcance, relacionada con el campo eléctrico creado por los fonones LO (**interacción Fröhlich**) [3,4]. Recordamos que la interacción por potencial de deformación es un mecanismo **interbanda**, ya que sólo puede acoplar dos bandas de diferente simetría. En los semiconductores III-V este acoplamiento es posible entre las bandas de valencia de huecos ligeros y pesados. Por el contrario, la interacción Fröhlich puede acoplar estados electrónicos dentro de la misma banda (**Fröhlich intrabanda**) o de bandas diferentes (**Fröhlich interbanda**).

En los trabajos originales de Loudon [6,7] y Ganguly y Birman [8], la interacción Fröhlich intrabanda fue ignorada, por ser prohibida en la aproximación dipolar, y sólo se consideraron los elementos de matriz interbanda de la interacción Fröhlich (**mecanismo electroóptico**). Los procesos de DRR de primer orden inducidos por potencial de deformación y por interacción Fröhlich interbanda son posibles en la aproximación dipolar (se denominan **dipolares-permitidos**), obedecen las reglas de selección dipolares habituales [7], y pueden observarse en configuraciones de retrodispersión en que las polarizaciones incidente y dispersada son perpendiculares, por ejemplo, $z(x, y)\bar{z}$. En cambio, el acoplamiento intrabanda de los pares electrón-hueco con el campo eléctrico asociado a los fonones LO es proporcional a q , para pequeños valores de q , y, por tanto, no es posible en la aproximación dipolar (**dipolar-prohibido**); sin embargo, a finales de los años 70 se observó dispersión por un fonón LO en semiconductores cúbicos, en configuraciones de retrodispersión sobre una superficie (001) con polarizaciones de la luz incidente y dispersada paralelas, en las cuales la interacción no podía deberse a potencial de deformación ni al mecanismo electroóptico [74]. Se demostró más tarde que la interacción Fröhlich intrabanda podía contribuir a estos resultados: a pesar de ser prohibida en la aproxi-

mación dipolar, debido a que el vector de onda del fonón es en realidad finito, $\mathbf{q} = \kappa_L - \kappa_S$, es posible que la interacción Fröhlich se manifieste, porque en la configuración de polarizaciones paralelas no debe competir con ningún otro mecanismo fundamental [98].

Existen otros mecanismos que pueden contribuir en principio a la dispersión Raman en la configuración de polarizaciones paralelas: uno de ellos, al que se ha prestado mucha atención, consiste en que el par electrón-hueco creado por la luz incidente es dispersado una vez por la interacción Fröhlich intrabanda, creándose un fonón LO de vector de onda finito \mathbf{q} y también es dispersado por la interacción con impurezas del cristal (usualmente interacción de Coulomb), con transferencia de vector de onda $-\mathbf{q}$, de manera que este mecanismo relaja la condición $\mathbf{q} \simeq 0$, es permitido en la aproximación dipolar y puede contribuir a los resultados experimentales observados [99]. Así pues, tenemos dos mecanismos que contribuyen a los resultados de DRR por un fonón LO en la configuración de polarizaciones paralelas: un mecanismo intrínseco inducido por el valor finito de \mathbf{q} y un mecanismo extrínseco inducido por las impurezas. En principio, el mecanismo extrínseco es un mecanismo de orden superior al intrínseco, debido al mayor número de vértices de interacción (cuarto orden en teoría de perturbaciones frente al tercer orden del mecanismo intrínseco), y requiere de una concentración de impurezas significativa para poder manifestarse. No obstante, la insuficiencia de una teoría TNC de la DRR de primer orden para explicar sólo con el mecanismo intrínseco los resultados experimentales, indujo a algunos autores a proponer que, a pesar de los factores mencionados, el mecanismo inducido por las impurezas podía ser el principal responsable de los resultados obtenidos. La razón fundamental que condujo a esta suposición es el hecho de que, mientras que en un proceso típico de dispersión Raman de primer orden, la resonancia de entrada era más intensa que la de salida, el perfil de resonancia obtenido con polarizaciones paralelas era más típico de segundo orden, con una resonancia de salida más intensa. Hubo que atribuir del orden de un 60% de la eficiencia al mecanismo extrínseco, aunque esto implicara concentraciones de impurezas no realistas en las muestras de alta pureza nominal que se estaban analizando [77–79,81,83].

Esta polémica se ha resuelto hace algunos años con el desarrollo de una teoría excitónica de la DRR de primer orden; los cálculos de primer orden desarrollados considerando excitones de Wannier como estados intermedios tanto para el mecanismo intrínseco como para el extrínseco han demostrado que la hipótesis introducida era incorrecta. Estos cálculos han mostrado que la contribución de los excitones en un proceso intrínseco es suficiente para explicar los valo-

res absolutos de las eficiencias de dispersión obtenidas [14–16,85,86], sin tener que recurrir al mecanismo extrínseco, cuya contribución se ha demostrado que es despreciable en muestras de alta pureza como las utilizadas en los experimentos [100]. En dicho modelo se introdujeron como estados intermedios el espectro hidrogenoide discreto y continuo de estados excitónicos de Wannier, en coordenadas esféricas (ver Apéndice A). En ese caso, la amplitud de probabilidad para el mecanismo intrínseco se puede reescribir como:⁶

$$W_{FI} = C_0 \frac{(\mathbf{e}_L \cdot \mathbf{p}_{c_1 v_1}) (\mathbf{e}_S^* \cdot \mathbf{p}_{v_1 c_1})}{m_0} \frac{C_F^*}{q} \times \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\xi, \xi'} \frac{\varphi_\xi(0)^* [I_{\xi,0 \rightarrow \xi',0}(q_h) - I_{\xi,0 \rightarrow \xi',0}(q_e)] \varphi_{\xi'}(0)}{[E_L^{(1)} - \Delta E_\xi + i\Gamma_\xi(0)] [E_S^{(1)} - \Delta E_{\xi'} + i\Gamma_{\xi'}(0)]} \quad (4.25)$$

Observemos que, debido al carácter intrabanda de la interacción Fröhlich, en todo el proceso sólo intervienen estados excitónicos de la rama caracterizada por los índices de banda $(v_1 c_1)$. \sum_ξ denota una suma sobre todos los estados del espectro hidrogenoide, incluyendo las partes discreta y continua (ver Apéndice A):

$$\sum_\xi \sum_l = \begin{cases} \sum_n \sum_l = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} & \text{si } \xi = n \\ \sum_k \sum_l = \frac{1}{2\pi} \frac{V}{\alpha^3} \int_0^\infty dk \sum_{l=0}^{\infty} & \text{si } \xi = k \end{cases} \quad (4.26)$$

Cuando para las funciones de onda envolventes del excitón, φ_λ , tomamos las funciones de onda hidrogenoides en la representación de momento angular definido, $\lambda = \xi, l, m$, con $\xi = n$ para el espectro discreto y $\xi = k$, para el continuo. Entonces:

$$\Delta E_n = -\frac{R}{n^2} \quad \text{para el espectro discreto} \quad (4.27a)$$

$$\Delta E_k = R k^2 \quad \text{para el espectro continuo} \quad , \quad (4.27b)$$

Para ilustrar esta situación, presentamos las Figuras 4.6 y 4.7. En La Figura 4.6 se muestra el módulo al cuadrado de la polarizabilidad inducida por el mecanismo intrínseco, calculado

⁶Empleamos a lo largo de este trabajo la notación abreviada (ver Ecuaciones A.19 y B.20):

$$\varphi_\xi(0) \equiv \varphi_{\xi,0,0}(0) \quad ,$$

$$I_{\xi,0 \rightarrow \xi',\nu}(q) \equiv I_{\xi,0,0 \rightarrow \xi',\nu,0}(q) \quad .$$

mediante una teoría excitónica, sin introducir ningún factor de escala, junto con los valores medidos experimentalmente alrededor del punto crítico E_0 del GaP [15]. Vemos que se reproducen bien tanto el valor absoluto como las principales características del perfil de la resonancia. En la Figura 4.7, por otro lado, se compara el valor de las polarizabilidades inducidas por los

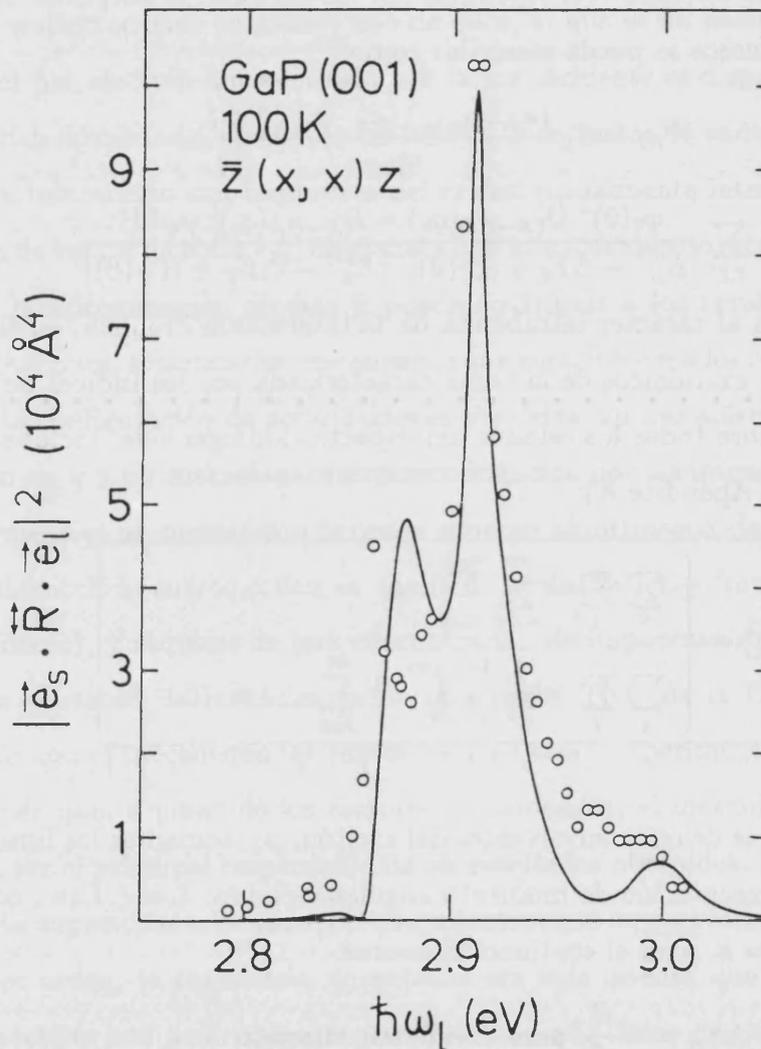


Figura 4.6: Comparación entre una teoría excitónica de la DRR por un fonón LO mediada por el mecanismo Fröhlich intrínseco, y los datos experimentales obtenidos alrededor del gap E_0 del GaP.

mecanismos intrínseco ($|a_F|^2$) y extrínseco ($|a_{Fi}|^2$), calculadas incluyendo efectos excitónicos, con los puntos experimentales obtenidos alrededor del pc $E_0 + \Delta_0$ del GaAs [100]. Se ve que se necesita una concentración de impurezas $n_i = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para que el mecanismo extrínseco se haga comparable al intrínseco, que por sí sólo da cuenta del experimento. Se puede concluir

que en muestras de alta pureza nominal la contribución predominante a la DRR por un fonón LO en la configuración de polarizaciones paralelas procede del mecanismo intrínseco.

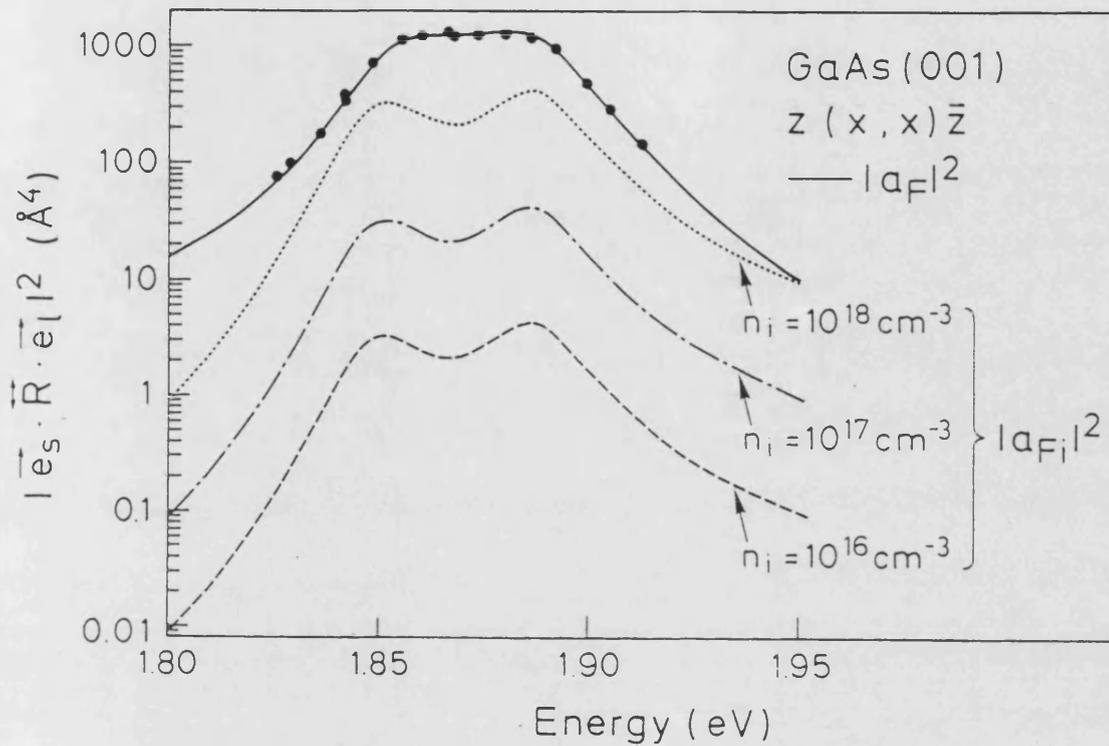


Figura 4.7: Polarizabilidad Raman calculada para la DRR por un fonón LO en GaAs, alrededor del gap $E_0 + \Delta_0$, considerando excitones de Wannier como estados intermedios en el proceso de dispersión. La línea sólida indica la contribución del mecanismo intrínseco y las otras curvas son las contribuciones de los mecanismos extrínsecos, para diferentes concentraciones de impurezas, n_i . También se representan los correspondientes puntos experimentales.

Capítulo 5

Modelo excitónico para la dispersión Raman resonante de segundo orden

5.1 Introducción

Cuando en un proceso Raman se ponen en juego dos fonones, de las ramas ν_1 y ν_2 por ejemplo, hablamos de dispersión Raman de segundo orden. Entonces las Ecuaciones (4.2a) y (4.2b) se reducen a:

$$\boxed{\kappa_L = \kappa_S + q_1 + q_2} \quad , \quad (5.1a)$$

$$\boxed{\hbar\omega_L = \hbar\omega_S + \hbar\omega_{\nu_1} + \hbar\omega_{\nu_2}} \quad , \quad (5.1b)$$

donde q_1 y q_2 son los vectores de onda de los dos fonones creados. El uso de la aproximación dipolar, $\kappa_L, \kappa_S \simeq 0$, implica ahora la condición:

$$q_1 \simeq -q_2 \quad . \quad (5.2)$$

Los vectores de onda individuales de los fonones no están restringidos a ningún valor y por lo tanto la espectroscopía Raman de segundo orden puede proporcionar información sobre las propiedades de los fonones a lo largo de toda la ZB. Hay que puntualizar, no obstante, que esto sólo ocurre para energías de excitación $\hbar\omega_L$ lejos de la resonancia. En esas circunstancias el espectro Raman refleja la densidad de estados de los fonones ópticos [101]. En experimentos resonantes, por el contrario, domina la densidad de estados electrónica sobre la de los fonones y en la práctica sólo son relevantes los fonones con vector de onda en un pequeño entorno del

centro de la ZB, típicamente $q \sim a^{-1}$, donde a es el radio de Bohr del excitón. Sin embargo, el hecho de que los vectores de onda de los fonones no estén fijados por las condiciones experimentales es una diferencia fundamental con los procesos de primer orden y conduce a diferentes características de los perfiles de resonancia de la eficiencia de dispersión así como a una superior complejidad en el tratamiento teórico.

En los últimos años la DRR por uno y dos fonones ha sido el objeto de muchas investigaciones experimentales en diversos compuestos y aleaciones semiconductoras III-V y II-VI, obteniéndose valores absolutos de la eficiencia Raman alrededor de los puntos críticos E_0 y $E_0 + \Delta_0$ en diversas configuraciones de retrodispersión [77–86]. Como vimos en el Capítulo 4, hace algunos años se clarificó el papel de los excitones en procesos Raman de un fonón [14–16]. Ahora está bien establecido que para la mayoría de los compuestos semiconductores III-V y II-VI, incluso los que *a priori* presentan débiles efectos excitónicos (por ejemplo el GaSb, cuya energía de enlace del excitón es muy pequeña, ≈ 1.7 meV [15]), los excitones desempeñan un papel importante como estados intermedios en procesos resonantes de primer orden. Los resultados experimentales correspondientes a la DRR de segundo orden, sin embargo, han permanecido hasta ahora sin una explicación adecuada. Los análisis teóricos son bastante escasos y dispersos. Desde los artículos pioneros de Loudon [6,7] los avances en el cálculo de eficiencias de dispersión en la región de resonancia han sido muy limitados y, en particular, se ha evitado casi sistemáticamente la introducción de estados excitónicos por la complicación que añaden a los cálculos. A. K. Ganguly y J. L. Birman [8] y B. Bendow [89] dieron expresiones de la amplitud de dispersión para procesos mediados por el potencial de deformación, tomando en consideración excitones de Wannier como estados intermedios. Desgraciadamente, sus resultados son demasiado formales y no permiten la obtención de un perfil de resonancia. B. A. Weinstein y M. Cardona discutieron cuantitativamente, haciendo uso de la teoría dieléctrica, la DRR de segundo orden para procesos en que ambos fonones son emitidos simultáneamente [102]. D. C. Hamilton [103] evaluó la sección eficaz para la dispersión por dos fonones LO, en el caso de interacción Fröhlich, pero este artículo ha sido muy cuestionado y sus predicciones teóricas están en desacuerdo con los experimentos. También R. M. Martin realizó estudios teóricos considerando estados intermedios de electrones y huecos libres [104]. Más tarde, R. Zeyher [105] dio un tratamiento riguroso de la dispersión de segundo orden y comparó sus resultados con los datos experimentales disponibles (en valor relativo) en ese momento. Los cálculos se realizaron

tomando pares electrón-hueco no-correlacionados como estados intermedios en el proceso de dispersión (ver Apéndice C), y los intentos de ajustar por medio de esta teoría los perfiles de resonancia experimentales disponibles ahora en valor absoluto no son satisfactorios porque requieren valores no razonables para las anchuras de los estados, los cuales son incompatibles con los obtenidos en otro tipo de experimentos ópticos [77-79,81,83,84,106]. Parece pues obvio que la suposición de pares electrón-hueco no-correlacionados es excesiva para la mayor parte de los compuestos semiconductores estudiados y que la interacción de Coulomb (efectos excitónicos) debe ser importante para explicar los resultados experimentales obtenidos en las Referencias [80,83-86].

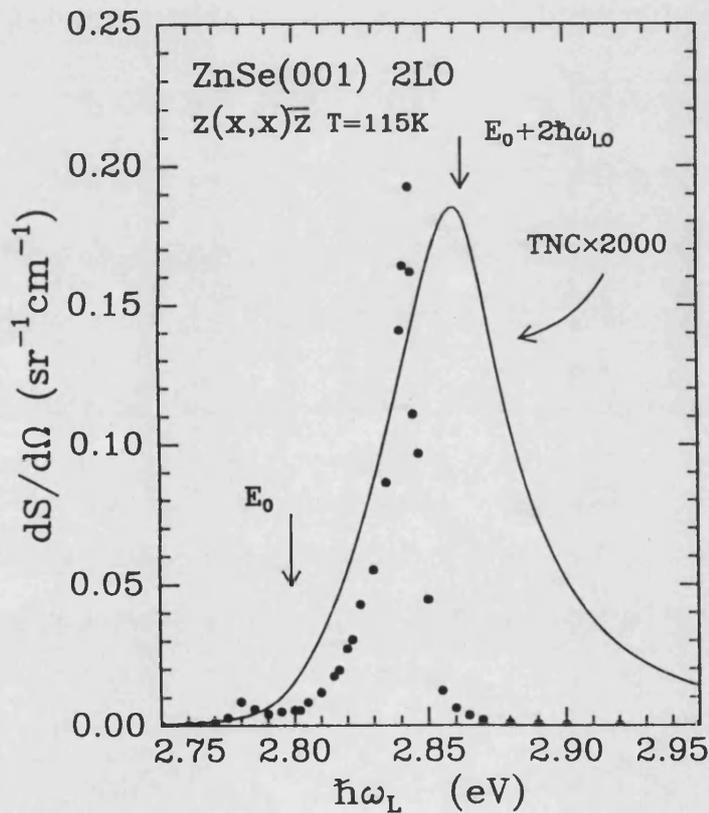


Figura 5.1: Perfil de resonancia para la DRR por dos fonones LO medido en el ZnSe (puntos experimentales tomados de la Referencia [85]). La línea discontinua representa un intento de ajuste mediante una TNC, utilizando parámetros adecuados para el ZnSe (ver Tabla 5.1).

Para ilustrar gráficamente la situación expuesta, reproducimos en la Figura 5.1 la eficiencia

de dispersión Raman por dos fonones LO medida por W. Limmer *et al.* en el ZnSe [85]. La línea representa el cálculo del perfil de resonancia mediante una TNC, con parámetros realistas. La curva ha sido multiplicada por un factor 2000. Se puede observar claramente que dicha teoría no puede dar cuenta de las peculiaridades del perfil de resonancia (valor absoluto de la eficiencia de dispersión, existencia de dos resonancias, anchura e intensidad relativa entre ellas, etc.). En este Capítulo nos proponemos mostrar que, al introducir excitones como estados intermedios en el proceso de dispersión, es posible explicar tanto la forma como los valores absolutos de los perfiles de resonancia obtenidos en los experimentos.

En la Sección 5.2 procederemos al cálculo formal de la amplitud de probabilidad correspondiente a la dispersión por dos fonones ópticos, en la forma más general posible. La Sección 5.3 estará dedicada a la obtención de la eficiencia de dispersión incluyendo efectos excitónicos. En la Sección 5.4 se presentará un análisis de los resultados teóricos, haciendo énfasis en las diferentes contribuciones de los estados excitónicos a la eficiencia Raman. Por último, la Sección 5.5 está dedicada a la comparación con los resultados experimentales.

5.2 Amplitud de probabilidad para la dispersión por dos fonones

La teoría de la dispersión Raman por dos fonones representa un grado de complicación aún mayor que la correspondiente de primer orden, fundamentalmente debido a que la conservación del vector de onda permite la participación de fonones fuera del centro de la ZB. La teoría microscópica de la dispersión Raman de segundo orden está básicamente contenida en la Referencia [8]. A parte de este tratamiento formal sólo existen en la literatura un cierto número de estudios que incorporan efectos excitónicos [107–111], pero se centran en el comportamiento de la intensidad Raman para energías muy superiores a la del borde de absorción, es decir fuera de resonancia. Nosotros explotaremos aquí el planteamiento teórico presentado en [8], que hemos resumido en el Capítulo 4, para obtener la dependencia de la eficiencia Raman con $\hbar\omega_L$ alrededor de la resonancia.

En el caso de la dispersión Raman por dos fonones, los estados inicial y final del sistema de vibraciones de la red son: $|i\rangle = |\dots n_{\nu_1, q_1} \dots n_{\nu_2, q_2} \dots\rangle$ y $|f\rangle = |\dots n_{\nu_1, q_1} + 1 \dots n_{\nu_2, q_2} + 1 \dots\rangle =$

$\hat{b}_{\nu_2, q_2}^\dagger \hat{b}_{\nu_1, q_1}^\dagger |i\rangle$, y la suma sobre estados finales se convierte en:

$$\sum_{|f\rangle} = \sum_{q_1, q_2} .$$

La probabilidad por unidad de tiempo para el proceso de DR de segundo orden puede expresarse nuevamente haciendo uso de la regla de oro de Fermi:

$$\mathcal{P}_{FI} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{FI}|^2 \delta(\hbar\omega_L - \hbar\omega_S - \hbar\omega_{\nu_1} - \hbar\omega_{\nu_2}) \quad (5.3)$$

Existen diversos tipos de procesos que pueden contribuir a la amplitud W_{FI} . En las Figuras 5.2 y 5.3 se muestran de forma diagramática algunos ejemplos típicos.¹

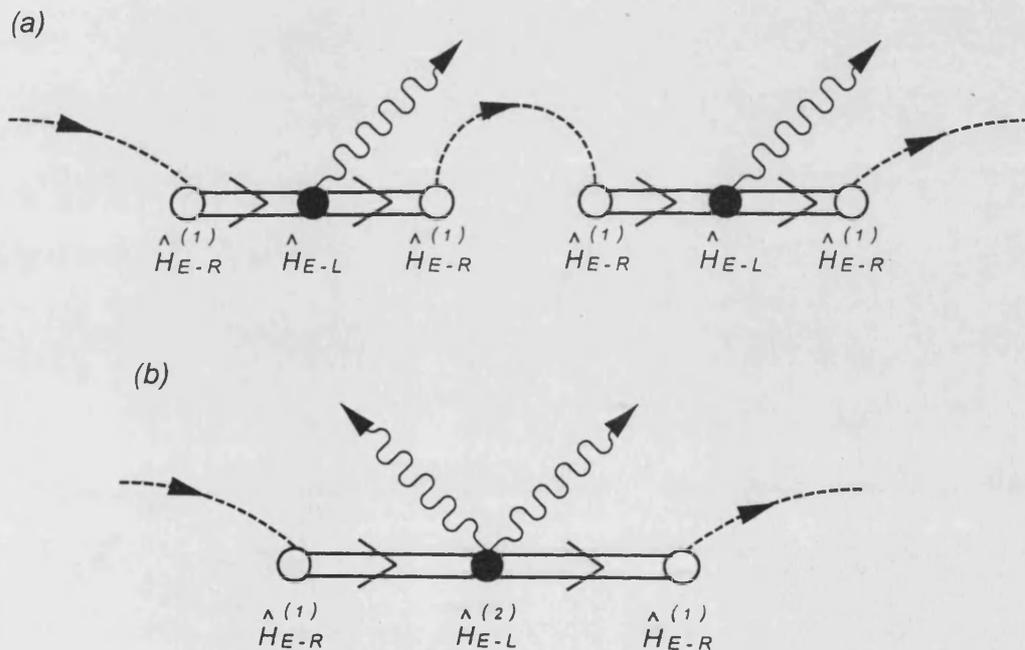


Figura 5.2: (a) Dispersión Raman por dos fonones que se obtiene a partir de dos procesos de primer orden enlazados por un fotón virtual, (b) proceso de dispersión en el que los dos fonones son emitidos en el mismo vértice de interacción.

El diagrama de la Figura 5.2(a) representa dos procesos de primer orden iterados, enlazados por la emisión y posterior reabsorción de un fotón virtual. Este proceso es de sexto orden

¹En realidad, estas Figuras muestran un determinado orden temporal para las interacciones. A partir de cada uno de los tres procesos representados es posible obtener un buen número de diagramas por permutación de los vértices de interacción [8,102]. La contribución relativa de estos otros diagramas depende de muchos factores, pero es despreciable cerca de la resonancia donde predominan los procesos representados en las Figuras 5.2 y 5.3.

en teoría de perturbaciones (6 vértices de interacción), está muy lejos de la resonancia, y puede, en general, despreciarse. El segundo proceso que se puede considerar, mostrado en la Figura 5.2(b), se caracteriza por la creación simultánea de los dos fonones en el mismo vértice de interacción. El correspondiente Hamiltoniano de interacción electrón-fonón procede del término que contiene la derivada segunda en el desarrollo del potencial cristalino en función de los desplazamientos atómicos. Aunque este término de la interacción electrón-fonón puede ser puntualmente importante [102,112], habitualmente se desprecia debido a la pequeña magnitud de la constante de acoplamiento, lo cual refleja que la probabilidad de creación simultánea de dos fonones es muy pequeña.

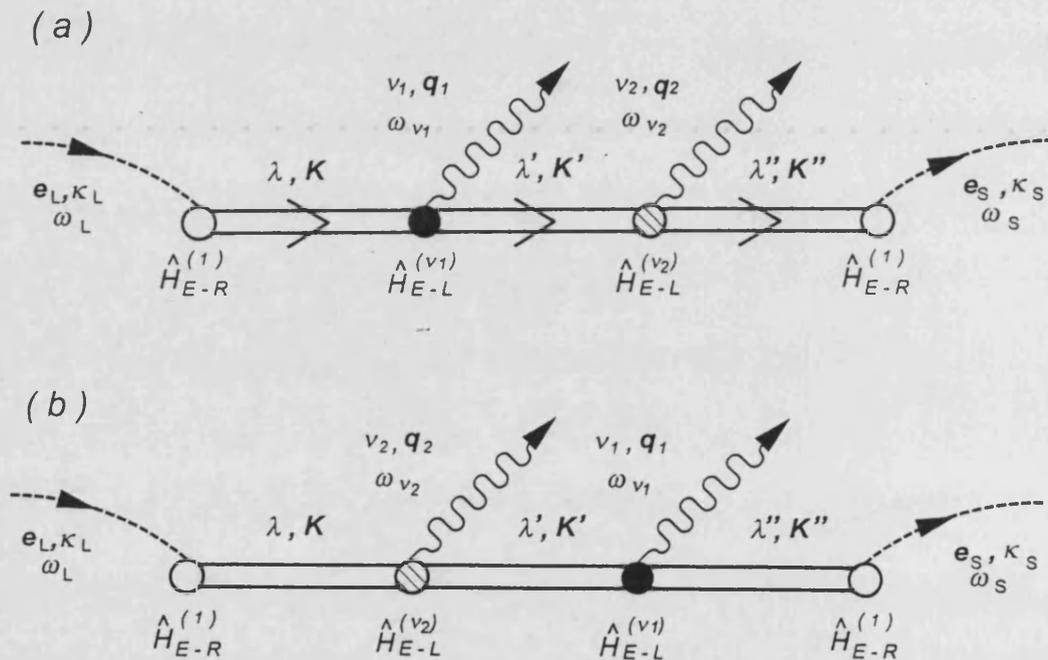


Figura 5.3: Procesos de emisión iterativa de dos fonones. Se presentan dos diagramas (a) y (b) en los que los vértices de interacción están intercambiados.

Por último, hemos detallado en los diagramas de la Figura 5.3 los procesos que nosotros vamos a considerar en este trabajo. Los procesos mostrados en la Figura 5.3 pueden interpretarse de la siguiente forma: un fotón incide sobre el cristal y crea un par $e-h$ (virtual). A continuación, se emite un fonón dispersando el par a otro estado intermedio. El siguiente paso consiste en la emisión de un segundo fonón que lleva al par $e-h$ al siguiente estado virtual. Finalmente, el electrón y el hueco se recombinan radiando el fotón dispersado. En la Figura 5.3 hemos representado dos diagramas similares, (a) y (b), para tener en cuenta la posibilidad de que

las interacciones y/o las ramas fonónicas puestas en juego sean diferentes. Hemos utilizado los superíndices $(\nu_{1,2})$ en \hat{H}_{E-F} para indicar la rama fonónica a que pertenece el fonón creado en cada vértice de interacción. En adelante supondremos que los efectos más salientes de la DRR por dos fonones se deben principalmente a una iteración de la interacción electrón-fonón en la forma reflejada en la Figura 5.3. Dichos procesos son de cuarto orden en teoría de perturbaciones, y la amplitud de probabilidad asociada se puede escribir como:

$$W_{FI} = \sum_{\lambda, K} \sum_{\lambda', K'} \sum_{\lambda'', K''} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}_{E-R}^{(1)} | \Psi_{\lambda'', K''} \rangle \langle \Psi_{\lambda'', K''} | \hat{H}_{E-F}^{(\nu_2)} | \Psi_{\lambda', K'} \rangle}{[\hbar\omega_S - \tilde{E}_{\lambda''}(K'')]} \\ \times \frac{\langle \Psi_{\lambda', K'} | \hat{H}_{E-F}^{(\nu_1)} | \Psi_{\lambda, K} \rangle \langle \Psi_{\lambda, K} | \hat{H}_{E-R}^{(1)} | \Psi_0 \rangle}{[\hbar\omega_L - \hbar\omega_{\nu_1} - \tilde{E}_{\lambda'}(K')] [\hbar\omega_L - \tilde{E}_{\lambda}(K)]} + \left(\begin{array}{l} \nu_1 \leftrightarrow \nu_2 \\ \mathbf{q}_1 \leftrightarrow \mathbf{q}_2 \end{array} \right).$$

En la anterior expresión el primer término representa la amplitud asociada al diagrama (a) de la Figura 5.3 y el paréntesis indica que la amplitud del diagrama (b) se obtiene haciendo los cambios $\nu_1 \leftrightarrow \nu_2$ y $\mathbf{q}_1 \leftrightarrow \mathbf{q}_2$. Si los vértices de interacción y las ramas fonónicas son iguales ambos diagramas dan la misma contribución. En ese caso basta con considerar uno de ellos y dividir $|W_{FI}|^2$ por 2. Si introducimos los coeficientes de acoplamiento S y T (ver Capítulo 3), la amplitud de probabilidad se escribe como:

$$W_{FI} = \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \kappa_L - \kappa_S} \left[\sum_{\lambda, \lambda', \lambda''} \frac{T_{\lambda}^{(\sigma_L)}(\kappa_L)^* S_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\nu_1)}(\kappa_L, \kappa_L - \mathbf{q}_1)}{[\hbar\omega_L - \tilde{E}_{\lambda}(\kappa_L)]} \right. \\ \left. \times \frac{S_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\nu_2)}(\kappa_L - \mathbf{q}_1, \kappa_S) T_{\lambda''}^{(\sigma_S)}(\kappa_S)}{[\hbar\omega_L - \hbar\omega_{\nu_1} - \tilde{E}_{\lambda'}(\kappa_L - \mathbf{q}_1)] [\hbar\omega_S - \tilde{E}_{\lambda''}(\kappa_S)]} + \left(\begin{array}{l} \nu_1 \leftrightarrow \nu_2 \\ \mathbf{q}_1 \leftrightarrow \mathbf{q}_2 \end{array} \right) \right] \quad (5.4)$$

Hemos empleado la conservación de energía que aparece en la Ecuación (5.3), y que en adelante se dará por sobreentendida. Vemos asimismo que aparece la conservación del vector de onda a través de la delta $\delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \kappa_L - \kappa_S}$. Supondremos la aproximación dipolar para el campo de radiación, por lo cual $\mathbf{q}_1 \simeq -\mathbf{q}_2 \equiv \mathbf{q}$ (la dispersión Raman por dos fonones es dipolar-permitida). La suma sobre estados fonónicos finales se transforma en:

$$\sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \delta_{\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2, \kappa_L - \kappa_S} \xrightarrow{\kappa_{L,S} \simeq 0} \sum_{\mathbf{q}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q, \quad (5.5)$$

y la amplitud (5.4) se reescribe como:

$$W_{FI} = \sum_{\lambda, \lambda', \lambda''} \frac{T_{\lambda}^{(\sigma_L)}(0)^*}{\hbar\omega_L - \tilde{E}_{\lambda}(0)} \left[\frac{S_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\nu_1)}(0, -\mathbf{q}) S_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\nu_2)}(-\mathbf{q}, 0)}{\hbar\omega_L - \hbar\omega_{\nu_1} - \tilde{E}_{\lambda'}(-\mathbf{q})} + \left(\begin{array}{l} \nu_1 \leftrightarrow \nu_2 \\ \mathbf{q} \leftrightarrow -\mathbf{q} \end{array} \right) \right] \frac{T_{\lambda''}^{(\sigma_S)}(0)}{\hbar\omega_S - \tilde{E}_{\lambda''}(0)}. \quad (5.6)$$

Resulta inmediato constatar que la Ecuación (5.6) permite interpretar el proceso Raman como la sucesión de dos pasos: primero, el fotón incidente crea, asistido por la emisión de un fonón, un par $e-h$ virtual con vector de onda total no nulo, que posteriormente se recombina con la emisión de otro fonón y del fotón dispersado. En ambos procesos se relaja la conservación de energía (excitación virtual), que sólo se cumple para el proceso global, como ya discutimos en el Capítulo 4.

Para proseguir con el análisis de la amplitud de probabilidad, consideremos nuevamente una secuencia de bandas concreta en el proceso de dispersión:

$$\text{estado fundamental} \xrightarrow{\hat{H}_{E-R}^{(1)}} (v_1 c_1) \xrightarrow{\hat{H}_{E-F}} (v_2 c_2) \xrightarrow{\hat{H}_{E-F}} (v_3 c_3) \xrightarrow{\hat{H}_{E-R}^{(1)}} \text{estado fundamental} .$$

Utilizando las expresiones explícitas para los coeficientes de acoplamiento S y T (este último para transiciones directas permitidas), la amplitud resulta ser:

$$\begin{aligned} W_{FI} = C_0 \frac{(e_L \cdot p_{c_1 v_1})(e_S^* \cdot p_{v_3 c_3})}{m_0} & \left\{ \sum_{\lambda'} \frac{1}{E_{\nu_1}^{(2)}(\mathbf{q}) - \Delta E_{\lambda'} + i\Gamma_{\lambda'}(-\mathbf{q})} \right. \\ & \times \left[\sum_{\lambda} \frac{\varphi_{\lambda}(0)^* \left[\delta_{v_1, v_2} C_{c_2, c_1}^{(\nu_1)}(\mathbf{q}) I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(-\mathbf{q}_e) - \delta_{c_2, c_1} C_{v_1 v_2}^{(\nu_1)}(\mathbf{q}) I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(\mathbf{q}_h) \right]}{E_L^{(1)} - \Delta E_{\lambda} + i\Gamma_{\lambda}(0)} \right] \\ & \times \left[\sum_{\lambda} \frac{\varphi_{\lambda}(0) \left[\delta_{v_2, v_3} C_{c_3 c_2}^{(\nu_2)}(\mathbf{q}) I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(\mathbf{q}_e) - \delta_{c_3, c_2} C_{v_2, v_3}^{(\nu_2)}(\mathbf{q}) I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(-\mathbf{q}_h) \right]}{E_S^{(3)} - \Delta E_{\lambda} + i\Gamma_{\lambda}(0)} \right] \\ & \left. + \left(\begin{array}{c} \nu_1 \leftrightarrow \nu_2 \\ \mathbf{q} \leftrightarrow -\mathbf{q} \end{array} \right) \right\} , \end{aligned} \quad (5.7)$$

donde hemos utilizado la notación:

$$E_L^{(1)} = \hbar\omega_L - E_g^{(1)} , \quad (5.8a)$$

$$E_{\nu_{1,2}}^{(2)}(\mathbf{q}) = \hbar\omega_L - \hbar\omega_{\nu_{1,2}} - \frac{\hbar^2 \mathbf{q}^2}{2M_2} - E_g^{(2)} , \quad (5.8b)$$

$$E_S^{(3)} = \hbar\omega_S - E_g^{(3)} , \quad (5.8c)$$

y recordamos que :

$$\mathbf{q}_{e,h} = \frac{m_{v_2, c_2}}{m_{c_2} + m_{v_2}} \mathbf{q} . \quad (5.9)$$

A la vista de la Ecuación (5.7) queda claro que los efectos de resonancia en la eficiencia de dispersión se van a manifestar cuando los denominadores se anulen, es decir, cuando existan estados excitados intermedios cuya energía sea igual a $\hbar\omega_L$ (energía del fotón incidente), $\hbar\omega_L -$

$\hbar\omega_{\nu_{1,2}}$ (tras la emisión del primer fonón) y/o $\hbar\omega_S$ (energía del fotón dispersado). Se dice entonces que los estados excitados intermedios, en principio virtuales, se hacen reales y la intensidad aumenta extraordinariamente.

5.3 Eficiencia Raman. Efectos excitónicos

La Ecuación (5.7) es un resultado general puesto que en su deducción no ha sido necesario especificar la forma de la estructura de bandas del material, ni la naturaleza de la correlación electrón-hueco, ni de los vértices de interacción electrón-fonón. En esta Sección particularizaremos el resultado obtenido teniendo en cuenta las características propias de los materiales con la estructura de la blenda.

Dependiendo del conjunto de estados que se emplee en los pasos intermedios del proceso de dispersión surgen diferentes resultados teóricos. Aquí tomaremos para las excitaciones de par $e-h$ estados excitónicos hidrogenoides, utilizando la representación dada en el Apéndice A.

Es evidente que pueden presentarse diversas posibilidades cuando se analiza la dispersión Raman de segundo orden: dispersión por dos fonones LO, por dos fonones TO, o por un fonón LO y uno TO. Cada una de estas tres posibilidades se distinguen en el espectro de radiación dispersada porque se encuentran en posiciones con un corrimiento Raman diferente. A esta multiplicidad ha de añadirse la existencia de diferentes mecanismos de interacción electrón-fonón (potencial de deformación, DP, e interacción Fröhlich, F) que pueden participar en el proceso de dispersión.

Los fonones LO pueden crearse vía potencial de deformación o vía interacción Fröhlich (para reflejar estas posibilidades emplearemos la notación LO(DP) y LO(F)), mientras que los fonones TO se emiten necesariamente a través de la interacción por potencial de deformación. Estas consideraciones nos permiten realizar la siguiente clasificación:

$$\begin{array}{l}
 \text{Dispersión por un fonón LO y un fonón TO} \left\{ \begin{array}{l} \boxed{\text{caso LO(DP)+TO}} \\ \boxed{\text{caso LO(F)+TO}} \end{array} \right. \\
 \\
 \text{Dispersión por dos fonones LO} \left\{ \begin{array}{l} \boxed{\text{caso 2LO(F)}} \\ \text{caso 2LO(DP)} \\ \text{caso LO(F)+LO(DP)} \end{array} \right. \\
 \\
 \text{Dispersión por dos fonones TO} \left\{ \text{caso 2TO} \right.
 \end{array}$$

En principio, la intensidad observada, por ejemplo en un experimento Raman de dispersión por dos fonones LO, puede contener contribuciones de los tres tipos de procesos: 2LO(F), LO(F)+LO(DP) y 2LO(DP), ya que conducen al mismo estado final. Para comparar el resultado teórico con la intensidad experimental habría que realizar la suma coherente de las amplitudes correspondientes a los tres procesos y posteriormente tomar el módulo cuadrado de la cantidad obtenida. En la DR de primer orden, para seleccionar el mecanismo de interacción, se recurre a las reglas de selección de polarización [113]. En la dispersión de segundo orden la situación no es tan sencilla, ya que participan fonones de fuera del centro de la ZB, y resulta complicado realizar un análisis teniendo en cuenta la simetría de los fonones con valores arbitrarios de q . Para hacer más clara la exposición de nuestros resultados estudiaremos los diferentes canales de dispersión de forma separada. Esto equivale, en cierto modo, a suponer que es posible encontrar configuraciones experimentales particulares, escogiendo la polarización de la luz incidente y dispersada y la superficie de incidencia del cristal, de forma que los diferentes procesos elementales puedan aislarse.²

Hay que observar también que no todos los casos presentados en la clasificación anterior son esencialmente diferentes. Así, los procesos 2LO(DP) y 2TO son isomorfos al proceso LO(DP)+TO, y el proceso LO(F)+LO(DP) es formalmente idéntico al proceso LO(F)+TO. Nos bastará entonces con estudiar detalladamente los procesos $\boxed{LO(DP) + TO}$, $\boxed{LO(F) + TO}$ y $\boxed{2LO(F)}$, ya que mediante los cambios apropiados ($\omega_{LO} \leftrightarrow \omega_{TO}$, $\hat{D}^{(LO)} \leftrightarrow \hat{D}^{(TO)}$, ...) se pueden obtener fácilmente las expresiones de la eficiencia Raman para el resto de los procesos.

5.3.1 Dispersión Raman por un fonón LO y un fonón TO: caso LO(DP)+TO

En este caso, el proceso de dispersión se debe a una iteración del potencial de deformación. Haciendo uso de las expresiones (4.10), (5.3) y (5.7) es posible escribir la eficiencia Raman como:

$$\frac{dS}{d\Omega_S} = (N_{LO} + 1) (N_{TO} + 1) S_0 \left(V \frac{3}{4} \frac{\bar{u}_{LO}}{a_0} \frac{\bar{u}_{TO}}{a_0} d_0^2 \right)^2$$

²En este trabajo no hemos intentado elucidar cuáles son estas configuraciones, sino que nos hemos centrado en el estudio del perfil de resonancia y valor absoluto de la eficiencia Raman, para las diversas combinaciones de fonones y mecanismos de interacción posibles.

$$\times \int_0^{+\infty} q^2 dq \left| \sum_{v_1, v_2, v_3} \mathcal{C}_a(v_1, v_2, v_3) \mathcal{W}_{v_1, v_2, v_3}^{(a)}(q) + \mathcal{C}_b(v_1, v_2, v_3) \mathcal{W}_{v_1, v_2, v_3}^{(b)}(q) \right|^2, \quad (5.10)$$

donde la constante S_0 es:

$$S_0 = \frac{1}{2\pi^2} \sigma_0 \left(\frac{\omega_S}{\omega_L} \right)^2 \frac{\eta_S}{\eta_L} \left(\frac{P^2}{m_0} \right)^2. \quad (5.11)$$

$\sigma_0 = r_e^2 \simeq 10^{-29} \text{ m}^2$ es la sección eficaz Compton del electrón libre.

Las funciones $\mathcal{C}_{a,b}(v_1, v_2, v_3) \mathcal{W}_{v_1, v_2, v_3}^{(a,b)}(q)$ representan las contribuciones de los diagramas (a) y (b) de la Figura 5.3, para la secuencia de bandas (v_1, v_2, v_3) . Los factores numéricos adimensionales $\mathcal{C}_{a,b}(v_1, v_2, v_3)$ pesan las contribuciones de las diferentes secuencias de bandas, y vienen dados por:

$$\mathcal{C}_a(v_1, v_2, v_3) = \frac{1}{P^2 d_0^2} \langle c | e_L \cdot \hat{p} | v_1 \rangle \langle v_1 | \hat{D}^{(LO)} | v_2 \rangle \langle v_2 | \hat{D}^{(TO)} | v_3 \rangle \langle v_3 | e_S^* \cdot \hat{p} | c \rangle, \quad (5.12)$$

$$\mathcal{C}_b(v_1, v_2, v_3) = \frac{1}{P^2 d_0^2} \langle c | e_L \cdot \hat{p} | v_1 \rangle \langle v_1 | \hat{D}^{(TO)} | v_2 \rangle \langle v_2 | \hat{D}^{(LO)} | v_3 \rangle \langle v_3 | e_S^* \cdot \hat{p} | c \rangle. \quad (5.13)$$

Las funciones de Bloch que aparecen en estas expresiones se puede encontrar en la Ecuación (2.7) y la representación matricial del potencial de deformación $\hat{D}^{(\nu)}$, $\nu = \text{LO}, \text{TO}$, viene dada por (3.66).

Por otro lado, la función $\mathcal{W}^{a,b}(q)$, que contiene los efectos excitónicos, puede expresarse como:

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{v_1, v_2, v_3}^{(a)}(q) &= \sum_{\xi', \mu'} \frac{1}{E_{\text{LO}}^{(2)} - \Delta E_{\xi'} + i\Gamma_{\xi'}(q)} \\ &\times \left[\sum_{\xi} \frac{\varphi_{\xi}(0)^* I_{\xi, 0 \rightarrow \xi', \mu'} \left(\frac{m_c}{M_2} q \right)}{E_L^{(1)} - \Delta E_{\xi} + i\Gamma_{\xi}(0)} \right] \left[\sum_{\xi''} \frac{\varphi_{\xi''}(0) I_{\xi'', 0 \rightarrow \xi', \mu'} \left(\frac{m_c}{M_2} q \right)}{E_S^{(3)} - \Delta E_{\xi''} + i\Gamma_{\xi''}(0)} \right]. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Para escribir la anterior expresión se han aprovechando las propiedades de los elementos de matriz obtenidos en el Apéndice B. $\mathcal{W}_{v_1, v_2, v_3}^{(b)}(q)$ se obtiene a partir de (5.14) reemplazando la etiqueta LO por TO en todos los sitios.

5.3.2 Dispersión Raman por un fonón LO y un fonón TO: caso LO(F)+TO

Si el fonón LO se emite debido a la interacción Fröhlich la eficiencia Raman se puede escribir como:

$$\frac{dS}{d\Omega_S} = (N_{\text{LO}} + 1) (N_{\text{TO}} + 1) S_0 \left(|C_F| \sqrt{V} \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\bar{u}_{\text{TO}}}{a_0} d_0 \right)^2$$

$$\times \int_0^{+\infty} q^2 dq \left| \frac{1}{q} \sum_{v_1, v_2} \mathcal{C}(v_1, v_2) [\mathcal{W}_{v_1, v_2}^{(a)}(q) + \mathcal{W}_{v_1, v_2}^{(b)}(q)] \right|^2 \quad (5.15)$$

Obsérvese que debido al carácter intrabanda de la interacción Fröhlich, sólo intervienen dos bandas de valencia, v_1 y v_2 , en el proceso de dispersión. El factor $\mathcal{C}(v_1, v_2)$ es:

$$\mathcal{C}(v_1, v_2) = \frac{1}{P^2 d_0} \langle c | e_L \cdot \hat{p} | v_1 \rangle \langle v_1 | \hat{D}^{(TO)} | v_2 \rangle \langle v_2 | e_S^* \cdot \hat{p} | c \rangle \quad (5.16)$$

Las funciones $\mathcal{W}_{v_1, v_2}^{(a, b)}(q)$, asociadas a los diagramas (a) y (b) de la Figura 5.3, tienen la forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{v_1, v_2}^{(a)}(q) &= \sum_{\xi', \nu'} \frac{1}{E_{LO}^{(1)} - \Delta E_{\xi'} + i\Gamma_{\xi'}(q)} \\ &\times \left\{ \sum_{\xi} \frac{\varphi_{\xi}(0)^*}{E_L^{(1)} - \Delta E_{\xi} + i\Gamma_{\xi}(0)} \left[(-1)^l I_{\xi, 0 \rightarrow \xi', \nu'} \left(\frac{m_{v_1}}{M_1} q \right) - I_{\xi, 0 \rightarrow \xi', \nu'} \left(\frac{m_c}{M_1} q \right) \right] \right\} \\ &\times \left\{ \sum_{\xi''} \frac{\varphi_{\xi''}(0)}{E_S^{(2)} - \Delta E_{\xi''} + i\Gamma_{\xi''}(0)} I_{\xi'', 0 \rightarrow \xi', \nu'} \left(\frac{m_c}{M_2} q \right) \right\} \quad (5.17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{v_1, v_2}^{(b)}(q) &= \sum_{\xi', \nu'} \frac{1}{E_{TO}^{(2)} - \Delta E_{\xi'} + i\Gamma_{\xi'}(q)} \\ &\times \left\{ \sum_{\xi} \frac{\varphi_{\xi}(0)^*}{E_L^{(1)} - \Delta E_{\xi} + i\Gamma_{\xi}(0)} I_{\xi, 0 \rightarrow \xi', \nu'} \left(\frac{m_c}{M_2} q \right) \right\} \\ &\times \left\{ \sum_{\xi''} \frac{\varphi_{\xi''}(0)}{E_S^{(2)} - \Delta E_{\xi''} + i\Gamma_{\xi''}(0)} \left[(-1)^l I_{\xi'', 0 \rightarrow \xi', \nu'} \left(\frac{m_{v_2}}{M_2} q \right) - I_{\xi'', 0 \rightarrow \xi', \nu'} \left(\frac{m_c}{M_2} q \right) \right] \right\} \quad (5.18) \end{aligned}$$

5.3.3 Dispersión Raman por dos fonones LO: caso 2LO(F)

La dispersión Raman por dos fonones LO puede producirse a través de diferentes canales: los dos fonones LO se emiten debido a la misma interacción, bien Fröhlich bien potencial de deformación, o puede suceder que los dos fonones sean creados via interacciones diferentes. Analizaremos en detalle únicamente el caso 2LO(F), en el que el proceso de dispersión se debe a una iteración de la interacción Fröhlich. La eficiencia Raman se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\Omega_S} &= (N_{LO} + 1)^2 S_0 |C_F|^4 \\ &\times \int_0^{+\infty} q^2 dq \frac{1}{2} \left| \frac{1}{q^2} \sum_v \mathcal{C}(v) \mathcal{W}_v(q) \right|^2 \quad (5.19) \end{aligned}$$

En el caso 2LO(F) los diagramas (a) y (b) de la Figura 5.3 representan la misma contribución y por tanto sólo se debe considerar uno de ellos, y se debe dividir el cuadrado de la amplitud por

2. Observemos que, debido al carácter intrabanda de la interacción Fröhlich, en todo el proceso sólo intervienen estados excitónicos de la rama caracterizada por los índices de banda (vc). El factor de peso $C(v)$ viene dado por:

$$C(v) = \frac{1}{P^2} \langle c | \mathbf{e}_L \cdot \hat{\mathbf{p}} | v \rangle \langle v | \mathbf{e}_S^* \cdot \hat{\mathbf{p}} | c \rangle \quad , \quad (5.20)$$

La función $\mathcal{W}_v(q)$ tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_v(q) &= \sum_{\xi', \nu'} \frac{1}{E_{LO} - \Delta E_{\xi'} + i\Gamma_{\xi'}(q)} \\ &\times \left\{ \sum_{\xi} \frac{\varphi_{\xi}(0)^*}{E_L - \Delta E_{\xi} + i\Gamma_{\xi}(0)} \left[(-1)^l I_{\xi, 0 \rightarrow \xi', \nu'} \left(\frac{m_v}{M} q \right) - I_{\xi, 0 \rightarrow \xi', \nu'} \left(\frac{m_c}{M} q \right) \right] \right\} \\ &\times \left\{ \sum_{\xi''} \frac{\varphi_{\xi''}(0)}{E_S - \Delta E_{\xi''} + i\Gamma_{\xi''}(0)} \left[(-1)^l I_{\xi'', 0 \rightarrow \xi', \nu'} \left(\frac{m_v}{M} q \right) - I_{\xi'', 0 \rightarrow \xi', \nu'} \left(\frac{m_c}{M} q \right) \right] \right\} \quad . \quad (5.21) \end{aligned}$$

En el Apéndice C reproducimos las expresiones presentadas aquí para el caso en que se desprecia la interacción electrón-hueco en los estados intermedios del proceso de dispersión.

5.4 Análisis del modelo

El modelo presentado en la Sección 5.3 nos va a permitir la comparación con los resultados experimentales obtenidos en valor absoluto en materiales con la estructura de la blenda. No obstante, antes de proceder a dicha comparación, vamos a aprovechar en esta Sección las expresiones obtenidas para realizar una discusión que nos permitirá comprender mejor como influyen los efectos excitónicos en la DRR de segundo orden.

Los resultados teóricos de la Sección anterior pueden aplicarse directamente al caso de materiales en que se pueden distinguir diferentes series excitónicas, cada una con su energía de enlace y radio de Bohr (por ejemplo, cristales con la estructura de la wurtzita como el CdS, o cristales con la estructura de la blenda sometidos a tensión uniaxial). En el caso de los cristales con la estructura de la blenda, la degeneración y el acoplamiento de las bandas en el entorno del punto Γ implica cierta ambigüedad en el tratamiento de los correspondientes estados excitónicos si se desea mantener la aproximación hidrogenoide de Wannier (ver Capítulo 3). En este trabajo, para obtener resultados numéricos a partir de las expresiones teóricas planteadas hemos elegido un procedimiento que nos parece aceptable, y que se ha utilizado habitualmente en la literatura [14–16]. En cualquier caso, las principales consecuencias que vamos a extraer no

dependen de forma fundamental de este procedimiento. En primer lugar, aunque los materiales con la estructura de la blenda poseen tres bandas de valencia, dos de ellas están degeneradas en el punto Γ y experimentalmente sólo se observa una serie excitónica con un único Rydberg alrededor del gap E_0 [114]. Puesto que la interacción Fröhlich es intrabanda, en los procesos tipo 2LO(F) el hueco no puede cambiar de banda al interactuar con las vibraciones de la red. Nos parece entonces un buen procedimiento considerar dos ramas excitónicas, excitones ligeros y excitones pesados, asociadas al gap E_0 . Ambas ramas deben poseer el mismo Rydberg R , que coincide con el medido experimentalmente, pero les asignaremos diferentes radios de Bohr a_{hh} y a_{lh} , obtenidos a partir de las correspondientes masas m_{hh} y m_{lh} , mediante la relación:

$$a_{hh,lh} = a_H \sqrt{\frac{R_H}{R} \frac{m_0}{\mu_{hh,lh}}} \quad , \quad \frac{1}{\mu_{hh,lh}} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{hh,lh}} \quad . \quad (5.22)$$

a_H y R_H son el radio de Bohr y Rydberg del átomo de hidrógeno, y m_e es aquí la masa de la banda de conducción Γ_6 . Por otro lado, existe una rama excitónica desacoplada asociada al gap $E_0 + \Delta_0$. El correspondiente Rydberg R_{so} puede tomarse de medidas experimentales, si se ha podido resolver, o puede calcularse a partir de las masas de la banda de conducción m_e y de la banda de valencia de spin-órbita m_{so} , mediante la expresión (A.1). Correspondientemente, se asigna a esta serie excitónica un radio de Bohr dado por:

$$a_{so} = a_H \sqrt{\frac{R_H}{R_{so}} \frac{m_0}{\mu_{so}}} \quad , \quad \frac{1}{\mu_{so}} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_{so}} \quad . \quad (5.23)$$

La suma que aparece en (5.19) tendrá, en el caso de los materiales tipo blenda, tres contribuciones:

$$\sum_v \mathcal{C}(v) \mathcal{W}_v(q) = \mathcal{C}(v_{hh}) \mathcal{W}_{hh}(q) + \mathcal{C}(v_{lh}) \mathcal{W}_{lh}(q) + \mathcal{C}(v_{so}) \mathcal{W}_{so}(q) \quad .$$

En nuestros cálculos sólo hemos incluido una rama excitónica: Si el gap E_0 está suficientemente separado del gap $E_0 + \Delta_0$ ($\Delta_0 \gg 2\hbar\omega_{LO}$), el perfil de resonancia en las cercanías de E_0 está completamente gobernado por los efectos excitónicos asociados a las bandas de valencia de huecos ligeros y pesados. Sin embargo, la contribución del excitón ligero puede despreciarse en la mayoría de los casos [115], y para todos los efectos basta con considerar la rama excitónica generada por la banda de valencia de huecos pesados cuando se estudia el comportamiento resonante alrededor del pc E_0 . Por otro lado, es obvio que si Δ_0 es suficientemente grande, para analizar la resonancia en el gap $E_0 + \Delta_0$ es suficiente con considerar la serie excitónica generada por el par de bandas ($v_{so}c$).

En el caso en que intervenga el potencial de deformación en el proceso de dispersión, el hueco sufre necesariamente transiciones interbanda. Si el valor de Δ_0 es suficientemente grande, los términos de tres bandas que involucren transiciones entre huecos de las bandas Γ_3 y la banda Γ_7 deben ser despreciables, ya que uno de los denominadores de la amplitud de probabilidad se encuentra muy lejos de la resonancia. Por tanto, en la región de resonancia alrededor del punto E_0 sólo es necesario considerar transiciones entre los huecos pesados y los huecos ligeros. En este caso, puesto que la interacción por potencial de deformación mezcla las bandas, el procedimiento que seguiremos es considerar el proceso como un proceso intrabanda con un "hueco promedio" que refleje de alguna forma las características de los huecos pesado y ligero. Para ello utilizaremos un valor promedio de la masa reducida μ dado por:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{\tilde{m}_h} \quad , \quad \frac{1}{\tilde{m}_h} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{m_{lh}} + \frac{1}{m_{hh}} \right) \quad (5.24)$$

A partir de este valor e introduciendo el valor del Rydberg medido experimentalmente, extraeremos un radio de Bohr promedio:

$$\tilde{a} = a_H \sqrt{\frac{R_H}{R} \frac{m_0}{\mu}} \quad (5.25)$$

En cuanto a las anchuras de los estados excitónicos, $\Gamma_\lambda(\mathbf{K})$ ($\lambda \equiv (\xi, l, m)$), las hemos considerado independientes de l, m y \mathbf{K} . Además, hemos considerado que la anchura de los estados del espectro continuo es independiente de k , e igual a un valor constante Γ_c , y hemos introducido en nuestros cálculos la relación de interpolación empírica [116]:

$$\Gamma_n = \Gamma_c - \frac{\Gamma_c - \Gamma_{1s}}{n^2} \quad ,$$

donde Γ_{1s} denota la anchura del estado $1s$ ($n = 1, l = 0, m = 0$) del espectro discreto.

Obviamente, al hacer los cálculos de eficiencia Raman no es posible realizar las sumas infinitas que aparecen en las Ecuaciones (5.10), (5.15) y (5.19); debido a que el tiempo de cálculo en el ordenador es limitado es necesario truncarlas en algún momento y retener sólo algunos términos. En los resultados presentados en este Capítulo hemos mantenido los elementos de matriz:

$$I_{n',0 \rightarrow n,l} \quad n', n = 1, 2, 3, 4 \quad l = 0, \dots, n-1$$

$$I_{k',0 \rightarrow n,l} \quad n = 1, 2, 3, 4 \quad l = 0, \dots, n-1$$

$$I_{n',0 \rightarrow k,l} \quad n' = 1, 2, 3, 4 \quad l = 0, 1, 2, 3 \quad , \text{ y}$$

$$I_{k',0 \rightarrow k,0}$$

5.4.1 Estudio de los diferentes mecanismos de dispersión

Es interesante estudiar comparativamente los diferentes canales de dispersión expuestos en la Sección anterior, para ver las diferencias que presentan sus perfiles de resonancia, y los correspondientes valores absolutos. Como hemos dicho antes, básicamente existen tres posibilidades diferentes, distinguibles experimentalmente, dispersión por dos fonones LO, por dos fonones TO y por un fonón LO y otro TO. En este apartado compararemos los procesos 2LO(F), LO(F)+TO y 2TO.³ Para realizar la comparación hemos escogido como semiconductor modelo el ZnSe (los parámetros empleados pueden encontrarse en la Tabla 5.1), y hemos calculado el perfil de resonancia en la región del gap E_0 . En la Figura 5.4 presentamos los resultados obtenidos teniendo en cuenta las prescripciones explicadas en la Sección anterior.

La primera característica que hay que resaltar es que en los tres procesos los rasgos más importantes de los perfiles de resonancia tienen lugar cuando $\hbar\omega_L \simeq E_1, \equiv E_0 - R$ (resonancia de entrada) y $\hbar\omega_S = \hbar\omega_L - \hbar\omega_{\nu_1} - \hbar\omega_{\nu_2} \simeq E_1$, (resonancia de salida). En los procesos representados en la Figura 5.4 la resonancia de salida tiene lugar para diferentes valores de $\hbar\omega_L$ ya que en cada caso los fonones emitidos poseen diferente frecuencia. Se observa que la resonancia de salida es siempre mucho más intensa que la de entrada. Veremos en la siguiente Sección que esto es debido a que en la resonancia de salida existe una configuración de estados excitónicos intermedios que anula más de un denominador en la expresión (5.7) (resonancia múltiple, doble o triple), mientras que en la resonancia de entrada sólo puede anularse el primer denominador. Para energías por encima de la resonancia de salida sigue existiendo la posibilidad de resonancia múltiple, pero los estados resonantes se alejan del borde de absorción, y la eficiencia disminuye progresivamente.

Es ilustrativo comparar los resultados de la Figura 5.4 con los que se obtienen despreciando los efectos excitónicos (ver Figura C.1 en el Apéndice C, donde se presentan los perfiles de resonancia obtenidos mediante la TNC con los mismos parámetros del ZnSe), para enfatizar las diferencias entre ambas teorías. Los resultados correspondientes a la TNC son cualitativa y cuantitativamente diferentes que los obtenidos mediante el modelo excitónico: los valores absolutos de la eficiencia Raman son sistemáticamente varios órdenes de magnitud menores en

³En el caso 2LO(F) sólo se ha incluido la contribución \mathcal{W}_{hh} . En los otros dos casos se ha considerado un hueco promedio en la forma explicada más arriba. Para comparar los diferentes procesos hemos tomado los correspondientes factores de peso \mathcal{C} iguales a 1.

el primer modelo que en el segundo. Así pues, la primera conclusión es que la presencia de los efectos excitónicos realza considerablemente el comportamiento resonante de la eficiencia Raman también en procesos de segundo orden. El modelo de pares $e-h$ no-correlacionados también presenta un máximo en la eficiencia a altas energías, pero este se encuentra desplazado por una distancia igual a R ($\hbar\omega_S = E_0$) respecto de la resonancia de salida correspondiente al modelo excitónico. Además, la TNC no predice la aparición de una resonancia de entrada para energías $\hbar\omega_L$ en las cercanías del gap E_0 .

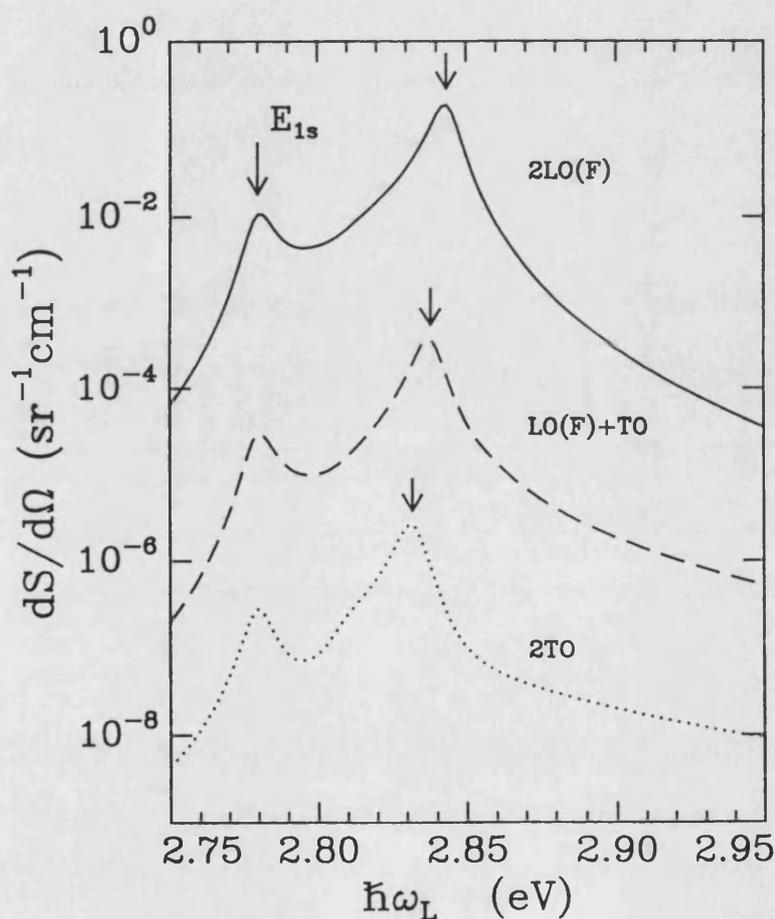


Figura 5.4: Perfil de resonancia del ZnSe alrededor del gap E_0 , calculado mediante el modelo excitónico de la Sección 5.3, para los procesos 2LO(F), LO(F)+TO y 2TO. Los parámetros del ZnSe utilizados se pueden encontrar en la Tabla 5.1.

Los perfiles de resonancia obtenidos mediante el modelo excitónico para los tres tipos de

procesos de la Figura 5.4 son muy similares, pero el correspondiente valor absoluto difiere drásticamente. El proceso más intenso es el 2LO(F) (del orden de 10^{-1} sr $^{-1}$ cm $^{-1}$), seguido del LO(F)+TO ($\sim 10^{-4}$ sr $^{-1}$ cm $^{-1}$) y del 2TO ($\sim 10^{-6}$ sr $^{-1}$ cm $^{-1}$). Es evidente que el factor responsable de esta evolución en la magnitud de la eficiencia Raman es la presencia o no de la interacción Fröhlich. En términos simples esto se puede explicar en función de las constantes de acoplamiento relativas entre la interacción Fröhlich y el potencial de deformación. La relación entre ellas se puede caracterizar mediante la constante:

$$\mathcal{K} = \frac{|C_F|}{q_0} \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{2a_0}{\sqrt{3} \bar{u}_{LO} d_0} \quad , \quad (5.26)$$

donde q_0 es un valor típico del vector de onda del fonón LO para el proceso de dispersión (en el caso del ZnSe, el máximo del integrando de (5.19), en la resonancia de salida, tiene lugar para $q_0 \simeq 7.5 \times 10^{-6}$ cm $^{-1}$, que representa aproximadamente un 7% de la ZB). Teniendo en cuenta los parámetros de la Tabla 5.1, se obtiene $\mathcal{K} \simeq 10$. Puesto que en la eficiencia Raman interviene la amplitud al cuadrado, este factor implica dos órdenes de magnitud de diferencia entre procesos mediados por la interacción Fröhlich y por el potencial de deformación, lo cual concuerda con los resultados de la Figura 5.4. Por supuesto, este cálculo es simplemente estimativo pues en la evaluación de la eficiencia intervienen otros factores (dependencia con q de la interacción, elementos de matriz, parámetros excitónicos) que pueden influir de forma diferente en el resultado final.

El resto de casos que no hemos analizado aquí pueden asimilarse a alguno de los tres procesos presentados en la Figura 5.4, en base a las analogías que hemos expuesto en la Sección 5.3. En principio, algunos de los procesos no mencionados son coherentes con los que hemos discutido en esta Sección (sus amplitudes deben sumarse antes de tomar el modulo cuadrado) y existe la posibilidad de efectos de interferencia entre ellos (por ejemplo, a la dispersión por dos fonones LO contribuyen coherentemente los procesos 2LO(F), LO(F)+LO(DP) y 2LO(DP)). Sin embargo, dadas las diferencias (de más de dos órdenes de magnitud) en el valor absoluto de la eficiencia que se pueden apreciar en la Figura 5.4, es de esperar que los procesos mostrados dominen y no se observe ningún efecto de interferencia. Hay que decir también, en apoyo de esta hipótesis, que no hemos encontrado ningún experimento en la literatura a partir del cual se pueda concluir la existencia de efectos de interferencia importantes entre diferentes mecanismos de dispersión. Esta situación contrasta con la que tiene lugar en la dispersión Raman por un fonón LO, en la cual se han detectado experimentalmente e interpretado teóricamente

apreciables efectos de interferencia entre las contribuciones $LO(F)$ y $LO(DP)$ [16,113].

5.4.2 Estudio de la contribución de los estados intermedios

La descripción en cuatro pasos de la DRR de segundo orden sugiere inmediatamente una pregunta: ¿Cuál es la influencia de los diferentes estados intermedios posibles en el proceso de dispersión? En la Figura 5.5, que muestra esquemáticamente un proceso de dispersión por dos fonones, se ve que diversos estados excitónicos (espectro discreto y continuo) pueden participar como estados intermedios. Podemos distinguir las siguientes contribuciones, dependiendo de la parte del espectro excitónico (discreto o continuo) que participa en cada paso del proceso de dispersión:

- transiciones **discreto**→**discreto**→**discreto** ($d \rightarrow d \rightarrow d$).
- transiciones **continuo**→**discreto**→**discreto** ($c \rightarrow d \rightarrow d$).
- transiciones **discreto**→**continuo**→**discreto** ($d \rightarrow c \rightarrow d$).
- transiciones **discreto**→**discreto**→**continuo** ($d \rightarrow d \rightarrow c$).
- transiciones **continuo**→**continuo**→**discreto** ($c \rightarrow c \rightarrow d$).
- transiciones **continuo**→**discreto**→**continuo** ($c \rightarrow d \rightarrow c$).
- transiciones **discreto**→**continuo**→**continuo** ($d \rightarrow c \rightarrow c$).
- transiciones **continuo**→**continuo**→**continuo** ($c \rightarrow c \rightarrow c$).

En la mayoría de los estudios previos sobre la DRR de segundo orden mediada por excitones, los cálculos han sido simplificados suponiendo que sólo las transiciones $d \rightarrow d \rightarrow d$ (en particular, entre los estados $1s$) aportan una contribución significativa a las sumas sobre estados intermedios. Aunque parece que este tipo de cálculos reproducen los principales rasgos de algunos resultados experimentales obtenidos en valor relativo [117], es necesario un análisis más cuidadoso para saber qué contribución a la eficiencia Raman aporta cada parte del espectro de los estados excitados. El peso relativo de estas diferentes contribuciones es complicado de determinar *a priori* debido a la dependencia en q del acoplamiento excitón-fonón. La estructura del espectro excitónico (ver Figuras 3.5 y 5.5) constituye una complicación adicional a la hora

de analizar el problema, ya que debemos tratar con situaciones de resonancias múltiples. Por todo ello, antes de presentar los cálculos de la eficiencia de dispersión realizados para algunos semiconductores concretos, vamos a intentar elucidar esta cuestión.

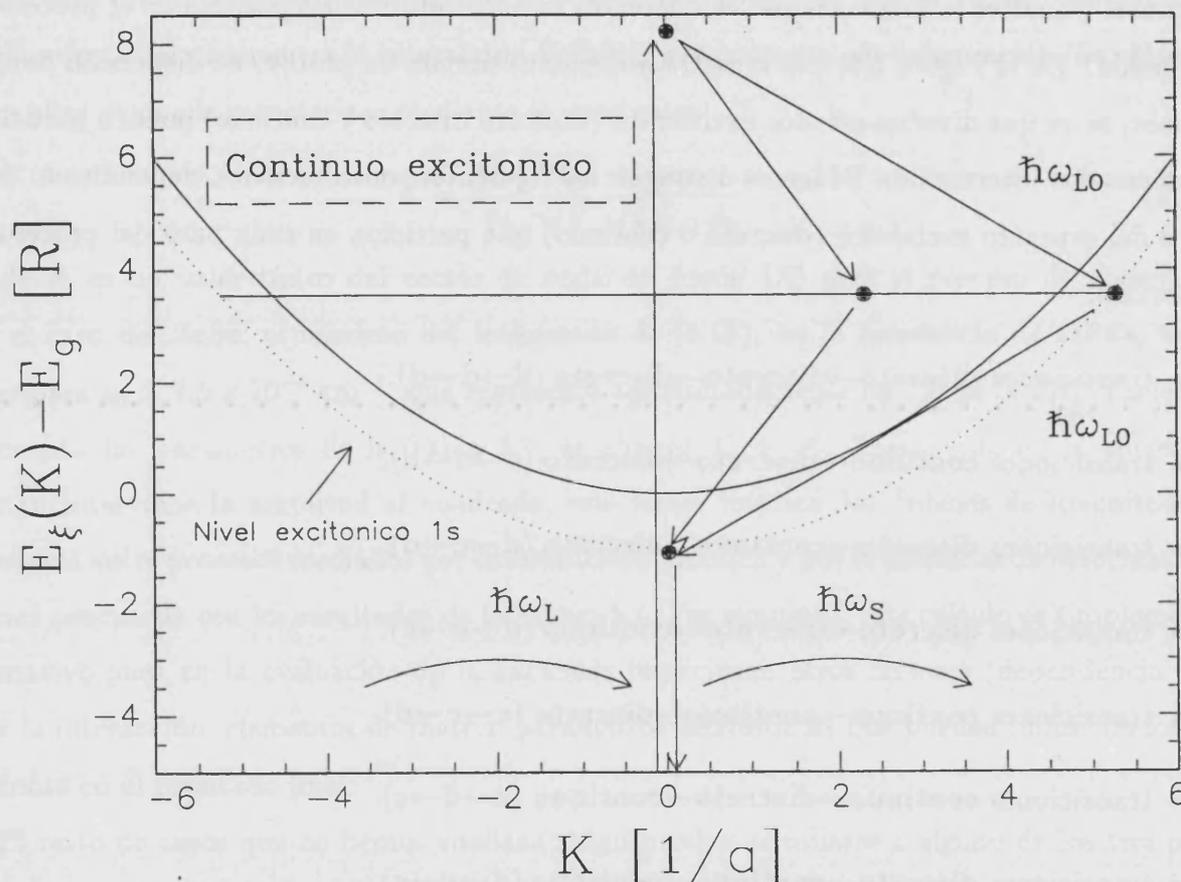


Figura 5.5: Diagrama excitónico en el que se muestran las transiciones triplemente resonantes $c \rightarrow d \rightarrow d$ y $c \rightarrow c \rightarrow d$, en la resonancia de salida, $\hbar\omega_S = E_{1s}$.

Comenzaremos con una discusión de las diferentes transiciones excitónicas, a la vista de los denominadores de la Ecuación (5.7). La contribución más importante a la eficiencia de dispersión debe venir cuando la parte real de los denominadores se anule. La casuística posible es complicada, y esto hace inabordable una discusión analítica exhaustiva de todas las posibilidades de resonancia y de su importancia relativa, lo cual, por otra parte, no es necesario ya que los rasgos más importantes de los perfiles de resonancia tienen lugar entre la resonancia de entrada y la resonancia de salida. A partir de la observación de los denominadores en la Ecuación (5.7) se puede proponer, en principio, el siguiente orden de importancia para las diferentes

transiciones posibles, en la resonancia de salida:

- $c \rightarrow d \rightarrow d$, $c \rightarrow c \rightarrow d$ (dado que existen valores de q y/o k para los cuales se produce una triple resonancia, es decir, se anulan simultáneamente los tres denominadores –ver Figura 5.5),
- $c \rightarrow c \rightarrow c$, $d \rightarrow d \rightarrow d$, $c \rightarrow d \rightarrow c$, $d \rightarrow c \rightarrow d$, (en este caso sólo puede haber doble resonancia),
- y finalmente $d \rightarrow c \rightarrow c$, $d \rightarrow d \rightarrow c$ (solamente se puede anular un denominador –resonancia simple).

Un análisis similar al que hemos hecho para la resonancia de salida puede hacerse para cualquier valor de la energía $\hbar\omega_L$, para prever qué contribuciones pueden ser más importantes. En particular, es evidente que para la resonancia de entrada, $\hbar\omega_L = E_g - R$, la contribución más importante vendrá de las transiciones $d \rightarrow d \rightarrow d$. Estas transiciones sólo pueden conducir a una resonancia simple, y por tanto es de esperar que la resonancia de entrada sea mucho más débil que la de salida.

Para verificar estas hipótesis hemos calculado $dS/d\Omega_S$ para el caso 2LO(F) considerando separadamente cada una de las posibles contribuciones, y los resultados se muestran en la Figura 5.6.⁴ Hay que advertir que lo que analizamos son las contribuciones de las diferentes transiciones por separado y que para hallar la eficiencia total hay que sumar las correspondientes amplitudes coherentemente, antes de elevar al cuadrado, con lo cual se pueden producir efectos de interferencia, los cuales no deben alterar apreciablemente las conclusiones obtenidas. Los parámetros empleados son los correspondientes al ZnSe (ver Tabla 5.1).

La Figura 5.6 refleja parcialmente los argumentos expuestos más arriba. Un primer análisis de las diferentes contribuciones muestra que para la mayoría de ellas la resonancia de salida es más fuerte que la de entrada, como habíamos razonado en los párrafos anteriores. Además, se comprueba que la contribución más importante en la resonancia de entrada es la de las transiciones $d \rightarrow c \rightarrow d$ (siendo del mismo orden la contribución $d \rightarrow d \rightarrow d$). Las desviaciones del comportamiento previsto que pueden apreciarse son debidas a que, en el análisis simplificado que hemos hecho, no hemos considerado que el peso de los diferentes estados intermedios está

⁴Los resultados que se obtienen analizando otros procesos, como LO(F)+TO ó 2TO son cualitativamente similares a los que se obtienen en el caso 2LO(F), y no añaden ninguna información a la discusión presentada aquí.

determinado no sólo por los denominadores de teoría de perturbaciones sino que también está afectado por la dependencia en q del acoplamiento excitón-fonón. En este caso, en el que interviene la interacción Fröhlich, esta dependencia se manifiesta a través del factor $q^2 \times 1/q^4 = 1/q^2$ de la Ecuación (5.19) y de la dependencia en q de los elementos de matriz. Otro factor

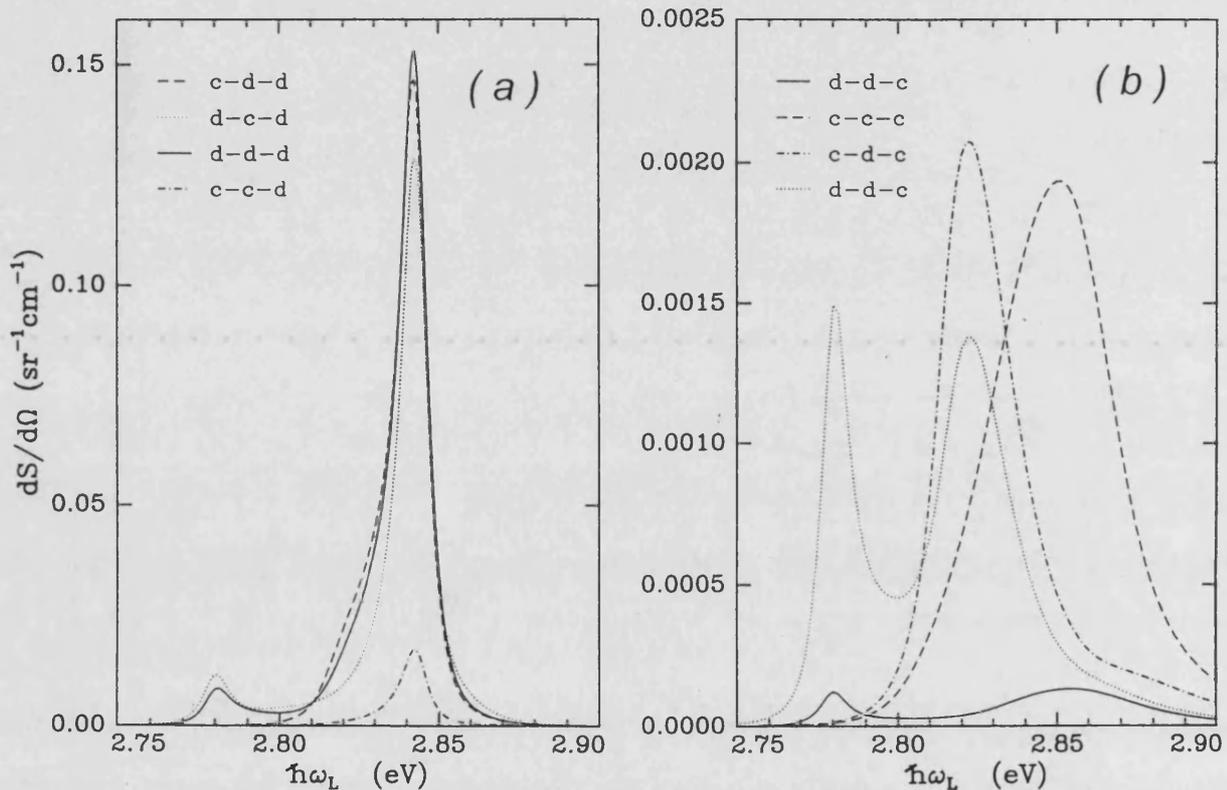


Figura 5.6: Contribución de las diferentes transiciones excitónicas intermedias a la eficiencia de dispersión, alrededor del punto crítico E_0 del ZnSe (ver texto). En la parte (a) hemos agrupado las transiciones que más contribuyen a la eficiencia Raman. Las transiciones representadas en la parte (b) son, como mínimo, un orden de magnitud inferiores a las de la parte (a).

que no hemos tenido en cuenta en nuestro análisis inicial es la diferente anchura de los estados del espectro discreto y del continuo, $\Gamma_{1s} = 5$ meV vs. $\Gamma_c = 14$ meV en el ZnSe, que prima las transiciones en que intervienen los primeros sobre las de los segundos. Así, por ejemplo, se puede explicar que las contribuciones $c \rightarrow c \rightarrow d$ y $c \rightarrow c \rightarrow c$ sean menores de lo que cabría suponer teniendo en cuenta que para estas transiciones existe un amplio rango de q para el

cual puede haber triple y doble resonancia;⁵ la mencionada dependencia en $1/q^2$ e incluso la forma tipo “escalón” que tienen los elementos de matriz $c \rightarrow c$ [115,118], puede suprimir mucho estas resonancias, de forma que la intensidad del acoplamiento $d \rightarrow d$ y la pequeña anchura de los estados del discreto son suficientes para hacer que una transición doblemente resonante ($d \rightarrow d \rightarrow d$) sea comparable a una triplemente resonante ($c \rightarrow c \rightarrow d$). Otra anomalía respecto de los resultados predichos sobre la base de los denominadores de teoría de perturbaciones es la magnitud de la contribución doblemente resonante $d \rightarrow c \rightarrow d$, que es del mismo orden que $c \rightarrow d \rightarrow d$ (resonancia triple). En este caso, la razón se encuentra en la magnitud de los elementos de matriz $I_{n,0 \rightarrow k,l}$ (en particular $l = 1$ [119]) comparada con $I_{k,0 \rightarrow n,l}$, que es capaz de equipararse al efecto de resonancia en el primer denominador de la transición $c \rightarrow d \rightarrow d$.

Las conclusiones que hemos citado son cualitativamente válidas, pero no deben tomarse en un sentido demasiado estricto, ya que pueden darse ligeras variaciones en los resultados dependiendo de los parámetros (masas efectivas, anchuras, etc.) del material concreto que estemos estudiando.

En cualquier caso, queda claro a partir del estudio realizado que la contribución de los excitones da lugar a fuertes aumentos de la eficiencia de dispersión debido a la intensidad de su acoplamiento con la luz y con los fonones y a la peculiar forma del espectro de energías excitónico que permite la posibilidad de tener situaciones de resonancias múltiples. En este sentido podemos asegurar que es esencial la consideración de la parte continua del espectro excitónico ya que sus estados actúan como una “plataforma” desde la cual es posible tener resonancias múltiples.

En un proceso de dispersión Raman resonante de primer orden, los estados excitónicos predominantes son los estados del espectro discreto, debido al hecho de que el vector de onda transferido al fonón, q , está fijado y toma un valor muy pequeño, con lo que la densidad de estados excitónica suprime mucho la participación del espectro continuo. Esto justifica que en el modelo excitónico de la DRR de primer orden [15,16] se tomara para el espectro continuo la aproximación de pares electrón-hueco no-correlacionados. En la DRR de segundo orden es necesario realizar una integración en q y, por tanto, la participación de la parte continua

⁵Hay que notar, sin embargo, que las transiciones que involucran elementos de matriz $c \rightarrow c$ (ver Apéndice B) están infraestimadas, ya que en los cálculos sólo se han introducido, por limitaciones técnicas, los elementos de matriz con $l = 0$, $I_{k,0 \rightarrow k',0}$. No existe ninguna razón concluyente para afirmar que la contribución de los términos con $l > 0$ sea despreciable.

del espectro excitónico es más relevante: nuestros resultados muestran que, en este caso, la aproximación de las funciones de onda del continuo excitónico por las ondas planas de un espectro de pares electrón-hueco no-correlacionados (ver Apéndice C) [97,100] no es buena y que la correlación que existe entre electrones y huecos, incluso para pares ionizados, debe tenerse en cuenta porque conduce a un comportamiento sustancialmente diferente del predicho por una TNC.

5.5 Comparación con los datos experimentales

Finalmente, dedicaremos esta Sección a la interpretación, mediante nuestro modelo excitónico, de algunos resultados experimentales obtenidos a lo largo de los últimos años [77–86]. En dichos experimentos se ha determinado, en valor absoluto, la eficiencia para la DRR por dos fonones LO, en configuraciones de retrodispersión con polarizaciones paralelas. Los semiconductores investigados han sido compuestos III-V y II-VI, y se han estudiado las regiones alrededor de los puntos críticos E_0 y $E_0 + \Delta_0$, donde las transiciones directas permiten la medida del efecto Raman resonante. Las medidas se realizaron a la temperatura del N_2 líquido ($T = 79$ K), y algunas a la del He líquido ($T = 4.2$ K). Sin embargo, debido al calentamiento que sufre la muestra por la absorción de la luz del láser, las temperaturas efectivas se estiman en torno a 100 K (para experimentos con nitrógeno líquido) y 10 K (cuando se emplea helio). En todos los experimentos se observa que la resonancia fundamental en el perfil de resonancia ocurre cuando la frecuencia de la luz dispersada está en torno a la energía de la banda prohibida. Es importante resaltar que estas medidas son muy complicadas de llevar a cabo, debido a que las eficiencias de dispersión son débiles y su observación experimental es especialmente difícil en los semiconductores de gap directo, donde la intensidad Raman se superpone con un fondo de emisión procedente de la fuerte luminiscencia excitónica del cristal excitado. Para obtener el valor de la eficiencia hay que integrar el pico Raman asociado a la dispersión por dos fonones LO, tras restar el fondo de luminiscencia. Además, si se desean obtener valores absolutos de la eficiencia, es necesario aplicar a estos resultados las correcciones mencionadas en el Capítulo 4. El error experimental generado en todo este procedimiento es estimado por los autores de los experimentos, de forma muy optimista, entre el 30% y un 60%, lo cual conduce a una gran dispersión de los puntos experimentales. Estos hechos hacen que no tenga sentido un intento de análisis de la forma excesivamente detallada del perfil de resonancia. A pesar de todos los

problemas que conllevan este tipo de experimentos es indudable que son de gran valor, puesto que constituyen un trabajo pionero en el intento de determinar valores absolutos de eficiencia Raman y son un reto desde el punto de vista teórico, ya que obligan a elaborar un modelo que permita interpretar correctamente no sólo la forma de los perfiles de resonancia, sino también los valores absolutos de la eficiencia de dispersión.

A falta de un modelo teórico como el desarrollado en este trabajo, que incluye la correlación electrón-hueco, algunos experimentos fueron analizados utilizando una teoría de pares $e-h$ no-correlacionados [77-79,81,83,84]. Estos ajustes eran aparentemente satisfactorios, lo que condujo a la errónea conclusión de que los efectos excitónicos podían despreciarse en el gap $E_0 + \Delta_0$. La razón por la que se conseguía este acuerdo es que se empleaba la anchura de los estados electrónicos como un parámetro de ajuste para conseguir la intensidad deseada (ver Apéndice C); sin embargo, los valores de las anchuras necesarios para los ajustes eran bastante menores que los obtenidos de otros experimentos ópticos.

Nosotros utilizaremos el modelo excitónico que hemos desarrollado, tomando los parámetros necesarios para los cálculos de la literatura, o usaremos, en su defecto, un valor razonado. En todo caso, la diferencia entre los resultados experimentales y teóricos estará contenida en un pequeño factor de escala, que introducimos para superponer teoría y experimento. Para resaltar la importancia de los efectos excitónicos respecto de los resultados obtenidos utilizando pares electrón-hueco no-correlacionados, compararemos, en cada caso, nuestros resultados con los de la TNC, utilizando para ésta valores realistas de la anchura de los estados electrónicos.

5.5.1 Seleniuro de Cinc

En la Figura 5.7 se presentan los resultados experimentales obtenidos para la DRR por dos fonones LO alrededor del pc E_0 del ZnSe, en la configuración de retrodispersión $\bar{z}(x, x)z$ [85].

Como dijimos en la Sección anterior, la eficiencia de dispersión alrededor del gap E_0 viene gobernada por la contribución del excitón pesado. Nos basaremos en esos razonamientos y en la necesidad de simplificar los cálculos para despreciar la contribución de los excitones ligero y de spin-órbita en el cálculo de la eficiencia Raman. En la Figura 5.7 mostramos con una línea continua la contribución del excitón pesado a la eficiencia, obtenida mediante las Ecuaciones (5.19)-(5.21). Los parámetros utilizados en el cálculo de la eficiencia Raman han sido extraídos de la literatura y prácticamente todos están prefijados (ver Tabla 5.1). El único

parámetro que presenta una cierta ambigüedad es la anchura Γ_c asociada a los estados del continuo excitónico, para la cual se ha tomado un valor de $\Gamma_c = 14$ meV, porque proporciona el

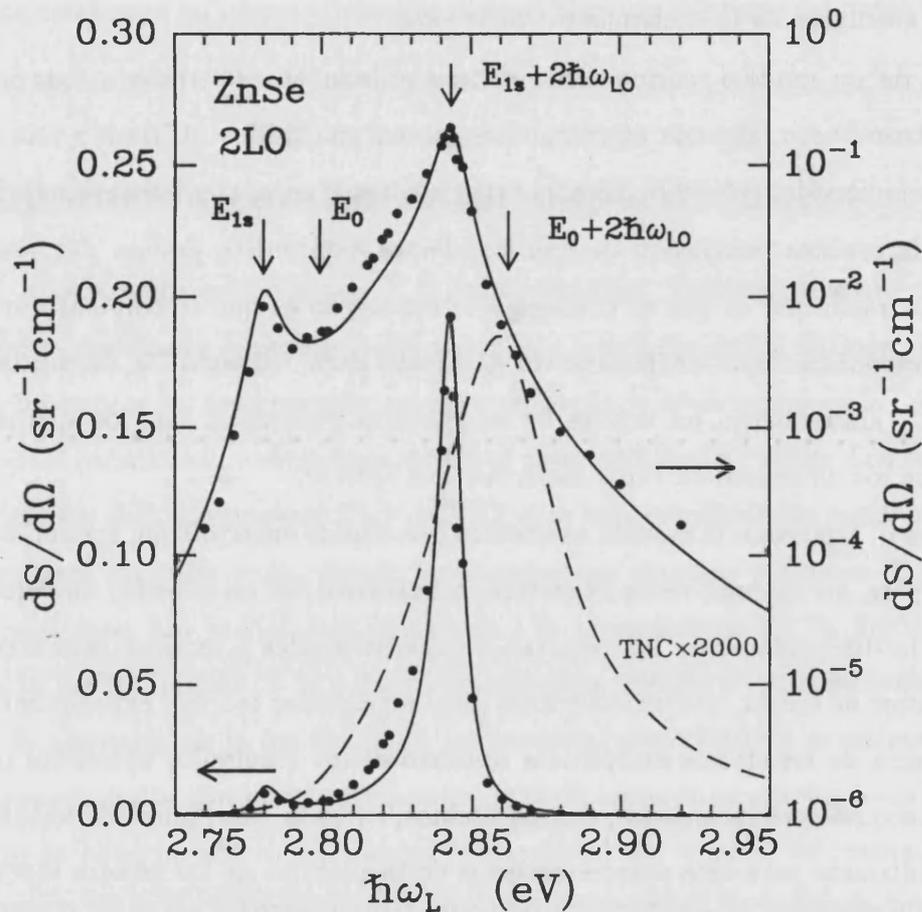


Figura 5.7: Eficiencia de dispersión Raman por dos fonones LO alrededor del gap E_0 del ZnSe, para $T \approx 115$ K. La curva continua es el ajuste de los datos experimentales mediante el modelo excitónico y la curva a trazos se ha calculado mediante una teoría TNC (ver texto). Para resaltar la comparación entre teoría y experimento se presentan los resultados simultáneamente en escala lineal y logarítmica. Las flechas horizontales indican la escala a la que pertenecen las diferentes curvas.

mejor ajuste. Para superponer la curva teórica con los puntos experimentales ha sido necesario multiplicar el perfil Raman calculado por un factor de 1.5. Sin embargo, como se ve en la Figura 5.7, nuestro modelo permite interpretar perfectamente los rasgos fundamentales del perfil de resonancia experimental: existencia de dos resonancias, en $\hbar\omega_L = E_{1s}$ y $\hbar\omega_L = E_{1s} + 2\hbar\omega_{LO}$, la posición e intensidad relativa de ambas, así como el valor absoluto de la eficiencia. A

efectos de comparación se ha dibujado también, en línea discontinua, el perfil de resonancia correspondiente a la TNC, tomando para η_c el valor de la anchura del espectro continuo, Γ_c , que es la magnitud equivalente en el modelo excitónico (en todos los ajustes realizados hemos seguido este procedimiento). Es evidente que el ajuste que proporciona la TNC es muy deficiente, primeramente porque sólo refleja una resonancia, además no está en la posición correcta, y finalmente su intensidad es 3 órdenes de magnitud inferior a la del experimento.

Tabla 5.1: Parámetros empleados para realizar los ajustes teóricos de la eficiencia Raman en el ZnSe (ver Figura 5.7).

Parámetro	Valor	Referencia	Parámetro	Valor	Referencia
E_0	2.799 eV	ajuste	R	19 meV	[120]
$\hbar\omega_{LO}$	31.7 meV	[120]	a_{hh}	40 Å	(5.22)
$\hbar\omega_{TO}$	26.16 meV	[120]	a_0	5.67 Å	[120]
m_e	$0.15m_0$	[120]	P^2/m_0	9.4 eV	(3.48)
m_{hh}	$0.78m_0$	[120]	ϵ_0	9	[120]
$\tilde{\Gamma}_{1s}$	5 meV	ajuste	ϵ_∞	5.5	[120]
Γ_c, η_c	14 meV	ajuste	$ C_F $	$4.5 \times 10^{-5} \text{ eV cm}^{\frac{1}{2}}$	(3.72)
m_{lh}	$0.14m_0$	[120]	a_{lh}	52.6 Å	(5.22)
\tilde{m}_h	$0.24m_0$	(5.24)	\tilde{a}	46.7 Å	(5.25)
M^*	$65256m_0$	(3.30)	d_0	12 eV	[120]
		Factor de escala	1.5		

El factor de escala que hemos necesitado para hacer corresponder los datos teóricos con los experimentales puede justificarse en base a la confluencia de diversos factores. En primer lugar, los datos experimentales están afectados por los errores sistemáticos mencionados más arriba, con lo que pueden oscilar hasta un factor 2. En segundo lugar, por razones elementales de tiempo de cálculo, ha sido necesario truncar la suma sobre estados intermedios, lo cual puede hacer que nuestros resultados teóricos estén algo infravalorados. Otro factor que también hay que tener en cuenta es que en nuestro las bandas de huecos ligeros y pesados se consideran separadamente, mientras que, en realidad, estas bandas están degeneradas en el punto Γ de la ZB, y es necesaria la introducción de un Hamiltoniano más complejo que dificultaría enormemente los cálculos.

No obstante, hemos visto que la introducción de la correlación electrón-huero, aunque en la forma simplificada en que lo hemos hecho, hace que la eficiencia de dispersión aumente en cuatro órdenes de magnitud respecto de lo predicho por la TNC. Cabe pues concluir que es esencial considerar la participación de los excitones para dar cuenta de los resultados experimentales.

5.5.2 Telururo de Cinc

En la Referencia [86] se realizan estudios de DRR por dos fonones LO en el entorno del gap E_0 . En la Figura 5.8 se presentan los correspondiente puntos experimentales junto con las curvas teóricas obtenidas mediante nuestro modelo excitónico (línea continua) y mediante la TNC expuesta en el Apéndice C (línea a trazos). Para realizar los cálculos se ha seguido el mismo procedimiento que en el caso del ZnSe, y se han empleado los parámetros contenidos en la Tabla 5.2. Ha sido necesario introducir un factor de escala de 3 en nuestro modelo para reproducir los resultados experimentales. Independientemente de este factor de escala, el acuerdo con el experimento es excelente. Vemos también que si se utiliza la TNC, con los mismos parámetros que se emplean en el modelo excitónico, no se puede explicar ni la anchura ni tampoco el valor absoluto de la resonancia.

Tabla 5.2: Parámetros empleados para realizar los ajustes teóricos de la eficiencia Raman en el ZnTe (ver Figura 5.8).

Parámetro	Valor	Referencia	Parámetro	Valor	Referencia
E_0	2.378 eV	ajuste	R	12.8 meV	[10]
$\hbar\omega_{LO}$	24.9 meV	[120]	a_{hh}	54 Å	(5.22)
m_e	$0.13m_0$	[120]	P^2/m_0	8.1 eV	(3.48)
m_{hh}	$0.51m_0$	[120]	ϵ_0	9.7	[120]
Γ_{1s}	2 meV	ajuste	ϵ_∞	7.2	[120]
Γ_c, η_c	10 meV	ajuste	$ C_F $	$3 \times 10^{-5} \text{ eV cm}^{\frac{1}{2}}$	(3.72)
m_{lh}	$0.17m_0$	[120]	a_0	6.104 Å	[120]
\tilde{m}_h	$0.255m_0$	(5.24)	\tilde{a}	58.8 Å	(5.25)
M^*	$78799m_0$	(3.30)	d_0	24.4 eV	[120]

Factor de escala	3
------------------	---

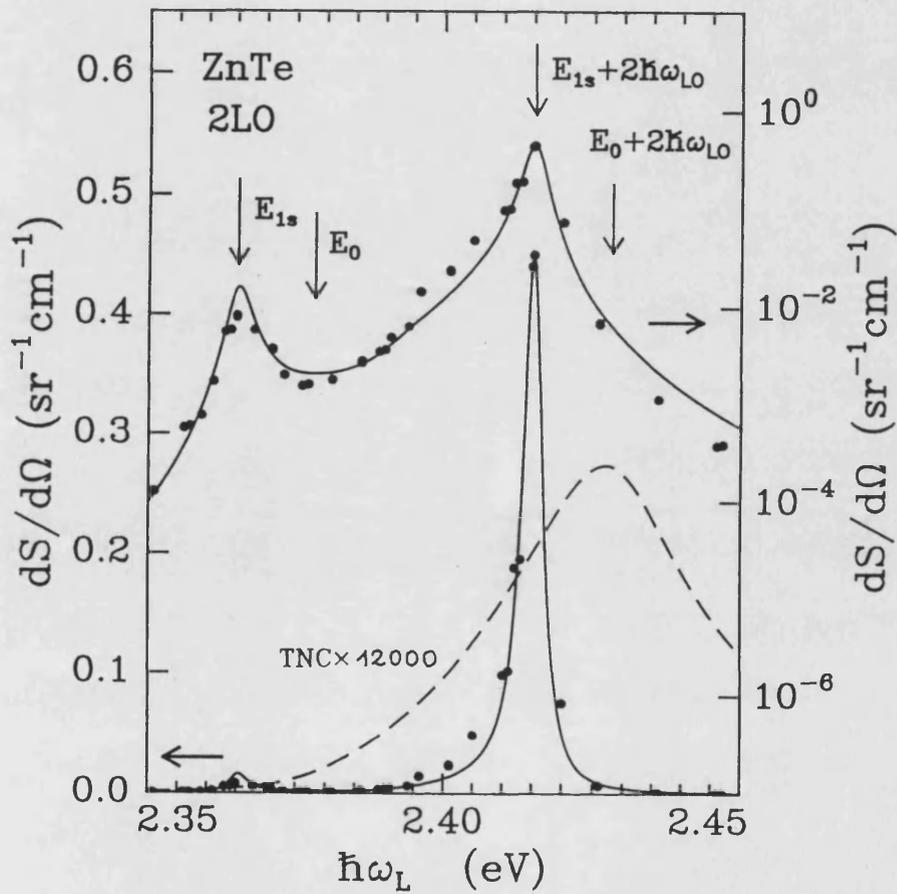


Figura 5.8: Eficiencia de dispersión Raman por dos fonones LO alrededor del gap E_0 del ZnTe, para $T \approx 80$ K. La curva continua es el ajuste de los datos experimentales mediante el modelo excitónico y la curva a trazos se ha calculado mediante una teoría TNC (ver texto). Para resaltar la comparación entre teoría y experimento se presentan los resultados simultáneamente en escala lineal y logarítmica.

5.5.3 Telururo de Cadmio

Vamos a analizar ahora el perfil de resonancia del CdTe obtenido para energías de excitación en el entorno del gap $E_0 + \Delta_0$ [83]. En la Figura 5.9 se representan los correspondientes puntos experimentales. Debemos hacer notar que la intensidad Raman que se obtiene en este caso es un factor ~ 100 veces menos que la registrada en el caso del ZnSe y ZnTe.

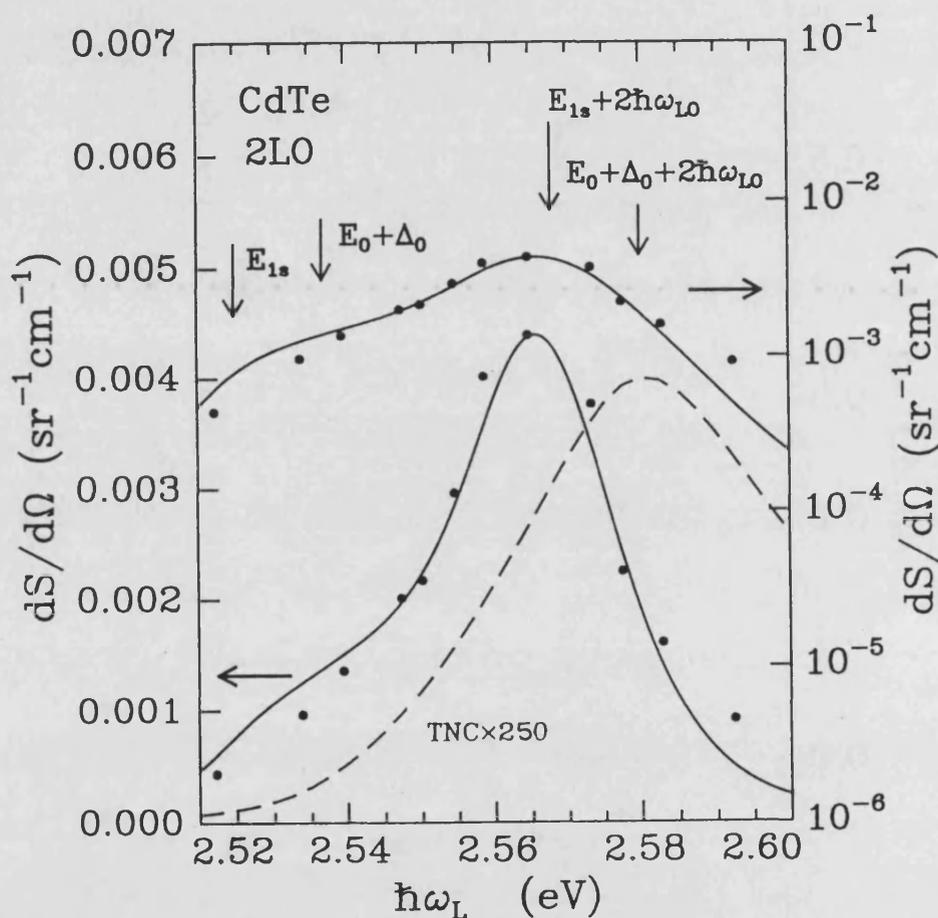


Figura 5.9: Eficiencia de dispersión Raman por dos fonones LO alrededor del gap $E_0 + \Delta_0$ del CdTe, para $T \approx 100$ K. La curva continua es el ajuste de los datos experimentales mediante el modelo excitónico y la curva a trazos se ha calculado mediante una teoría TNC (ver texto). Para resaltar la comparación entre teoría y experimento se presentan los resultados simultáneamente en escala lineal y logarítmica.

Para intentar ajustar los datos experimentales que se han medido alrededor de un pc $E_0 + \Delta_0$, si este gap está lo suficientemente alejado del E_0 (en el caso del CdTe, $\Delta_0 \simeq 811$ meV [120]), sólo consideraremos el excitón de spin-órbita ya que la contribución en la zona bajo estudio

de los excitones asociados al pc E_0 está fuera de la resonancia y debe ser un fondo plano. En el caso del gap E_0 , los espectros de absorción fundamental existentes nos permiten determinar claramente las anchuras de los estados excitónicos del espectro discreto y continuo. Sin embargo, todo el espectro excitónico del pc $E_0 + \Delta_0$ está inmerso en el espectro continuo del gap E_0 , por lo que es difícil obtener, a partir de medidas de absorción, la diferencia entre las anchuras Γ_{1s} y Γ_c . Por otra parte, la diferencia entre estas anchuras debe ser menor que la que hay en E_0 , ya que los estados del discreto y los del continuo tienen prácticamente los mismos canales de dispersión, hacia excitones del pc E_0 , y por tanto tomaremos $\Gamma_c \approx \Gamma_{1s}$. Esta elección puede conducir a una ligera sobrevaloración del espectro continuo. La comparación entre los puntos experimentales y nuestro modelo excitónico y la TNC se muestra en la Figura 5.9. Los parámetros concretos empleados en el caso del CdTe se detallan en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3: Parámetros empleados para realizar los ajustes teóricos de la eficiencia Raman en el CdTe (ver Figura 5.9).

Parámetro	Valor	Referencia	Parámetro	Valor	Referencia
$E_0 + \Delta_0$	2.537 eV	ajuste	R_{so}	12 meV	[122]
$\hbar\omega_{LO}$	21.4 meV	[120]	a_{so}	64.1 Å	(5.23)
m_e	$0.11m_0$	[123]	P^2/m_0	12.51 eV	(3.48)
m_{so}	$0.26m_0$	[120]	ϵ_0	9.65	[120]
Γ_{1s}	14 meV	ajuste	ϵ_∞	7.13	[120]
Γ_c, η_c	14 meV	ajuste	$ C_F $	$3 \times 10^{-5} \text{ eV cm}^{\frac{1}{2}}$	3.72)
			Factor de escala	3.4	

Nuevamente, introduciendo un pequeño factor de escala ($\simeq 3.4$) se obtiene un buen acuerdo entre los datos experimentales y el modelo excitónico. Los perfiles de resonancia, tanto teórico como experimental, revelan de forma bien diferenciada una intensa resonancia de salida, pero no presentan resonancia de entrada. Esto se debe a que la anchura del espectro discreto es tan grande ($\Gamma_{1s} = 14 \text{ meV}$) que la resonancia de entrada no se puede diferenciar de la cola asociada a la resonancia de salida. Es interesante discutir estos resultados en comparación con los obtenidos para el ZnSe y el ZnTe. En primer lugar, vemos que la diferencia entre una teoría excitónica y una en la que se desprecia la interacción electrón-hueco es mucho menor: mientras

que en el caso del ZnSe y ZnTe la diferencia entre ambos modelos es un factor del orden de $10^3 - 10^4$, en este caso dicho factor es sólo 250, si bien la TNC sigue sin ofrecer una buen ajuste de la forma del perfil de resonancia. Este hecho es debido esencialmente a que en el pc $E_0 + \Delta_0$ el excitón tiene más canales de dispersión que en el gap E_0 , y por tanto es menos estable (en las correspondientes Figuras se ve la diferente anchura de la resonancia de salida). En este caso los efectos son menos acusados debido a que la anchura de los estados excitónicos es comparable con su energía de ligadura.

5.5.4 Fosforo de Galio

En los anteriores apartados de han considerado materiales II-VI en diferentes puntos críticos. Para concluir la comparación con los resultados experimentales, vamos a considerar en este apartado un semiconductor III-V, el fosforo de galio GaP, en el cual se han hecho medidas alrededor del gap E_0 [80]. El GaP es un material de gap indirecto, por lo que la luminiscencia en el gap directo es muy débil, y esto permite realizar un estudio experimental alrededor del gap E_0 (ver Figura 5.10), mientras que en materiales III-V de gap directo, como el InP y el GaAs, la luminiscencia impide investigar el punto E_0 .

Hay que reseñar que el desdoblamiento spin-órbita Δ_0 en el GaP es de tan solo 90 meV y la resonancia de entrada con el pc $E_0 + \Delta_0$ está situada unos 10 meV por debajo de la resonancia de salida del pc E_0 . Esto implica que estamos en una situación cercana a la resonancia simultánea con dos puntos críticos y aunque la resonancia de entrada $\hbar\omega_L \simeq E_0 + \Delta_0$ debe ser mucho más débil que la de salida $\hbar\omega_L \simeq E_0 + 2\hbar\omega_{LO}$, en principio podría ser importante su contribución. No obstante, en los puntos experimentales no se aprecia ningún efecto derivado de esta situación, debido probablemente a que la anchura de los estados excitónicos en el punto $E_0 + \Delta_0$ es bastante grande, por lo que su aportación debe ser muy reducida. Por otro lado, la resonancia de salida del pc $E_0 + \Delta_0$ ($\hbar\omega_L \simeq E_0 + \Delta_0 + 2\hbar\omega_{LO}$) se encuentra fuera del rango de energías que nos interesa. Como estamos interesados sólo en los comportamientos que conduzcan a resonancias, la participación del excitón de spin-órbita será eliminada de los cálculos.

La Figura 5.10 muestra los puntos experimentales y los intentos de ajuste con el modelo excitónico, considerando sólo el excitón pesado, y con la TNC. Los parámetros empleados se encuentran recogidos en la Tabla 5.4. El ajuste con el modelo excitónico es muy bueno (salvo un factor de escala de 7) y, como sucede en el ZnSe y ZnTe, debido a la pequeña anchura

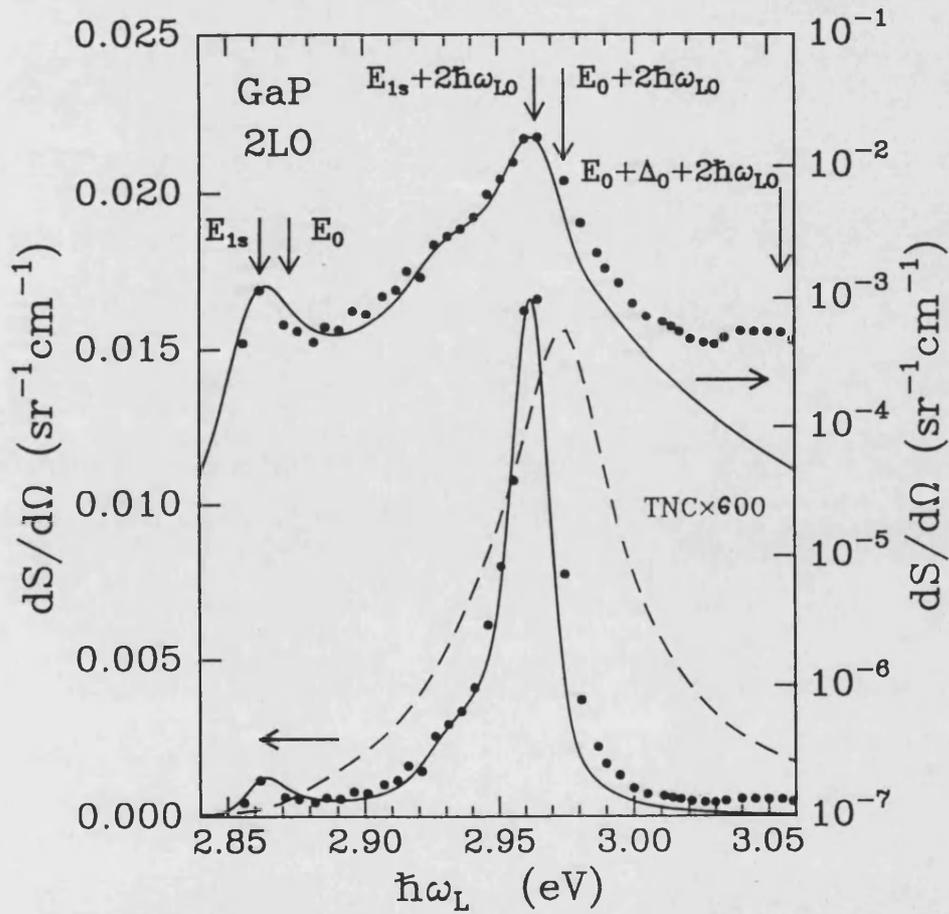


Figura 5.10: Eficiencia de dispersión Raman por dos fonones LO alrededor del gap E_0 del GaP, para $T \approx 100$ K. La curva continua es el ajuste de los datos experimentales mediante el modelo excitónico y la curva a trazos se ha calculado mediante una teoría TNC (ver texto). Para resaltar la comparación entre teoría y experimento se presentan los resultados simultáneamente en escala lineal y logarítmica.

Tabla 5.4: Parámetros empleados para realizar los ajustes teóricos de la eficiencia Raman en el GaP (ver Figura 5.10).

Parámetro	Valor	Referencia	Parámetro	Valor	Referencia
E_0	2.873 eV	ajuste	R	11 meV	[121]
$\hbar\omega_{LO}$	50.8 meV	[120]	a_{hh}	62.5 Å	(5.22)
m_e	$0.11m_0$	[120]	P^2/m_0	9.4 eV	(3.48)
m_{hh}	$0.45m_0$	[120]	ϵ_0	11.11	[120]
Γ_{1s}	6.7 meV	ajuste	ϵ_∞	9.11	[120]
Γ_c, η_c	11 meV	ajuste	$ C_F $	$4.5 \times 10^{-5} \text{ eV cm}^{\frac{1}{2}}$	(3.72)
		Factor de escala		7	

del espectro discreto, es posible distinguir bastante bien la resonancia de entrada, tanto en los puntos experimentales como en nuestro ajuste teórico. Probablemente la discrepancia en la zona de altas energías, que se observa claramente en la representación logarítmica, puede atribuirse a la resonancia de salida del pc $E_0 + \Delta_0$, como se indica en la figura. Por otro lado se ve que el ajuste que proporciona la TNC es muy deficiente tanto en forma como en valor absoluto.

Capítulo 6

Dispersión hiper-Raman resonante

6.1 Introducción

Desde los años 60 la continuada mejora en las prestaciones de las fuentes de emisión láser ha guiado en gran medida la evolución de nuestro conocimiento sobre los procesos elementales en los semiconductores, en el rango de energía de las frecuencias ópticas. La diversificación de las características de emisión de los láseres (en cuanto a frecuencia, potencia, sintonizabilidad, período de pulso, tasa de repetición, etc.) ha permitido la apertura de campos hasta ahora inaccesibles y el desarrollo en áreas escasamente exploradas. Quizás uno de los ejemplos más evidentes se encuentra en el ámbito de la óptica no-lineal, donde la disponibilidad de láseres de alta potencia, unida al perfeccionamiento de los sistemas de detección, ha estimulado de forma impresionante el uso de técnicas espectroscópicas no-lineales, como la absorción por dos fotones, generación de segundo armónico, mezcla de cuatro ondas, etc. [124]. Un rasgo característico de estas técnicas es que la magnitud del efecto detectado depende de la intensidad de la radiación incidente. Desde el punto de vista macroscópico, este tipo de procesos no-lineales viene descrito por términos superiores al lineal en el desarrollo de la susceptibilidad dieléctrica del medio en función del campo eléctrico incidente. Estos términos se engloban genéricamente en la denominada susceptibilidad no-lineal, χ^{NL} [125]. Desde un punto de vista microscópico los procesos elementales subyacentes a los fenómenos ópticos no-lineales se caracterizan porque en ellos es absorbido y/o creado más de un fotón.

Al igual que sucedía con la susceptibilidad dieléctrica χ , la respuesta no-lineal del medio, caracterizada por χ^{NL} , también puede ser modulada por las vibraciones ópticas de la red

cristalina. Esta modulación es responsable de la aparición del fenómeno de **dispersión inelástica de luz no-lineal**, cuya eficiencia depende de la intensidad de la radiación que incide sobre la muestra. En particular, el proceso dominante en la mayoría de los casos se debe a la modulación de la susceptibilidad no-lineal de segundo orden $\chi^{(2)}$, responsable de la suma de frecuencias. Este tipo de dispersión se denomina **dispersión hiper-Raman (DHR)** [17,126]. Las primeras observaciones experimentales de este tipo de fenómeno se realizaron en sistemas moleculares [127]. En términos microscópicos, el proceso fundamental que contribuye a este tipo de dispersión se puede esquematizar como sigue: dos fotones de frecuencias ω_1 y ω_2 (en lugar de uno, como sucede en la dispersión Raman ordinaria) se absorben simultáneamente en el cristal, creándose (o aniquilándose) un fonón de frecuencia ω_ν , y emitiéndose un fotón dispersado de frecuencia $\omega_S = \omega_1 + \omega_2 - \omega_\nu$ ($\omega_S = \omega_1 + \omega_2 + \omega_\nu$). Aunque es posible realizar un experimento hiper-Raman (HR) en el que se hagan incidir sobre la muestra fotones procedentes de fuentes diferentes, con diferentes frecuencia ($\omega_1 \neq \omega_2$), vector de onda ($\kappa_1 \neq \kappa_2$) y polarización ($e_1 \neq e_2$), nosotros sólo consideraremos el llamado caso degenerado, $\omega_1 = \omega_2$, $\kappa_1 = \kappa_2$, y $e_1 = e_2$. Esta restricción es relevante ya que las medidas de DHR se llevan a cabo habitualmente utilizando una única fuente de radiación (láser) y por tanto los dos fotones incidentes poseen las mismas características. En el caso degenerado la luz dispersada posee la frecuencia $\omega_S = 2\omega_L \pm \omega_\nu$ (nuevamente el signo $-$ corresponde al proceso Stokes, con emisión de un fonón, y el signo $+$ al proceso anti-Stokes), y en consecuencia la señal HR se detecta en la región espectral cercana al segundo armónico de la radiación excitatriz, desplazada de él la frecuencia de un fonón.

Las leyes cinemáticas que gobiernan un proceso HR de primer orden, con emisión de un fonón óptico, son la conservación de vector de onda y energía:

$$2\kappa_L = \kappa_S + \mathbf{q} \quad , \quad (6.1a)$$

$$2\hbar\omega_L = \hbar\omega_S + \hbar\omega_\nu \quad , \quad (6.1b)$$

donde κ_L es el vector de onda de cada uno de los dos fotones incidentes, y ω_ν y \mathbf{q} representan la frecuencia y vector de onda del fonón perteneciente a la rama ν creado en el proceso de dispersión. Obsérvese que, por los mismos razonamientos que hicimos en el Capítulo 4, en este tipo de procesos también se seleccionan fonones del centro de la ZB, $\mathbf{q} \simeq 0$.

En los experimentos de DHR se pueden emplear también las diversas configuraciones de dispersión mencionadas en el Capítulo 4. La geometría de dispersión se suele especificar me-

diante la notación $\kappa_L(e_L e_L, e_S)\kappa_S$. Por ejemplo, $x(zz, y)z$ indica que el haz láser incide sobre la muestra a lo largo de la dirección x , polarizado en la dirección z y se recoge en la dirección z seleccionando la polarización en la dirección y . A menudo se emplea la notación "o", por ejemplo en $x(xx, o)z$, para indicar que no se selecciona la polarización de la luz detectada (luz dispersada no polarizada). Quizás la configuración experimental utilizada con más frecuencia, especialmente en condiciones de resonancia, es la **geometría de dispersión en ángulo recto** (ver Capítulo 4), $\kappa_L \perp \kappa_S$, en la cual el vector de onda del fonón toma el valor:

$$q = \sqrt{(2\kappa_L)^2 + \kappa_S^2} = \frac{1}{c_0} \sqrt{(2\eta_L \omega_L)^2 + (\eta_S \omega_S)^2} \quad (6.2)$$

Una de las características más importantes de la DHR es que las correspondientes reglas de selección de polarización son diferentes de las que rigen la dispersión Raman. Como consecuencia de ello, algunos modos de vibración, que por consideraciones de simetría no son accesibles mediante espectroscopía Raman y espectroscopía infrarroja (*silent modes*), son en cambio observables en experimentos de dispersión hiper-Raman [126]. Esta propiedad de la espectroscopía HR la ha convertido en una técnica complementaria para obtener información sobre los fonones ópticos. En este sentido, por ejemplo, es uno de los métodos más útiles para estudiar las transiciones de fase estructurales en sólidos en el caso en que el fonón relevante es inactivo Raman. A pesar de lo dicho, los estudios espectroscópicos HR son todavía relativamente raros en la literatura. En principio la DHR es, desde el punto de vista experimental, tan simple como la DR. Sin embargo, las correspondientes secciones eficaces son, en general, extremadamente pequeñas y consiguientemente las medidas se han restringido a aquellos materiales para los que la señal dispersada es suficientemente intensa. De lo dicho se desprende la necesidad de mejorar la sensibilidad para hacer esta técnica espectroscópica más útil. Una posible vía para aumentar la magnitud de la señal dispersada consiste en el aprovechamiento del aumento resonante de la sección eficaz [19].

Como hemos visto en los Capítulos anteriores, la DR presenta una serie de efectos resonantes cuando la energía de excitación o de la luz dispersada coinciden con las energías de los puntos críticos de la estructura de bandas. De forma análoga, cabe esperar un efecto resonante similar en la DHR, cuando $2\hbar\omega_L$ (o $\hbar\omega_S$) se aproximen a las energías de las transiciones ópticas del cristal. Este fenómeno, denominado genéricamente **dispersión hiper-Raman resonante (DHRR)**, ha sido verificado experimentalmente en algunos sólidos cristalinos, observándose que a medida que $2\hbar\omega_L$ se aproxima al borde de absorción fundamental, la señal dispersada se

hace apreciablemente más intensa [18,19]. Tradicionalmente los experimentos se han realizado en la región de transparencia de los cristales, de forma que la frecuencia de los fotones relevantes ω_L y ω_S se encuentran muy por debajo del borde de absorción fundamental del sólido bajo estudio. Quizás debido a la escasez de resultados experimentales se han dedicado pocos esfuerzos en la literatura a desarrollar modelos teóricos de la DHR. Sólo existen algunos análisis teóricos formales [128], y los experimentos realizados se han interpretado siempre en base a modelos cualitativos que emplean demasiadas aproximaciones, en ocasiones injustificadas [18–20]. Con la intención de paliar este déficit de tratamientos teóricos sistemáticos, y con la esperanza de estimular el interés en este tipo de medidas, dedicaremos este Capítulo a elaborar un modelo de la DHR en semiconductores, para energías de excitación $2\hbar\omega_L$ en la región de la resonancia con un gap directo. Seguiremos un esquema similar al adoptado en los Capítulos 4 y 5: Primero introduciremos la magnitud adecuada para describir el proceso de dispersión (eficiencia hiper-Raman normalizada) y encontraremos la correspondiente expresión microscópica. A continuación presentaremos un tratamiento perturbativo del proceso de dispersión y hallaremos la amplitud de probabilidad para el caso en que se tomen pares $e-h$ como estados intermedios. Este resultado general se particularizará introduciendo efectos excitónicos en la descripción de los pares $e-h$. El modelo así obtenido se analizará cuantitativamente y se comparará con los escasos resultados experimentales existentes en la literatura.

6.2 Eficiencia hiper-Raman normalizada

Como hemos dicho, en un proceso HR cada fotón emitido se crea tras la aniquilación simultánea de dos fotones incidentes, y por tanto la magnitud de la potencia dispersada varía como el cuadrado de la intensidad de la luz incidente I_L , de forma que la eficiencia de dispersión (4.10) resulta ser proporcional a $I_L^2 \times 1/I_L = I_L$ (a diferencia de la DR ordinaria, en la que la sección eficaz es independiente de la intensidad del haz que incide sobre la muestra). Por lo tanto, la magnitud característica del material, independiente de I_L , que se escoge para describir la dispersión HR es el cociente:

$$\frac{d^2 S_{HR}}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{1}{I_L} \frac{d^2 S}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{1}{V} \frac{1}{I_L^2} \frac{d^2 P_S}{d\omega_S d\Omega_S}, \quad (6.3)$$

que se suele denominar **eficiencia hiper-Raman normalizada** (en adelante, para abreviar, la llamaremos eficiencia HR) y se expresa en unidades de $\text{cm sr}^{-1} \text{MW}^{-1}$.

Para estimar la eficiencia HR a partir de las medidas experimentales hay que aplicar un procedimiento de corrección sobre la señal detectada similar al empleado en la DR y descrito en el Capítulo 4. En la literatura se pueden encontrar algunas estimaciones de valores absolutos de eficiencias HR para experimentos realizados siempre en condiciones no resonantes. Los valores obtenidos en los haluros alcalinos se encuentran en el rango entre 10^{-20} y 10^{-17} $\text{cm sr}^{-1} \text{MW}^{-1}$ mientras que en los materiales paraeléctricos con la estructura de la perovskita (SrTiO_3 , KATo_3 , etc.) se encuentran eficiencias del orden de 10^{-14} $\text{cm sr}^{-1} \text{MW}^{-1}$ [129]. Estos valores nos indican que incluso si la intensidad del láser alcanza valores de 100MW/cm^2 , la eficiencia de dispersión del proceso HR es más de 4 órdenes de magnitud menor que las eficiencias típicas obtenidas en la dispersión Raman (por ejemplo, en la fluorita, CaF_2 , $dS/d\Omega_S \simeq 10^{-8} \text{cm}^{-1} \text{sr}^{-1}$). Veremos más adelante que bajo condiciones de resonancia se puede incrementar notablemente la eficiencia del proceso de dispersión y consiguientemente mejorar las condiciones experimentales para la detección de la señal HR. La utilidad de este procedimiento ya ha sido demostrada en el TiO_2 , donde se ha conseguido aumentar la potencia dispersada hasta un factor de 50 sintonizando, mediante un láser de colorante, la frecuencia $2\omega_L$ con el borde de absorción del material.

Hay que notar que, en contraste con los experimentos de DRR, donde se adopta usualmente la geometría de retrodispersión, los experimentos de DHR son fácilmente factibles en otras geometrías, dado que el material es transparente a la frecuencia ω_L . Para la región muy por encima del gap, no obstante, la señal dispersada de frecuencia ω_S comienza a estar afectada por una fuerte reabsorción, lo cual puede dificultar enormemente la medida.

Veamos ahora la expresión microscópica de la eficiencia HR. Los estados inicial $|I\rangle$ y final $|F\rangle$ del proceso elemental de dispersión son ahora:

$$|I\rangle = |\Psi_0\rangle \otimes |\dots n_L \dots n_S \dots\rangle \otimes |i\rangle \quad ,$$

$$|I\rangle = |\Psi_0\rangle \otimes |\dots n_L - 2 \dots n_S + 1 \dots\rangle \otimes |f\rangle = \hat{a}_{\kappa_S, e_S}^\dagger \hat{b}_{q, \nu} \hat{a}_{\kappa_L, e_L} \hat{a}_{\kappa_L, e_L} |I\rangle \quad .$$

Siguiendo un procedimiento análogo al presentado en el Capítulo 4, se obtiene la potencia dispersada por unidad de frecuencia y de ángulo sólido:

$$\frac{d^2 P_S}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{V}{(2\pi)^3} \hbar \omega_S^3 \left(\frac{\eta_S}{c_0}\right)^3 (N_\nu + 1) n_L (n_L - 1) \sum_q \mathcal{P}_{FI} \quad . \quad (6.4)$$

El número de fotones del láser n_L presentes en el volumen de dispersión es siempre mucho mayor que 1 [30,130], de forma que podemos hacer la aproximación $n_L (n_L - 1) \simeq n_L^2$. Por otro

lado, la intensidad incidente se puede expresar mediante (4.9) y por tanto la eficiencia HR (6.3) adopta la forma:

$$\frac{d^2 S_{HR}}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{V^2}{(2\pi)^3} \frac{\omega_S^3}{\omega_L} \frac{1}{\hbar\omega_L} \frac{\eta_L^2 \eta_S^3}{c_0^5} (N_\nu + 1) \sum_q \mathcal{P}_{FI} \quad , \quad (6.5)$$

que es independiente de I_L .

6.3 Amplitud de probabilidad para un proceso hiper-Raman

Vamos a desarrollar en esta Sección un modelo microscópico mecánico-cuántico para describir un proceso elemental de dispersión HR, en condiciones de resonancia. Utilizaremos el esquema fundamental expuesto en el Capítulo 4, es decir, partiremos de la descomposición del Hamiltoniano del sistema dada en la Ecuación (4.13), y trataremos el proceso de dispersión hiper-Raman mediante teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, de forma que es posible expresar la probabilidad \mathcal{P}_{FI} como:

$$\mathcal{P}_{FI} = \frac{2\pi}{\hbar} |W_{FI}|^2 \delta(\hbar\omega_S - 2\hbar\omega_L + \hbar\omega_\nu) \quad . \quad (6.6)$$

Existe algún análisis teórico de la DHRR incluyendo efectos polaritónicos [131], pero en este trabajo hemos optado por seguir el tratamiento perturbativo que tan buenos resultados nos ha dado en la interpretación de la DRR. Utilizando (6.6), la eficiencia de dispersión se reescribe como:¹

$$\frac{d^2 S_{HR}}{d\omega_S d\Omega_S} = \frac{V^2}{(2\pi)^2} \omega_L \omega_S^3 \frac{\eta_L^2 \eta_S^3}{c_0^5} \frac{1}{(\hbar\omega_L)^3} \sum_q |W_{FI}|^2 \delta(\hbar\omega_S - 2\hbar\omega_L + \hbar\omega_\nu) \quad , \quad (6.7)$$

o alternativamente

$$\frac{dS_{HR}}{d\Omega_S} = \frac{V^2}{(2\pi)^2} \omega_L \omega_S^3 \frac{\eta_L^2 \eta_S^3}{c_0^5} \frac{1}{(\hbar\omega_L)^3} \sum_q |W_{FI}|^2 \quad , \quad \boxed{\hbar\omega_S = 2\hbar\omega_L - \hbar\omega_\nu} \quad , \quad (6.8)$$

La conservación de energía $\hbar\omega_S + \hbar\omega_\nu = 2\hbar\omega_L$ se supondrá implícitamente de ahora en adelante.

El proceso HR contiene cuatro transiciones reales: absorción de los dos fotones incidentes, emisión del fonón dispersado y emisión del fotón dispersado. Por tanto, para expresar W_{FI}

¹De forma análoga a lo que sucede con la dispersión Raman, el factor V^2 se cancela con un factor $1/V^2$ implícito en $|W_{FI}|^2$.

debemos emplear, como mínimo, teoría de perturbaciones de cuarto orden:

$$W_{FI} = \left\langle F \left| \hat{H}' \frac{1}{\hbar\omega_L - \hat{H}_0} \hat{H}' \frac{1}{\hbar\omega_L - \hat{H}_0} \hat{H}' \frac{1}{\hbar\omega_L - \hat{H}_0} \hat{H}' \right| I \right\rangle$$

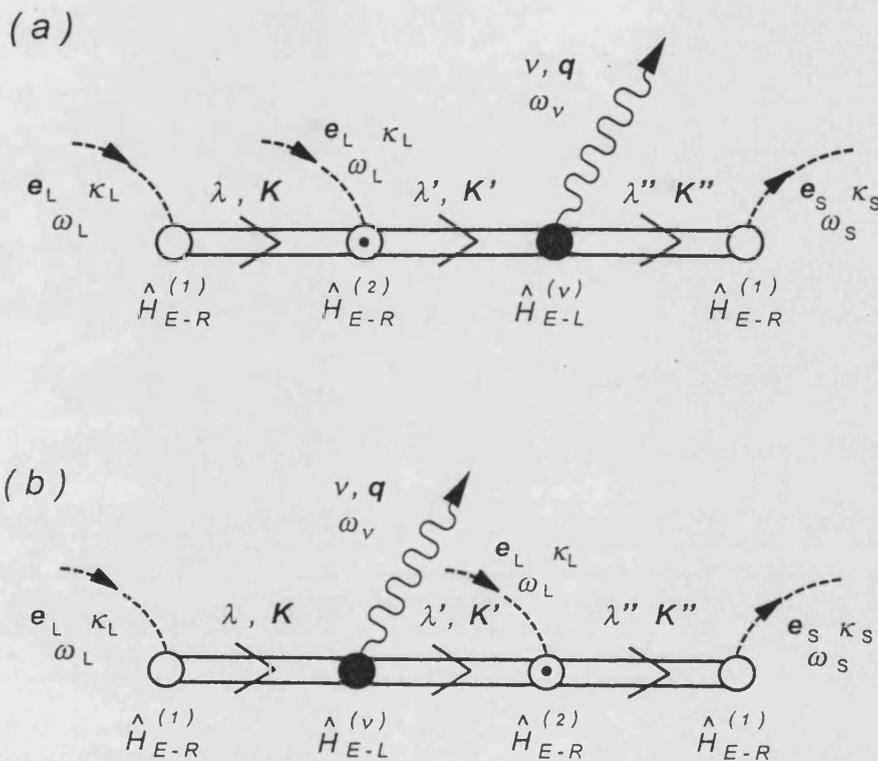


Figura 6.1: Diagramas de los procesos que más contribuyen a la dispersión HR, en condiciones de resonancia.

Las contribuciones principales a W_{FI} cerca de la resonancia vienen representadas en los diagramas de la Figura 6.1. Estos diagramas, etiquetados como (a) y (b), muestran las dos ordenaciones temporales más importantes de los vértices de interacción que intervienen en el proceso HR. Podemos escribir entonces:

$$W_{FI} = W_{FI}^{(a)} + W_{FI}^{(b)}$$

Las amplitudes correspondientes a los procesos (a) y (b) se escriben explícitamente como:

$$W_{FI}^{(a)} = \sum_{\lambda'', K''} \sum_{\lambda', K'} \sum_{\lambda, K} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}_{E-R}^{(1)} | \Psi_{\lambda'', K''} \rangle \langle \Psi_{\lambda'', K''} | \hat{H}_{E-F} | \Psi_{\lambda', K'} \rangle}{[\hbar\omega_S - \tilde{E}_{\lambda''}(K'')]}$$

$$\begin{aligned}
& \times \frac{\langle \Psi_{\lambda', K'} | \hat{H}_{E-R}^{(2)} | \Psi_{\lambda, K} \rangle \langle \Psi_{\lambda, K} | \hat{H}_{E-R}^{(1)} | \Psi_0 \rangle}{[2\hbar\omega_L - \tilde{E}_{\lambda'}(K')] [\hbar\omega_L - \tilde{E}_\lambda(K)]} , \\
W_{FI}^{(b)} = & \sum_{\lambda'', K''} \sum_{\lambda', K'} \sum_{\lambda, K} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}_{E-R}^{(1)} | \Psi_{\lambda'', K''} \rangle \langle \Psi_{\lambda'', K''} | \hat{H}_{E-R}^{(2)} | \Psi_{\lambda', K'} \rangle}{[\hbar\omega_S - \tilde{E}_{\lambda''}(K'')]} \\
& \times \frac{\langle \Psi_{\lambda', K'} | \hat{H}_{E-F} | \Psi_{\lambda, K} \rangle \langle \Psi_{\lambda, K} | \hat{H}_{E-R}^{(1)} | \Psi_0 \rangle}{[\hbar\omega_L - \hbar\omega_\nu - \tilde{E}_{\lambda'}(K')] [\hbar\omega_L - \tilde{E}_\lambda(K)]} .
\end{aligned}$$

De ahora en adelante sólo trataremos en detalle el caso (a). Las expresiones correspondientes al término $W_{FI}^{(b)}$, además de ser menos importantes, como demostraremos más adelante, se pueden reproducir automáticamente a partir de los resultados para $W_{FI}^{(a)}$. Así pues, siguiendo un procedimiento paralelo al que se presentó en el Capítulo 5 para el estudio de la dispersión Raman por dos fonones, obtenemos:

$$W_{FI}^{(a)} = \delta_{q, 2\kappa_L - \kappa_S} \sum_{\lambda, \lambda', \lambda''} \frac{T_\lambda^{(\sigma_L)}(\kappa_L)^* R_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\sigma_L)}(\kappa_L, 2\kappa_L) S_{\lambda' \rightarrow \lambda''}^{(\nu)}(2\kappa_L, \kappa_S) T_{\lambda''}^{(\sigma_S)}(\kappa_S)}{[\hbar\omega_L - \tilde{E}_\lambda(\kappa_L)] [2\hbar\omega_L - \tilde{E}_{\lambda'}(2\kappa_L)] [\hbar\omega_S - \tilde{E}_{\lambda''}(\kappa_S)]} . \quad (6.9)$$

La delta $\delta_{q, 2\kappa_L - \kappa_S}$ sirve para eliminar la suma en q que aparece en (6.7) y de ahora en adelante supondremos implícita la conservación de vector de onda $2\kappa_L = \kappa_S + q$. A la vista de la Ecuación (6.9), resulta claro que el proceso Raman de la Figura 6.1(a) consta de los siguientes pasos:

- Un fotón, con energía $\hbar\omega_L$ se absorbe en el medio, creando virtualmente una excitación electrónica de par $e-h$ en un estado λ .
- Se absorbe el segundo fotón, con energía $\hbar\omega_L$, produciendo una dispersión del par $e-h$ del estado λ al λ' .
- La emisión del fonón óptico produce una transición del par $e-h$ entre los estados λ' y λ'' .
- Finalmente el par en el estado λ'' se recombina con la emisión del fotón dispersado de frecuencia ω_S .

La Ecuación (6.9) refleja también la similitud existente entre el proceso hiper-Raman de la Figura 6.1(a) y el siguiente proceso en dos etapas: creación de un excitón por la absorción de dos fotones, seguida de recombinación asistida por la emisión de un fonón. La diferencia, por supuesto, reside en el carácter coherente de la DHR (no hay conservación de energía en los pasos intermedios) frente a la naturaleza incoherente de la descripción en dos etapas, en la cual

el excitón creado en el estado intermedio es real, y por tanto los dos subprocesos (creación y aniquilación) están sujetos a la conservación de energía.

En el Capítulo 2 dedujimos la expresión del elemento de matriz del Hamiltoniano $\hat{H}_{E-R}^{(2)}$ entre dos estados excitónicos $R_{\lambda \rightarrow \lambda'}^{(\sigma)}(\boldsymbol{\kappa})$ (ver Ecuación (3.78)). En principio, el acoplamiento entre el campo de radiación y el excitón puede dar lugar a transiciones interbanda, en las que el fotón incidente induce un cambio en la banda ocupada por el electrón o el hueco, y transiciones intrabanda en las que electrón y hueco permanecen en las bandas iniciales y la absorción del fotón sólo afecta a la función envolvente del par $e-h$, cambiando su movimiento relativo y el del centro de masas. En lo que sigue despreciaremos los términos interbanda, es decir, suponemos que el resto de bandas del material están lo suficientemente alejadas en energía como para que su contribución al proceso de dispersión sea despreciable (recordemos que las bandas de valencia desdobladas por interacción spin-órbita no pueden ser acopladas, en primera aproximación, por el operador momento). Así pues, si sólo consideramos los términos intrabanda del elemento de matriz R , éste adopta, en la aproximación dipolar, la forma dada por la Ecuación (3.82). Esta expresión es la empleada habitualmente en la interpretación de los experimentos de absorción por dos fotones [73].

Supongamos que la secuencia de bandas que forman los estados intermedios es:

$$\text{estado fundamental} \xrightarrow{\hat{H}_{E-R}^{(1)}} (v_1 c_1) \xrightarrow{\hat{H}_{E-R}^{(2)}} (v_1 c_1) \xrightarrow{\hat{H}_{E-F}} (v_2 c_2) \xrightarrow{\hat{H}_{E-R}^{(1)}} \text{estado fundamental} .$$

Si ahora introducimos las expresiones explícitas para los coeficientes de acoplamiento T (para transiciones ópticas directas permitidas), R , y S , la amplitud de probabilidad para el proceso de dispersión se puede escribir como:

$$W_{FI}^{(a)} = C_0 \frac{(\mathbf{e}_L \cdot \mathbf{p}_{c_1 v_1}) (\mathbf{e}_S^* \cdot \mathbf{p}_{v_2 c_2})}{m_0} \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{e}{\mu_1} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\eta_L \omega_L^2}} \\ \times \sum_{\lambda, \lambda', \lambda''} \frac{\varphi_\lambda(0)^* P_{\lambda \rightarrow \lambda'}(\mathbf{e}_L) [\delta_{v_1, v_2} C_{c_2, c_1}^{(\nu)}(\mathbf{q}) I_{\lambda' \rightarrow \lambda''}(-\mathbf{q}_e) - \delta_{c_2, c_1} C_{v_1, v_2}^{(\nu)}(\mathbf{q}) I_{\lambda' \rightarrow \lambda''}(\mathbf{q}_h)] \varphi_{\lambda''}(0)}{[E_L^{(1)} - \Delta E_\lambda + i\Gamma_\lambda(\boldsymbol{\kappa}_L)] [E_{2L}^{(1)} - \Delta E_{\lambda'} + i\Gamma_{\lambda'}(2\boldsymbol{\kappa}_L)] [E_S^{(2)} - \Delta E_{\lambda''} + i\Gamma_{\lambda''}(\boldsymbol{\kappa}_S)]} . \quad (6.10)$$

Hemos introducido la notación:²

$$E_L^{(1)} \equiv \hbar\omega_L - E_g^{(1)} - \frac{\hbar^2 \kappa_S^2}{2M_1} \simeq \hbar\omega_L - E_g^{(1)} , \quad (6.11a)$$

²Los índices "1" y "2" hacen referencia, como en los Capítulos anteriores, a las bandas que forman el par $e-h$.

$$E_{2L}^{(1)} \equiv 2\hbar\omega_L - E_g^{(2)} - \frac{\hbar^2(2\kappa_S)^2}{2M_1} \simeq 2\hbar\omega_L - E_g^{(2)} \quad , \quad (6.11b)$$

$$E_S^{(2)} \equiv \hbar\omega_S - E_g^{(2)} - \frac{\hbar^2\kappa_S^2}{2M_2} \simeq \hbar\omega_S - E_g^{(2)} \quad . \quad (6.11c)$$

Es habitual despreciar el valor de $\kappa_{L,S}$ en los término que aparecen en los denominadores, ya que simplemente representan una ligera “renormalización” del correspondiente gap.

Como en la DR, la principal dependencia de la amplitud de probabilidad con la energía del foton incidente proviene de los denominadores resonantes en la Ecuación (6.10). Cabrá esperar entonces un aumento resonante de la eficiencia HR cuando alguna de las energías $\hbar\omega_L$, $2\hbar\omega_L$ o $\hbar\omega_S$ se acerquen a las energías de algunos estados electrónicos intermedios específicos. Los experimentos de DHRR se realizan normalmente de forma que $2\hbar\omega_L$ está en resonancia con el gap del material [18,19]. En estas condiciones, el primer denominador está muy lejos de la resonancia, $\hbar\omega_L - E_g^{(1)} \gg \Delta E_\lambda$, y constituye una buena aproximación considerarlo constante:

$$\frac{1}{E_L^{(1)} - \Delta E_\lambda + i\Gamma_\lambda(0)} \simeq \frac{1}{\hbar\omega_L - E_g^{(1)}} \quad . \quad (6.12)$$

Si ahora hacemos uso de la propiedad:

$$\sum_\lambda \varphi_\lambda(0) \varphi_\lambda(\mathbf{r})^* = \delta(\mathbf{r}) \quad ,$$

podemos reescribir (6.10) como:

$$W_{FI}^{(a)} = C_0 \frac{(\mathbf{e}_L \cdot \mathbf{p}_{c_1 v_1})(\mathbf{e}_S^* \cdot \mathbf{p}_{v_2 c_2})}{m_0} \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{e}{\mu_1} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\eta_L \omega_L^2}} \frac{1}{\hbar\omega_L - E_g^{(1)}} \\ \times \sum_{\lambda', \lambda''} \frac{(-i\hbar) \mathbf{e}_L \cdot \nabla \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=0} \left[\delta_{v_1, v_2} C_{c_2, c_1}^{(\nu)}(\mathbf{q}) I_{\lambda' \rightarrow \lambda''}(-\mathbf{q}_e) - \delta_{c_2, c_1} C_{v_1, v_2}^{(\nu)}(\mathbf{q}) I_{\lambda' \rightarrow \lambda''}(\mathbf{q}_h) \right] \varphi_{\lambda''}(0)}{\left[E_{2L}^{(1)} - \Delta E_{\lambda'} + i\Gamma_{\lambda'}(0) \right] \left[E_S^{(2)} - \Delta E_{\lambda''} + i\Gamma_{\lambda''}(0) \right]} \quad . \quad (6.13)$$

Esta expresión es análoga a la de la dispersión Raman de primer orden excepto que ahora aparece el factor $(-i\hbar) \mathbf{e}_L \cdot \nabla \varphi_\lambda(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=0}$ en lugar de $\varphi_\lambda(0)$, lo cual nos indica que en experimentos de DHRR se pueden investigar estados electrónicos con simetría diferente de los que participan en la dispersión Raman ordinaria. Veremos esto explícitamente en la siguiente Sección.

6.4 Modelo excitónico para la dispersión hiper-Raman

Ahora particularizaremos la expresión (6.10) introduciendo estados excitónicos en los pasos

intermedios del proceso de dispersión. Seguiremos el mismo esquema que en el Capítulo 5 y allí nos remitimos para más detalles. Las correspondientes expresiones para la eficiencia HR en el marco de la TNC se pueden encontrar en el Apéndice C. Siguiendo la notación introducida en la Sección 5.3 podemos distinguir los siguientes canales de dispersión:

$$\text{Dispersión por un fonón LO} \quad \left\{ \begin{array}{l} \boxed{\text{caso LO(DP)}} \\ \boxed{\text{caso LO(F)}} \end{array} \right.$$

$$\text{Dispersión por un fonón TO} \quad \left\{ \text{caso TO} \right.$$

En el caso LO(DP), en que la interacción responsable de la emisión del fonón es el potencial de deformación, la eficiencia HR se puede escribir, haciendo uso de (6.8) y (6.10), como:

$$\boxed{\frac{dS_{HR}}{d\Omega_S} = T_0 (N_{LO} + 1) \left(\sqrt{V} \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\bar{u}_{LO}}{a_0} d_0 \right)^2 \left| \sum_{v_1, v_2} \mathcal{C}(v_1, v_2) \mathcal{W}_a(v_1, v_2) \right|^2}, \quad (6.14)$$

donde $\mathcal{C}(v_1, v_2)$ viene dado por (C.19) y

$$T_0 = \sigma_0 \left(\frac{\omega_S}{\omega_L} \right)^2 \frac{\eta_S}{\eta_L} \left(\frac{P^2}{m_0} \right)^2 \frac{\eta_L}{c_0} \frac{1}{\hbar \omega_L} \left(\frac{e}{m_0} \sqrt{\frac{2\pi \hbar}{\omega_L \eta_L^2}} \right)^2. \quad (6.15)$$

La función $\mathcal{W}_a(v_1, v_2)$ tiene la siguiente expresión:³

$$\mathcal{W}_a(v_1, v_2) = \sum_{\xi'} \frac{1}{E_{2L}^{(1)} - \Delta E_{\xi'} + i\Gamma_{\xi'}(0)} \times \left\{ \frac{m_0}{\mu_1} \sum_{\xi} \frac{\varphi_{\xi}(0)^* P_{\xi, 0 \rightarrow \xi'}(e_L)}{E_L^{(1)} - \Delta E_{\xi} + i\Gamma_{\xi}(0)} \right\} \left\{ \sum_{\xi''} \frac{I_{\xi'', 0 \rightarrow \xi, 1}(q_e) \varphi_{\xi''}(0)}{E_S^{(2)} - \Delta E_{\xi''} + i\Gamma_{\xi''}(0)} \right\}. \quad (6.16)$$

A partir de las propiedades de los elementos de matriz $I_{\xi'', 0 \rightarrow \xi, 1}(q)$ (ver Apéndice B), es fácil demostrar que en el límite $q \rightarrow 0$, la función $\mathcal{W}_a(v_1, v_2)$ se anula y por tanto el proceso de dispersión HR que estamos estudiando es dipolar-prohibido cuando viene mediado por el potencial de deformación.

Como los fonones TO sólo pueden acoplarse a los excitones a través del potencial de deformación, las expresiones anteriores sirven también para obtener la eficiencia de dispersión por un fonón TO. Simplemente hay que realizar las sustituciones $\omega_{LO} \rightarrow \omega_{TO}$, $\bar{u}_{LO} \rightarrow \bar{u}_{TO}$ y $\hat{D}^{(LO)} \rightarrow \hat{D}^{(TO)}$.

³Empleamos aquí la notación abreviada $P_{\xi, 0 \rightarrow \xi', \mu}(e) \equiv P_{\xi, 0, 0 \rightarrow \xi', \mu, 0}(e)$ introducida en el Apéndice B (ver Ecuación (B.38)).

Por otro lado, si el vértice de interacción electrón-fonón es de tipo Fröhlich, la eficiencia Raman adopta la forma:

$$\boxed{\frac{dS_{HR}}{d\Omega_S} = T_0 (N_{LO} + 1) |C_F|^2 \left| \frac{1}{q} \sum_v C(v) \mathcal{W}_a(v) \right|^2} . \quad (6.17)$$

El factor peso $C(v)$ viene dado en (C.13) y la función $\mathcal{W}_a(v)$ tiene en este caso la forma:

$$\mathcal{W}_a(v) = \sum_{\xi'} \frac{1}{E_{2L} - \Delta E_{\xi'} + i\Gamma_{\xi'}(0)} \quad (6.18)$$

$$\times \left\{ \frac{m_0}{\mu_1} \sum_{\xi} \frac{\varphi_{\xi}(0)^* P_{\xi,0 \rightarrow \xi,1}(e_L)}{E_L - \Delta E_{\xi} + i\Gamma_{\xi}(0)} \right\} \left\{ \sum_{\xi''} \frac{[I_{\xi'',0 \rightarrow \xi,1}(q_h) + I_{\xi'',0 \rightarrow \xi,1}(q_e)] \varphi_{\xi''}(0)}{E_S - \Delta E_{\xi''} + i\Gamma_{\xi''}(0)} \right\} . \quad (6.19)$$

Ahora, como $I_{\xi'',0 \rightarrow \xi,1}(q) \propto q$ para valores pequeños de q , $\mathcal{W}_a(v)/q$ es finito en el límite $q \rightarrow 0$ y por tanto, el proceso de dispersión mediado por la interacción Fröhlich es dipolar permitido. Así pues, vemos que la contribución del diagrama que estamos analizando es dipolar-prohibida si la dispersión viene mediada por el potencial de deformación y permitida si el proceso está inducido por la interacción Fröhlich, en contraste con lo que sucede en la dispersión Raman ordinaria, donde los términos expuestos se invierten. Esta situación está provocada por la participación de un fotón adicional en el proceso HR, que permite la creación de estados excitónicos con momento $l = 1$ (un hecho bien conocido a partir de la teoría de la absorción por dos fotones [73]), mientras que en la dispersión Raman los excitones creados tras la absorción del fotón incidente se encuentran en onda s ($l = 0$).

De las expresiones (6.16) y (6.19) se desprende una restricción para la configuración en la que el proceso de dispersión puede ser observado. En efecto, como se ve en el Apéndice B, el elemento de matriz $P_{\xi',0 \rightarrow \xi,1}(e)$ es nulo excepto si $e \cdot q \neq 0$ y por tanto la eficiencia HR será distinta de cero sólo si el vector de polarización de la luz incidente e_L se encuentra en el plano formado por los vectores κ_L y κ_S , por ejemplo, en la configuración de dispersión $x(zz, y)z$. Una consecuencia inmediata de esta restricción es que el proceso de dispersión HR que estamos estudiando no es efectivo en configuraciones de retrodispersión, en las cuales necesariamente $q \perp e_L$.

Dedicaremos los siguientes apartados al estudio de estos resultados y a la comparación con los resultados experimentales existentes.

6.4.1 Análisis del modelo

A continuación vamos a analizar cuantitativamente las características del modelo elaborado.

Para realizar los cálculos numéricos hemos adoptado las mismas simplificaciones que se detallan en el Capítulo 5, en el estudio de la DRR de segundo orden. En las sumas sobre estados intermedios de las Ecuaciones (6.16) y (6.19) se han considerado los elementos de matriz:

$$P_{n',0 \rightarrow n,1}, I_{n',0 \rightarrow n,1} \quad n, n' = 1, 2, 3, 4 \quad ,$$

$$P_{n',0 \rightarrow k,1}, I_{n',0 \rightarrow k,1} \quad n' = 1, 2, 3, 4 \quad ,$$

$$P_{k',0 \rightarrow n,1}, I_{k',0 \rightarrow k,1} \quad n = 1, 2, 3, 4 \quad ,$$

y no se han tenido en cuenta transiciones entre estados del continuo excitónico. Aquí, dado el

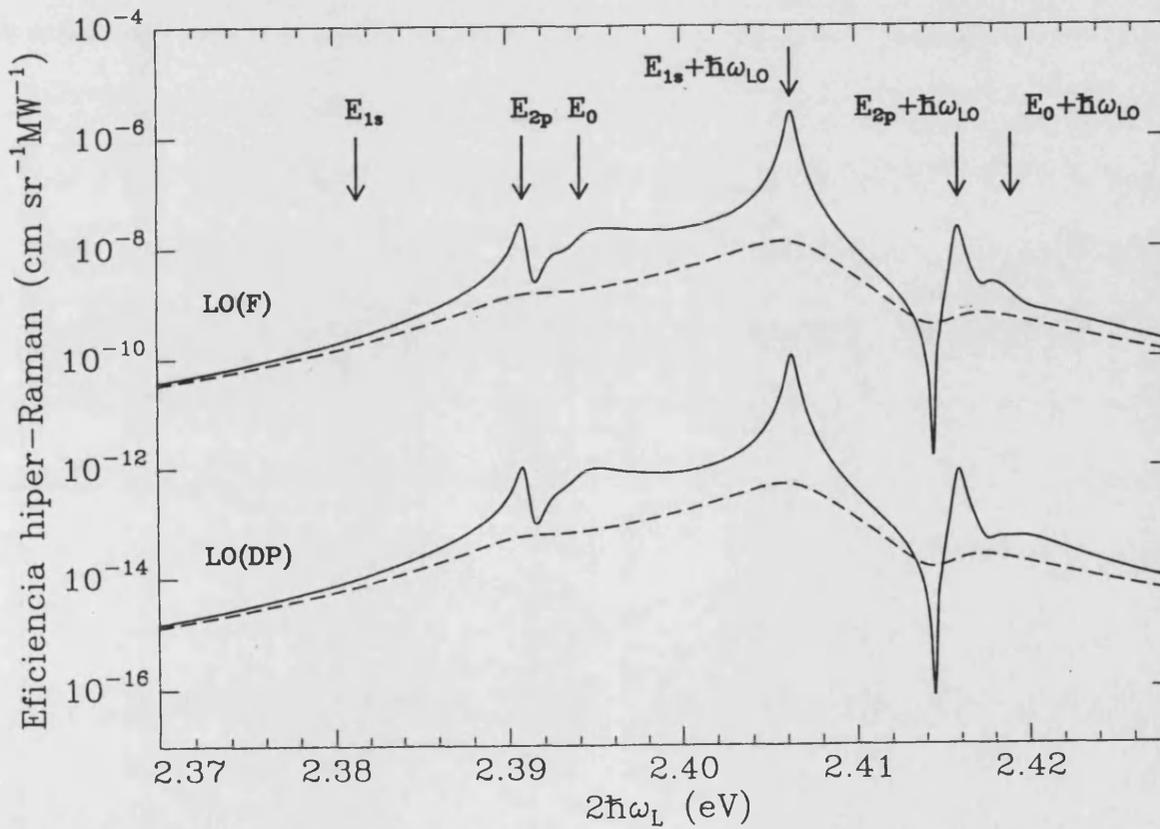


Figura 6.2: Perfil de resonancia hiper-Raman para los canales de dispersión LO(F) y LO(DP) en el ZnTe.

importante papel que juegan los estados excitónicos $2p$ ($n = 2$), hemos asignado las anchuras Γ_ξ siguiendo la relación:

$$\Gamma_1 = \Gamma_2 \quad , \quad \Gamma_n = \Gamma_c - 4 \frac{\Gamma_c - \Gamma_2}{n^2} \quad .$$

En este estudio hemos considerado como semiconductor modelo el ZnTe (los parámetros correspondientes pueden encontrarse en la Tabla 5.2). En primer lugar analizaremos el perfil de resonancia HR alrededor del punto E_0 para los dos canales de dispersión LO(F) y LO(DP). Hemos realizado los cálculos para una configuración de dispersión en ángulo recto, de manera que el vector de onda del fonón viene dado por (6.2). En la Figura 6.2 se muestran en escala logarítmica los resultados. Las líneas continuas de han obtenido escogiendo anchuras muy pequeñas para los estados excitónicos: $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0.3$ meV y $\Gamma_c = 1$ meV. Estos valores son razonables para muestras de gran pureza a muy bajas temperaturas. En línea discontinua se representa la eficiencia obtenida para valores de las anchuras: $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 3$ meV y $\Gamma_c = 10$ meV (similares a los empleados en el Capítulo 5 en el ajuste de los experimentos de DR de segundo orden). Es evidente que a medida que aumentamos la anchura las diferentes estructuras del

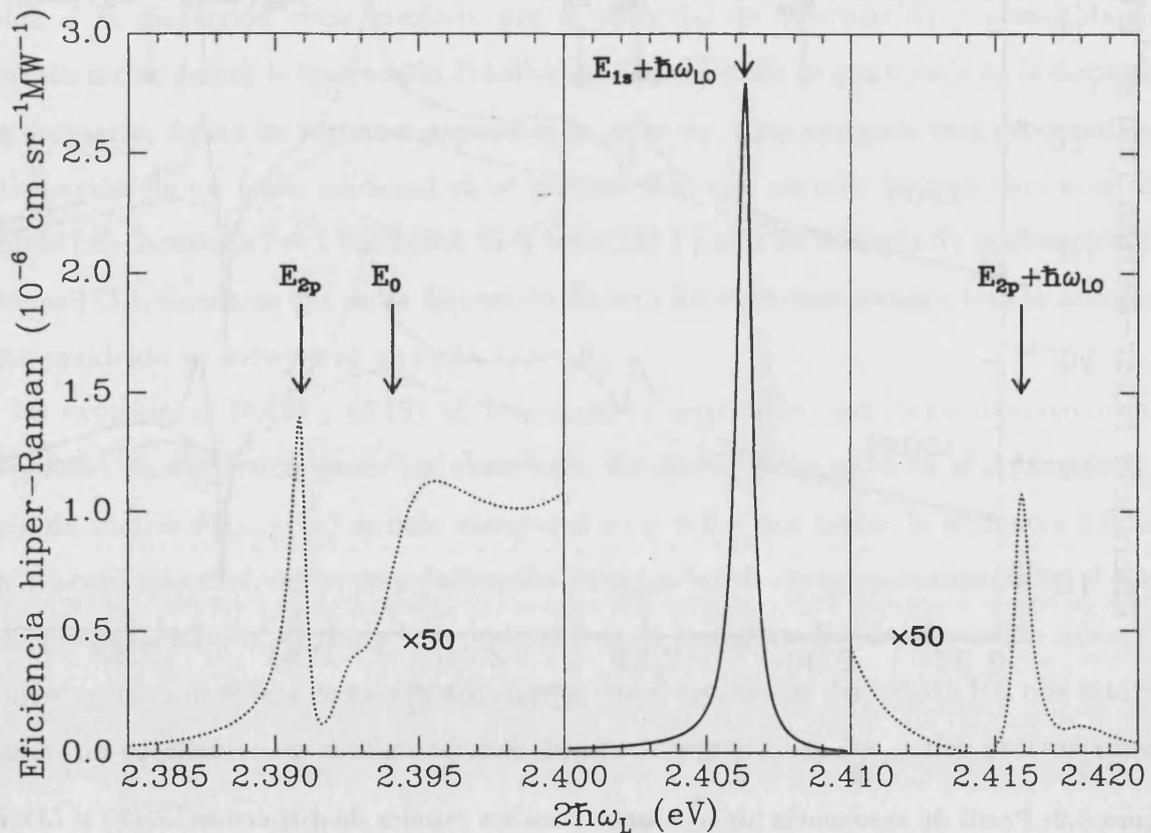


Figura 6.3: Perfil de resonancia hiper-Raman para la dispersión por un fonón LO mediada por la interacción Fröhlich.

perfil de resonancia se suavizan y se hacen cada vez menos apreciables. Por ello no es previsible encontrar en la DHR efectos resonantes llamativos en muestras de baja calidad o en medidas

realizadas a altas temperaturas.

La primera conclusión que se puede extraer de la Figura 6.2 es que la eficiencia en el caso LO(DP) es aproximadamente 4 órdenes de magnitud inferior que la del caso LO(F). Esta situación es comprensible si recordamos que la dispersión LO(DP) es dipolar prohibida y por tanto para valores de q pequeños su contribución es despreciable. Independientemente del valor absoluto de la eficiencia, el perfil de resonancia es similar en ambos casos. De ahora en adelante

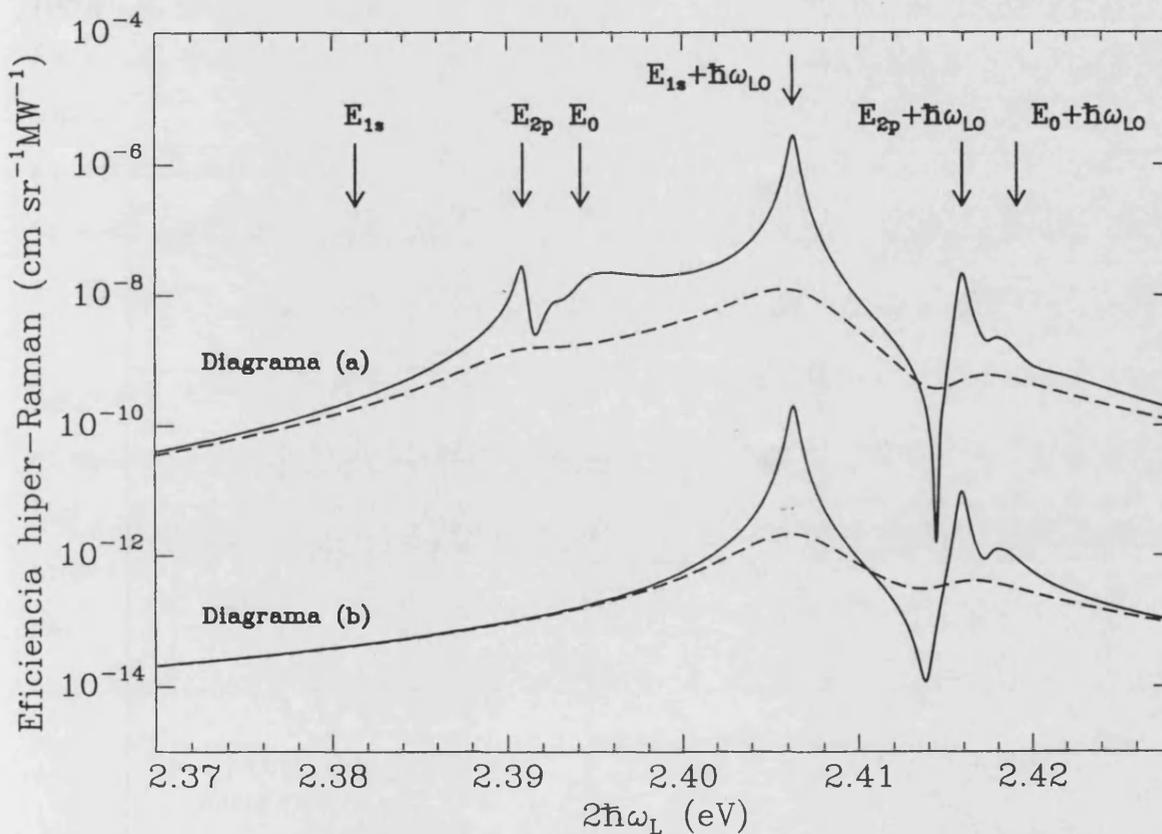


Figura 6.4: Contribución de los diagramas (a) y (b) de la Figura 6.1 a la eficiencia de dispersión.

sólo consideraremos la dispersión mediada por la interacción Fröhlich, LO(F) (ver Figura 6.3). En el perfil de resonancia se pueden distinguir diversas estructuras: una resonancia de entrada cuando $2\hbar\omega_L \simeq E_{2p} \equiv E_g - R/4$ y resonancias de salida en $\hbar\omega_S = E_{1s}$ y E_{2p} . No se observa ninguna resonancia de entrada cuando $2\hbar\omega_L = E_{1s}$, ya que tras la absorción de los dos fotones el estado excitónico no puede poseer $l = 0$. Hay que resaltar que en condiciones de resonancia se consigue incrementar la eficiencia HR por un factor de ~ 100 en $2\hbar\omega_L = E_{2p}$ y un factor de más de 10^4 en $\hbar\omega_S = E_{1s}$. Los valores absolutos de la eficiencia HR así alcanzados se sitúan en torno a $\sim 10^{-8} - 10^{-6} \text{ cm sr}^{-1} \text{ MW}^{-1}$ e implican, para una intensidad incidente de 100

MW/cm², eficiencias de dispersión de $10^{-4} - 10^{-2} \text{ sr}^{-1}\text{cm}^{-1}$, comparables con los resultados obtenidos en condiciones de resonancia en los semiconductores III-V y II-VI (ver Capítulo 5).

Otra cuestión que conviene aclarar es la importancia relativa de los diagramas (a) y (b) de la Figura 6.1. En la Figura 6.4 se muestra una comparación entre los resultados que se obtienen considerando separadamente ambos diagramas (las líneas continua y discontinua tienen el mismo significado que en la Figura 6.2). Como se puede ver, la contribución del diagrama (b) es 4 órdenes de magnitud inferior a la del (a) (la amplitud $W_{FI}^{(a)}$ es 100 veces mayor que $W_{FI}^{(b)}$) y por tanto puede despreciarse por completo.

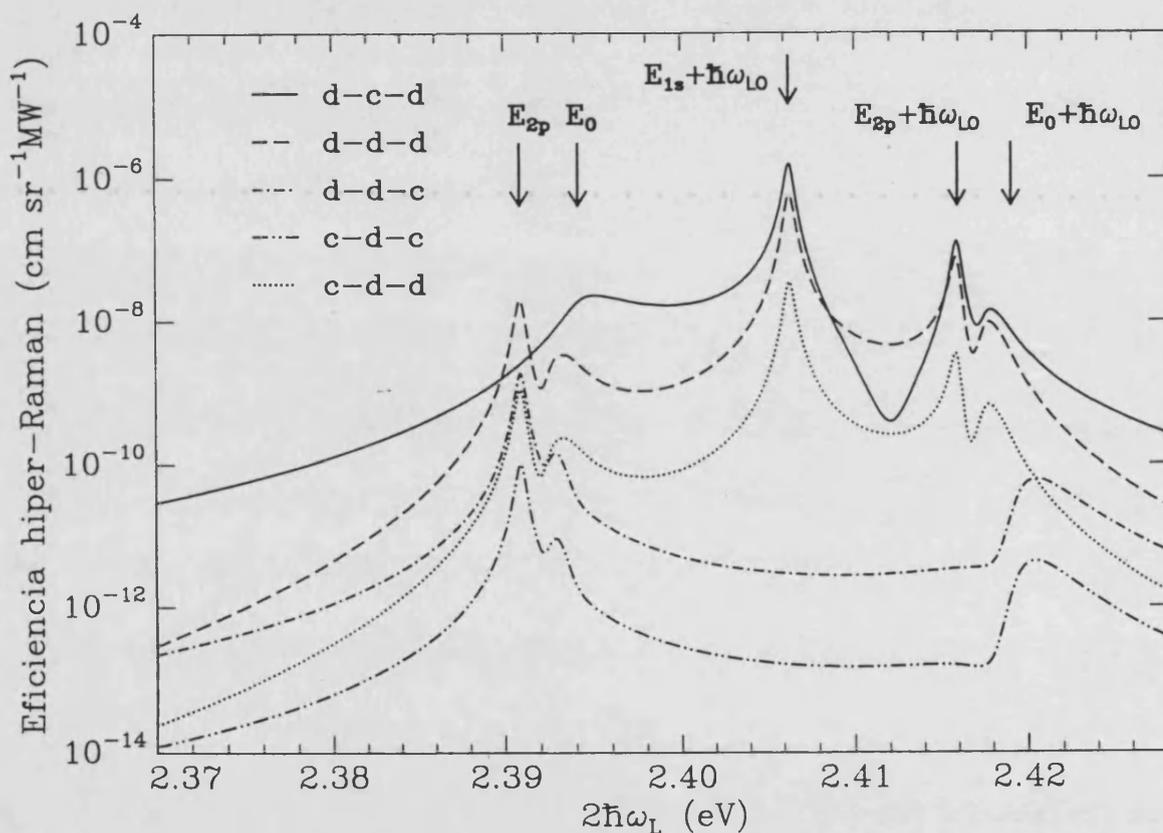


Figura 6.5: Participación de las diferentes transiciones excitónicas en el proceso de DHR.

Finalmente, es interesante comparar la participación de los diferentes estados intermedios en el proceso de dispersión. En la Figura 6.5 se muestra el desglose de las diferentes contribuciones consideradas. Las más importantes resultan ser $d \rightarrow c \rightarrow d$ y $d \rightarrow d \rightarrow d$, siendo esta última la que domina el perfil de resonancia en la región de la resonancia de entrada. La siguiente contribución en importancia es $c \rightarrow d \rightarrow d$.

6.4.2 Comparación con experimento

Los estudios experimentales de la dispersión hiper-Raman resonante son todavía bastante raros en la literatura [18–20]. En este apartado compararemos nuestros resultados teóricos con el único trabajo experimental que hemos encontrado sobre la DHRR en un material con la estructura de la blenda, el ZnSe [20]. En esta Referencia se investiga la intensidad de la señal HR para la dispersión por un fonón LO en función de $2\hbar\omega_L$, a la temperatura del He líquido. Para ello se emplea un láser cuya longitud de onda es sintonizable sobre una amplia zona del espectro infrarrojo cercano, de forma que $2\hbar\omega_L$ puede recorrer la región del borde de absorción excitónico asociado al gap E_0 . El experimento se realizó en la geometría de dispersión $x(zz, o)z$, es decir, sin seleccionar la polarización de la señal dispersada. Las muestras empleadas eran capas delgadas de ZnSe crecidas epitaxialmente sobre un sustrato de GaAs.

Los puntos de la Figura 6.6(a) representan el perfil de resonancia de la intensidad de la señal HR en la región $2\hbar\omega_L \approx E_0$. Antes de discutir la comparación entre estos resultados y el modelo teórico desarrollado en Secciones anteriores, conviene realizar algunos comentarios. Los autores del experimento afirman, apoyados en medidas complementarias, que, debido a la presencia de una tensión biaxial residual entre la muestra y el sustrato, las bandas de valencia v_{hh} y v_{lh} se desdoblán y aparecen dos excitones energéticamente diferenciados. Además, un análisis del espectro de excitación de la luminiscencia por dos fotones les permite asegurar que la estructura observada en el perfil de resonancia HR se encuentra asociada al excitón ligero.

Para interpretar estos resultados experimentales hemos utilizado la Ecuación (6.17). Por las razones expuestas arriba se ha considerado únicamente la contribución del excitón ligero. Los parámetros empleados para el cálculo pueden encontrarse en la Tabla 5.2. En este caso, para reproducir el perfil de la resonancia observada experimentalmente alrededor de 2.816 eV es necesario introducir anchuras excitónicas muy pequeñas, $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0.25$ meV y $\Gamma_c = 5$ meV. Para ajustar la posición de la resonancia se ha empleado un valor de E_0 igual a 2.821 eV. La comparación entre experimento y teoría se muestra, en escala lineal y logarítmica, en la Figura 6.6(a). En la parte (b) de la Figura se representa el rango de resonancia completo. El modelo excitónico permite interpretar la estrecha e intensa resonancia en 2.816 eV como una resonancia de entrada con el estado $2p$ del excitón ligero. Sin embargo, el perfil de resonancia experimental presenta también una ancha resonancia, un orden de magnitud más pequeña, en las cercanías del estado $1s$ del excitón. Esta estructura no puede ser reproducida por nuestro

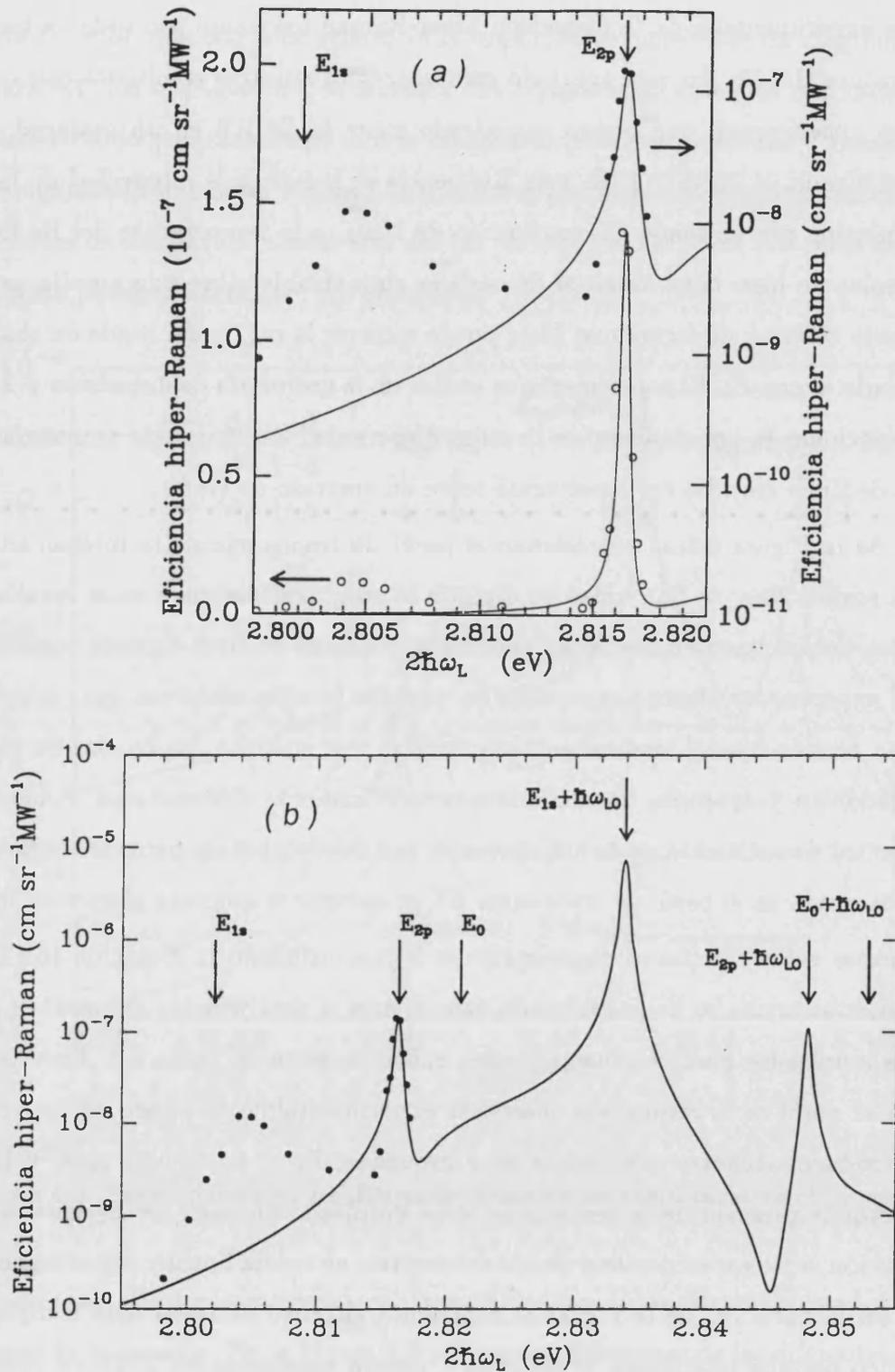


Figura 6.6: Perfil de resonancia de la dispersión hiper-Raman por un fonón LO en el ZnSe. Los puntos experimentales se comparan con los resultados obtenidos mediante el modelo teórico desarrollado. En la parte (a) se presenta detalladamente la región excitónica asociada, y en la parte (b) se presenta la región de resonancia completa.

modelo teórico ya que, como vimos en Secciones anteriores, el estado excitónico resonante debe poseer necesariamente $l = 1$. Los autores del experimento sugieren la posibilidad de que esta resonancia esté relacionada con efectos polaritónicos. Sin embargo, se pueden imaginar otros mecanismos que den lugar a un aumento resonante en las cercanías del estado $1s$: Si se considera el valor finito del vector de onda de la luz κ_L en los vértices de interacción $\hat{H}_{E-R}^{(1)}$ y $\hat{H}_{E-R}^{(2)}$ (ver Capítulo 3) es posible la creación de estados con $l = 0$ tras la absorción de dos fotones y por tanto debe aparecer una resonancia de entrada con el estado $1s$. Esta circunstancia puede darse también si se consideran los términos interbanda de la interacción excitón-fotón. Estas contribuciones no han sido incluidas explícitamente en nuestro modelo ya que son, *a priori*, muy pequeñas. No obstante, sería necesario un estudio más detallado para alcanzar una cuantificación exacta de las magnitudes relativas de los posibles mecanismos. Por otro lado, a la vista de la discrepancia patente en la Figura 6.6, sería aconsejable la realización cuidadosa de medidas experimentales similares a las aquí analizadas, en otros materiales, para conseguir un cuadro más sólido de los efectos resonantes de la DHR en las cercanías del borde de absorción fundamental.

Capítulo 7

Efectos del campo eléctrico sobre la dispersión Raman

La aplicación de perturbaciones externas en los estudios de espectroscopía Raman es una práctica habitual que permite extraer información adicional de los resultados experimentales. Este tipo de procedimiento era empleado originalmente, cuando sólo se disponía de algunas líneas de láser discretas, para sintonizar las transiciones electrónicas relevantes más cerca de la frecuencia de excitación (variando la temperatura de la muestra o sometiéndola a tensión uniaxial, por ejemplo). Hoy en día, con el uso extendido de los láseres sintonizables de colorante, esa necesidad ha dejado de existir. Sin embargo, el estudio de la dispersión Raman en materiales sometidos a alguna acción externa permanece como una herramienta poderosa para clarificar los mecanismos de dispersión, debido a que el efecto fundamental de dichas “fuerzas externas” es modificar en algún sentido la simetría del material bajo estudio. Así, podemos citar estudios sobre el efecto de campos eléctricos (más adelante se presenta un extenso repaso de la bibliografía existente sobre el tema) y magnéticos [132], tensión uniaxial [133] y presión hidrostática [134] sobre la dispersión Raman resonante en semiconductores. De todas estas perturbaciones quizás la menos estudiada y por tanto de efectos menos conocidos ha sido el campo eléctrico.

La aplicación de un campo eléctrico sobre un cristal modifica las energías y simetrías de los estados electrónicos y atómicos del medio. En esencia, se pueden distinguir dos tipos de efectos: (i) en cristales muy polarizables el campo induce un desplazamiento relativo de los iones positivos y negativos, y por tanto modifica el potencial periódico del cristal. Esto altera los autovectores y energías de las vibraciones de la red (en particular, los fonones ópticos), y las

energías y funciones de onda de los estados de las bandas electrónicas. Este efecto es dominante en cristales paraeléctricos y ferroeléctricos; (ii) por otro lado, en los semiconductores el campo modifica directamente la energía y la parte envolvente de las funciones de Bloch de las bandas, transformándola de una onda plana en una función de Airy. Como consecuencia de ello, las transiciones ópticas interbanda corresponden a **transiciones tipo Franz-Keldysh** [135–138], que dan lugar a estados de par electrón-hueco “polarizados” (es decir, el electrón y el hueco están separados espacialmente).

Es bien sabido que los cambios inducidos en el cristal por la aplicación de un campo eléctrico afectan sus propiedades ópticas. Por ejemplo, como consecuencia del efecto (ii) mencionado arriba, en los experimentos de electroabsorción en semiconductores aparece una “cola” para energías de fotón por debajo del borde de absorción directo y por encima de él se observa un comportamiento oscilante, las llamadas **oscilaciones de Franz-Keldysh**¹ [135–140]. Este efecto ha sido extensa y fructíferamente aprovechado, hasta el punto de convertirse en el fundamento de la técnica de espectroscopía de electromodulación [27,141,142]. En particular, el estudio del período de las oscilaciones de Franz-Keldysh ha permitido determinar las masas efectivas reducidas de los puntos críticos en la densidad de estados interbanda [143,144].

Por supuesto, la presencia de un campo eléctrico (que puede ser aplicado de forma externa o generado internamente dentro del material) influye también en la dispersión Raman. Básicamente esta influencia se traduce en que, como consecuencia de la ruptura de la simetría traslacional en la dirección del campo aplicado, procesos que normalmente son prohibidos se convierten en permitidos. Por ejemplo, en el caso de cristales centrosimétricos, el principal efecto del campo es eliminar el centro de inversión (debido al efecto (i) comentado más arriba). Como consecuencia de ello, fonones ópticos normalmente inactivos Raman se convierten en activos, y las reglas de selección de polarización pueden ser alteradas [145,146]. Este mecanismo (usualmente denominado **mecanismo de desplazamientos atómicos**) ha sido invocado para explicar la observación de dispersión Raman inducida por el campo eléctrico en cristales paraeléctricos con la estructura de la perovskita como el talato de potasio KTaO_3 y el titanato de estroncio SrTiO_3 [147]. En la mayor parte de los semiconductores, sin embargo, este efecto es muy débil y se puede considerar que el campo no distorsiona la red cristalina.

¹Curiosamente, las oscilaciones de Franz-Keldysh no fueron predichas por estos autores. Parece ser que el primero en comentar la posibilidad de oscilaciones en la dependencia con la energía del coeficiente de absorción fue J. Callaway [137].

En este caso, el principal efecto del campo es alterar las reglas de selección de polarización, haciendo posible la observación de fonones activos Raman en configuraciones experimentales para las que, en ausencia de campo, la dispersión está prohibida. Esta **dispersión Raman inducida por el campo eléctrico** ha sido observada en condiciones de resonancia en compuestos III-V [148–153] y en CdS [154–157]. El mecanismo responsable de este fenómeno tiene su origen en la modificación de los estados electrónicos mencionada más arriba (efecto (ii)) por lo que se suele denominar **mecanismo de Franz-Keldysh**, y es al que dedicaremos nuestra atención en este Capítulo. Ambos tipos de mecanismos (de desplazamientos atómicos y Franz-Keldysh) pueden coexistir en la dispersión Raman inducida por un campo eléctrico en compuestos semiconductores paraeléctricos cúbicos del tipo IV-VI como el telururo de estaño SnTe [158].

Todos los resultados experimentales previos de dispersión Raman inducida por un campo eléctrico se han obtenido utilizando energías de excitación bien por debajo del gap fundamental E_0 (aplicando campos eléctricos homogéneos), bien alrededor de los puntos críticos E_1 y $E_1 + \Delta_1$ en materiales dopados (donde la dispersión es inducida por los campos eléctricos de la carga espacial superficial). Muchos de esos experimentos han sido usados para determinar alturas de barreras Schottky sobre superficies [159]. Recientemente se han realizado medidas de dispersión Raman por fonones LO en muestras de GaAs sometidas a un campo eléctrico, empleando energías de excitación por encima del gap E_0 [21]. Los resultados muestran oscilaciones en la dependencia de la intensidad Raman con el campo eléctrico, un nuevo y llamativo hecho experimental de potenciales aplicaciones en la investigación de semiconductores masivos y heteroestructuras semiconductoras. En este Capítulo desarrollamos un modelo microscópico para la dispersión Raman resonante en presencia de un campo eléctrico, que permite la interpretación cuantitativa de esos interesantes resultados.

7.1 Par electrón-hueco en un campo eléctrico

Como vimos en el Capítulo 4, las características resonantes de la dispersión Raman dependen de manera fundamental de la dinámica del par electrón-hueco ($e-h$) generado por la luz en el cristal. Por tanto, si deseamos estudiar la influencia del campo eléctrico sobre la intensidad Raman, debemos conocer previamente cómo se modifica la correlación entre el electrón y el hueco por la presencia de dicho campo.

La función de onda envolvente que describe el movimiento relativo de un par $e-h$ bajo la acción de un campo eléctrico homogéneo \mathbf{F} , en el marco de la aproximación de la masa efectiva, satisface la ecuación:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{e^2}{\epsilon r} + e\mathbf{F} \cdot \mathbf{r} \right] \varphi_\lambda(\mathbf{r}) = \Delta E_\lambda \varphi_\lambda(\mathbf{r}) \quad (7.1)$$

En los Capítulos 5 y 6 hemos desarrollado modelos excitónicos para interpretar las propiedades resonantes de la dispersión de luz. En el estudio de la dispersión Raman bajo un campo eléctrico que presentamos en este Capítulo, sin embargo, vamos a despreciar la interacción de Coulomb entre el electrón y el hueco. Esto es posible ya que en la mayoría de los semiconductores la energía de ligadura del excitón es mucho menor, a campos suficientemente intensos, que la energía que suministra el campo al par $e-h$. En esta situación el excitón no existe como un sistema ligado y el efecto del campo eléctrico es dominante sobre la interacción de Coulomb. Es posible resolver el problema de un excitón en un campo eléctrico de forma perturbativa para el caso de campos débiles, pero en el caso general en que la energía electrostática proporcionada por el campo exterior sea del mismo orden de magnitud que la energía de ligadura del excitón el problema sólo puede abordarse numéricamente, ya que el problema excitónico presenta simetría esférica mientras que el problema de una partícula cargada en un campo eléctrico presenta simetría cilíndrica [160-162]. En ausencia de la interacción de Coulomb, la Ecuación (7.1) se reduce a:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_x} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_y} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_z} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + e\mathbf{F} \cdot \mathbf{r} \right] \varphi_\lambda(\mathbf{r}) = \Delta E_\lambda \varphi_\lambda(\mathbf{r}) \quad (7.2)$$

Es posible desarrollar un tratamiento general de (7.2), válido para diferentes puntos críticos (ver Tabla 3.1) y una dirección arbitraria del campo eléctrico. No obstante, en este trabajo sólo vamos a estudiar en detalle el caso de un punto crítico M_0 isótropo ($\mu_x = \mu_y = \mu_z \equiv \mu > 0$). Supondremos además que el campo eléctrico está dirigido a lo largo de una de las direcciones principales (que haremos coincidir con el eje z) $\mathbf{F} = F\mathbf{u}_z$, $F > 0$. Hemos estimado conveniente centrarnos en este caso particular, en parte por claridad expositiva, pero también debido a que los resultados así obtenidos serán aplicables directamente en la interpretación de los experimentos realizados con energías de excitación cercanas a los gaps E_0 y $E_0 + \Delta_0$ del GaAs [21]. Bajo las condiciones expuestas, (7.2) se convierte en

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + eFz \right] \varphi_\lambda(\mathbf{r}) = \Delta E_\lambda \varphi_\lambda(\mathbf{r}) \quad (7.3)$$

cuyas soluciones pueden tomarse de la forma [27]:

$$\varphi_\lambda(\mathbf{r}) \Rightarrow \varphi_{\mathbf{k},\epsilon}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\rho}}}{L} \chi_\epsilon(z) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\rho}}}{L} \frac{1}{\sqrt{\pi\ell}} \text{Ai}\left(\frac{z}{\ell} - \frac{\epsilon}{\hbar\theta}\right) \quad , \quad (7.4)$$

donde $L = V^{\frac{1}{3}}$ es la extensión lineal del sistema y $\text{Ai}(x)$ es la función de Airy [163]. A lo largo de este Capítulo haremos uso en repetidas ocasiones de la representación integral de la función de Airy:²

$$\text{Ai}(x) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} ds e^{i\frac{1}{3}s^3} e^{ixs} \quad . \quad (7.5)$$

Como ya vimos en el Capítulo 2, \mathbf{r} indica la separación relativa entre el electrón y el hueco, $\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$, y puede descomponerse en sus proyecciones paralela y perpendicular al campo eléctrico, z y $\boldsymbol{\rho}$ respectivamente. La energía $\hbar\theta$ (energía electroóptica) y la longitud ℓ que aparecen en (7.4) se definen como:³

$$\hbar\theta = \left[\frac{\hbar^2}{2\mu} (eF)^2 \right]^{\frac{1}{3}} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\ell^2} \quad , \quad \ell = \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{eF} \right)^{\frac{1}{3}} \quad . \quad (7.6)$$

La energía electroóptica es una medida de la energía suministrada por el campo al par $e-h$ [141]. Por ejemplo, para campos eléctricos con valores en el intervalo 50-500 kV/cm y para un valor de masa reducida $\mu \sim 0.045m_0$ (apropiado para el GaAs), $\hbar\theta$ y ℓ se mueven en los rangos 28-130 meV y 55-27 Å, respectivamente. Vemos que $\hbar\theta$ es mucho mayor que el Rydberg del excitón del GaAs, 4.2 meV.

El espectro de energía asociado al movimiento relativo del par $e-h$ viene dado por

$$\Delta E_\lambda \rightarrow \Delta E_{\mathbf{k},\epsilon} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2\mu} + \epsilon \quad . \quad (7.7)$$

Las Ecuaciones (7.4) y (7.7) ilustran el desacoplamiento entre el movimiento en el plano perpendicular al campo (co—o—r—del—na—da $\boldsymbol{\rho}$ y vector de onda \mathbf{k}) y en la dirección paralela

²Para la definición de la función de Airy utilizamos la constante de normalización $1/\sqrt{\pi}$ en lugar de $1/\pi$, que aparece en [163]. Esta diferencia ha sido cuidadosamente tenida en cuenta al utilizar las fórmulas de dicha referencia.

³El valor que toman estas cantidades en un material concreto puede obtenerse a partir de las fórmulas:

$$\hbar\theta(\text{eV}) \simeq 7.25 \times 10^{-6} \left(F(\text{V/cm})^2 \frac{m_0}{\mu} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\ell(\text{Å}) \simeq 725 \left(\frac{1}{F(\text{V/cm})} \frac{m_0}{\mu} \right)^{\frac{1}{3}}$$

(coordenada z y espectro continuo de energía $\epsilon \in]-\infty, +\infty[$). Añadiendo la energía del centro de masas del par, la energía total del estado excitado es:

$$E_{\lambda}(\mathbf{K}) = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} + \Delta E_{\lambda} \Rightarrow E_{\mathbf{k},\epsilon}(\mathbf{K}) = E_g + \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2\mu} + \epsilon \quad (7.8)$$

La correspondiente relación de ortogonalidad para las funciones de onda (7.4) es [139]:

$$\int d^3\mathbf{r} \varphi_{\mathbf{k}',\epsilon'}(\mathbf{r})^* \varphi_{\mathbf{k},\epsilon}(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \chi_{\epsilon'}(z) \chi_{\epsilon}(z) = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \hbar \theta \delta(\epsilon' - \epsilon) \quad (7.9)$$

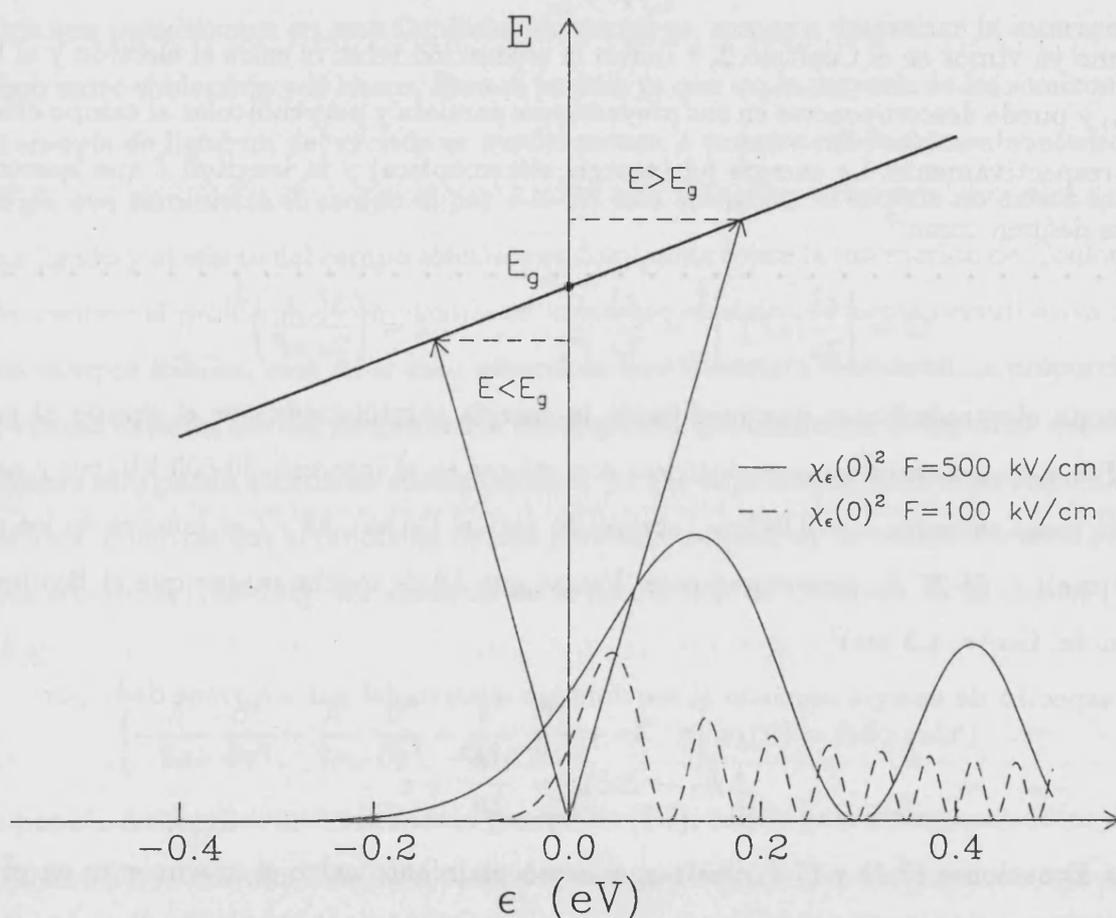


Figura 7.1: Representación de los niveles de energía de un par $e-h$ en el seno de un campo eléctrico, en función de ϵ (por simplicidad se ha supuesto $K = 0$ y $k = 0$). Vemos que existe un continuo de estados accesibles (línea inclinada de trazo grueso) con energías por encima y por debajo del gap E_g . Las flechas son posibles transiciones ópticas, y las curvas son proporcionales a $|\chi_{\epsilon}(0)|^2$ ($F = 100$ kV/cm para la curva a trazos, $F = 500$ kV/cm para la curva sólida), que puede asimilarse a la fuerza de oscilador para la correspondiente transición interbanda. En el cálculo se ha empleado una masa reducida de $\mu = 0.045m_0$.

En la Figura 7.1 se ilustra gráficamente el espectro de energía de un par $e-h$ en un campo eléctrico. A la vista de la figura resulta evidente que debido a la aparición del espectro continuo

de energías, existen estados de par $e-h$ con energía por debajo de E_g , lo cual explica la aparente reducción del gap observada en medidas de electroabsorción (efecto Franz-Keldysh).

7.2 Eficiencia Raman

En el apartado anterior hemos visto que el comportamiento de un par $e-h$ se ve drásticamente afectado por la presencia de un campo eléctrico. La modificación de las funciones envolventes conduce a una alteración de los diferentes elementos de matriz que intervienen en la dispersión Raman lo cual, junto a la modificación del espectro de energías, va a introducir cambios cualitativos y cuantitativos en la eficiencia de dispersión.

La eficiencia de dispersión para un proceso Raman de primer orden fue analizada en el Capítulo 3. Recordemos que la amplitud de probabilidad para este proceso puede obtenerse mediante teoría de perturbaciones de tercer orden. En el caso de un campo eléctrico a lo largo de la dirección z , los estados electrónicos excitados que aparecen en (4.20) y (4.21) vienen caracterizados por los números cuánticos $|\lambda, \mathbf{K}\rangle = |(v_1 c_1), \mathbf{k}, \epsilon, \mathbf{K}\rangle$ y $|\lambda', \mathbf{K}'\rangle = |(v_2 c_2), \mathbf{k}', \epsilon', \mathbf{K}'\rangle$.

La contribución a la amplitud W_{FI} del término más resonante representado en la Figura 4.5 viene dada por (ver Ecuaciones (4.20) y (4.21)):

$$W_{FI} = \delta_{\mathbf{q}, \boldsymbol{\kappa}_L - \boldsymbol{\kappa}_S} C_0 \frac{(\mathbf{e}_L \cdot \mathbf{p}_{c_1 v_1})(\mathbf{e}_S^* \cdot \mathbf{p}_{v_2 c_2})}{m_0} \times \sum_{\epsilon, \epsilon'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \frac{\varphi_{\mathbf{k}, \epsilon}(0)^* S_{\mathbf{k}, \epsilon \rightarrow \mathbf{k}', \epsilon'}^{(\nu)}(\boldsymbol{\kappa}_L, \boldsymbol{\kappa}_S) \varphi_{\mathbf{k}', \epsilon'}(0)}{\left[E_L^{(1)} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2\mu_1} - \epsilon + i\eta_c^{(1)} \right] \left[E_S^{(2)} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}'^2}{2\mu_2} - \epsilon' + i\eta_c^{(2)} \right]}, \quad (7.10)$$

La notación fue debidamente explicada en el Capítulo 4, y allí nos remitimos para más detalles. Supondremos aquí que las anchuras de los estados electrónicos, $\eta_c^{(1)}$ y $\eta_c^{(2)}$, son constantes, independientes de sus números cuánticos (sólo dependen del gap al cual esté asociado el par $e-h$). La conservación del vector de onda $\mathbf{q} = \boldsymbol{\kappa}_L - \boldsymbol{\kappa}_S$ se verifica incluso en presencia de un campo eléctrico ya que un campo uniforme no afecta el movimiento del centro de masas de los pares $e-h$. A partir de (7.4) se obtiene

$$\varphi_{\mathbf{k}, \epsilon}(0) = \frac{1}{L} \frac{1}{\sqrt{\pi \ell}} \text{Ai} \left(-\frac{\epsilon}{\hbar \theta} \right). \quad (7.11)$$

Las sumas sobre estados en (7.10) pueden escribirse haciendo uso de

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\epsilon} = \frac{L^2}{(2\pi)^2} \int d^2 \mathbf{k} \frac{1}{\hbar \theta} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon. \quad (7.12)$$

En (7.10) $S_{\mathbf{k},\epsilon \rightarrow \mathbf{k}',\epsilon'}^{(\nu)}(\boldsymbol{\kappa}_L, \boldsymbol{\kappa}_S)$ es el elemento de matriz de la interacción electrón-fonón entre dos pares e - h , formados en general a partir de diferentes bandas de valencia v_1 y v_2 (masas m_{v_1} y m_{v_2}) y de conducción c_1 y c_2 (masas m_{c_1} y m_{c_2}). En el Capítulo 3 demostramos que tiene la forma:

$$S_{\mathbf{k},\epsilon \rightarrow \mathbf{k}',\epsilon'}^{(\nu)}(\boldsymbol{\kappa}_L, \boldsymbol{\kappa}_S) = \delta_{v_1, v_2} C_{c_2, c_1}^{(\nu)}(\mathbf{q}) I_{\mathbf{k}, \epsilon \rightarrow \mathbf{k}', \epsilon'}(-\mathbf{q}_e) - \delta_{c_2, c_1} C_{v_1, v_2}^{(\nu)}(\mathbf{q}) I_{\mathbf{k}, \epsilon \rightarrow \mathbf{k}', \epsilon'}(\mathbf{q}_h) \quad , \quad (7.13)$$

donde

$$I_{\mathbf{k}, \epsilon \rightarrow \mathbf{k}', \epsilon'}(\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{r} \varphi_{\mathbf{k}', \epsilon'}(\mathbf{r})^* e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \varphi_{\mathbf{k}, \epsilon}(\mathbf{r}) \quad . \quad (7.14)$$

El vector de onda del fonón \mathbf{q} también puede descomponerse en las proyecciones perpendicular y paralela al campo eléctrico, i.e. $\mathbf{q} \equiv (\mathbf{q}_\perp, q_z)$. En el caso particular en que el experimento Raman se realice en una configuración de retrodispersión a lo largo de la dirección del campo aplicado ($\boldsymbol{\kappa}_L, \boldsymbol{\kappa}_S \parallel \mathbf{F} \parallel \mathbf{u}_z$) se verifica que $\mathbf{q}_\perp = 0$, y el elemento de matriz (7.14) se puede expresar, tras realizar la integración en el plano perpendicular al campo, como:

$$I_{\mathbf{k}, \epsilon \rightarrow \mathbf{k}', \epsilon'}(\mathbf{q}) = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \int_{-\infty}^{+\infty} dz \chi_{\epsilon'}(z) e^{iq_z z} \chi_\epsilon(z) \quad . \quad (7.15)$$

Veremos que utilizando el resultado (7.15), todas las expresiones que presentaremos en Secciones posteriores se simplifican considerablemente.

Continuaremos con el desarrollo del modelo teórico teniendo presente que va a ser aplicado a la dispersión Raman alrededor de los puntos críticos E_0 y $E_0 + \Delta_0$ de los semiconductores tipo zinc-blenda. Por tanto, en lo que sigue supondremos que la estructura de bandas del cristal está constituida por tres bandas de valencia independientes (huecos pesados, huecos ligeros, y huecos de spin-órbita) y solo una banda de conducción. En consecuencia, las siguientes condiciones se cumplirán de ahora en adelante: $c_1 = c_2 \equiv c$ y $m_{c_1} = m_{c_2} \equiv m_c$.

Vamos ahora a analizar por separado la dispersión Raman mediada por los dos tipos de interacción electrón-fonón óptico presentes en los compuestos con la estructura de la blenda, es decir, interacción Fröhlich e interacción por potencial de deformación.

7.2.1 Interacción Fröhlich

Como explicamos en el Capítulo 4, en ausencia de un campo eléctrico la dispersión Raman resonante mediada por la parte intrabanda de la interacción Fröhlich (la única que consideraremos explícitamente en este trabajo, ya que la parte interbanda simplemente renormaliza la

constante del potencial de deformación) está prohibida en la aproximación dipolar y el valor exacto $\mathbf{q} = \kappa_L - \kappa_S$, fijado por la conservación del vector de onda, debe mantenerse en la evaluación de la eficiencia Raman. En los cálculos que siguen, primero estudiaremos el proceso de dispersión Raman manteniendo $\mathbf{q} \neq 0$ y obtendremos expresiones teóricas adecuadas para ese caso. A continuación, mostraremos explícitamente que en la aproximación dipolar ($\mathbf{q} \rightarrow 0$), la eficiencia de dispersión es ahora distinta de cero, es decir, la dispersión Raman mediada por la interacción Fröhlich intrabanda se convierte en dipolar permitida en presencia de un campo eléctrico. Debemos notar, sin embargo, que dependiendo de las masas del electrón y el hueco, y también de la magnitud del campo, puede no ser suficiente considerar la aproximación dipolar y las expresiones generales deberían usarse en ese caso.

Como vimos en el Capítulo 3, la simetría de la interacción Fröhlich exige que el acoplamiento tenga lugar entre estados de la misma banda. La naturaleza intrabanda de la interacción exige que $v_1 = v_2 \equiv v$ y, por tanto, $m_{v_1} = m_{v_2} \equiv m_v$ y de acuerdo con eso, omitiremos, donde no sean necesarios, los índices que distinguen los diferentes tipos de huecos. Así, tenemos $\mathbf{q}_e = (m_v/M) \mathbf{q}$ y $\mathbf{q}_h = (m_c/M) \mathbf{q}$. La expresión para el elemento de matriz (7.15) es entonces:

$$S_{\mathbf{k}, \epsilon \rightarrow \mathbf{k}', \epsilon'}^{(\text{LO})}(\kappa_L, \kappa_S) = \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{V}} \frac{C_F^*}{|\mathbf{q}|} \left[\mathcal{F}(u', u; Q_{e,z})^* - \mathcal{F}(u', u; Q_{h,z}) \right] \quad , \quad (7.16)$$

donde hemos introducido las cantidades adimensionales $Q_{\alpha,z} \equiv q_{\alpha,z} \ell$ ($\alpha = e, h$), $u \equiv \epsilon/\hbar\theta$ y $u' \equiv \epsilon'/\hbar\theta$. La función \mathcal{F} viene dada por:

$$\mathcal{F}(u', u; p) = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \chi_{\epsilon'}(z) e^{ipz} \chi_{\epsilon}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2} \frac{e^{if(u', u; \ell p)}}{\sqrt{|\ell p|}} \quad , \quad (7.17)$$

donde

$$f(u', u; P) = \frac{(u' - u)^2}{4P} + \frac{1}{2} P (u' + u) - \frac{1}{12} P^3 - \frac{P}{|P|} \frac{\pi}{4} \quad . \quad (7.18)$$

La integración de (7.17) se ha realizado con la ayuda de la representación integral de la función de Airy [139,163] y empleando el resultado [164]:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{i(ax^2+bx)} = e^{\frac{a}{|a|} \frac{\pi}{4}} \sqrt{\frac{\pi}{|a|}} e^{i\frac{b^2}{4a}} \quad , \quad (7.19)$$

siendo a y b números reales.

Después de algunas manipulaciones algebraicas, la eficiencia de dispersión puede escribirse como:

$$\frac{dS}{d\Omega_S} = A_F |C(hh)\mathcal{W}(hh) + C(lh)\mathcal{W}(lh) + C(so)\mathcal{W}(so)|^2 \quad . \quad (7.20)$$

La constante A_F y el factor peso $\mathcal{C}(v)$ vienen dados por las Ecuaciones (C.12) y (C.13), respectivamente. La dependencia de la amplitud de dispersión con el campo está contenida en las funciones $\mathcal{W}(v)$,

$$\mathcal{W}(v) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{\hbar\theta} \frac{1}{q_z \ell} \int_{-\infty}^{+\infty} du' \int_{-\infty}^{+\infty} du \text{Ai}(-u') \mathcal{M}_v(u', u) \text{Ai}(-u) \quad , \quad (7.21)$$

donde \mathcal{M}_v viene dada por

$$\mathcal{M}_v(u', u) = \frac{\mathcal{F}(u', u; Q_{e,z})^* - \mathcal{F}(u', u; Q_{h,z})}{(u_L - u) - (u_S - u')} \log \frac{u_S - u'}{u_L - u} \quad . \quad (7.22)$$

En la expresión anterior,

$$u_{L,S} = \frac{\hbar\omega_{L,S} - E_g + i\eta_c}{\hbar\theta} \quad (7.23)$$

es una medida de la diferencia entre la energía de la luz incidente (o dispersada) y el correspondiente gap, en unidades de la energía electroóptica.

El conjunto de Ecuaciones (7.20)-(7.22) permite, en principio, obtener la eficiencia de dispersión Raman, incluso en el caso en que $q \neq 0$. No hemos encontrado la manera de simplificar más las expresiones obtenidas y si deseamos mantener el valor finito de q en los cálculos, debemos enfrentarnos con una integración doble sobre funciones rápidamente oscilantes, tanto más cuanto menor sea la diferencia entre las masas del electrón y el hueco.

Se puede obtener una expresión aproximada para la función \mathcal{F} si el vector de onda del fonón es pequeño, como sucede en la dispersión Raman de primer orden (en los experimentos que analizaremos más adelante q es del orden de $5 - 8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, y $Q \equiv q\ell$ varía en el rango 0.14-0.44). Desarrollando en serie de potencias la exponencial dentro de la integral (7.17), integrando término a término (para lo cual se utiliza de nuevo la representación integral de la función de Airy) y despreciando términos de segundo orden en el vector de onda del fonón, obtenemos:

$$\mathcal{F}(u', u; Q_{\alpha,z}) \simeq \delta(u' - u) + iQ_{\alpha,z} [u\delta(u' - u) + \delta''(u' - u)] \quad , \quad (7.24)$$

y, por tanto,

$$\mathcal{F}(u', u; Q_{e,z})^* - \mathcal{F}(u', u; Q_{h,z}) = -iq_z\ell [u\delta(u' - u) + \delta''(u' - u)] \quad . \quad (7.25)$$

La función $\delta''(x)$ representa la segunda derivada de la función delta $\delta(x)$ [165] y tiene la siguiente propiedad:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) \delta''(x) = f''(0) \quad . \quad (7.26)$$

Observemos que, en la aproximación en que estamos trabajando,

$$\mathcal{F}(u', u; Q_{e,z})^* - \mathcal{F}(u', u; Q_{h,z}) = -iq_z \ell \int_{-\infty}^{+\infty} dz \chi_{e'}(z) z \chi_e(z) \quad , \quad (7.27)$$

que es básicamente el momento dipolar inducido por el campo eléctrico en los pares electrón hueco. Los siguientes términos del desarrollo son, obviamente, momentos multipolares de orden superior.

Introduciendo la aproximación (7.25) en (7.22), reemplazando esta última en la expresión (7.21), después de algunas operaciones sencillas encontramos

$$\begin{aligned} \mathcal{W}(v) = & -i \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{\hbar\theta} \frac{1}{(u_L - u_S)^2} \\ & \times \int_{-\infty}^{+\infty} du \text{Ai}(-u)^2 \left[\frac{2}{u_L - u_S} \log \frac{u_S - u}{u_L - u} + \frac{1}{u_S - u} + \frac{1}{u_L - u} \right] \quad . \end{aligned} \quad (7.28)$$

Por otro lado, es posible resolver analíticamente las siguientes integrales:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\text{Ai}(x)^2}{z+x} = \pi \Lambda'(z) \quad \text{Im } z \geq 0 \quad , \quad (7.29a)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \text{Ai}(x)^2 \log \frac{z_1 + x}{z_2 + x} = -\pi [\Lambda(-z_1) - \Lambda(-z_2)] \quad \text{Im } z_1, \text{Im } z_2 \geq 0 \quad , \quad (7.29b)$$

donde

$$\Lambda(z) = [\text{Ai}'(z)\text{Bi}'(z) - z\text{Ai}(z)\text{Bi}(z)] + i [\text{Ai}'(z)^2 - z\text{Ai}(z)^2] \quad , \quad (7.30a)$$

$$\Lambda'(z) \equiv \frac{d\Lambda(z)}{dz} = - [\text{Ai}(z)\text{Bi}(z) + i\text{Ai}(z)^2] \quad . \quad (7.30b)$$

Utilizando los resultados anteriores $\mathcal{W}(v)$ se reduce a:

$$\mathcal{W}(v) = -i \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{\hbar\theta}{(\hbar\omega_{\text{LO}})^2} \frac{1}{4\pi} \left[2 \frac{\Lambda(-u_L) - \Lambda(-u_S)}{u_L - u_S} + \Lambda'(-u_L) + \Lambda'(-u_S) \right] \quad . \quad (7.31)$$

La función $\Lambda(z)$ está relacionada con las funciones electroópticas de primera y segunda especie definidas por Aspnes [139,140]. Por completitud damos aquí los desarrollos asintóticos de $\Lambda(z)$ y $\Lambda'(z)$ para valores grandes de $|z|$ [163],

$$\left. \begin{aligned} \Lambda(z) & \sim i \sqrt{-z} \left[1 - \frac{e^{i2\zeta}}{6\zeta} + O\left(\frac{1}{\zeta^2}\right) \right] \\ \Lambda'(z) & \sim -i \frac{1}{\sqrt{-z}} \left[\frac{1 - ie^{i2\zeta}}{2} + O\left(\frac{1}{\zeta}\right) \right] \end{aligned} \right\} \quad |\arg(-z)| < \frac{2}{3} \pi \quad , \quad (7.32a)$$

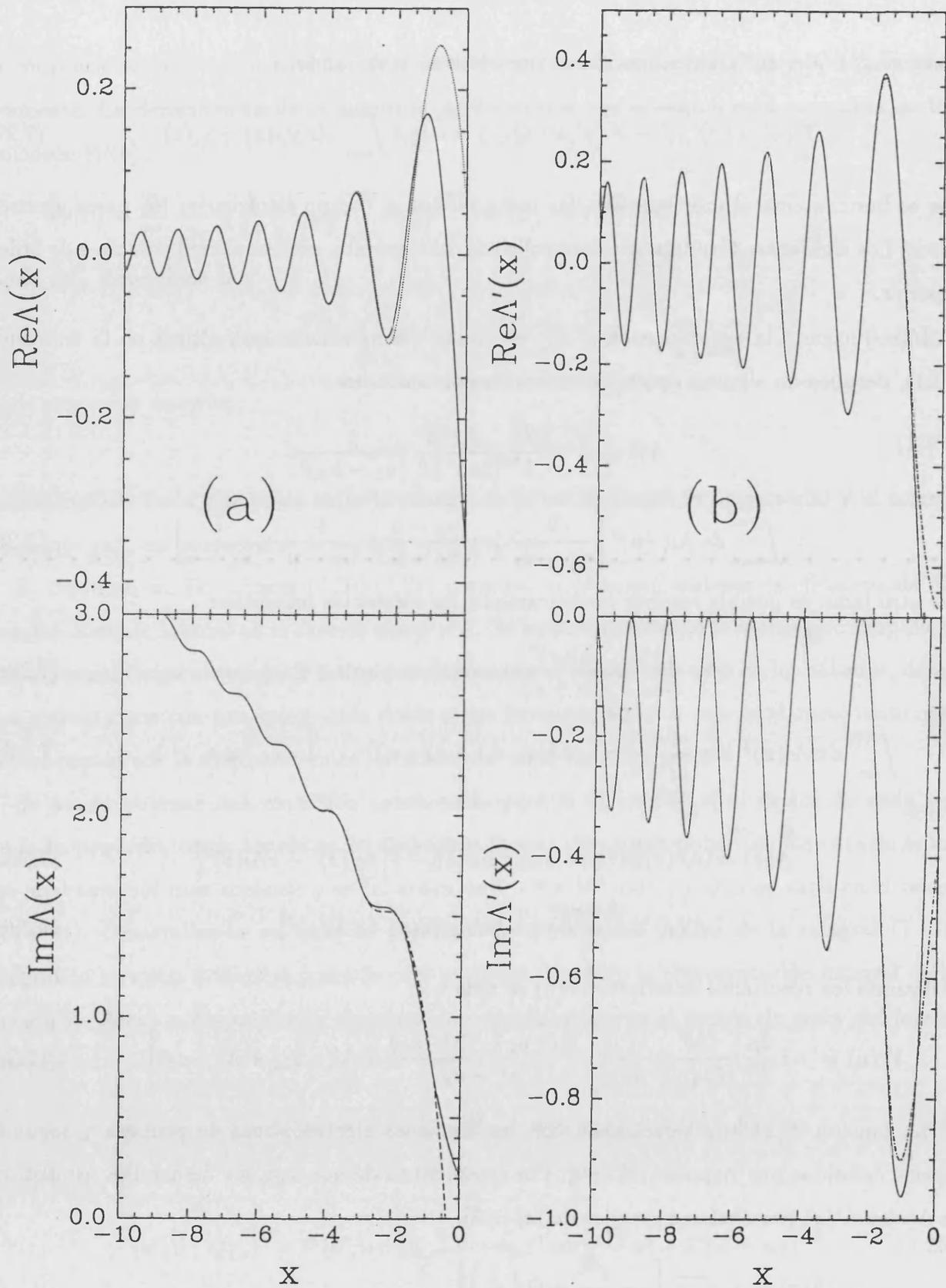


Figura 7.2: Funciones $\Lambda(x)$ (parte (a)) y $\Lambda'(x)$ (parte (b)). La línea discontinua es el resultado exacto obtenido a partir de (7.30a) y (7.30b), y la línea sólida se ha obtenido mediante las aproximaciones asintóticas (7.32a) y (7.32b).

$$\left. \begin{aligned} \Lambda(z) &\sim -\sqrt{z} \\ \Lambda'(z) &\sim -\frac{1}{2\sqrt{z}} \end{aligned} \right\} |\arg(z)| < \frac{1}{3}\pi, \quad (7.32b)$$

donde $\zeta = 2(-z)^{\frac{3}{2}}/3$. En la Figura 7.2, se muestra la forma de las funciones $\Lambda(x)$ y $\Lambda'(x)$ y sus aproximaciones asintóticas para $x \rightarrow -\infty$. Como puede verse, los desarrollos asintóticos (7.32a) y (7.32b) pueden utilizarse con muy buena aproximación en la expresión (7.31) bajo la condición de que $\text{Re } u_{L,S} \gtrsim 4$. Esta condición se cumple en el rango de energías de excitación y campos eléctricos cubiertos por los experimentos que analizaremos más adelante (para el caso $v = hh, lh$).

Debemos señalar que la eficiencia calculada mediante la Ecuación (7.31) es independiente de q . Por tanto, tenemos aquí el primer efecto importante de un campo eléctrico sobre la dispersión Raman, que supone un cambio cualitativo respecto de los resultados en ausencia de campo: Hemos demostrado explícitamente que la presencia del campo eléctrico induce, via el mecanismo de Franz-Keldysh, una contribución dipolar permitida de la interacción Fröhlich intrabanda en la dispersión Raman por fonones LO. Además, hemos obtenido una expresión analítica para dicha contribución. El efecto neto del campo es, por tanto, abrir un canal de dispersión (de dos bandas) normalmente prohibido. La apertura de este nuevo canal deriva directamente del hecho de que los pares e - h intermedios en el proceso de dispersión están “polarizados” por el campo eléctrico. Como consecuencia de esta separación espacial, los términos asociados a la dispersión por el electrón y el hueco en el elemento de matriz intrabanda de la interacción Fröhlich ya no se cancelan entre sí en la aproximación dipolar. La existencia de esta contribución fue propuesta en términos cualitativos por Pinczuk *et al.* [150] para explicar la observación de dispersión Raman por fonones LO en muestras de InSb dopado, en configuraciones donde en principio era prohibida, y su aumento al variar la concentración de portadores (es decir, al variar el campo eléctrico que aparece en la zona de agotamiento) [148,149]. También se recurrió a esta hipótesis para interpretar experimentos de dispersión Raman en muestras de CdS sometidas a un campo externo, homogéneo y estático [154–157]. En estos experimentos se observaba un aumento de la intensidad Raman del fonón LO, cuadrático con el campo aplicado, en la configuración de retrodispersión con polarizaciones paralelas. Esta dependencia cuadrática está de acuerdo con el modelo teórico desarrollado por Gay *et al.* [154], que trataron el campo eléctrico como una perturbación. El cálculo tiene en cuenta efectos excitónicos, y predice un aumento muy fuerte

de la señal Raman debido a la separación espacial del electrón y el hueco. El resultado (7.31) fue obtenido anteriormente por Peuker *et al* [166], difiriendo su expresión en un factor 2 respecto a la Ecuación (7.31).

Para energías $\hbar\omega_L$ por debajo del gap E_0 , y en el límite de campos suficientemente bajos, podemos utilizar (7.32b), y recobramos la mencionada dependencia cuadrática de la intensidad Raman con el campo eléctrico:

$$|\mathcal{W}(v)|^2 \propto F^2 \quad (7.33)$$

En realidad, se puede demostrar que $\mathcal{W}(v)$ se anula cuando $F = 0$ para cualquier valor de $\hbar\omega_L$, como debe ser ya que en ausencia de campo eléctrico la contribución Fröhlich a la eficiencia de dispersión Raman es dipolar prohibida.

En un apartado posterior compararemos los resultados teóricos obtenidos con experimentos realizados recientemente en función del campo eléctrico [21]. Pero, dado que poseemos las expresiones necesarias, nos parece instructivo presentar previamente un breve análisis teórico del perfil de resonancia en función de la energía, para un campo eléctrico fijo. Puesto que ya existen análisis tanto teóricos como experimentales del comportamiento de la intensidad Raman para energías por debajo del gap fundamental [154–157], centraremos nuestra discusión en la región por encima del gap. Para realizar los cálculos hemos tomado los parámetros apropiados para el GaAs, que pueden consultarse en la Tabla 7.2.

En la Figura 7.3 presentamos el perfil de resonancia de la eficiencia Raman para diferentes campos eléctricos. Los diversos términos contenidos en (7.20) han sido introducidos en los cálculos. Para todos los campos representados la eficiencia alcanza un máximo después del cual se suceden una serie de oscilaciones, apenas visibles en la figura. La posición de dicho máximo evoluciona rápidamente hacia altas energías (por encima de la resonancia de salida $\hbar\omega_L = E_0 + \hbar\omega_{LO}$) y el perfil de resonancia se ensancha a medida que el campo aumenta su valor. Es posible observar también que la magnitud de dicho máximo aumenta hasta un cierto valor (en la figura corresponde a un campo eléctrico entre 50 y 90 kV/cm) y después disminuye. Para ilustrar la relación cuantitativa entre el mecanismo de Franz-Keldysh, dipolar permitido, y el mecanismo dipolar prohibido inducido por el valor finito de q en ausencia de campo, representamos en la Figura 7.3 también el perfil de resonancia que se obtendría teniendo en cuenta este último mecanismo (ver Ecuaciones (C.11)-(C.14)). Resulta claro que el mecanismo de dispersión inducido por el campo produce una eficiencia Raman mucho más

que se obtendría en ausencia de campo. Debemos señalar que la forma de las curvas resulta de la interferencia de los términos $\mathcal{W}(hh)$ y $\mathcal{W}(lh)$ (el rango de energías mostrado en la Figura 7.3 se encuentra por debajo del gap $E_0 + \Delta_0$, y el término $\mathcal{W}(so)$ no juega ningún papel). Adelantamos aquí que en el caso de que la dispersión venga mediada por la interacción Fröhlich, los efectos de interferencia entre los diversos términos juegan un papel muy importante a la hora de determinar los dependencia de la eficiencia Raman con la energía y con el campo eléctrico. Volveremos sobre esta cuestión en apartados posteriores.

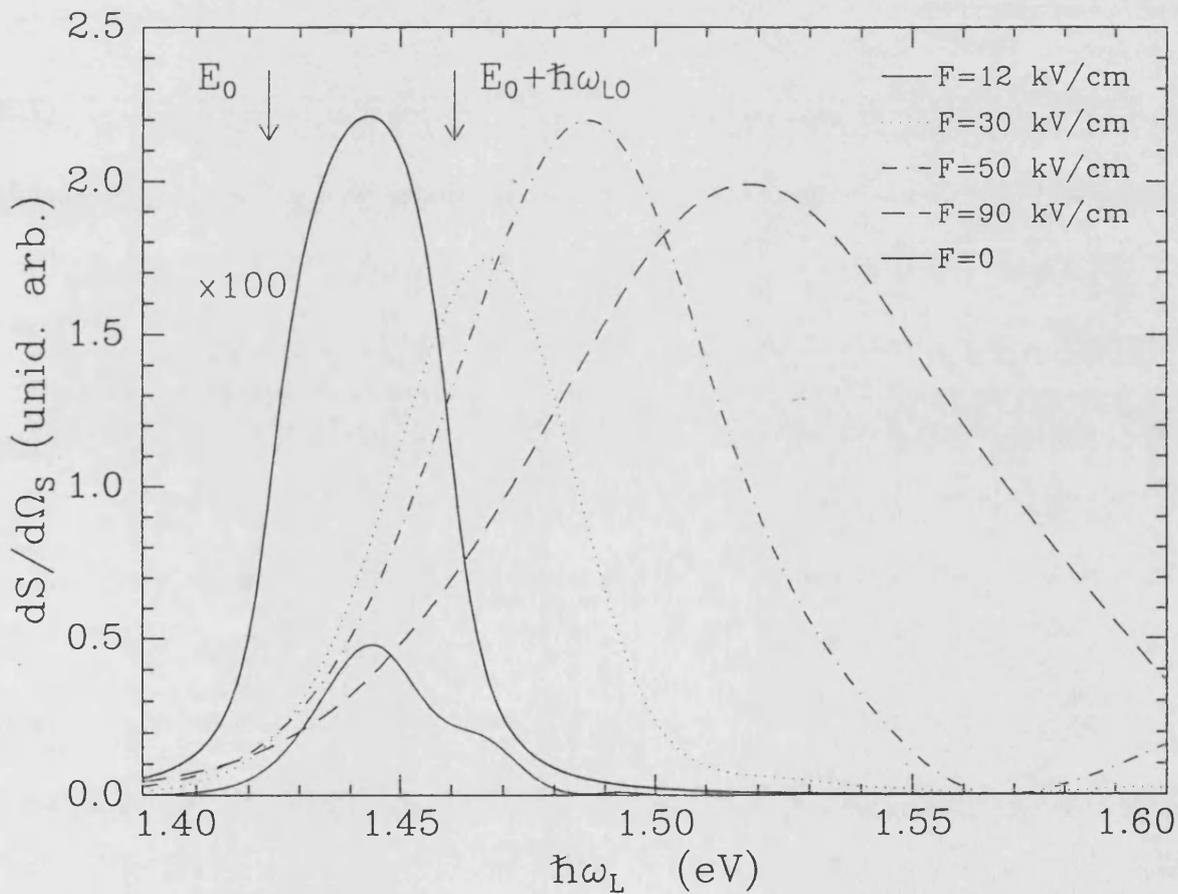


Figura 7.3: Perfil de resonancia para varios campos eléctricos (los parámetros empleados se pueden consultar en la Tabla 7.2). La línea sólida gruesa es la contribución dipolar prohibida (dependiente de q) a la eficiencia Raman en ausencia de campo eléctrico (ver Apéndice C).

7.2.2 Interacción por potencial de deformación

El proceso de dispersión Raman resonante por un fonón mediado por potencial de deformación es dipolar permitido. Supondremos $\kappa_L = \kappa_S = 0$ y, por tanto, $q_e = q_h = 0$. Debido a su

simetría, la interacción por potencial de deformación tiene principalmente carácter interbanda. Los términos intrabanda, originados a partir del promedio del vector de onda del hueco en la zona de Brillouin [14], son mucho más débiles y no serán considerados. Utilizando los resultados del Capítulo 3, y después de algunas operaciones sencillas encontramos:

$$S_{\kappa, \epsilon \rightarrow \kappa', \epsilon'}^{(\text{LO})}(\kappa_L, \kappa_S) = \delta_{\kappa', \kappa} \frac{\bar{u}_0 \sqrt{3}}{2a_0} \langle v_1 | \hat{D}^{(\text{LO})} | v_2 \rangle \mathcal{D}_{v_1, v_2}(u', u) \quad (7.34)$$

\mathcal{D}_{v_1, v_2} es la integral de solapamiento [139]:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{v_1, v_2}(u', u) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dz \chi_{\epsilon'}^{(v_2c)}(z) \chi_{\epsilon}^{(v_1c)}(z) \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\sqrt{\mu_2 \mu_1}}{|\mu_2 - \mu_1|} \right)^{\frac{1}{3}} \text{Ai} \left[\text{sign}(\mu_2 - \mu_1) \left(\frac{\mu_2 \mu_1}{\bar{\mu} |\mu_2 - \mu_1|} \right)^{\frac{1}{3}} (u' - u) \right] \end{aligned} \quad (7.35)$$

Aquí, $\bar{\mu} = (\mu_1 + \mu_2)/2$ es la masa reducida promedio, y la barra en $\bar{\theta}$ y $\bar{\ell}$ indica que dependen de $\bar{\mu}$ ($u \equiv \epsilon/\hbar\bar{\theta}$ y $u' \equiv \epsilon'/\hbar\bar{\theta}$).

Nuevamente, algo de cálculo tedioso pero trivial conduce a la eficiencia de dispersión:

$$\frac{dS}{d\Omega_S} = A_{DP} | \mathcal{C}(hh, lh)\mathcal{W}(hh, lh) + \mathcal{C}(hh, so)\mathcal{W}(hh, so) + \mathcal{C}(so, lh)\mathcal{W}(so, lh) |^2, \quad (7.36)$$

donde A_{DP} viene dado por (C.17) y $\mathcal{W}(v_1, v_2)$ es:

$$\begin{aligned} \mathcal{W}(v_1, v_2) &= \frac{2\bar{\mu}}{\hbar^2} \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{1}{\bar{\ell}\bar{\hbar}\bar{\theta}} \left[\frac{\mu_2}{\bar{\mu}} \frac{\mu_1}{\bar{\mu}} \right]^{\frac{3}{2}} \\ &\times \int_{-\infty}^{+\infty} du' \int_{-\infty}^{+\infty} du \text{Ai} \left[- \left(\frac{\mu_2}{\bar{\mu}} \right)^{\frac{1}{3}} u' \right] \mathcal{M}_{v_1, v_2}(u', u) \text{Ai} \left[- \left(\frac{\mu_1}{\bar{\mu}} \right)^{\frac{1}{3}} u \right] \end{aligned} \quad (7.37)$$

La función \mathcal{M}_{v_1, v_2} viene dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{v_1, v_2}(u', u) &= \mathcal{D}_{v_1, v_2}(u', u) \\ &\times \left\{ \frac{\bar{\mu}}{\mu_1(u_L^{(1)} - u) - \mu_2(u_S^{(2)} - u')} \log \frac{\mu_2(u_S^{(2)} - u')}{\mu_1(u_L^{(1)} - u)} + [(1) \leftrightarrow (2)] \right\} \end{aligned} \quad (7.38)$$

Aquí, $u_{L,S}^{(1,2)}$ están dados por (7.23) con $\hbar\theta$ reemplazado por $\hbar\bar{\theta}$, y tomando los parámetros adecuados al par de bandas $(v_{1,2}, c)$.

La eficiencia de dispersión Raman puede ser evaluada mediante las Ecuaciones (7.36)-(7.38), pero los cálculos se vuelven incómodos debido a la presencia de una integral doble sobre funciones de Airy. En lugar de esto, recurrimos a un procedimiento aproximado: reemplazamos las

masas reducidas $\mu_1, \mu_2, \bar{\mu}$ en $\mathcal{W}(v_1, v_2)$ por un valor de masa “promedio” μ , que puede utilizarse entonces como un parámetro de ajuste. Es decir, no tenemos en cuenta el hecho de que las masas de los huecos involucrados en el proceso de dispersión son diferentes, pero todavía mantenemos la posibilidad de que $E_g^{(1)} \neq E_g^{(2)}$ para contemplar el diferente comportamiento resonante de los términos de dos y tres bandas. Tomando el límite $\mu_1, \mu_2, \bar{\mu} \rightarrow \mu$ en (7.35) recobramos la relación de ortogonalidad [139]:

$$\mathcal{D}_{v_1, v_2}(u', u) = \delta(u' - u) \quad (7.39)$$

y dentro de esta aproximación tenemos

$$\mathcal{W}(v_1, v_2) = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{\hbar\theta}} \frac{\Lambda(-u_L^{(1)}) - \Lambda(-u_S^{(2)})}{u_L^{(1)} - u_S^{(2)}} + [(1) \leftrightarrow (2)] \quad (7.40)$$

La expresión (7.40) ha sido obtenida, en el límite de anchura cero ($\eta_c^{(1)}, \eta_c^{(2)} \rightarrow 0$), por Bechstedt *et al.* mediante un procedimiento algo diferente [167]. La Ecuación (7.40) muestra que los resultados de [167] son todavía válidos si introducimos la anchura, simplemente extendiendo la función analítica $\Lambda(z)$ al plano complejo.

En el límite $F \rightarrow 0$ ($u_{L,S}^{(1,2)} \rightarrow \infty$), la expresión (7.40) se transforma en:

$$\mathcal{W}(v_1, v_2) = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{i}{4\pi} \left[\frac{\sqrt{\hbar\omega_L - E_g^{(1)} + i\eta_c^{(1)}} - \sqrt{\hbar\omega_S - E_g^{(2)} + i\eta_c^{(2)}}}{(\hbar\omega_L - E_g^{(1)} + i\eta_c^{(1)}) - (\hbar\omega_S - E_g^{(2)} + i\eta_c^{(2)})} + [(1) \leftrightarrow (2)] \right] \quad (7.41)$$

que es el resultado que se obtiene en el Apéndice C, al considerar pares e - h no-correlacionados.

Antes de presentar los resultados experimentales, vamos a analizar teóricamente el comportamiento de la intensidad Raman en función de la frecuencia de excitación, en el caso en que la dispersión tiene lugar debido a la interacción por potencial de deformación.

En la Figura 7.4(a) presentamos el perfil de resonancia para varios campos eléctricos. Los diversos términos contenidos en (7.36) (el término de dos bandas $hh \leftrightarrow lh$ y los términos de tres bandas, $hh \leftrightarrow so$ y $so \leftrightarrow lh$) se han tenido en cuenta. También se ha representado la eficiencia en el límite $F \rightarrow 0$. Podemos observar que la forma general de todas las curvas es similar, con un máximo inicial, que se desplaza hacia altas energías a medida que aumenta el campo, y oscilaciones de tipo Franz-Keldysh alrededor del valor correspondiente a $F = 0$. De la misma forma que sucede en electroabsorción el período de dichas oscilaciones aumenta con el campo. Esto nos sugiere que puede obtenerse una interpretación mejor de la eficiencia representando la diferencia entre el valor de la eficiencia en un campo F y en ausencia de campo,

$F = 0$ (ver Figura 7.4(b)). Podemos observar entonces que la mayor diferencia se obtiene para $\hbar\omega_L \simeq E_0$, sobre todo para campos altos, mientras que por encima de dicha energía se observa una serie de oscilaciones de Franz-Keldysh. Esta gráfica ilustra la posible extensión del uso de la electromodulación al ámbito de la espectroscopía Raman.

Otra forma de enfocar el problema, equivalente desde el punto de vista teórico, pero de más fácil realización experimental, es el análisis de la evolución de la intensidad Raman en función del campo eléctrico para una energía de excitación fija.

7.3 Comparación de la teoría con el experimento: Resultados y discusión

Describimos en este apartado los experimentos Raman realizados recientemente en muestras de GaAs sometidas a campos eléctricos de hasta 600 kV/cm. Aplicaremos a estos resultados el modelo teórico desarrollado, y demostraremos que sus características son explicables en base a los elementos introducidos.

7.3.1 Detalles experimentales

Las muestras consisten en capas delgadas (1000 Å y 5000 Å) de GaAs no dopado, crecidas (por epitaxia de haces moleculares, MBE) sobre sustratos de GaAs(001) (tipo n^+). Estas muestras fueron cubiertas con contactos semitransparentes de Au-Cr (ver esquema en la Figura 7.5). Al aplicar un voltaje dc entre dichos contactos y el sustrato se generan campos eléctricos homogéneos dentro de la capa no dopada de GaAs. A partir de la característica $I(V)$ y de medidas de electroreflectancia es posible determinar el valor del campo eléctrico dentro de la muestra. Variando el voltaje aplicado se consigue alcanzar campos de hasta 600 kV/cm.

Los espectros Raman se tomaron sobre estas muestras en una configuración de retrodispersión. Se realizaron medidas a temperatura ambiente ($E_0 = 1.424$ eV), usando diferentes energías de excitación por encima del gap E_0 (1.73-1.92 eV). Una intensa luminiscencia, procedente presumiblemente de la región tipo n^+ impedía detectar la señal Raman para energías de excitación inferiores a 1.73 eV. Este problema fue soslayado, en parte, realizando medidas a baja temperatura (10 K), en las que es posible obtener espectros Raman con energías más cercanas al gap E_0 ($E_0 = 1.519$ eV a 10 K). En estas medidas se emplearon energías de excitación

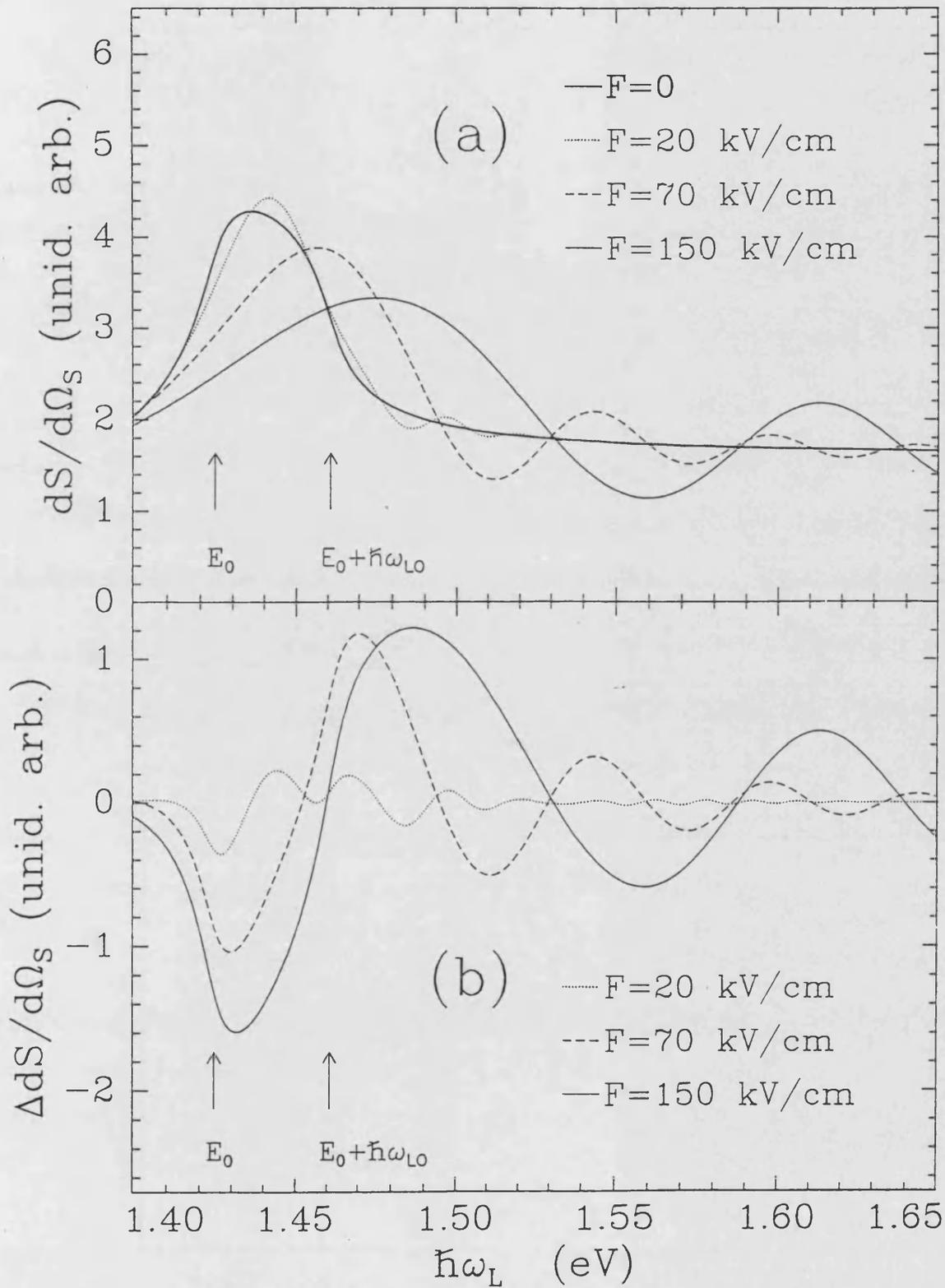


Figura 7.4: Perfil de resonancia para varios campos eléctricos. En (a) se representa la eficiencia Raman calculada, y en (b) el cambio en la eficiencia inducido por el campo eléctrico, $\Delta(dS/d\Omega_S)$, es decir, la diferencia entre el valor obtenido con un campo aplicado F y el valor cuando $F = 0$.

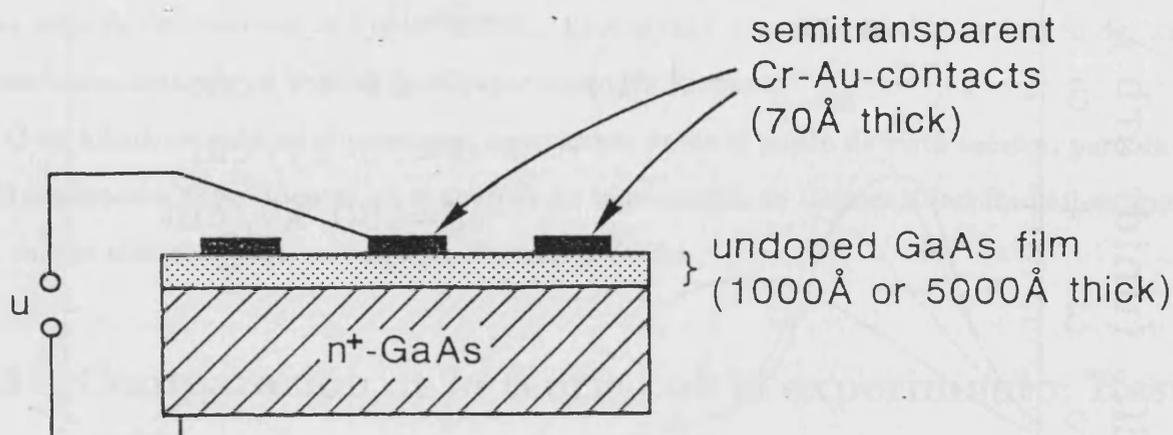


Figura 7.5: Esquema de las muestras de n^+ -GaAs/GaAs empleadas en los experimentos de dispersión Raman y electroreflectancia, y disposición de los contactos.

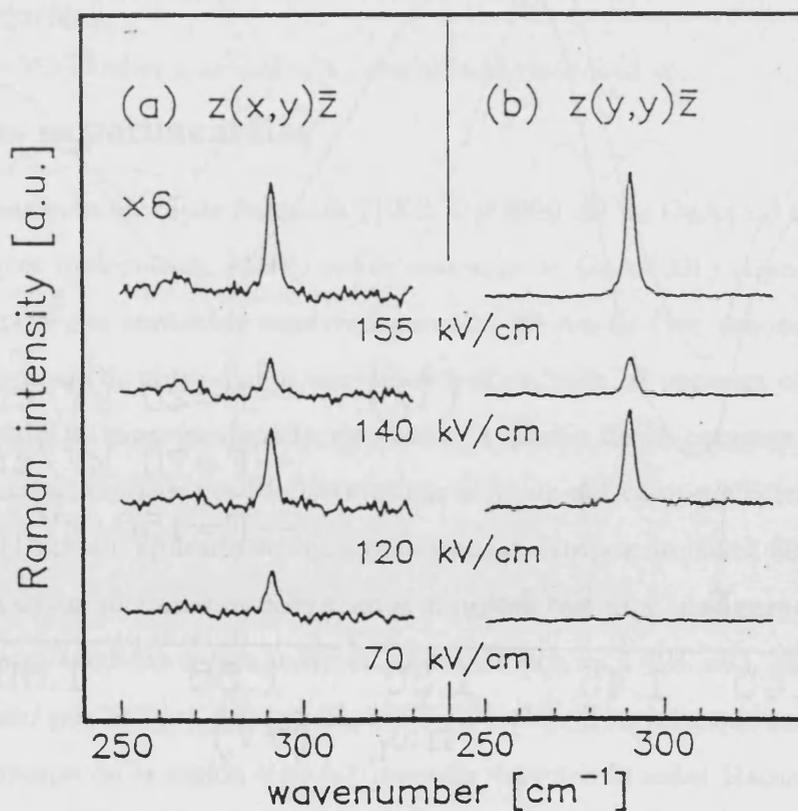


Figura 7.6: Espectros Raman de GaAs(100) obtenidos usando 1.83 eV como energía de excitación, para varios campos eléctricos, en las configuraciones (a) $z(x,y)\bar{z}$ y (b) $z(y,y)\bar{z}$.

en el intervalo 1.63-1.77 eV.

Se ha estudiado la intensidad Raman del fonón LO en las geometrías de dispersión $z(x, x)\bar{z}$ y $z(x, y)\bar{z}$. En la Figura 7.6 se muestran algunos espectros Raman para la muestra de 1000 Å obtenidos con $\hbar\omega_L = 1.83$ eV, para diferentes campos eléctricos, en ambas geometrías. Claramente, la intensidad del fonón LO muestra una acusada dependencia con el campo eléctrico aplicado. En la Figura 7.7 se ve con mayor claridad como la dependencia de la intensidad Raman con F presenta oscilaciones para todas las energías de excitación, y en ambas configuraciones de dispersión. Esta es la primera evidencia experimental sobre este tipo de comportamiento.

El mismo tipo de oscilaciones se observa en la muestra de 5000 Å, lo cual nos indica que el fenómeno observado está asociado a las propiedades masivas de la muestra, i.e., no es un efecto de superficie. Esto se debe probablemente a la gran profundidad de penetración de la luz ($\sim 3000 - 4000$ Å) en el rango espectral de excitación, comparada con la anchura de la capa no dopada de GaAs. En muestras de mayor grosor (como la de 5000 Å) se puede estudiar en mayor detalle el comportamiento de las oscilaciones en la región de campos bajos. No obstante, nosotros nos centraremos fundamentalmente en las muestras de 1000 Å.

Aunque no es muy aparente en la Figura 7.7, se puede comprobar que el período de las oscilaciones de la intensidad Raman vs. $1/F$ es constante dentro del error experimental. Así, si numeramos con un entero n (índice de oscilación) los campos F_n en los que tienen lugar los valores extremos (máximos y mínimos) en la intensidad Raman, y representamos $1/F_n$ frente a n obtenemos un comportamiento lineal. Esta operación se encuentra reflejada en la Figura 7.8.

Este comportamiento es característico de las oscilaciones de Franz-Keldysh observadas, por ejemplo, en las medidas de electroreflectancia y fotorelectancia [27]. Se demuestra, a partir de cálculos basados en la teoría de la respuesta lineal, que la posición de los extremos de estas oscilaciones obedece la relación [27]:

$$n\pi = \phi_0 + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}} \frac{(\hbar\omega - E_g)^{\frac{3}{2}}}{F_n}, \quad (7.42)$$

donde n es el índice que numera los extremos de las oscilaciones, ϕ_0 es un factor de fase arbitrario, y $\hbar\omega$ es la energía del fotón. Aunque la expresión anterior es estrictamente válida en el marco de la respuesta lineal (experimentos de absorción, transmisión, reflexión), vamos a aplicarla, en primera aproximación, a los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman. Esto nos permitirá extraer a partir de las pendientes de las rectas experimentales de la Figura

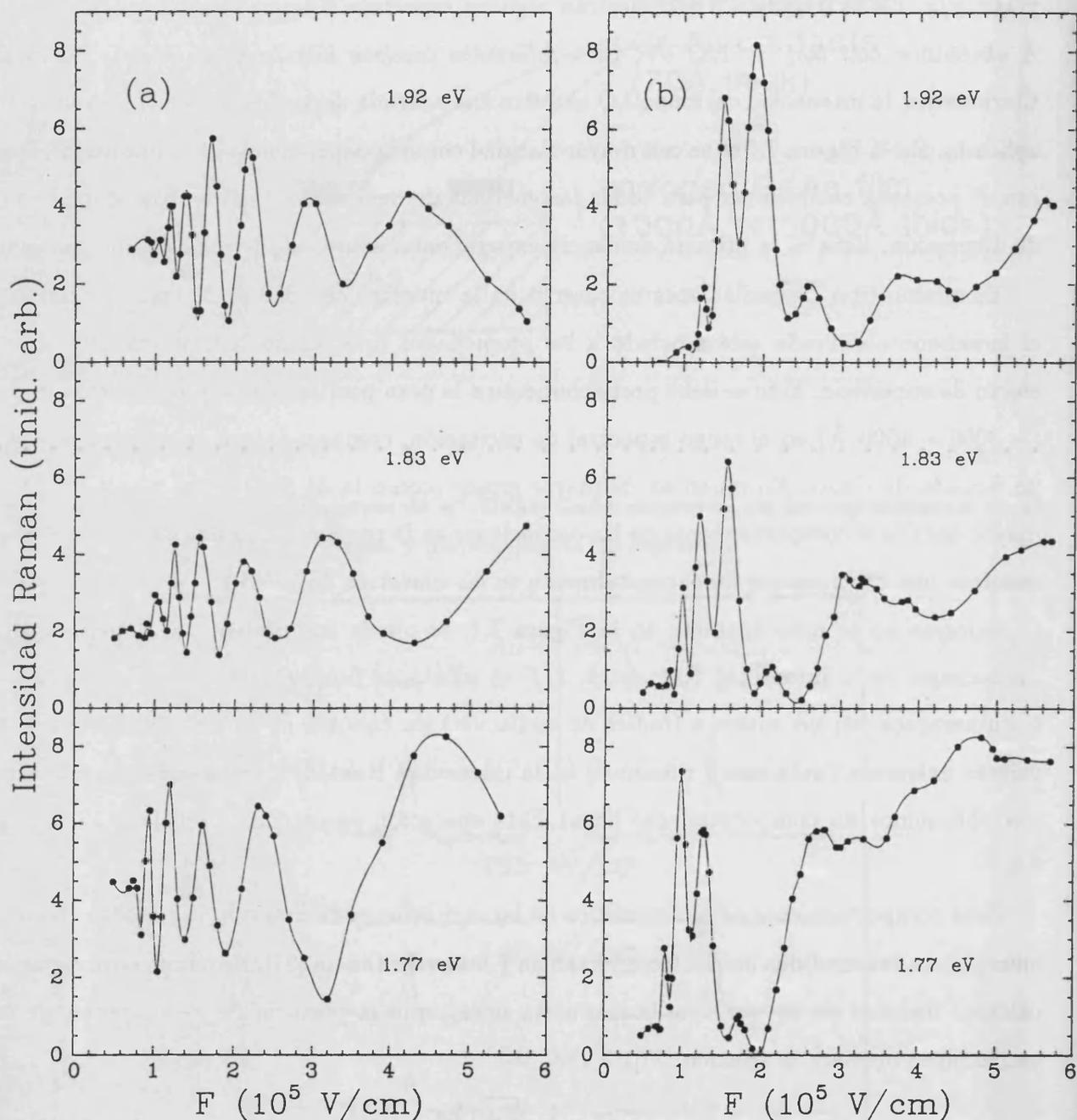


Figura 7.7: Intensidad Raman del fonón LO en función del campo eléctrico para diferentes energías de excitación: (a) interacción por potencial de deformación ($z(x, y)\bar{z}$), (b) interacción Fröhlich ($z(y, y)\bar{z}$). Los resultados presentados corresponden a las medidas realizadas a temperatura ambiente. Las líneas representan una guía para el ojo.

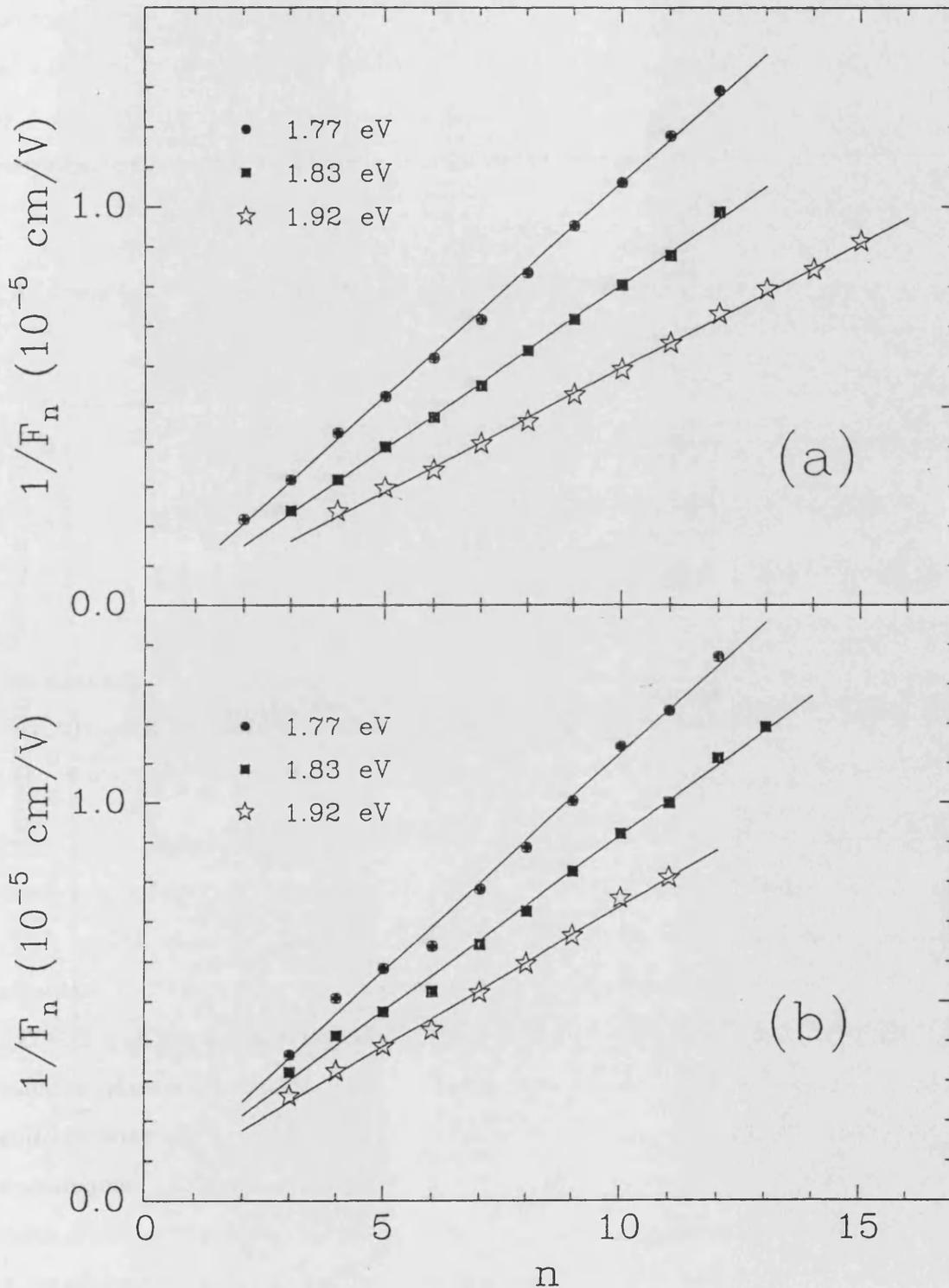


Figura 7.8: Representación del inverso del campo frente al índice de oscilación, para diversas energías de excitación (ver texto para más detalles): (a) interacción por potencial de deformación, (b) interacción Fröhlich. Se presenta también un ajuste lineal para cada energía de excitación.

7.8, una estimación de la masa efectiva reducida que controla el período de las oscilaciones. Los resultados así obtenidos se presentan en la Tabla 7.1. En posteriores apartados reexaminaremos críticamente este enfoque heurístico: veremos que la expresión (7.42) no es válida para las oscilaciones de la intensidad Raman, especialmente en el caso de la interacción Fröhlich, y en su lugar daremos expresiones deducidas a partir del modelo teórico que hemos elaborado para la dispersión Raman.

Tabla 7.1: Masas efectivas reducidas obtenidas a partir de los ajustes lineales de la Figura 7.8 y de la expresión (7.42).

$\hbar\omega_L$	$z(x, y)\bar{z}$	$z(y, y)\bar{z}$
1.77 eV	0.0442	0.0419
1.83 eV	0.0458	0.0394
1.92 eV	0.0459	0.0357

Vamos ahora a aplicar nuestro modelo a los resultados experimentales. Primero analizaremos los resultados obtenidos en la configuración $z(y, y)\bar{z}$ y después los correspondientes a $z(x, y)\bar{z}$.

7.3.2 Interacción Fröhlich

Las Figuras 7.9(a) (temperatura ambiente) y 7.9(b) (baja temperatura) contienen los resultados experimentales para la intensidad de la dispersión Raman por un fonón LO vs. $1/F$. Las energías de excitación empleadas para obtener los resultados a temperatura ambiente ($E_0 = 1.424$ eV y $\Delta_0 = 341$ meV) se encuentran por encima de los puntos críticos E_0 y $E_0 + \Delta_0$. En las medidas de baja temperatura (10 K) se emplean energías de excitación más cercanas al gap E_0 y por debajo del gap $E_0 + \Delta_0$ (E_0 es igual a 1.519 eV a 10 K). La característica más sobresaliente observable en la Figura 7.9 es que, mientras las medidas de alta temperatura presentan oscilaciones de período corto cuya amplitud está controlada por una envolvente, éstas ya no aparecen en las medidas de baja temperatura y sólo es visible una estructura ancha en la dependencia de la intensidad Raman con la inversa del campo. Para elucidar el origen de estas observaciones experimentales, hemos realizado cálculos basados en el modelo desarrollado en las Secciones anteriores.

La eficiencia de dispersión ha sido calculada en la aproximación dipolar, usando (7.20) y

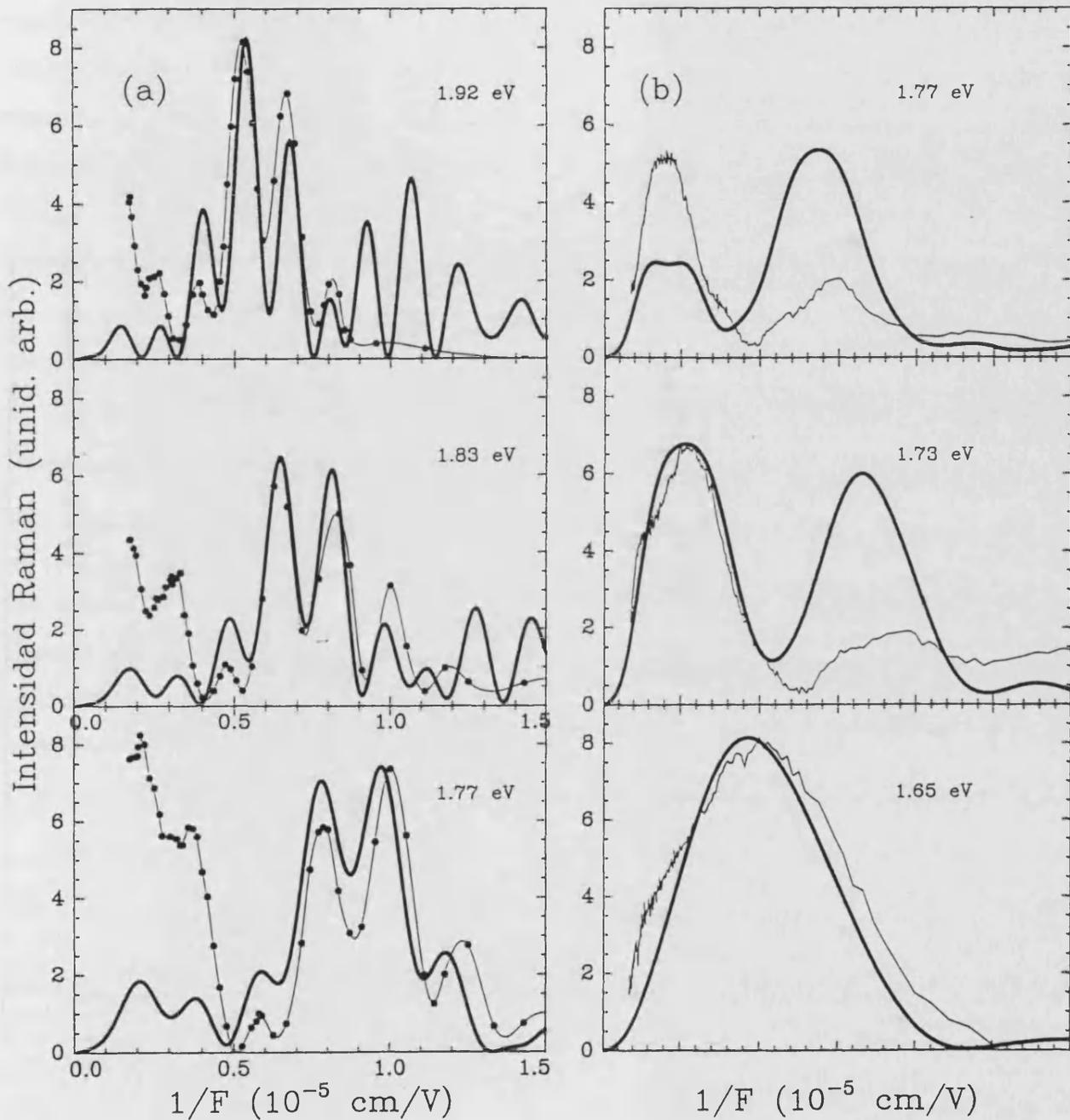


Figura 7.9: Intensidad Raman en función de $1/F$, para la configuración $z(y,y)\bar{z}$: (a) temperatura ambiente; (b) $T = 10$ K. Las curvas de trazo grueso son los resultados teóricos, obtenidos con las Ecuaciones (7.20) y (7.31). Las líneas delgadas que unen los puntos experimentales son una guía para el ojo.

(7.31). Se han tenido en cuenta las contribuciones intrabanda de los pares electrón-hueco e - hh ($W(hh)$), e - lh ($W(lh)$), y e - so ($W(so)$) tomando valores de la literatura para las masas y las energías, que vienen dados en la Tabla 7.2. Los resultados teóricos se comparan con el experimento en las Figuras 7.9(a) y 7.9(b). Para el ajuste de los resultados de baja temperatura hemos usado valores de anchura de 2.5 meV (para el punto crítico E_0) y 5 meV (para el gap $E_0 + \Delta_0$). Para explicar los datos de alta temperatura hemos tomado la misma anchura de 5

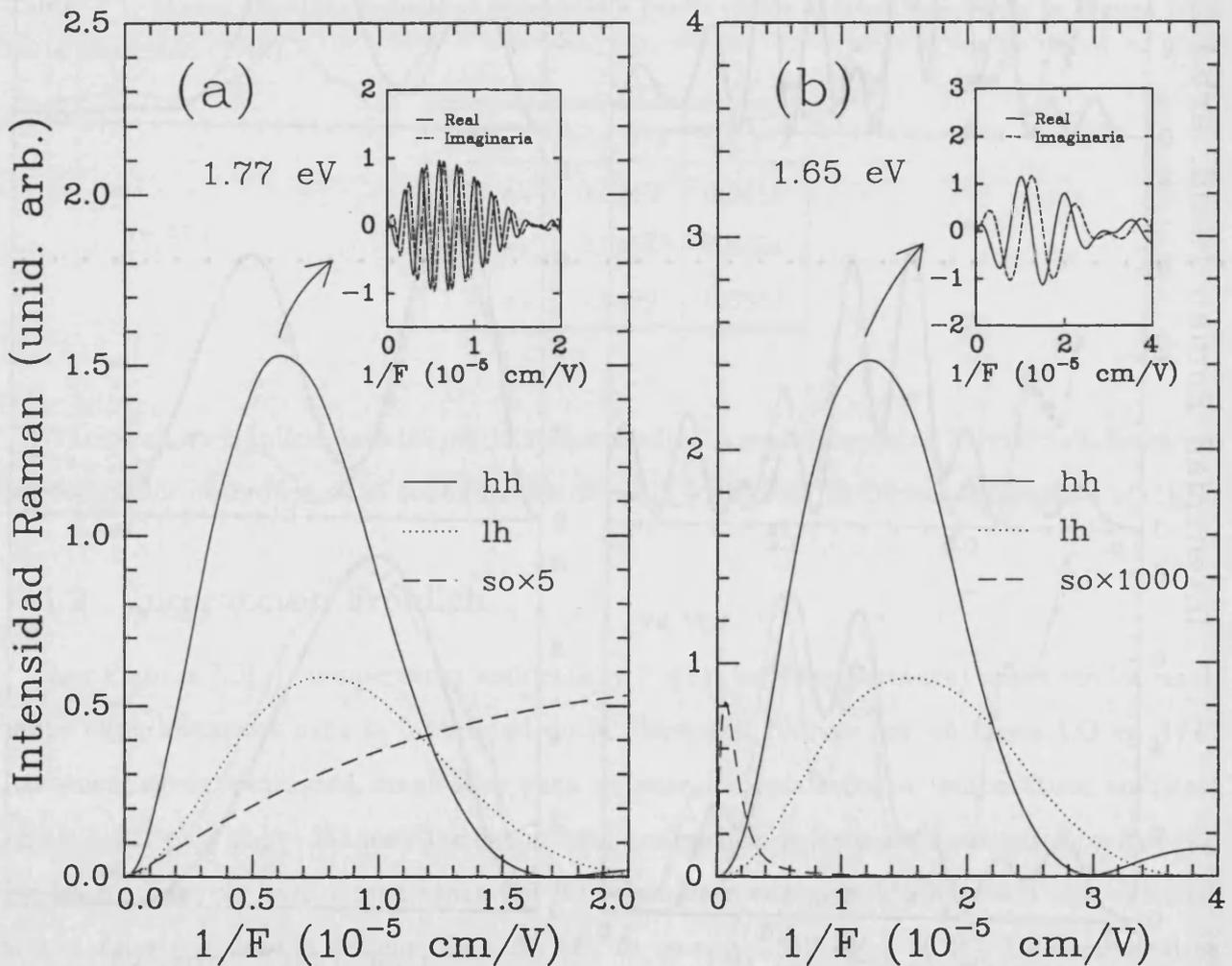


Figura 7.10: Representación del cuadrado de las diferentes amplitudes intrabanda calculadas, $|C(v)W(v)|^2$ ($v = hh, lh, so$), en función de $1/F$. Las Figuras (a) y (b) corresponden a resultados de temperatura ambiente y baja temperatura, respectivamente. La intensidad asociada a $W(so)$ se ha multiplicado por un factor 5 en (a) y por un factor 1000 en (b). En las gráficas insertadas se representa la parte real e imaginaria de $W(hh)$.

meV para los gaps E_0 y $E_0 + \Delta_0$. Estos valores son más pequeños que los encontrados en la

literatura (20 meV para el gap E_0 [168]). La anchura no afecta el período de las oscilaciones pero altera su amplitud relativa: una anchura mayor (en mejor acuerdo con otros experimentos ópticos [168]) no reproduce con la misma calidad la amplitud observada de las oscilaciones. Esto sugiere la influencia de efectos excitónicos que no han sido considerados explícitamente en nuestro modelo teórico [77,78,80,115]. Encontramos en la Figura 7.9(a) un excelente acuerdo entre la intensidad calculada usando las Ecuaciones (7.20) y (7.31) y las medidas realizadas a temperatura ambiente; el período y posición de las oscilaciones calculadas coincide con el de las experimentales, y sólo la envolvente de las oscilaciones difiere algo. Los datos de baja temperatura de la Figura 7.9(b) también están en muy buen acuerdo con los cálculos, particularmente los correspondientes a $\hbar\omega_L = 1.65$ eV.

Sin embargo, resta por averiguar cuál es el origen de las oscilaciones observadas a temperatura ambiente y por qué razón desaparecen en las medidas de baja temperatura. Para hacer esto hemos representado en las Figuras 7.10(a) y 7.10(b) separadamente el módulo cuadrado $|\mathcal{W}(v)|^2$ de los diversos términos que contribuyen a la eficiencia de dispersión para las curvas correspondientes a $\hbar\omega_L = 1.77$ y 1.65 eV de las Figuras 7.9(a) y 7.9(b), respectivamente. Cuando se dibujan por separado, ninguna de las contribuciones muestra un comportamiento oscilatorio a pesar de que las partes real e imaginaria sí que lo exhiben. La razón es un desfase de $\pi/2$ entre ellas, como puede observarse en las gráficas insertadas de las Figuras 7.10(a) y 7.10(b).

Este comportamiento puede ser analizado cuantitativamente haciendo uso de la expresión asintótica de la amplitud de probabilidad. Por comodidad, realizaremos esta discusión despreciando efectos de anchura (lo cual se traduce en que $u_{L,S}$ es real). La posición y el período de las oscilaciones es independiente del valor de la anchura, que sólo controla su amplitud relativa. En el rango $u_{L,S} \gg 1$, es posible escribir,

$$2 \frac{\Lambda(-u_L) - \Lambda(-u_S)}{u_L - u_S} + \Lambda'(-u_L) + \Lambda'(-u_S) \simeq i \left[\frac{2}{\sqrt{u_L} + \sqrt{u_S}} - \frac{1}{2\sqrt{u_L}} - \frac{1}{2\sqrt{u_S}} \right] - \left[\frac{e^{i2\zeta_L}}{2\sqrt{u_L}} + \frac{e^{i2\zeta_S}}{2\sqrt{u_S}} \right] \quad (7.43)$$

Si además $\hbar\omega_S - E_g \gg \hbar\omega_{LO}$ (es decir, $\hbar\omega_S \simeq \hbar\omega_L$), obtenemos la expresión

$$\mathcal{W}(v) \simeq i A_v (eF) \cos(\zeta_L - \zeta_S) e^{i(\zeta_L + \zeta_S)} \quad , \quad (7.44)$$

donde $\zeta_{L,S} = 2(u_{L,S})^{\frac{3}{2}}/3$ y A_v es real e independiente del campo,

$$A_v = q_z \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}} \frac{1}{2\pi} \frac{1}{(\hbar\omega_{LO})^2} \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega_L - E_g} + \sqrt{\hbar\omega_S - E_g}} .$$

Cuando dos amplitudes de este tipo se suman tenemos

$$\mathcal{W}(v_1) + \mathcal{W}(v_2) \sim i (eF) \left[A_{v_1} \cos(\zeta_L^{(1)} - \zeta_S^{(1)}) e^{i(\zeta_L^{(1)} + \zeta_S^{(1)})} + A_{v_2} \cos(\zeta_L^{(2)} - \zeta_S^{(2)}) e^{i(\zeta_L^{(2)} + \zeta_S^{(2)})} \right] . \quad (7.45)$$

Aquí vemos que si sólo se considera una contribución, ($A_{v_2} \simeq 0$, por ejemplo), la probabilidad resulta ser

$$|\mathcal{W}(v_1)|^2 \sim A_{v_1}^2 (eF)^2 \cos^2 \left(\frac{2}{3} \sqrt{\frac{2\mu_1}{\hbar^2}} \frac{(\hbar\omega_L - E_g^{(1)})^{\frac{3}{2}} - (\hbar\omega_S - E_g^{(1)})^{\frac{3}{2}}}{eF} \right) , \quad (7.46)$$

y esta función no tiene oscilaciones de período corto (recordemos que $\hbar\omega_L \simeq \hbar\omega_S$), a pesar de que sus partes real e imaginaria en efecto las tienen, como resulta evidente a partir de (7.44). Pero si A_{v_1} es comparable a A_{v_2} , $|\mathcal{W}(v_1) + \mathcal{W}(v_2)|^2$ viene dado por

$$\begin{aligned} |\mathcal{W}(v_1) + \mathcal{W}(v_2)|^2 &\simeq (eF)^2 \left\{ A_{v_1}^2 \cos^2(\zeta_L^{(1)} - \zeta_S^{(1)}) + A_{v_2}^2 \cos^2(\zeta_L^{(2)} - \zeta_S^{(2)}) \right. \\ &\left. + 2A_{v_1}A_{v_2} \cos(\zeta_L^{(1)} - \zeta_S^{(1)}) \cos(\zeta_L^{(2)} - \zeta_S^{(2)}) \cos \left[(\zeta_L^{(1)} + \zeta_S^{(1)}) - (\zeta_L^{(2)} + \zeta_S^{(2)}) \right] \right\} . \end{aligned}$$

Vemos que, debido a la interferencia entre ambas contribuciones, surge una complicada dependencia funcional con el campo F . Sin embargo, si efectivamente $\zeta_L^{(1)} \simeq \zeta_S^{(1)}$ y $\zeta_L^{(2)} \simeq \zeta_S^{(2)}$, es de esperar que las oscilaciones de período más corto vengan controladas por el último término. Más específicamente, $|\mathcal{W}(v_1) + \mathcal{W}(v_2)|^2$ debe oscilar como función de $1/F$ con una frecuencia

$$\frac{4}{3} \left[\sqrt{\frac{2\mu_1}{\hbar^2}} \frac{(\hbar\omega_L - E_g^{(1)})^{\frac{3}{2}} + (\hbar\omega_S - E_g^{(1)})^{\frac{3}{2}}}{2} - \sqrt{\frac{2\mu_2}{\hbar^2}} \frac{(\hbar\omega_L - E_g^{(2)})^{\frac{3}{2}} + (\hbar\omega_S - E_g^{(2)})^{\frac{3}{2}}}{2} \right] . \quad (7.47)$$

Si fijamos nuestra atención en los cálculos de temperatura ambiente de la Figura 7.10(a), vemos que las contribuciones individuales $|\mathcal{W}(v)|^2$ no oscilan. Pero si nos damos cuenta de que la contribución $|\mathcal{W}(so)|^2$ es sólo un factor 16 menor que $|\mathcal{W}(hh)|^2$, es de esperar una interferencia apreciable entre ambas contribuciones, y de acuerdo con la discusión de los párrafos anteriores, la probabilidad $|\mathcal{W}(hh) + \mathcal{W}(so)|^2$ debe mostrar oscilaciones de período corto, como sucede de hecho, tanto en el cálculo teórico como en los resultados experimentales (ver Figura 7.9(a), donde la intensidad Raman es proporcional a $|\mathcal{W}(hh) + \mathcal{W}(hh) + \mathcal{W}(so)|^2$). En realidad, el rango de energías $\hbar\omega_L = 1.77 - 1.92$ eV se encuentra demasiado cerca del gap $E_0 + \Delta_0$ y la fórmula

(7.44) es probablemente una aproximación muy pobre para $\mathcal{W}(so)$ (sobre todo para campos altos), pero esto no altera mucho las líneas generales de nuestro razonamiento. Es interesante señalar que la interferencia mencionada no puede aparecer en un modelo simple con una banda de conducción y otra de valencia, y es por tanto un rasgo característico de un semiconductor con una estructura de bandas compleja. Además, a medida que la energía de excitación aumenta desde debajo hasta muy por encima del gap $E_0 + \Delta_0$, es esperable a partir de las expresiones (7.46) y (7.47) que el período de las oscilaciones pase de depender de la masa reducida asociada al hueco pesado a depender de una forma más o menos complicada de las masas reducidas del hueco pesado y del hueco so . Esto podría explicar la aparente dependencia con la energía de la masa efectiva reducida obtenida a partir del período de las oscilaciones experimentales, como queda reflejado en la Tabla 7.1. La contribución $|\mathcal{W}(lh)|^2$ sigue un comportamiento similar al de $|\mathcal{W}(hh)|^2$. La interferencia con el término lh afecta muy poco la forma de las oscilaciones.

Veamos ahora qué sucede con los resultados obtenidos a baja temperatura. Las diferentes contribuciones a la curva teórica para $\hbar\omega_L = 1.65$ eV dada en la Figura 7.9(b) han sido dibujadas en la Figura 7.10(b). Podemos ver que la contribución $|\mathcal{W}(so)|^2$ es más de 4 órdenes de magnitud menor que la $|\mathcal{W}(hh)|^2$ (ya que la energía del láser está ahora muy por debajo de $E_0 + \Delta_0$). Los efectos de interferencia mencionados arriba no deben ser ahora visibles y, en consecuencia, no deben observarse oscilaciones de período corto, un hecho que está también reflejado en el experimento.

En conclusión, a temperatura ambiente, se observan oscilaciones en la eficiencia de dispersión únicamente debido a la interferencia entre las amplitudes correspondientes a las contribuciones $\mathcal{W}(hh)$ y $\mathcal{W}(so)$. Sin embargo, estas oscilaciones desaparecen a baja temperatura, donde la energía del láser está por debajo de la resonancia con el gap $E_0 + \Delta_0$ gap, ya que la magnitud del término $\mathcal{W}(so)$ y, correspondientemente, su interferencia con el término $\mathcal{W}(hh)$ resultan ser despreciables. La contribución del término $\mathcal{W}(lh)$ no parece jugar ningún papel relevante, sobre todo a alta temperatura.

Desde el punto de vista físico, la desaparición predicha de las oscilaciones de Franz-Keldysh en la eficiencia de dispersión para un modelo de dos bandas puede ser relacionada con la compensación, en la aproximación dipolar, de las contribuciones del electrón y el hueco a esas oscilaciones. Si supusiéramos que el proceso de dispersión es debido sólo al electrón o sólo al hueco (primer y segundo términos de (7.16), respectivamente), la eficiencia calculada exhi-

biría las características oscilaciones de Franz-Keldysh. Pero cuando se considera la interacción Fröhlich, ambas posibilidades existen y sus amplitudes deben añadirse coherentemente antes de tomar el valor absoluto. La interferencia entre ellas cancela exactamente, en la aproximación dipolar, las oscilaciones resultantes de la dispersión del electrón y el hueco y la eficiencia de dispersión tiene una dependencia suave, no oscilante, con el campo eléctrico. Probablemente, para recobrar estas oscilaciones es necesario ir a situaciones experimentales en las que el mecanismo de interacción responsable de la dispersión es efectivo sólo para una componente del par $e-h$. Este es de hecho el caso cuando la interacción por potencial de deformación media el proceso de dispersión Raman: debido a la naturaleza interbanda de la interacción, el electrón no interactúa con el fonón y las oscilaciones de Franz Keldysh provenientes de la dispersión por el hueco deben ser observadas. Como mostraremos en la siguiente subsección eso es en efecto lo que se observa experimentalmente.

7.3.3 Interacción por potencial de deformación

En las Figuras 7.11(a) y 7.11(b) mostramos los resultados experimentales, medidos a temperatura ambiente y baja temperatura, respectivamente, en la configuración de dispersión $z(x, y)\bar{z}$. Vemos que el comportamiento de la intensidad Raman vs. $1/F$ es cualitativamente similar en ambos conjuntos de medidas, a diferencia de lo que sucedía en la configuración $z(y, y)\bar{z}$. Para ajustar los resultados experimentales hemos usado, por simplicidad, la expresión (7.40) correspondiente al caso de masas de hueco iguales. Hemos tomado una masa reducida $\mu = 0.051m_0$ para el término $\mathcal{W}(hh, lh)$ y para los términos $\mathcal{W}(hh, so)$ y $\mathcal{W}(so, lh)$ usamos la correspondiente masa reducida promedio $\mu = \bar{\mu}$ (el resto de los parámetros vienen dados en la Tabla 7.2). Los cálculos teóricos también se presentan en las Figuras 7.11(a) y 7.11(b). Con esta elección única de masas reducidas encontramos un buen acuerdo entre el período de las oscilaciones experimentales y teóricas, como se refleja en las Figuras 7.11(a) and 7.11(b). Aunque los períodos de las oscilaciones calculadas coinciden con los experimentales, observamos un desfase entre experimento y teoría. En la Figura 7.11(a) observamos que este desfase se reduce a medida que reducimos la energía de excitación. Lo mismo puede observarse en las curvas de la Figura 7.11(b), en las que el período es mayor debido a que la energía del láser está más cerca del gap E_0 .

Siguiendo el mismo procedimiento que en la Sección anterior, para comprender el ori-

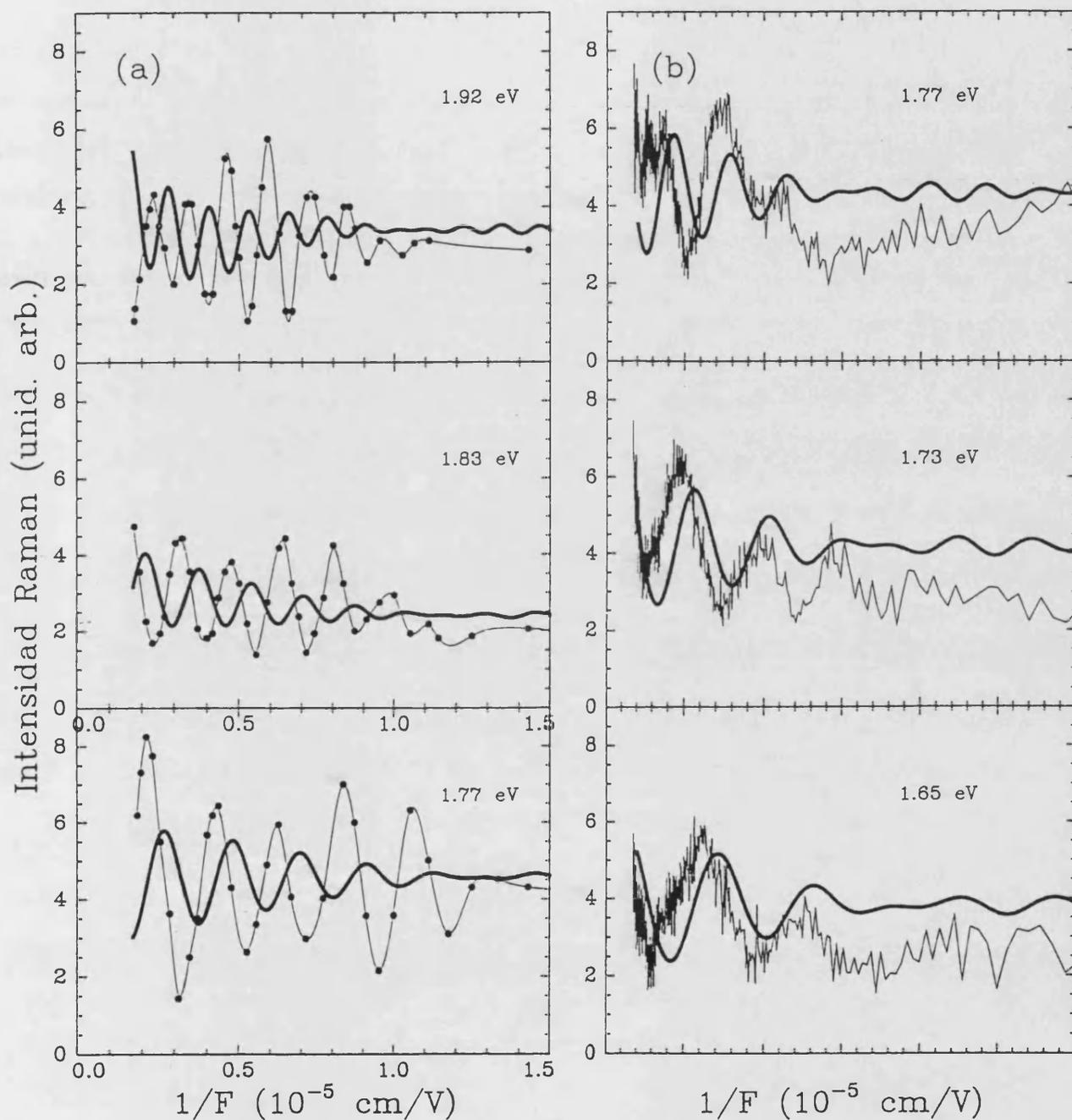


Figura 7.11: Intensidad Raman en función de $1/F$, para la configuración $z(x,y)\bar{z}$ (en la que la dispersión está mediada por el potencial de deformación), a temperatura ambiente (Figura (a)) y a $T = 10$ K (Figura (b)). Las curvas de trazo grueso son los resultados teóricos, obtenidos con las Ecuaciones (7.36) y (7.40). Las líneas delgadas que unen los puntos experimentales son una guía para el ojo.

gen de estas oscilaciones analizamos las diferentes contribuciones a la eficiencia de dispersión. La Figura 7.12 muestra las amplitudes al cuadrado de los diferentes términos interbanda $|C(v_1, v_2)W(v_1, v_2)|^2$ tenidos en cuenta en los cálculos.

Lo primero que debemos señalar es que el origen de las oscilaciones en la eficiencia de dispersión total puede ser asignado sin ambigüedad a la contribución $hh \leftrightarrow lh$. El mismo resultados se obtiene en los datos de baja temperatura. El efecto de las otras dos contribuciones, $W(hh, so)$ y $W(so, lh)$, es producir un fondo casi independiente del campo. El valor absoluto

Tabla 7.2: Parámetros usados en los cálculos de la eficiencia de dispersión Raman [120,168]. Para reproducir la amplitud de las oscilaciones se han usado anchuras menores que las encontradas en la literatura (dadas entre paréntesis).

Parámetros	Valores
E_0 (RT)	1.424 eV
E_0 ($T = 10$ K)	1.519 eV
Δ_0	341 meV
$\hbar\omega_{LO}$	36.5 meV
$\Gamma_{E_0, E_0 + \Delta_0}$ (RT)	5 meV (20 meV)
Γ_{E_0} ($T = 10$ K)	2.5 meV (2.5 meV)
$\Gamma_{E_0 + \Delta_0}$ ($T = 10$ K)	5 meV (10 meV)
m_{hh}	0.50 m_0
m_{lh}	0.08 m_0
m_{so}	0.15 m_0
m_e	0.067 m_0
$\frac{P^2}{2m_0}$	8.8 eV
$ C_F $	2.3×10^{-5} eV cm $^{\frac{1}{2}}$
a_0	5.66 Å
M^*	65800 m_0
d_0	41 eV

de estas contribuciones es mayor que el $W(hh, lh)$ para las medidas de temperatura ambiente ya que la energía del láser está cerca de la resonancia con el pc $E_0 + \Delta_0$ (de hecho cuando

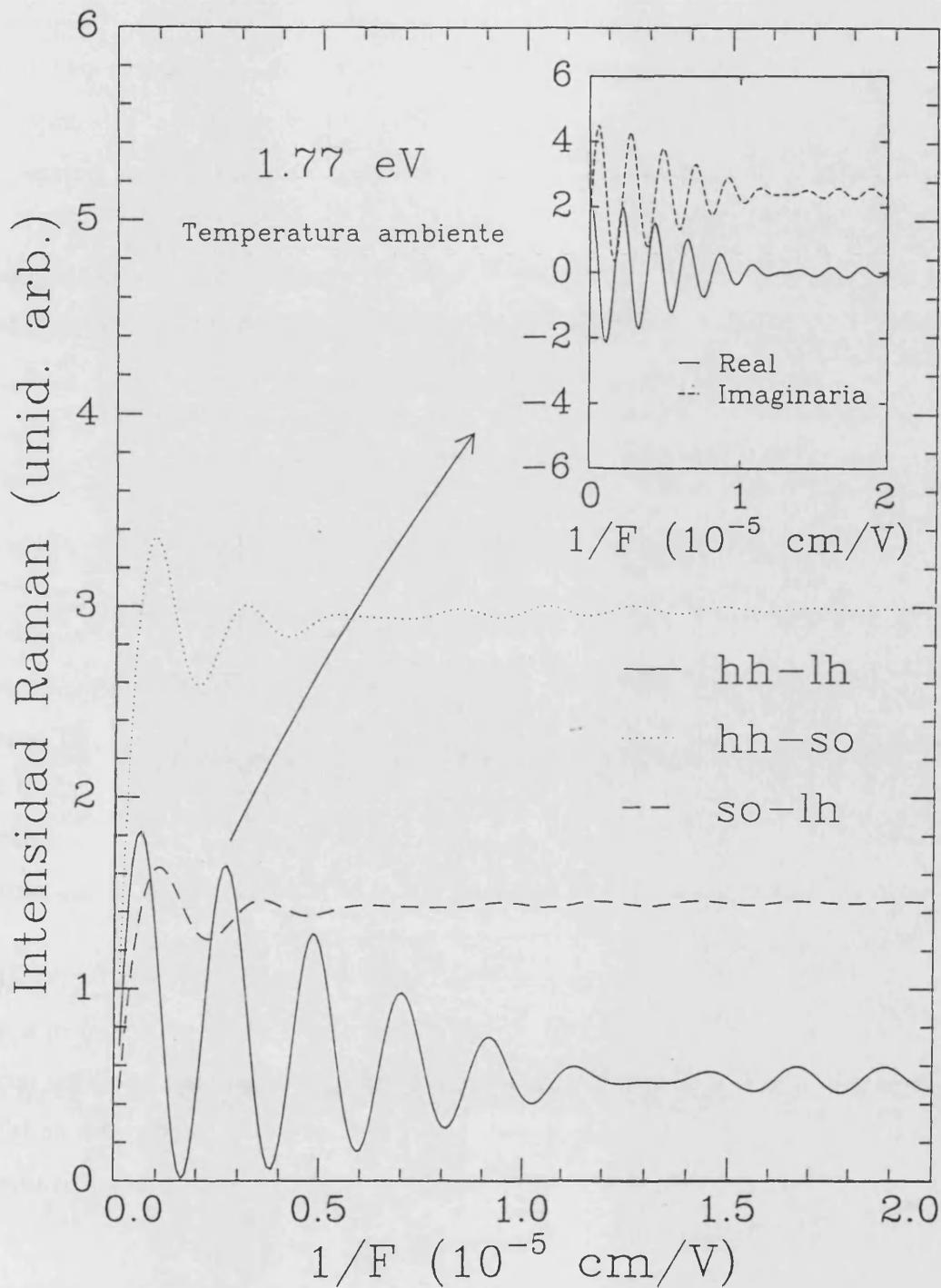


Figura 7.12: Representación del cuadrado de las diferentes amplitudes interbanda calculadas, $|C(v_1, v_2)W(v_1, v_2)|^2$, en función de $1/F$.

$\hbar\omega_L = 1.77$ eV estamos exactamente en la resonancia de entrada). Otro punto interesante debe ser mencionado: el hecho de que la parte real e imaginaria de $\mathcal{W}(hh, lh)$ están desfasadas, como puede observarse en el gráfica insertada de la Figura 7.12. Como estamos muy por encima de la resonancia con E_0 , la parte imaginaria de la amplitud de probabilidad es más importante y es, de hecho, esta parte la que da la posición de los máximos y mínimos en las Figuras 7.11(a) y 7.11(b).

El comportamiento de $|\mathcal{W}(hh, lh)|^2$ puede investigarse cuantitativamente utilizando el desarrollo asintótico (7.32a). Si $u_{L,S} \gg 1$, se puede demostrar que (una vez más despreciamos los efectos de anchura, por claridad):

$$|\mathcal{W}(hh, lh)|^2 \simeq \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^3 \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{(\sqrt{\hbar\omega_L - E_0} - \sqrt{\hbar\omega_S - E_0})^2}{(\hbar\omega_{LO})^2} \times \left\{ 1 - \frac{1}{\sqrt{u_L} - \sqrt{u_S}} \frac{1}{2} \left[\frac{\cos 2\zeta_L}{\hbar\omega_L - E_0} - \frac{\cos 2\zeta_S}{\hbar\omega_S - E_0} \right] \right\}, \quad (7.48)$$

donde $\zeta_{L,S} = 2(u_{L,S})^{3/2}/3$. Si además aceptamos que $\hbar\omega_S - E_0 \gg \hbar\omega_{LO}$,

$$|\mathcal{W}(hh, lh)|^2 \simeq \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^3 \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{(\sqrt{\hbar\omega_L - E_0} - \sqrt{\hbar\omega_S - E_0})^2}{(\hbar\omega_{LO})^2} \times [1 + B(eF) \text{sen}(\zeta_L - \zeta_S) \text{sen}(\zeta_L + \zeta_S)] \quad (7.49)$$

con

$$B = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu}} \frac{2}{(\hbar\omega_L - E_0) + (\hbar\omega_S - E_0)} \frac{1}{\sqrt{\hbar\omega_L - E_0} - \sqrt{\hbar\omega_S - E_0}}$$

La expresión (7.4) representa pulsaciones que están fuertemente amortiguadas por el factor F , con oscilaciones de período corto dentro de cada pulso. Estas pulsaciones se deben a la interferencia de dos conjuntos de oscilaciones con diferente periodicidad, asociadas a la luz incidente, $\hbar\omega_L$, y dispersada, $\hbar\omega_S$. Cierta evidencia de este comportamiento puede detectarse en la Figura 7.12 e incluso en los datos experimentales de la Figura 7.11. Etiquetando consecutivamente los extremos dentro de un pulso con un índice n encontramos

$$n\pi = \phi_0 + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}} \frac{(\hbar\omega_L - E_0)^{3/2} + (\hbar\omega_S - E_0)^{3/2}}{2} \frac{1}{eF_n}, \quad (7.50)$$

donde F_n son los campos experimentales a los que suceden los extremos. Vemos aquí que, a medida que disminuye $\hbar\omega_L$, la amplitud de las oscilaciones se hace mayor (como queda reflejado en los resultados de baja temperatura). A partir de (7.50), un ajuste lineal de $1/F_n$ vs n permite determinar μ . Esta expresión constituye la versión de (7.42) adecuada para las oscilaciones de

Franz-Keldysh observadas en espectroscopía Raman. Si usamos esta fórmula en lugar de (7.42), obtenemos masas efectivas reducidas algo más grandes ($\mu \simeq 0.051$) que las presentadas en la Tabla 7.1 ($\mu \simeq 0.047$). Observamos que este valor se aproxima más a la masa reducida del hueco pesado ($\mu_{hh} = 0.057$) que a la del hueco ligero ($\mu_{lh} = 0.038$).

Todavía permanece la discrepancia asociada al desfase entre los cálculos teóricos y los resultados experimentales. Es bien sabido que, mientras en la configuración de retrodispersión con polarizaciones paralelas (dispersión mediada por la interacción Fröhlich) la principal contribución a la eficiencia procede del gap fundamental E_0 , en el caso de polarizaciones cruzadas (dispersión mediada por la interacción por potencial de deformación) el punto crítico E_1 da una importante contribución debido a su gran densidad de estados [169]. Hemos estimado, siguiendo [169], la contribución de este punto crítico y la hemos añadido a la amplitud de la dispersión inducida por el campo eléctrico. La inclusión de esta contribución en los cálculos (resultados que no presentamos aquí) produce un desfase en la parte real de la amplitud de probabilidad (sólo contribuye a la parte real ya que el correspondiente rango de energía está muy por debajo de la resonancia con el punto crítico E_1). Sin embargo, aunque la posición de los máximos se desplaza más cerca del experimento, la inclusión de este término es totalmente insuficiente para poner en fase teoría y experimento. Es también posible atribuir la discrepancia con el experimento a la ausencia de efectos excitónicos en el modelo teórico: es bien sabido que la inclusión de estos efectos en los cálculos de electroabsorción modifica el período y amplitud de las oscilaciones de Franz-Keldysh respecto de los obtenidos considerando pares $e-h$ no-correlacionados [161]. Aunque el empleo de pequeños valores de las anchuras en los ajustes (ver Tabla 7.2) apunta hacia la necesidad de introducir efectos excitónicos, es probable que sea necesario al mismo tiempo incluir de forma más realista la contribución del punto X de la ZB (gap E_1).

7.3.4 Efectos de interferencia

Aunque la dispersión Raman es más intensa para la interacción Fröhlich que para la interacción por potencial de deformación (configuración $z(y, y)\bar{z}$), cuando se midió la dispersión Raman resonante en las configuraciones $z(x', x')\bar{z}$ y $z(y', y')\bar{z}$ ($x' \parallel [110]$ y $y' \parallel [1\bar{1}0]$) se observaron efectos de interferencia entre las contribuciones de los dos mecanismos de interacción [21]. Estos efectos de interferencia son importantes ya que las amplitudes deben sumarse antes de elevar al cuadrado [113].

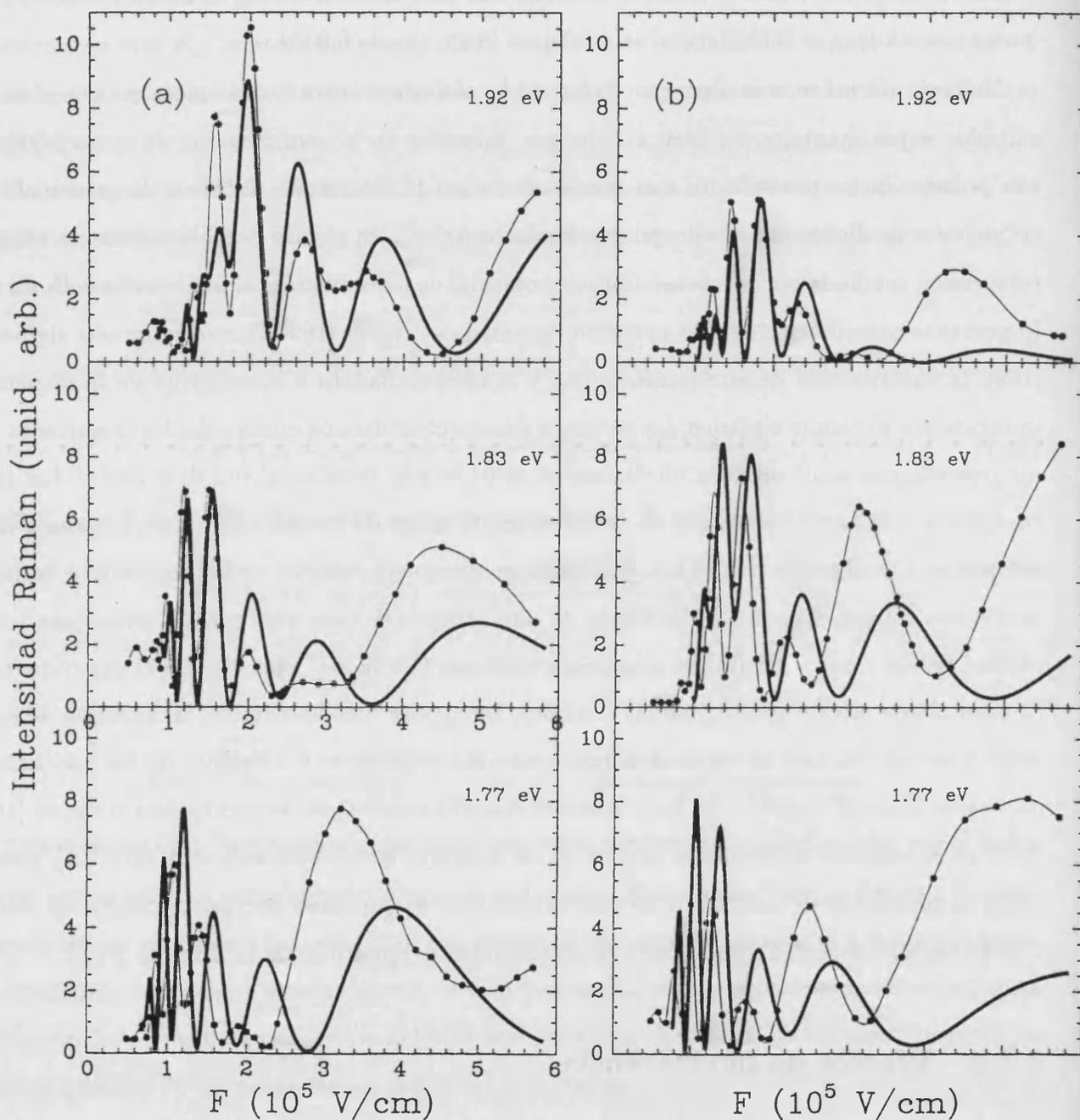


Figura 7.13: Intensidad Raman en función del campo eléctrico. (a) configuración $z(x', x')\bar{z}$ y (b) $z(y', y')\bar{z}$ (ver texto para más detalles). Las líneas de trazo grueso son los resultados teóricos obtenidos añadiendo (a) constructiva y (b) destructivamente, las amplitudes correspondientes a las Figuras 7.9(a) y 7.11(a).

Las Figuras 7.13(a) and 7.13(b) muestran los datos experimentales tomados en las configuraciones de retrodispersión $z(x', x')\bar{z}$ y $z(y', y')\bar{z}$, representados ahora en función del campo eléctrico F , ya que de esta forma las diferencias entre las dos configuraciones se revelan con mayor claridad.⁴ Sólo se muestran los datos de alta temperatura. Hemos añadido constructiva y destructivamente las amplitudes de dispersión correspondientes a las interacciones Fröhlich y potencial de deformación. Puesto que ambos experimentos se han realizado en valor relativo hemos utilizado la relación entre amplitudes de probabilidad como un parámetro de ajuste. El mejor ajuste se ha obtenido con el valor $|C_F|/d_0 \simeq 6 \times 10^{-7} \text{ cm}^{\frac{1}{2}}$. Este valor debe ser comparado con el obtenido de la literatura, $|C_F|/d_0 = 5.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^{\frac{1}{2}}$ (ver Tabla 7.2). La comparación entre teoría y experimento también se muestra en las Figuras 7.13(a) and 7.13(b). Vemos que los rasgos generales de las interferencias son reproducidos, especialmente a campos altos. El desacuerdo a campos bajos sin duda está determinado por el desfase existente entre el cálculo de la contribución del potencial de deformación y los resultados experimentales (ver Figura 7.11).

⁴El átomo de galio (Ga) se ha escogido como origen del sistema de coordenadas. En los datos de [21], se eligió el origen en el átomo de arsénico (As), en consecuencia x' e y' deben intercambiarse al comparar nuestras figuras con las de esta referencia.

Capítulo 8

Conclusiones y Aportaciones

A lo largo de toda la Memoria se han ido destacando los aspectos más relevantes del trabajo realizado. En este último Capítulo vamos a resumir las principales conclusiones y aportaciones del estudio que se ha llevado a cabo.

- En primer lugar, como un paso previo necesario para el posterior desarrollo del trabajo, se han deducido expresiones analíticas generales para evaluar los **elementos de matriz** de la interacción excitón-fonón $I_{\lambda' \rightarrow \lambda}$ y excitón-fotón $P_{\lambda' \rightarrow \lambda}$ entre todos los estados posibles del espectro excitónico, tanto discreto como continuo. La relevancia de los resultados obtenidos excede el ámbito de los fenómenos ópticos estudiados en este trabajo. Este tipo de elementos aparecen en cualquier problema en que la interacción de los excitones con los fonones y fotones se trate en la aproximación de acoplamiento débil.
- Se ha desarrollado un **modelo teórico para el estudio de la dispersión Raman resonante de segundo orden**, que permite calcular la eficiencia de dispersión en un amplio rango espectral alrededor de las transiciones ópticas permitidas. La novedad con respecto a resultados similares existentes en la literatura reside en la introducción de la interacción de Coulomb entre los electrones y huecos que participan en la dispersión: para ello se han tomado como estados electrónicos excitados intermedios en el proceso de dispersión un conjunto completo de estados excitónicos hidrogenoides. El análisis realizado permite asegurar que los procesos de dispersión mediados por la interacción Fröhlich son varios órdenes de magnitud más intensos que aquellos en los que participa el potencial de deformación. Además, se ha encontrado que la **naturaleza del espectro excitónico permite la existencia de transiciones intermedias múltiplemente resonantes**,

en las cuales es imprescindible y esencial la participación de estados del continuo excitónico. Estas transiciones son, juntos con las grandes fuerzas de oscilador excitónicas, las verdaderas responsables de las grandes intensidades de dispersión que se obtienen en comparación con un modelo en que se desprecien los efectos excitónicos.

- El modelo desarrollado permite la **comparación con resultados experimentales obtenidos en valor absoluto**. Se han analizado diferentes experimentos realizados en semiconductores II-V y II-VI, que han sido ajustados usando sólo valores conocidos de los parámetros y determinando las anchuras de los estados excitónicos a partir de las anchuras de los perfiles de resonancia. La comparación con el experimento ha demostrado que un modelo excitónico da cuenta de todos los rasgos importantes de los perfiles de resonancia experimentales y que una teoría de pares electrón-hueco no-correlacionados es, en general, una descripción inadecuada. Podemos pues asegurar que la interacción electrón-hueco es necesaria y suficiente para reproducir los perfiles de resonancia medidos en valor absoluto. Las pequeñas discrepancias existentes son aceptables si se tiene en cuenta la imprecisión que afecta a los resultados experimentales y la naturaleza intrínsecamente aproximada de nuestro modelo.
- Siguiendo el procedimiento utilizado para el análisis de la dispersión Raman de segundo orden se han estudiado **los efectos resonantes en la dispersión hiper-Raman**, teniendo en cuenta estados excitónicos y pares electrón-hueco no-correlacionados. Las expresiones obtenidas para la eficiencia HR muestran que el **proceso inducido por el potencial de deformación es dipolar-prohibido**, mientras que el proceso es **dipolar-permitido** si la interacción es de tipo Fröhlich. Los perfiles de resonancia calculados muestran un aumento de la eficiencia de hasta 4 órdenes de magnitud y sugieren la posibilidad de utilizar esta circunstancia para incrementar la señal HR y facilitar las medidas experimentales. También se demuestra que la **resonancia de entrada tiene lugar con el estado excitónico $2p$ y la de salida con el estado $1s$** . Debido a esta situación, la dispersión hiper-Raman puede ser una técnica complementaria muy adecuada para realizar estudios de estructura excitónica e interacción excitón-fonón.
- Por último, hemos realizado un **estudio de la dispersión Raman en un semiconductor sometido a un campo eléctrico intenso**. En este caso se han despreciado los

efectos excitónicos y se ha introducido de forma exacta la correlación entre el electrón y el hueco inducida por el campo, obteniéndose expresiones analíticas simples para la eficiencia de dispersión por un fonón LO, tanto en el caso del potencial de deformación como de la interacción Fröhlich. Se ha demostrado que debido a la presencia del campo eléctrico la **interacción Fröhlich es dipolar-permitida**. La intensidad Raman calculada muestra oscilaciones en función del campo eléctrico para energías de excitación por encima del gap fundamental E_0 , y permite explicar resultados experimentales recientes obtenidos en GaAs. El modelo teórico permite asignar orígenes diferentes a las oscilaciones dependiendo de la interacción electrón-fonón que participe en el proceso de dispersión: (a) en el caso de la interacción Fröhlich son debidas a la interferencia entre las contribuciones intrabanda de los huecos pesados (hh) y de spin-órbita (so), y (b) en el caso del potencial de deformación se deben al término de dispersión interbanda hueco pesado \leftrightarrow hueco ligero ($hh \leftrightarrow lh$).

Apéndices

Apéndice A

Funciones envolventes del excitón

Cuando los excitones se tratan en el marco de la aproximación de Wannier y se emplea la aproximación de bandas parabólicas isótropas no-degeneradas, la función envolvente es la solución del problema de autovalores planteado en la Ecuación (3.43). En cualquier libro de Mecánica Cuántica, que trate el átomo de hidrógeno con cierta extensión, se muestra cómo obtener el espectro de autovalores de dicha ecuación y las correspondientes autofunciones [91,170]. Dedicaremos este Apéndice a hacer un resumen de esos resultados.

Primeramente definamos dos constantes que nos van a dar la escala de energías y escala de distancias típicas del excitón: el Rydberg del excitón,

$$R = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} \simeq \frac{\mu}{m_0} \frac{1}{\epsilon^2} \times 13.6 \text{ eV} \quad , \quad (\text{A.1})$$

que representa la energía de ligadura del par electrón-hueco en su estado fundamental, y el radio de Bohr del excitón:

$$a = \frac{\hbar^2 \epsilon}{\mu e^2} \simeq \frac{m_0}{\mu} \epsilon \times 0.529 \text{ \AA} \quad , \quad (\text{A.2})$$

que da una medida de la separación entre el electrón y el hueco. Vemos que una pequeña masa reducida (portadores muy móviles) y una elevada constante dieléctrica se combinan para dar grandes radios de Bohr excitónicos, que es uno de los criterios de validez de la aproximación de Wannier. El uso de esta aproximación está plenamente justificado en los materiales III-V y II-VI considerados en este trabajo debido a sus moderadamente altas constantes dieléctricas ($\epsilon_0 \sim 10$) y pequeñas masas efectivas reducidas ($\mu \sim 0.05 - 0.5m_0$). Los valores típicos del Rydberg excitónico en los materiales estudiados en este trabajo oscilan entre 4 y 20 meV, y

los correspondientes radios de Bohr se encuentran en el rango entre 40 y 120 Å. El espectro de energía del excitón puede expresarse de la siguiente forma:

$$E_\lambda(\mathbf{K}) \Rightarrow E_{\xi,l,m}(\mathbf{K}) \equiv E_\xi(\mathbf{K}) = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \Delta E_\xi \quad , \quad (\text{A.3})$$

El espectro discreto ($\xi = n$, $n = 1, 2, \dots$) viene dado por:

$$\Delta E_n = -\frac{R}{n^2} \quad . \quad (\text{A.4})$$

El espectro continuo viene caracterizado por el vector de onda del movimiento relativo del par electrón-hueco:

$$\mathbf{k}_{\text{in}} = \frac{m_v}{M} \mathbf{k}_e - \frac{m_c}{M} \mathbf{k}_h = \mathbf{k}_e - \frac{m_c}{M} \mathbf{K} = \frac{m_v}{M} \mathbf{K} - \mathbf{k}_h \quad . \quad (\text{A.5})$$

Conviene introducir el vector adimensional $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_{\text{in}} a$ y entonces el espectro continuo ($\xi = k$ con $k \geq 0$) viene dado por

$$\Delta E_k = \frac{\hbar^2 k_{\text{in}}^2}{2\mu} = Rk^2 \quad . \quad (\text{A.6})$$

Una representación gráfica del espectro de energía del excitón (A.3) viene reflejada en la Figura 3.5. Vamos a ver ahora cómo son las autofunciones correspondientes a las energías de las Ecuaciones (A.4) y (A.6). En este trabajo se ha tomado para las funciones envolventes del excitón, φ_λ , la representación en la que éstas se expresan en coordenadas esféricas [91]:

$$\varphi_\lambda(\mathbf{r}) \Rightarrow \varphi_{\xi,l,m}(\mathbf{r}) = \varphi_{\xi,l,m}(r, \theta, \phi) = Y_{l,m}(\theta, \phi) R_{\xi,l}(r) \quad , \quad (\text{A.7})$$

donde nuevamente $\xi = n$ está asociado al espectro discreto y $\xi = k$ lo está al espectro continuo. $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ ($m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$) son los armónicos esféricos, que vienen dados por:

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \Phi_m(\phi) \Theta_{l,m}(\cos \theta) \quad . \quad (\text{A.8})$$

La función $\Phi_m(\phi)$ es:

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad , \quad (\text{A.9})$$

y está normalizada de acuerdo con:

$$\int_0^{2\pi} d\phi \Phi_{m'}(\phi)^* \Phi_m(\phi) = \delta_{m',m} \quad . \quad (\text{A.10})$$

Por otro lado:

$$\Theta_{l,m}(\cos \theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} i^{|m|} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} (\sin \theta)^{|m|} \frac{d^{|m|}}{(d \cos \theta)^{|m|}} P_l(\cos \theta) \quad , \quad (\text{A.11})$$

donde $P_l(\cos \theta)$ son los polinomios de Legendre:

$$P_l(\cos \theta) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l}{(d \cos \theta)^l} (\sin \theta)^{2l} .$$

Las funciones $\Theta_{l,m}(\cos \theta)$ verifican la siguiente relación de ortonormalidad:

$$\int_{-1}^{+1} d \cos \theta \Theta_{l',m}(\cos \theta)^* \Theta_{l,m}(\cos \theta) = \delta_{l',l} .$$

Esta definición de los armónicos esféricos, tomada de [91], se diferencia en la elección de la fase i^l (ver Ecuación (A.11)) de la empleada por otros autores [171,172]. Esta elección conduce a la siguiente propiedad:

$$Y_{l,m}(\theta, \phi)^* = (-1)^{l-m} Y_{l,-m}(\theta, \phi) . \quad (\text{A.12})$$

La elección de la fase no afecta a la relación de ortonormalidad de los armónicos esféricos, que es, en cualquier caso:

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^{+1} d \cos \theta Y_{l',m'}(\theta, \phi)^* Y_{l,m}(\theta, \phi) = \delta_{l',l} \delta_{m',m} .$$

La parte radial de las funciones envolventes (A.7) se puede expresar como:

$$\begin{aligned} R_{\xi,l}(r) \equiv R_{\xi,l}(\rho) &= N_{\xi} \Pi_{\xi,l} \rho^l e^{-\chi \rho} F\left(l+1 - \frac{1}{\chi}, 2(l+1); 2\chi\rho\right) \\ &= N_{\xi} \Pi_{\xi,l} \frac{1}{(2\chi)^{l+1}} \frac{1}{\rho} M_{\frac{1}{\chi}, l+\frac{1}{2}}(2\chi\rho) \end{aligned} , \quad (\text{A.13})$$

donde

$$\chi \equiv \begin{cases} \frac{1}{n} & \text{si } \xi = n \\ ik = ik_{\text{in}} a & \text{si } \xi = k \end{cases} , \quad (\text{A.14})$$

$$\Pi_{\xi,l} \equiv \begin{cases} \left(\frac{2}{n}\right)^{l+2} \frac{1}{2(2l+1)!} \sqrt{\frac{(n+l)!}{(n-l-1)!}} & \text{si } \xi = n \\ (2k)^{l+1} \frac{1}{(2l+1)!} e^{\frac{\pi}{2k}} \left| \Gamma\left(l+1 - \frac{i}{k}\right) \right| & \text{si } \xi = k \end{cases} . \quad (\text{A.15})$$

Obsérvese que en ambos casos $\Delta E_{\xi} = -R\chi^2$. Las correspondientes constantes de normalización son

$$N_{\xi} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{a^3}} & \text{si } \xi = n \\ \frac{1}{\sqrt{V}} & \text{si } \xi = k \end{cases} , \quad (\text{A.16})$$

siendo V el volumen del cristal. En la Ecuación (A.13) hemos introducido el vector adimensional $\rho \equiv \mathbf{r}/a$. $F(a; b; z)$ es la función hipergeométrica confluyente, $M_{\alpha, \beta}(z)$ es la función de Whittaker, que puede escribirse en términos de la función hipergeométrica confluyente como:

$$M_{\alpha, \beta}(z) = e^{-\frac{z}{2}} z^{\beta + \frac{1}{2}} F\left(\frac{1}{2} - \alpha + \beta; 2\beta + 1; z\right) ,$$

y $\Gamma(z)$ es la función gamma de Euler [163].

Para el espectro discreto $l = 0, 1, \dots, n-1$, y tenemos para cada n una degeneración n^2 en la energía. El espectro continuo es infinitamente degenerado: a cada valor de la energía Rk^2 le corresponde un número infinito de estados con $l = 0, 1, 2, \dots$

Puede demostrarse, a partir de las propiedades de las funciones hipergeométricas confluentes, que $R_{\xi, l}(\rho)$ es una función real; por tanto, de la Ecuación (A.12), se obtiene:

$$\boxed{\varphi_{\xi, l, m}(\rho)^* = (-1)^{l-m} \varphi_{\xi, l, -m}(\rho)} \quad . \quad (\text{A.17})$$

Las funciones de onda de la Ecuación (A.7) están normalizadas de acuerdo con [91]:

$$\int_V d^3\mathbf{r} \varphi_{n', l', m'}(\rho)^* \varphi_{n, l, m}(\rho) = \delta_{n', n} \delta_{l', l} \delta_{m', m} , \quad (\text{A.18a})$$

$$\int_V d^3\mathbf{r} \varphi_{k', l', m'}(\rho)^* \varphi_{k, l, m}(\rho) = \frac{a^3}{V} 2\pi \delta(k' - k) \delta_{l', l} \delta_{m', m} . \quad (\text{A.18b})$$

El volumen del cristal se supone lo suficientemente grande como para que a todos los efectos podamos considerar las integrales extendidas hasta el infinito.

En el caso particular $\rho = 0$,

$$\varphi_{\xi, l, m}(0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} N_{\xi} \Pi_{\xi, 0} \delta_{l, 0} \delta_{m, 0} , \quad (\text{A.19})$$

con

$$\Pi_{\xi, 0} = \begin{cases} \frac{2}{\sqrt{n^3}} & \text{si } \xi = n \\ (2k) e^{\frac{\pi}{2k}} \left| \Gamma\left(1 - \frac{i}{k}\right) \right| = 2 \sqrt{\frac{2\pi k}{1 - e^{-\frac{2\pi}{k}}}} & \text{si } \xi = k \end{cases} . \quad (\text{A.20})$$

Apéndice B

Elementos de matriz

Como quedó claro en el Capítulo 3, los elementos de matriz $I_{\lambda' \rightarrow \lambda}(\mathbf{q})$ y $P_{\lambda' \rightarrow \lambda}(\mathbf{e})$ entre estados excitónicos internos λ' y λ son componentes esenciales de la interacción excitón-fonón y excitón-fotón, respectivamente. Hemos reservado para este Apéndice la deducción de expresiones analíticas para estos elementos de matriz. Advertimos que la mayor parte del contenido expuesto aquí es puramente matemático. Sin embargo, dado el uso y utilidad que, como queda demostrado en este trabajo, poseen estos resultados, hemos decidido presentar un análisis detallado de los mismos.

Para obtener los elementos de matriz hay que escoger previamente un conjunto completo de funciones envolventes del excitón. Como se explica en el Capítulo 3, estas funciones satisfacen la ecuación de Schrödinger del átomo de hidrógeno. Nosotros hemos tomado para las funciones envolventes del excitón, φ_λ , las funciones de onda hidrogenoides de momento angular definido, $\varphi_{\xi,l,m}$, que vienen recogidas en el Apéndice A (recordamos que ξ puede ser n —espectro discreto— o k —espectro continuo—).

B.1 Elementos de matriz $I_{\lambda' \rightarrow \lambda}$

En el Capítulo 3 se demuestra que los vértices de interacción excitón-fonón contienen el elemento de matriz entre funciones de onda envolventes (ver Ecuación (3.58)):

$$\boxed{I_{\lambda' \rightarrow \lambda}(\mathbf{q}) \equiv \langle \lambda | e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | \lambda' \rangle = \int d^3\mathbf{r} \varphi_\lambda(\mathbf{r})^* e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r})} \quad . \quad (\text{B.1})$$

Si las funciones envolventes φ_λ son las funciones hidrogenoides $\varphi_{\xi,l,m}$, los elementos de matriz

se reescriben como:

$$I_{\xi',l',m' \rightarrow \xi,l,m}(\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{r} \varphi_{\xi,l,m}(\mathbf{r})^* e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \varphi_{\xi',l',m'}(\mathbf{r}) \quad . \quad (\text{B.2})$$

Si tenemos en cuenta la factorización de las funciones de onda en parte angular y parte radial:

$$\varphi_{\xi,l,m}(\mathbf{r}) = Y_{l,m}(\Omega) R_{\xi,l}(r) \quad , \quad (\text{B.3})$$

el elemento de matriz es

$$I_{\xi',l',m' \rightarrow \xi,l,m}(\mathbf{q}) = \int_0^\infty r^2 dr R_{\xi,l}(r) R_{\xi',l'}(r) \int d\Omega Y_{l,m}(\Omega)^* e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} Y_{l',m'}(\Omega) \quad . \quad (\text{B.4})$$

El ángulo sólido Ω es una notación abreviada para (θ, ϕ) y la integral sobre dicho ángulo sólido es $\int d\Omega \equiv \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-1}^1 d\cos\theta$.

Si utilizamos el desarrollo multipolar [172]:

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) j_L(qr) i^L P_L(\cos\theta) = \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) j_L(qr) \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} Y_{L,0}(\Omega) \quad , \quad (\text{B.5})$$

los elementos de matriz se pueden escribir como:

$$I_{\xi',l',m' \rightarrow \xi,l,m}(\mathbf{q}) = \sum_{L=0}^{\infty} \sqrt{2L+1} \int_0^\infty r^2 dr R_{\xi,l}(r) j_L(qr) R_{\xi',l'}(r) \dots \\ \times \sqrt{4\pi} \int d\Omega Y_{l,m}(\Omega)^* Y_{L,0}(\Omega) Y_{l',m'}(\Omega) \quad ,$$

donde $j_L(x)$ es la función esférica de Bessel de primera especie. Ahora podemos aprovechar el siguiente resultado [171]:

$$\sqrt{4\pi} \int d\Omega Y_{l,m}(\Omega)^* Y_{L,0}(\Omega) Y_{l',m'}(\Omega) = i^{l'-l+L} c_L(l', m'; l, m) \quad ,$$

$$c_L(l', m'; l, m) \equiv \sqrt{\frac{(2l'+1)}{(2l+1)}} (2L+1) C(l' L l; m' 0 m) C(l' L l; 0 0 0) \quad , \quad (\text{B.6})$$

para expresar los elementos de matriz como:

$$I_{\xi',l',m' \rightarrow \xi,l,m}(\mathbf{q}) = i^{l'-l} \sum_{L=0}^{\infty} \sqrt{2L+1} i^L c_L(l', m'; l, m) \mathcal{Z}_{\xi,l' \rightarrow \xi,l}^{(L)}(\mathbf{q}) \quad , \quad (\text{B.7})$$

$$\mathcal{Z}_{\xi,l' \rightarrow \xi,l}^{(L)}(\mathbf{q}) \equiv \int_0^\infty r^2 dr R_{\xi,l}(r) j_L(qr) R_{\xi',l'}(r) \quad . \quad (\text{B.8})$$

En la expresión (B.6) $C(l_1 l_2 l_3; m_1 m_2 m_3)$ son los coeficientes de Clebsch-Gordan (reales) definidos en [171]. A partir de (B.6) y de propiedades elementales de dichos coeficientes obtenemos: (i) $l' + L + l$ ha de ser par, (ii) $|l' - l| \leq L \leq l' + l$ y (iii) $m = m'$. Por tanto,

$$I_{\xi',l',m' \rightarrow \xi,l,m}(\mathbf{q}) = \delta_{m',m} I_{\xi',l',m \rightarrow \xi,l,m}(\mathbf{q}) \quad , \quad (\text{B.9})$$

y es fácil comprobar que:

$$I_{\xi', l', m \rightarrow \xi, l, m}(q) = (-)^{\frac{l'-l+|l'-l|}{2}} \sum_{s=0}^{\min(l, l')} (-)^s \sqrt{2L+1} c_L(l', m; l, m) Z_{\xi', l' \rightarrow \xi, l}^{(L)}(q) \quad , \quad (\text{B.10})$$

donde $L = |l' - l| + 2s$. Así pues, hemos reducido el problema a la obtención de la integral radial $Z_{\xi', l' \rightarrow \xi, l}^{(L)}(q)$.

Antes de proseguir con la evaluación de Z conviene, a la vista de los resultados obtenidos, reseñar algunas propiedades interesantes de los elementos de matriz. En primer lugar, a partir de (B.10) resulta evidente que los elementos de matriz (B.2) son reales (hemos supuesto que las funciones radiales $R_{\xi, l}$ son reales) y sólo dependen de $q = |q|$ (en adelante escribiremos $I(q)$). Por otro lado, si utilizamos que $j_L(-x) = (-)^L j_L(x)$ [163], comprobamos que se verifica:

$$I_{\xi', l', m \rightarrow \xi, l, m}(-q) = (-)^{l'-l} I_{\xi', l', m \rightarrow \xi, l, m}(q) \quad , \quad (\text{B.11})$$

que, en conjunción con (B.2) y con el carácter real de los elementos de matriz, conduce a:

$$I_{\xi, l, m \rightarrow \xi', l', m}(q) = (-)^{l'-l} I_{\xi', l', m \rightarrow \xi, l, m}(q) \quad . \quad (\text{B.12})$$

Volvamos ahora a la integral radial (B.8). Teniendo en cuenta la expresión [173]:

$$j_L(x) = \frac{1}{x} \sum_{p=0}^L \frac{1}{p!} \frac{(L+p)!}{(L-p)!} \frac{1}{(2x)^p} \text{Re} \left[i^{L+1-p} e^{-ix} \right] \quad ,$$

($\text{Re}(z)$ significa "parte real de z ") obtenemos

$$Z_{\xi', l' \rightarrow \xi, l}^{(L)}(q) = \frac{1}{q} \sum_{p=0}^L \frac{1}{p!} \frac{(L+p)!}{(L-p)!} \frac{1}{(2q)^p} \text{Re} \left[i^{L+1-p} \mathcal{I}_{\xi', l' \rightarrow \xi, l}^{(p)}(q) \right] \quad , \quad (\text{B.13})$$

donde

$$\mathcal{I}_{\xi', l' \rightarrow \xi, l}^{(p)}(q) \equiv \int_0^\infty dr r^{1-p} R_{\xi, l}(r) e^{-iqr} R_{\xi', l'}(r) \quad . \quad (\text{B.14})$$

Deseamos llamar la atención sobre el hecho de que todos los resultados obtenidos hasta ahora son válidos para cualquier función envolvente de la forma (B.3) ($\varphi_{\xi, l, m}$ pueden ser soluciones de la ecuación de Schrödinger para un potencial central cualquiera, no necesariamente coulombiano). Es en este punto donde vamos a introducir las funciones de onda hidrogenoides (A.13)). Al utilizar estas funciones radiales (B.14) adopta la forma:

$$\mathcal{I}_{\xi', l' \rightarrow \xi, l}^{(p)}(q) = \frac{N_\xi \Pi_{\xi, l} a}{(2\chi)^{l+1}} \frac{N_{\xi'} \Pi_{\xi', l'} a'}{(2\chi')^{l'+1}} \int_0^\infty dr M_{\frac{1}{\chi}, l + \frac{1}{2}} \left(2\chi \frac{r}{a} \right) \frac{e^{-iqr}}{r^{p+1}} M_{\frac{1}{\chi'}, l' + \frac{1}{2}} \left(2\chi' \frac{r}{a'} \right) \quad , \quad (\text{B.15})$$

donde hemos supuesto el caso general en que los dos estados pertenecen a diferentes ramas o series excitónicas, con diferentes radios de Bohr, $a \neq a'$. Dada esta disparidad en las longitudes características de los dos estados conviene introducir una única longitud de normalización d (cuya elección es arbitraria). La integral (B.15) se puede expresar entonces como:

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{\xi', l' \rightarrow \xi, l}^{(p)}(q) &= \frac{1}{d^{p-2}} \frac{N_{\xi} \Pi_{\xi, l}}{f (2\chi)^{l+1}} \frac{N_{\xi'} \Pi_{\xi', l'}}{f' (2\chi')^{l'+1}} \\ &\times \int_0^{\infty} d\rho M_{\frac{1}{\chi}, l+\frac{1}{2}}(2f\chi\rho) \frac{e^{-iQ\rho}}{\rho^{p+1}} M_{\frac{1}{\chi'}, l'+\frac{1}{2}}(2f'\chi'\rho) \quad , \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

con $f = d/a$, $f' = d/a'$, $\rho = r/d$ y $Q = qd$ (en el caso del espectro continuo $f\chi = k_{\text{in}}d$ y $f'\chi' = k'_{\text{in}}d$). Esta integral puede encontrarse en unas tablas de integrales de funciones especiales [164]:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} dx x^{\alpha-1} e^{-sx} M_{\rho_1, \sigma_1}(c_1x) M_{\rho_2, \sigma_2}(c_2x) &= c_1^{\sigma_1+\frac{1}{2}} c_2^{\sigma_2+\frac{1}{2}} \frac{\Gamma(B)}{\Lambda^B} \\ &\times F_2\left(B, \frac{1}{2} - \rho_1 + \sigma_1, \frac{1}{2} - \rho_2 + \sigma_2; 2\sigma_1 + 1, 2\sigma_2 + 1; \frac{c_1}{\Lambda}, \frac{c_2}{\Lambda}\right) \quad , \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

siendo

$$\Lambda = s + \frac{c_1}{2} + \frac{c_2}{2} \quad ,$$

$$B = \alpha + 1 + \sigma_1 + \sigma_2 \quad ,$$

y $F_2(a, b, b'; c, c'; z, z')$ es la función hipergeométrica de Appell de dos variables [164].

Por tanto, podemos poner:

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{\xi', l' \rightarrow \xi, l}^{(p)}(q) &= d^3 \frac{1}{d^{p+1}} f^l N_{\xi} \Pi_{\xi, l} f'^{l'} N_{\xi'} \Pi_{\xi', l'} \frac{\Gamma(l+l'+2-p)}{\Lambda^{l+l'+2-p}} \\ &\times F_2\left(l+l'+2-p; l+1 - \frac{1}{\chi}, l'+1 - \frac{1}{\chi'}; 2(l+1), 2(l'+1); \frac{2f\chi}{\Lambda}, \frac{2f'\chi'}{\Lambda}\right) \quad , \end{aligned}$$

donde $\Lambda = iQ + f\chi + f'\chi'$. El resultado para \mathcal{Z} es:

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{\xi', l' \rightarrow \xi, l}^{(L)}(q) &= d^3 f^l N_{\xi} \Pi_{\xi, l} f'^{l'} N_{\xi'} \Pi_{\xi', l'} \\ &\times \frac{1}{Q} \sum_{p=0}^L \frac{1}{p!} \frac{(L+p)!}{(L-p)!} \frac{1}{(2Q)^p} \mathcal{R}e \left[\frac{i^{L+1-p} (l+l'+1-p)!}{\Lambda^{l+l'+2-p}} \right] \quad . \quad (\text{B.18}) \\ &\times F_2\left(l+l'+2-p; l+1 - \frac{1}{\chi}, l'+1 - \frac{1}{\chi'}; 2(l+1), 2(l'+1); \frac{2f\chi}{\Lambda}, \frac{2f'\chi'}{\Lambda}\right) \end{aligned}$$

Este es nuestro resultado final. Las expresiones (B.6), (B.10) y (B.18) permiten obtener los elementos de matriz (B.2) entre estados arbitrarios del espectro hidrogenoide. Sin embargo, los elementos de matriz de especial interés a lo largo de este trabajo son

$$I_{\xi',0,0 \rightarrow \xi,l,m}(q) = \delta_{m,0} I_{\xi',0,0 \rightarrow \xi,l,0}(q) \quad \text{y} \quad I_{\xi',l',m' \rightarrow \xi,0,0}(q) = \delta_{m',0} I_{\xi',l',0 \rightarrow \xi,0,0}(q) \quad ,$$

que están relacionados a través de (B.12),

$$\boxed{I_{\xi',0,0 \rightarrow \xi,l,0}(q) = (-)^l I_{\xi,l,0 \rightarrow \xi',0,0}(q)} \quad . \quad (B.19)$$

Dada la irrelevancia del número cuántico magnético, $m = m' = 0$, de ahora en adelante lo omitiremos,

$$I_{\xi',0 \rightarrow \xi,l}(q) \equiv I_{\xi',0,0 \rightarrow \xi,l,0}(q) \quad . \quad (B.20)$$

Utilizando las expresiones generales en este caso particular ($l' = m' = m = 0$), sólo permanece el término $s = 0$ de la suma en (B.10), y tenemos $L = l$ y $c_L(l'm'; l, m) = 1$. El elemento de matriz se reduce entonces a:

$$\boxed{\begin{aligned} I_{\xi',0 \rightarrow \xi,l}(q) &= d^3 \sqrt{2l+1} f^l N_\xi \Pi_{\xi,l} N_{\xi'} \Pi_{\xi',0} \\ &\times \frac{1}{Q} \sum_{p=0}^l \frac{1}{p!} \frac{(l+p)!}{(l-p)!} \frac{1}{(2Q)^p} \mathcal{R}e \left[\frac{i^{l+1-p} (l+1-p)!}{\Lambda^{l+2-p}} \right. \\ &\left. \times {}_2F_2 \left(l+2-p; l+1 - \frac{1}{\chi}, 1 - \frac{1}{\chi'}; 2(l+1), 2; \frac{2f\chi}{\Lambda}, \frac{2f'\chi'}{\Lambda} \right) \right] \end{aligned}} \quad . \quad (B.21)$$

Un resultado de especial interés es el caso $l = 0$. Teniendo en cuenta (B.51), el elemento de matriz es, en este caso particular:

$$\boxed{\begin{aligned} I_{\xi',0 \rightarrow \xi,0}(q) &= d^3 N_\xi \Pi_{\xi,0} N_{\xi'} \Pi_{\xi',0} \\ &\times \frac{1}{Q} \text{Im} \left[\frac{1}{Q^2 + (f\chi - f'\chi')^2} \left(\frac{iQ - (f\chi - f'\chi')}{iQ + (f\chi + f'\chi')} \right)^{\frac{1}{\chi}} \left(\frac{iQ + (f\chi - f'\chi')}{iQ + (f\chi + f'\chi')} \right)^{\frac{1}{\chi'}} \right. \\ &\left. \times {}_2F_1 \left(1 - \frac{1}{\chi}, 1 - \frac{1}{\chi'}; 2; \frac{-4f\chi f'\chi'}{Q^2 + (f\chi - f'\chi')^2} \right) \right] \end{aligned}} \quad . \quad (B.22)$$

$\text{Im}(z)$ significa "parte imaginaria de z " y ${}_2F_1(\alpha, \beta; \gamma; z)$ es la función hipergeométrica de Gauss [174].

En el caso en que los dos estados excitónicos pertenezcan a la misma rama, tendrán el mismo radio de Bohr, $a' = a$; entonces conviene tomar $d = a$, y las correspondientes expresiones para los elementos de matriz se obtienen de (B.21) y (B.22), haciendo $f' = f = 1$.

Como nota final debemos decir que, aunque éste es el primer tratamiento matemático exhaustivo de los elementos de matriz de la interacción excitón-fonón, se pueden encontrar resultados parciales dispersos en la literatura de la Física de Semiconductores. Por otro lado, integrales similares a las aquí tratadas se encuentran en estudios de la interacción de fotones con átomos [175] y núcleos [176].

En el Capítulo 4 se demuestra que en un proceso de dispersión Raman de primer orden intrínseco (sin interacción con impurezas) sólo participan estados excitónicos intermedios con momento angular $l = 0$ [14-16]. En el caso de un proceso de dispersión Raman de segundo orden, como los vectores de onda de los fonones pueden tomar cualquier valor, está permitida la participación de estados excitónicos intermedios con momento angular $l \geq 0$ (ver Capítulo 5) y por tanto es necesario incluir estos estados en el cálculo de la eficiencia dispersión. Concretamente, aparecen los elementos de matriz para transiciones de la forma $l = 0 \rightarrow l \geq 0$ (las transiciones $l \geq 0 \rightarrow l = 0$ están trivialmente relacionadas con las anteriores a través de la Ecuación (B.19)). Dedicaremos lo que sigue a presentar las expresiones exactas de estos elementos para los diferentes tipos de transiciones que pueden tener lugar en el espectro excitónico, i.e., **transiciones discreto→discreto (d→d)**, **discreto→continuo (d→c)**, **continuo→discreto (c→d)** y **continuo→continuo (c→c)**. Un análisis detallado de las propiedades de estos elementos de matriz y su comportamiento en función de q y otros parámetros (n, l y k) puede encontrarse en [100,115,118].

En este trabajo solamente consideraremos transiciones entre estados de la misma rama excitónica, es decir, con el mismo radio de Bohr $a = a'$. Por lo tanto, conviene tomar $d = a$ y entonces $f = f' = 1$ y $Q = qa$.¹

B.1.1 Transiciones Discreto⇒Discreto

En este caso particular $\xi = n$ y $\xi' = n'$. Particularizando la Ecuación (B.21) obtenemos la

¹Los elementos de matriz $I(q)$ entre estados con diferente radio de Bohr se han utilizado, por ejemplo, para el estudio de transiciones inducidas por los fonones entre las diversas series excitónicas del seleniuro de cadmio CdSe [177].

siguiente expresión para los elementos de matriz $d \rightarrow d$:

$$I_{n',0 \rightarrow n,l}(q) = \sqrt{2l+1} \Pi_{n,l} \Pi_{n',0} \times \frac{1}{Q} \sum_{p=0}^l \frac{(l+p)!}{p!} (l+1-p) \frac{1}{(2Q)^p} \operatorname{Re} \left[i^{l+1-p} \left(\frac{nn'}{n+n'+inn'Q} \right)^{l+2-p} \right] \times F_2 \left(l+2-p, l+1-n, 1-n'; 2(l+1), 2; \frac{2n'}{n+n'+inn'Q}, \frac{2n}{n+n'+inn'Q} \right) \quad (B.23)$$

que puede evaluarse con la ayuda de (B.57). Por ejemplo, las expresiones de los elementos de matriz correspondientes a las transiciones excitónicas $n, l = 0 \rightarrow n, l = 0$ son:

$$I_{1,0 \rightarrow 1,0}(q) = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{Q}{2} \right)^2 \right]^2} \quad (B.24a)$$

$$I_{2,0 \rightarrow 2,0}(q) = \frac{(1-2Q^2)(1-Q^2)}{[1+Q^2]^4} \quad (B.24b)$$

$$I_{3,0 \rightarrow 3,0}(q) = \frac{\left(1 - \frac{27}{4}Q^2 \right) \left(1 - \frac{3}{4}Q^2 \right) \left(1 - \frac{27}{2}Q^2 + \frac{243}{16}Q^4 \right)}{\left[1 + \left(\frac{3Q}{2} \right)^2 \right]^6} \quad (B.24c)$$

B.1.2 Transiciones Discreto \Rightarrow Continuo \Rightarrow Discreto

En el caso en que $\xi' = n'$ y $\xi = k$, la Ecuación (B.21) nos proporciona la siguiente expresión analítica para los elementos de matriz $d \rightarrow c$:

$$I_{n',0 \rightarrow k,l}(q) = \sqrt{\frac{a^3}{V}} \sqrt{2l+1} \Pi_{k,l} \Pi_{n',0} \times \frac{1}{Q} \sum_{p=0}^l \frac{(l+p)!}{p!} (l+1-p) \frac{1}{(2Q)^p} \operatorname{Re} \left[i^{l+1-p} \left(\frac{n'}{1+in'(k+Q)} \right)^{l+2-p} \right] \times F_2 \left(l+2-p, l+1+\frac{i}{k}, 1-n'; 2(l+1), 2; \frac{2in'k}{1+in'(k+Q)}, \frac{2}{1+in'(k+Q)} \right) \quad (B.25)$$

En el caso particular $l = 0$ podemos emplear la Ecuación (B.22) y tenemos:

$$I_{n',0 \rightarrow k,0}(q) = \sqrt{\frac{a^3}{V}} \Pi_{n',0} \Pi_{k,0} \frac{1}{Q} \operatorname{Im} \left[\frac{(-1)^{n'} n'^2}{(n'Q)^2 + (1-in'k)^2} \left(\frac{1-in'(k+Q)}{1+in'(k+Q)} \right)^{n'} \right]$$

$$\times \left(\frac{1 + in'(k+Q)}{1 - in'(k-Q)} \right)^{\frac{i}{k}} {}_2F_1 \left(1 - n', 1 + \frac{i}{k}; 2; \frac{-4in'k}{(n'Q)^2 + (1 - in'k)^2} \right) \quad (B.26)$$

Análogamente, para los elementos de matriz $c \rightarrow d$ ($\xi' = k'$, $\xi = n$) se obtiene:

$$\begin{aligned} I_{k',0 \rightarrow n,l}(q) &= \sqrt{\frac{a^3}{V}} \sqrt{2l+1} \Pi_{n,l} \Pi_{k',0} \\ &\times \frac{1}{Q} \sum_{p=0}^l \frac{(l+p)!}{p!} (l+1-p) \frac{1}{(2Q)^p} \operatorname{Re} \left[i^{l+1-p} \left(\frac{n}{1 + in(k'+Q)} \right)^{l+2-p} \right. \\ &\left. \times F_2 \left(l+2-p, 1 + \frac{i}{k'}, l+1-n; 2, 2(l+1); \frac{2ink'}{1 + in(k'+Q)}, \frac{2}{1 + in(k'+Q)} \right) \right] \end{aligned} \quad (B.27)$$

Para un valor de l cualquiera no es posible obtener una relación simple entre los elementos de matriz $d \rightarrow c$ y $c \rightarrow d$, pero, debido a que $F_2(\alpha, \beta, \beta'; \gamma, \gamma'; z_1, z_2) = F_2(\alpha, \beta', \beta; \gamma', \gamma; z_2, z_1)$, cuando $l = 0$ se cumple:

$$I_{k,0 \rightarrow n',0}(q) = I_{n',0 \rightarrow k,0}(q) \quad .$$

B.1.3 Transiciones Continuo \Rightarrow Continuo

En este caso particular, $\xi = k$ y $\xi' = k'$, y los elementos de matriz $c \rightarrow c$ tienen la forma:

$$\begin{aligned} I_{k',0 \rightarrow k,l}(q) &= \frac{a^3}{V} \sqrt{2l+1} \Pi_{k,l} \Pi_{k',0} \\ &\times \frac{1}{Q} \sum_{p=0}^l \frac{(l+p)!}{p!} (l+1-p) \frac{1}{(2Q)^p} \operatorname{Im} \left[\left(\frac{1}{k+k'+\tilde{Q}} \right)^{l+2-p} \right. \\ &\left. \times F_2 \left(l+2-p, l+1 + \frac{i}{k'}, 1 + \frac{i}{k}; 2(l+1), 2; \frac{2k'}{k+k'+\tilde{Q}}, \frac{2k}{k+k'+\tilde{Q}} \right) \right] \end{aligned} \quad (B.28)$$

donde $\tilde{Q} = Q - i0^+$. En el caso $l = 0$:

$$\begin{aligned} I_{k',0 \rightarrow k,0}(q) &= \frac{a^3}{V} \Pi_{k',0} \Pi_{k,0} \frac{1}{Q} \operatorname{Im} \left[\frac{1}{\tilde{Q}^2 - (k' - k)^2} \left(\frac{\tilde{Q} + (k' + k)}{\tilde{Q} - (k' - k)} \right)^{\frac{i}{k'}} \right. \\ &\left. \times \left(\frac{\tilde{Q} + (k' + k)}{\tilde{Q} + (k' - k)} \right)^{\frac{i}{k}} {}_2F_1 \left(\frac{i}{k'} + 1, \frac{i}{k} + 1; 2; \frac{4k'k}{\tilde{Q}^2 - (k' - k)^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (B.29)$$

B.2 Elementos de matriz $P_{\lambda' \rightarrow \lambda}$

Vimos en el Capítulo 3 que el elemento de matriz de la transición inducida por la radiación entre dos estados excitónicos (pertenecientes a la misma serie) es proporcional a:

$$P_{\lambda' \rightarrow \lambda}(\mathbf{e}) \equiv \langle \lambda | \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \lambda' \rangle = \int d^3\mathbf{r} \varphi_\lambda(\mathbf{r})^* \mathbf{e} \cdot \hat{\mathbf{p}} \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}) \quad , \quad (\text{B.30})$$

siendo \mathbf{e} el vector unitario de polarización del fotón involucrado. Consideremos la siguiente propiedad general:

$$[\mathbf{r}, \hat{H}] = \frac{i\hbar}{\mu} \hat{\mathbf{p}} \quad ,$$

donde \hat{H} es el Hamiltoniano de masa efectiva para el movimiento relativo del excitón. Para una transición entre dos autoestados de \hat{H} con autovalores ΔE_λ y $\Delta E_{\lambda'}$ se verifica entonces la relación:

$$\langle \lambda | \hat{\mathbf{p}} | \lambda' \rangle = \frac{\mu}{i\hbar} \langle \lambda | [\mathbf{r}, \hat{H}] | \lambda' \rangle = \frac{\mu}{i\hbar} (\Delta E_{\lambda'} - \Delta E_\lambda) \langle \lambda | \mathbf{r} | \lambda' \rangle \quad , \quad (\text{B.31})$$

que proporciona la siguiente expresión para $P_{\lambda' \rightarrow \lambda}(\mathbf{e})$:

$$P_{\lambda' \rightarrow \lambda}(\mathbf{e}) = \frac{\mu}{i\hbar} (\Delta E_{\lambda'} - \Delta E_\lambda) \int d^3\mathbf{r} \varphi_\lambda(\mathbf{r})^* \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}) \quad . \quad (\text{B.32})$$

Inmediatamente se puede deducir la propiedad:

$$P_{\lambda' \rightarrow \lambda}(\mathbf{e})^* = P_{\lambda \rightarrow \lambda'}(\mathbf{e}^*) \quad . \quad (\text{B.33})$$

Si podemos separar la función envolvente del excitón en una parte angular y otra radial (ver Ecuación (B.3)), el elemento de matriz viene dado explícitamente por:

$$P_{\xi', l', m' \rightarrow \xi, l, m}(\mathbf{e}) = \frac{\mu}{i\hbar} (\Delta E_{\xi'} - \Delta E_\xi) \times \int_0^{+\infty} r^2 dr \int d\Omega R_{\xi, l}(r) Y_{l, m}(\Omega)^* \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} R_{\xi', l'}(r) Y_{l', m'}(\Omega) \quad . \quad (\text{B.34})$$

Ahora aprovecharemos la siguiente relación:

$$\mathbf{e} \cdot \mathbf{r} = e_z r \cos \theta + e_+ r \sin \theta e^{-i\phi} + e_- r \sin \theta e^{i\phi} \quad , \quad (\text{B.35})$$

donde $e_+ = (e_x + ie_y)/2$, $e_- = (e_x - ie_y)/2$, y e_x , e_y y e_z son las componentes del vector de polarización \mathbf{e} . El eje z está determinado por el eje de cuantización del momento angular del excitón.

La integral angular puede realizarse con la ayuda de propiedades estándar de los armónicos esféricos [170]:

$$\begin{aligned}
 P_{\xi',l',m' \rightarrow \xi,l,m}(e) &= \frac{\mu}{\hbar} (\Delta E_{\xi'} - \Delta E_{\xi}) \mathcal{R}_{\xi',l' \rightarrow \xi,l} \\
 &\times \left\{ -e_z \delta_{m,m'} \left[\sqrt{\frac{(l'+1)^2 - m'^2}{(2l'+1)(2l'+3)}} \delta_{l,l'+1} - \sqrt{\frac{l'^2 - m'^2}{(2l'+1)(2l'-1)}} \delta_{l,l'-1} \right] \right. \\
 &- e_+ \delta_{m,m'-1} \left[\sqrt{\frac{(l'-m'+1)(l'-m'+2)}{(2l'+1)(2l'+3)}} \delta_{l,l'+1} + \sqrt{\frac{(l'+m')(l'+m'-1)}{(2l'+1)(2l'-1)}} \delta_{l,l'-1} \right] \\
 &\left. + e_- \delta_{m,m'+1} \left[\sqrt{\frac{(l'+m'+1)(l'+m'+2)}{(2l'+1)(2l'+3)}} \delta_{l,l'+1} + \sqrt{\frac{(l'-m')(l'-m'-1)}{(2l'+1)(2l'-1)}} \delta_{l,l'-1} \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{B.36}$$

$$\mathcal{R}_{\xi',l' \rightarrow \xi,l} = \int_0^\infty r^3 dr R_{\xi,l}(r) R_{\xi',l'}(r) \tag{B.37}$$

Estos resultados son válidos en general para funciones envolventes de la forma (B.3). Hay que destacar que al considerar transiciones con $m' = m$, los términos segundo y tercero en la Ecuación (B.36) (los que contienen los factores e_+ y e_-) no son efectivos ya que implican cambios de una unidad en el número cuántico m . Vemos también que en ese caso el elemento de matriz es real (si las funciones de onda radiales son reales).

Para los cálculos desarrollados en el presente trabajo sólo necesitamos los elementos de matriz entre estados excitónicos con $m = 0$ y $m' = 0$:

$$\begin{aligned}
 P_{\xi',l' \rightarrow \xi,l}(e) &\equiv P_{\xi',l',0 \rightarrow \xi,l,0}(e) = -e_z \frac{\mu}{\hbar} (\Delta E_{\xi'} - \Delta E_{\xi}) \mathcal{R}_{\xi',l' \rightarrow \xi,l} \\
 &\times \left[\sqrt{\frac{(l'+1)^2}{(2l'+1)(2l'+3)}} \delta_{l,l'+1} - \sqrt{\frac{l'^2}{(2l'+1)(2l'-1)}} \delta_{l,l'-1} \right]
 \end{aligned} \tag{B.38}$$

De hecho, en la dispersión hiper-Raman que analizamos en el Capítulo 6 sólo intervienen los elementos de matriz $P_{\xi',0 \rightarrow \xi,l}(e)$ y $P_{\xi,l \rightarrow \xi',0}(e)$, que están trivialmente relacionados por la propiedad (B.33). Por tanto, nos restringimos, sin pérdida de generalidad, a la evaluación de $P_{\xi',0 \rightarrow \xi,l}(e)$:

$$P_{\xi',0 \rightarrow \xi,l}(e) = \delta_{l,1} \frac{-e_z}{\sqrt{3}} \frac{\mu}{\hbar} (\Delta E_{\xi'} - \Delta E_{\xi}) \mathcal{R}_{\xi',0 \rightarrow \xi,l} \tag{B.39}$$

Si introducimos las funciones radiales hidrogenoides (A.13), la integral radial puede reali-

zarse analíticamente con ayuda de (B.17):

$$\mathcal{R}_{\xi', l' \rightarrow \xi, l} = a^4 N_{\xi'} \Pi_{\xi', l'} N_{\xi} \Pi_{\xi, l} \frac{\Gamma(l' + l + 4)}{\Lambda^{l' + l + 4}} \times F_2 \left(l' + l + 4, l' + 1 - \frac{1}{\chi'}, l + 1 - \frac{1}{\chi}; 2(l' + 1), 2(l + 1); \frac{2\chi'}{\Lambda}, \frac{2\chi}{\Lambda} \right), \quad (\text{B.40})$$

donde ahora $\Lambda = \chi' + \chi + 0^+$. Recordemos también que $\Delta E_{\xi} = -R\chi^2$ y en consecuencia,

$$\frac{\mu}{\hbar} (\Delta E_{\xi'} - \Delta E_{\xi}) = \hbar \frac{1}{a^2} \frac{1}{2} (\chi^2 - \chi'^2). \quad (\text{B.41})$$

Los elementos de matriz $P_{\xi', 0 \rightarrow \xi, l}(e_L)$ (e_L es el vector de polarización de la luz incidente) aparecen en la amplitud de dispersión hiper-Raman que analizamos en el Capítulo 6. En este problema, el eje de cuantización del momento angular del excitón (eje z) se elige en la dirección del vector de onda del fonón q . Por tanto, dado que $P_{\xi', 0 \rightarrow \xi, l}(e_L) \propto e_{L,z} = e_L \cdot u_q$ (u_q es un vector unitario en la dirección de q), el proceso de dispersión HR sólo es posible si $e_L \cdot q \neq 0$, es decir, si el vector de polarización de la radiación incidente se encuentra en el plano de dispersión (plano determinado por los vectores de onda de los fotones incidentes y dispersado, κ_L y κ_S , respectivamente).

Al igual que hemos hecho con $I_{\lambda' \rightarrow \lambda}$ vamos ahora a particularizar las expresiones (B.38) y (B.40) para los diferentes tipos de transiciones entre estados del espectro excitónico.

B.2.1 Transiciones Discreto \Rightarrow Discreto

Particularizando las Ecuaciones (B.38) y (B.40) al caso $\xi = n$, $\xi' = n'$ obtenemos:

$$P_{n', l' \rightarrow n, l}(e) = \left[\sqrt{\frac{(l' + 1)^2}{(2l' + 1)(2l' + 3)}} \delta_{l, l'+1} - \sqrt{\frac{l'^2}{(2l' + 1)(2l' - 1)}} \delta_{l, l'-1} \right] \times \frac{\hbar e_z}{2a} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \Pi_{n', l'} \Pi_{n, l} \left(\frac{nn'}{n + n'} \right)^{l+l'+4} (l + l' + 3)! \times F_2 \left(l + l' + 4, l' + 1 - n', l + 1 - n; 2(l' + 1), 2(l + 1); \frac{2n}{n + n'}, \frac{2n'}{n + n'} \right), \quad (\text{B.42})$$

que puede evaluarse fácilmente con la ayuda de (B.57).

B.2.2 Transiciones Discreto \Rightarrow Continuo y Continuo \Rightarrow Discreto

La propiedad (B.32) nos dice que los elementos de matriz $d \rightarrow c$ y $c \rightarrow d$ están relacionados mediante:

$$P_{n',l' \rightarrow k,l}(e) = P_{k,l \rightarrow n',l'}(e^*) \quad , \quad (\text{B.43})$$

con lo cual basta con analizar una de las posibilidades, p. ej. $d \rightarrow c$ ($\xi = k$, $\xi' = n'$). Haciendo uso nuevamente de (B.38) y (B.40) se obtiene:

$$\begin{aligned} P_{n',l' \rightarrow k,l}(e) = & \sqrt{\frac{a^3}{V}} \left[\sqrt{\frac{(l'+1)^2}{(2l'+1)(2l'+3)}} \delta_{l,l'+1} - \sqrt{\frac{l'^2}{(2l'+1)(2l'-1)}} \delta_{l,l'-1} \right] \\ & \times \frac{\hbar e_z}{2a} \left(\frac{1}{n'^2} + k^2 \right) \Pi_{n',l'} \Pi_{k,l} \left(\frac{n'}{1+in'k} \right)^{l+l'+4} (l+l'+3)! \\ & \times F_2 \left(l+l'+4, l'+1-n', l+1+\frac{i}{k}; 2(l'+1), 2(l+1); \frac{2}{1+in'k}, \frac{2in'k}{1+in'k} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.44})$$

En la Figura B.1 se ilustra la dependencia con k de $P_{n,0 \rightarrow k,1}$ y $P_{k,0 \rightarrow n,1}$, para diversos valores de n . Como se puede apreciar, los elementos de matriz $d \rightarrow c$ son del orden de 1 y se extienden sobre un rango de k de hasta ~ 10 , mientras que los elementos de matriz $c \rightarrow d$ tienen un valor absoluto mucho menor y se encuentran más concentrados en valores pequeños de k .

B.2.3 Transiciones Continuo \Rightarrow Continuo

Finalmente, para transiciones entre estados del espectro continuo, $\xi = k$, $\xi' = k'$, el elemento de matriz adopta la forma:

$$\begin{aligned} P_{k',l' \rightarrow k,l}(e) = & \frac{a^3}{V} \left[\sqrt{\frac{(l'+1)^2}{(2l'+1)(2l'+3)}} \delta_{l,l'+1} - \sqrt{\frac{l'^2}{(2l'+1)(2l'-1)}} \delta_{l,l'-1} \right] \\ & \times \frac{\hbar e_z}{2a} (k^2 - k'^2) \Pi_{k',l'} \Pi_{k,l} \left(\frac{-i}{k'+k-i0^+} \right)^{l+l'+4} (l+l'+3)! \\ & \times F_2 \left(l+l'+4, l'+1+\frac{i}{k'}, l+1+\frac{i}{k}; 2(l'+1), 2(l+1); \frac{2k'}{k'+k-i0^+}, \frac{2k}{k+k'-i0^+} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.45})$$

B.3 Función de Appell

En las fórmulas deducidas aparece la función de Appell F_2 [174,178]. Por tanto, las expresio-

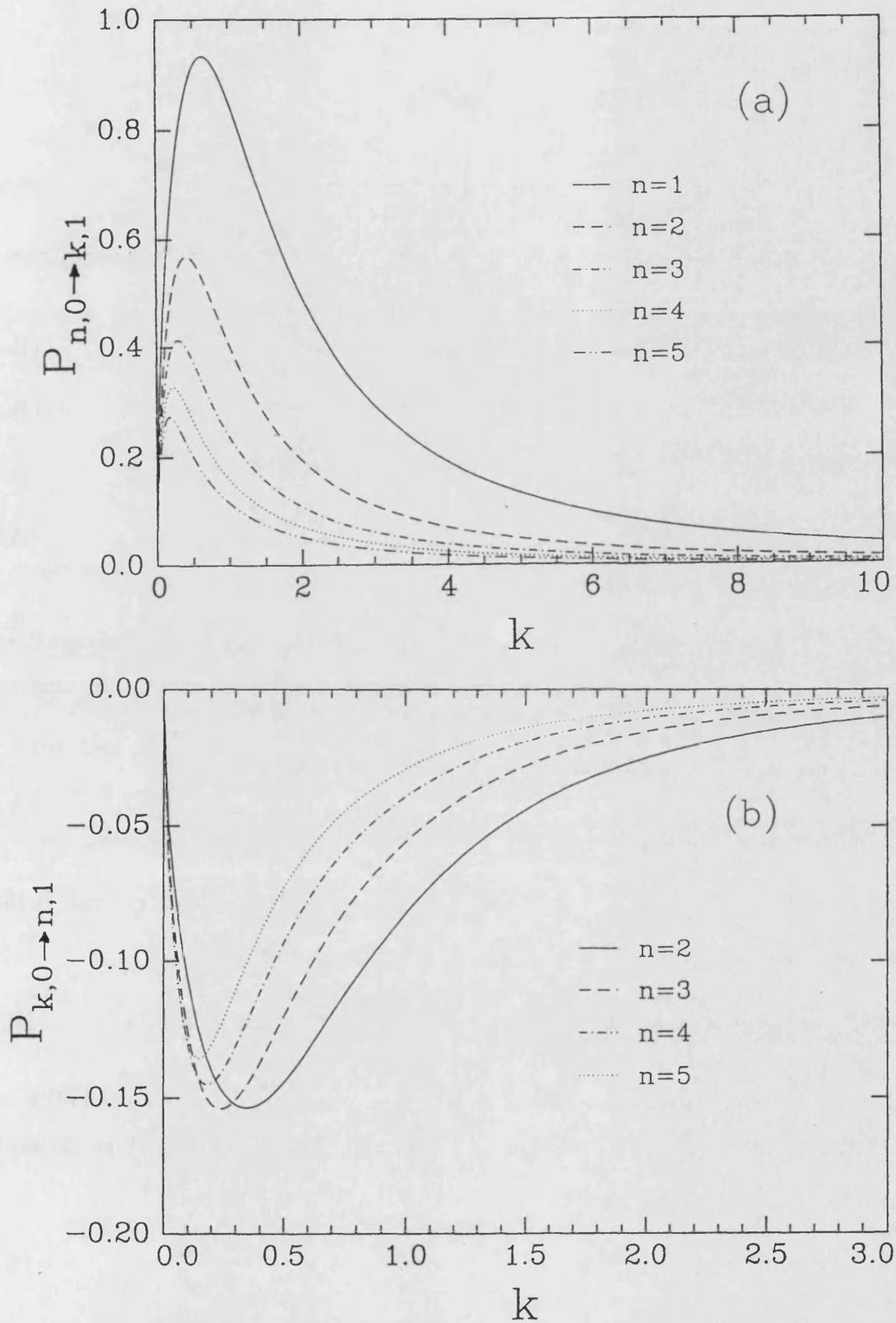


Figura B.1: Representación en función de k de los elementos de matriz (a) $P_{n,0 \rightarrow k,1}$ y (b) $P_{k,0 \rightarrow n,1}$. El factor global $\sqrt{a^3/V} \hbar/a e_z$, idéntico para todas las curvas, no ha sido incluido en los cálculos presentados en esta Figura.

nes obtenidas son de escasa utilidad si no disponemos de un procedimiento para evaluar dicha función. La función de Appell viene dada por su representación integral [174,178]:

$$F_2(\alpha, \beta, \beta'; \gamma, \gamma'; z, z') = \frac{\Gamma(\gamma) \Gamma(\gamma')}{\Gamma(\beta) \Gamma(\gamma - \beta) \Gamma(\beta') \Gamma(\gamma' - \beta')} \times \int_0^1 ds \int_0^1 dt \frac{s^{\beta-1} (1-s)^{\gamma-\beta-1} t^{\beta'-1} (1-t)^{\gamma'-\beta'-1}}{(1-sz - tz')^\alpha}, \quad (\text{B.46})$$

válida siempre que $\text{Re}(\gamma) > \text{Re}(\beta) > 0$ y $\text{Re}(\gamma') > \text{Re}(\beta') > 0$. Algunas de las propiedades de F_2 son:

$$F_2(\alpha, \beta, \beta'; \gamma, \gamma'; z, z') = F_2(\alpha, \beta', \beta; \gamma', \gamma; z', z), \quad (\text{B.47})$$

$$F_2(0, \beta, \beta'; \gamma, \gamma'; z, z') = 1, \quad (\text{B.48})$$

$$F_2(\alpha, \beta, 0; \gamma, \gamma'; z, z') = F_2(\alpha, \beta, \beta'; \gamma, \gamma'; z, 0) = {}_2F_1(\alpha, \beta; \gamma; z), \quad (\text{B.49})$$

$$F_2(\alpha, \beta, \beta'; \gamma, \gamma'; z, z') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha)_n (\beta)_n}{(\gamma)_n n!} z^n {}_2F_1(\alpha + n; \beta'; \gamma'; z'), \quad (\text{B.50})$$

$$F_2(\alpha, \beta, \beta'; \alpha, \alpha; z, z') = (1-z)^{-\beta} (1-z')^{-\beta'} {}_2F_1\left(\beta, \beta'; \alpha; \frac{zz'}{(1-z)(1-z')}\right), \quad (\text{B.51})$$

donde ${}_2F_1(\alpha, \beta; \gamma; z)$ es la función hipergeométrica de Gauss [174]. En las expresiones anteriores hemos introducido el símbolo de Pochhammer:

$$(\alpha)_n = \frac{\Gamma(\alpha + n)}{\Gamma(\alpha)} = \begin{cases} 1 & \text{si } n = 0 \\ \alpha(\alpha+1)\dots(\alpha+n-1) & \text{si } n = 1, 2, 3, \dots \end{cases}. \quad (\text{B.52})$$

En particular, si $|z| + |z'| < 1$, es posible demostrar que la representación integral (B.46) se reduce a la serie convergente,

$$F_2(\alpha, \beta, \beta'; \gamma, \gamma'; z, z') = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \frac{(\alpha)_{n+n'} (\beta)_n (\beta')_{n'}}{(\gamma)_n (\gamma')_{n'} n! n!} z^n z'^{n'}, \quad (\text{B.53})$$

Las propiedades de la función hipergeométrica ${}_2F_1$ son bien conocidas [163,164,174] y, aunque es necesario recurrir a ellas para la evaluación final de la función de Appell, no las explicitaremos aquí. Sólo recordaremos que:

$${}_2F_1(\alpha, \beta; \gamma; z) = {}_2F_1(\beta, \alpha; \gamma; z), \quad (\text{B.54})$$

$${}_2F_1(0, \beta; \gamma; z) = {}_2F_1(\alpha, \beta; \gamma; 0) = 1, \quad (\text{B.55})$$

$${}_2F_1(-m, \beta; \gamma; z) = \sum_{n=0}^m \frac{(-m)_n (\beta)_n}{(\gamma)_n n!} z^n \quad \text{si } m = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{B.56})$$

En general, la evaluación de la función de Appell $F_2(\alpha, \beta, \beta'; \gamma, \gamma'; z, z')$ para valores arbitrarios de los parámetros $(\alpha, \beta, \beta', \gamma, \gamma')$, y de las variables z y z' , es un problema de enorme dificultad [179]. Sin embargo, para la mayor parte de los cálculos presentados en este trabajo, algunos de los parámetros cumplen requisitos que permiten evaluar de forma sencilla F_2 . Veamos esto con un poco más de detalle:

- Transiciones discreto→discreto

En el caso en que los elementos de matriz (B.2) ó (B.40) representen transiciones entre estados del espectro discreto, la función de Appell que aparece es de la forma $F_2(\alpha, -m, -m'; \gamma, \gamma')$ con $m, m' = 0, 1, 2, 3, \dots$. En este caso, F_2 se puede evaluar fácilmente con la ayuda de:

$$F_2(\alpha, -m, -m'; \gamma, \gamma'; z, z') = \sum_{n=0}^m \sum_{n'=0}^{m'} \frac{(\alpha)_{n+n'} (-m)_n (-m')_{n'}}{(\gamma)_n (\gamma')_{n'} n! n!} z^n z'^{n'} \quad , \quad (\text{B.57})$$

que es un polinomio en z y z' .

- Transiciones discreto→continuo y continuo→discreto

En el caso de los elementos de matriz asociados a transiciones entre estados del espectro discreto y del espectro continuo, la función de Appell que aparece es de la forma $F_2(\alpha, \beta, -m'; \gamma, \gamma'; z, z')$, con $m' = 0, 1, 2, 3, \dots$, y siendo α y γ números enteros. Entonces, utilizando (B.50), F_2 se transforma en:

$$F_2(\alpha, \beta, -m'; \gamma, \gamma'; z, z') = \sum_{n=0}^{m'} \frac{(\alpha)_n (-m')_n}{(\gamma')_n n!} z'^n {}_2F_1(\alpha + n, \beta; \gamma; z) \quad . \quad (\text{B.58})$$

Sólo nos resta encontrar un medio para evaluar ${}_2F_1(p, \beta; q; z)$, con p y q enteros cualesquiera. Si $p \leq 0$, recurrimos a (B.55) ó (B.56). El caso $p > 0$ es menos trivial. Sin embargo, mediante el uso de las propiedades de las funciones hipergeométricas es posible demostrar que

$${}_2F_1(p, \beta; q; z) = \begin{cases} \frac{1}{(1-z)^\beta} {}_2F_1\left(q-p, \beta; q; \frac{z}{z-1}\right) & \text{si } q \leq p \\ B_1 f_1(z) + B_2 f_2(z) & \text{si } q > p \end{cases} \quad , \quad (\text{B.59})$$

donde

$$B_1 = \frac{(q-p)_p}{(\beta-p)_p} \quad , \quad B_2 = \frac{(p)_{q-p}}{(p-\beta)_{q-p}} \quad , \quad (\text{B.60})$$

y

$$f_1(z) = \frac{1}{(-z)^p} {}_2F_1\left(1 - q + p, p; 1 - \beta + p; \frac{1}{z}\right), \quad (\text{B.61})$$

$$f_2(z) = \frac{1}{(-z)^{q-1}} \frac{1}{(1-z)^{1-q+\beta}} {}_2F_1\left(1 - p, 1 - q + \beta; 1 - p + \beta; \frac{1}{1-z}\right). \quad (\text{B.62})$$

Es fácil comprobar que las funciones hipergeométricas que aparecen en (B.59), (B.61) y (B.62) son de la forma (B.56) ó (B.55), y por tanto se reducen, en última instancia, a polinomios en z fácilmente calculables.

- Transiciones continuo→continuo

Cuando los dos estados excitónicos involucrados en la transición pertenecen al espectro continuo no es posible encontrar un procedimiento sencillo para evaluar las funciones de Appell que aparecen en los elementos de matriz: hay que recurrir entonces a procedimientos muy complicados [179], o a la evaluación directa de la integral (B.46) o de la serie (B.53) (cuando ésta sea convergente).

Apéndice C

Modelo para la dispersión Raman:

Pares electrón-hueco

no-correlacionados

Vamos a dedicar este Apéndice a deducir las expresiones de la amplitud de probabilidad para los procesos de dispersión de luz que se analizan en este trabajo, cuando se toman como estados intermedios pares $e-h$ en los que no se tiene en cuenta la correlación de Coulomb. Englobaremos este tipo de resultados bajo la denominación genérica de **Teoría de pares electrón-hueco No-Correlacionados, TNC**). El formalismo introducido en las Secciones 3.3 y 3.4 del Capítulo 3 para describir los estados electrónicos excitados del cristal contiene los pares electrón-hueco no-correlacionados como caso particular. Basta con hacer $e^2/\epsilon = 0$ en la Ecuación (3.43). Entonces, las correspondientes funciones envolventes del par $e-h$ son simplemente ondas planas:

$$\varphi_\lambda(\mathbf{r}) \implies \varphi_{\mathbf{k}_{\text{in}}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}_{\text{in}} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{C.1})$$

y el correspondiente espectro de energías de excitación viene dado por:

$$E_\lambda(K) \implies E_{\mathbf{k}_{\text{in}}}(K) = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \Delta E_{\mathbf{k}_{\text{in}}} = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_{\text{in}}^2}{2\mu}. \quad (\text{C.2})$$

Recordemos que E_g es la energía del gap entre las bandas de valencia v y conducción c que forman el hueco, K es el vector de onda total del par, $M = m_c + m_v$ es su masa total, \mathbf{k}_{in} es el vector de onda del movimiento relativo (ver Ecuación (A.5)), y $\mu = m_c m_v / M$ la correspon-

diente masa reducida. En adelante, para aligerar la notación, suprimiremos el subíndice “in” en k_{in} , y escribiremos simplemente k .¹

La suma sobre estados \sum_{λ} es, en este caso,

$$\sum_{\lambda} \equiv \sum_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \quad (\text{C.3})$$

Las propiedades dinámicas de los pares electrón-hueco no-correlacionados, en su interacción con fotones y fonones, se pueden obtener a partir de las Ecuaciones presentadas en la Sección 3.4, sin más que tener en cuenta las sustituciones indicadas en las Ecuaciones (C.1) y (C.2). En particular, los elementos de matriz $I_{\lambda \rightarrow \lambda'}$ tienen la forma,

$$I_{\lambda \rightarrow \lambda'}(\mathbf{q}) \equiv I_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}(\mathbf{q}) = \int d^3\mathbf{r} \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})^* e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{(2\pi)^3}{V} \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{q} - \mathbf{k}) = \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k} + \mathbf{q}} \quad (\text{C.4})$$

Por otro lado, los elementos de matriz $P_{\lambda \rightarrow \lambda'}(\mathbf{e})$ que intervienen en la dispersión hiper-Raman, adoptan la forma:

$$P_{\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'}(\mathbf{e}) = \mathbf{e} \cdot \int d^3\mathbf{r} \varphi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})^* (-i\hbar \nabla) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathbf{e} \cdot (\hbar \mathbf{k}) \frac{(2\pi)^3}{V} \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = \mathbf{e} \cdot (\hbar \mathbf{k}) \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} \quad (\text{C.5})$$

Vemos que los elementos de matriz entre estados de onda plana poseen expresiones mucho más sencillas que en el caso de estados excitónicos. Debido a esta simplicidad de los elementos de matriz, es posible obtener expresiones analíticas cerradas para la evaluación de la amplitud de probabilidad de los distintos procesos de dispersión estudiados en los Capítulos 3-6. Algunos de estos resultados se pueden encontrar dispersos en la literatura. En este Apéndice deduciremos estas expresiones empleando un procedimiento paralelo al seguido para estudiar los efectos excitónicos en los Capítulos 3-5 y la influencia del campo eléctrico en el Capítulo 6. De esta forma la comparación entre los dos tipos de resultados resulta más directa.

C.1 Dispersión Raman de primer orden

Analizaremos en primer lugar el proceso de dispersión Raman de primer orden mediado por pares electrón-hueco, en vez de excitones de Wannier. La correspondiente amplitud de probabilidad viene dada, para cualquier tipo de excitaciones de par $e-h$, por la Ecuación (4.21)

¹No debe confundirse este vector de onda \mathbf{k} con el número adimensional $k = k_{in}a$ que utilizamos en este trabajo para caracterizar los estados del espectro continuo del excitón, ni con el vector de onda \mathbf{k} del movimiento en el plano perpendicular al campo eléctrico que empleamos en el Capítulo 6.

Si ahora introducimos las sustituciones (C.1)-(C.4), que caracterizan la TNC, la amplitud se puede reexpresar como:

$$W_{FI} = C_0 \frac{(e_L \cdot p_{c_1 v_1})(e_S^* \cdot p_{v_2 c_2})}{m_0} \times \sum_{k, k'} \frac{\varphi_k(0)^* \left[\delta_{v_1, v_2} C_{c_2, c_1}^{(\nu)}(q) \delta_{k', k - q_e} - \delta_{c_2, c_1} C_{v_1, v_2}^{(\nu)}(q) \delta_{k', k + q_h} \right] \varphi_{k'}(0)}{\left(E_L^{(1)} - \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_1} + i\Gamma_k^{(1)}(\kappa_L) \right) \left(E_S^{(2)} - \frac{\hbar^2 k'^2}{2\mu_2} + i\Gamma_{k'}^{(2)}(\kappa_S) \right)} \quad (C.6)$$

$\Gamma_k^{(i)}(\mathbf{K})$ es la anchura de un estado del par electrón-hueco (formado a partir de las bandas $(v_i c_i)$), caracterizado por un vector de onda asociado al movimiento interno \mathbf{k} y un vector de onda asociado al movimiento del centro de masas \mathbf{K} . De ahora en adelante supondremos que $\Gamma_k^{(i)}(\mathbf{K})$ es independiente de \mathbf{k} y \mathbf{K} e igual a un valor determinado $\eta_c^{(i)}$. Si definimos $k_L^{(1)}$ y $k_S^{(2)}$ mediante:²

$$k_L^{(1)} = \sqrt{\frac{2\mu_1}{\hbar^2} (E_L^{(1)} + i\eta_c^{(1)})} = \sqrt{\frac{2\mu_1}{\hbar^2} \left(\hbar\omega_L - E_g^{(1)} - \frac{\hbar^2 \kappa_L^2}{2M_1} + i\eta_c^{(1)} \right)} \quad , \quad (C.7a)$$

$$k_S^{(2)} = \sqrt{\frac{2\mu_2}{\hbar^2} (E_S^{(2)} + i\eta_c^{(2)})} = \sqrt{\frac{2\mu_2}{\hbar^2} \left(\hbar\omega_S - E_g^{(2)} - \frac{\hbar^2 \kappa_S^2}{2M_2} + i\eta_c^{(2)} \right)} \quad , \quad (C.7b)$$

la amplitud de probabilidad se puede reescribir como:

$$W_{FI} = C_0 \frac{e^2}{m_0} \frac{2\pi\hbar}{\eta_L \eta_S \sqrt{\omega_L \omega_S}} \frac{(e_L \cdot p_{c_1 v_1})(e_S^* \cdot p_{v_2 c_2})}{m_0} \times \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \frac{2\mu_2}{\hbar^2} \left\{ \delta_{v_1, v_2} C_{c_2, c_1}^{(\nu)}(q) F(k_L^{(1)}, k_S^{(2)}; q_e) - \delta_{c_2, c_1} C_{v_1, v_2}^{(\nu)}(q) F(k_L^{(1)}, k_S^{(2)}; q_h) \right\} \quad , \quad (C.8)$$

donde el primer (segundo) término corresponde a la dispersión del electrón (hueco) por el fonón.

La función F viene definida por:

$$F(z_1, z_2; q) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{(z_1^2 - k^2)(z_2^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2)} \quad (C.9)$$

Ahora, transformando $\sum_{\mathbf{k}}$ en una integral en el espacio \mathbf{k} y tras un poco de algebra se obtiene:

$$F(z_1, z_2; q) = \frac{i\pi}{(2\pi)^2} \frac{1}{2q} \ln \frac{z_1 + z_2 + q}{z_1 + z_2 - q} \simeq \frac{i\pi}{(2\pi)^2} \frac{1}{z_1 + z_2} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{q}{z_1 + z_2} \right)^2 \right] \quad (C.10)$$

La última igualdad se ha obtenido para valores pequeños de q ($q \ll z_1 + z_2$).

Podemos ahora, a partir de las expresiones generales anteriores, examinar el caso particular de un semiconductor con la estructura de la blanda. Siguiendo el mismo esquema que en el

²En los resultados presentados en este Apéndice hemos adoptado la convención de tomar la raíz con parte imaginaria positiva.

Capítulo 7 consideraremos sólo la banda de conducción de menor energía (simetría Γ_6), $c_1 = c_2 \equiv c$, y los estados de las bandas de valencia Γ_8 y Γ_7 , $v_{1,2} = hh, lh, so$.

Si estudiamos un proceso de dispersión por un fonón LO, se nos plantean dos posibilidades: el fonón se emite debido a la interacción Fröhlich (caso LO(F)) o debido al potencial de deformación (LO(DP)). Examinemos estos dos casos por separado.

C.1.1 Interacción Fröhlich

En el caso de la interacción Fröhlich intrabanda $C_{s,s'}^{(LO)}(\mathbf{q}) = C_F^* \delta_{s,s'}/q$, y por tanto $v_1 = v_2 = v$ y $c_1 = c_2 = c$. La expresión final para la eficiencia Raman puede escribirse como:

$$\frac{dS}{d\Omega_S} = A_F |\mathcal{C}(hh)\mathcal{W}(hh) + \mathcal{C}(lh)\mathcal{W}(lh) + \mathcal{C}(so)\mathcal{W}(so)|^2 \quad (C.11)$$

La constante A_F es:

$$A_F \equiv r_e^2 \left(\frac{\omega_S}{\omega_L}\right)^2 \left(\frac{\eta_S}{\eta_L}\right) \left(\frac{P^2}{m_0}\right)^2 |C_F|^2 \quad (C.12)$$

y cada término $\mathcal{C}(v)\mathcal{W}(v)$ en (C.11) representa la contribución a la eficiencia Raman de pares $e-h$ formados a partir de las bandas (v, c) . El factor numérico $\mathcal{C}(v)$ está dado por

$$\mathcal{C}(v) = \frac{1}{P^2} \langle c | \mathbf{e}_L \cdot \mathbf{p} | v \rangle \langle v | \mathbf{e}_S \cdot \mathbf{p} | c \rangle \quad (C.13)$$

Cuando para $|v\rangle$ se toman las funciones de Bloch del punto Γ (ver Ecuación 2.7), y se realiza un promedio sobre direcciones, se encuentra que $\mathcal{C}(hh) = \mathcal{C}(lh) = \mathcal{C}(so) = 2/3$. Es decir, las transiciones a través de cualquier tipo de pares $e-h$ tienen el mismo peso. La función $\mathcal{W}(v)$ viene dada por:

$$\mathcal{W}(v) = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{q} \{F(k_L, k_S; \mathbf{q}_e) - F(k_L, k_S; \mathbf{q}_h)\} \quad (C.14)$$

Dado el pequeño valor de q , si utilizamos la Ecuación (C.10), encontramos la siguiente expresión aproximada para \mathcal{W} :

$$\mathcal{W}(v) = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}} \frac{1}{(\hbar\omega_{LO})^3} \left(\frac{m_v - m_c}{m_v - m_c}\right)^2 q^2 \frac{i}{4\pi} \left(\sqrt{\hbar\omega_L - E_g + i\eta_c} - \sqrt{\hbar\omega_S - E_g + i\eta_c}\right)^3 \quad (C.15)$$

donde se ve explícitamente que la dispersión Raman de primer orden mediada por la interacción Fröhlich es prohibida en la aproximación dipolar ($\mathcal{W} \rightarrow 0$ si $q \rightarrow 0$).

C.1.2 Interacción por potencial de deformación

Como vimos en el Capítulo 2, la interacción por potencial de deformación no acopla estados de la misma banda, y en consecuencia $C_{c,c}^{(LO)}(\mathbf{q}) = 0$. Por otro lado, para las bandas de valencia el acoplamiento viene dado por (3.69). Teniendo en cuenta estas consideraciones, la expresión final para la eficiencia de dispersión es:

$$\frac{dS}{d\Omega_S} = A_{DP} |\mathcal{C}(hh, lh)\mathcal{W}(hh, lh) + \mathcal{C}(hh, so)\mathcal{W}(hh, so) + \mathcal{C}(so, lh)\mathcal{W}(so, lh)|^2, \quad (C.16)$$

donde

$$A_{DP} \equiv r_e^2 \left(\frac{\omega_S}{\omega_L}\right)^2 \left(\frac{\eta_S}{\eta_L}\right) \left(\frac{P^2}{m}\right)^2 \left(\sqrt{V} \frac{\bar{u}_0 \sqrt{3}}{2a_0} d_0\right)^2, \quad (C.17)$$

y

$$\mathcal{W}(v_1, v_2) = \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \frac{2\mu_2}{\hbar^2} F(k_L^{(1)}, k_S^{(2)}; \mathbf{q}_h) + [(1) \leftrightarrow (2)]. \quad (C.18)$$

En la expresión (C.16) cada término $\mathcal{C}(v_1, v_2)\mathcal{W}(v_1, v_2)$ incluye la contribución a la amplitud de probabilidad de transiciones $(c, v_1) \rightarrow (c, v_2)$ (primer término en la Ecuación (C.18)) y $(c, v_2) \rightarrow (c, v_1)$ (segundo término). El factor numérico

$$\mathcal{C}(v_1, v_2) = \frac{1}{P^2 d_0} \langle c | e_L \cdot \mathbf{p} | v_1 \rangle \langle v_1 | \hat{D}_h | v_2 \rangle \langle v_2 | e_S \cdot \mathbf{p} | c \rangle \quad (C.19)$$

pesa la contribución de las diferentes transiciones ($\mathcal{C}(hh, lh) = 4/5$ y $\mathcal{C}(hh, so) = \mathcal{C}(so, lh) = 1$) [14].

Debido al extremadamente pequeño valor de q , podemos introducir la aproximación dipolar $q \rightarrow 0$ y obtenemos:

$$\mathcal{W}(v_1, v_2) = \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \frac{2\mu_2}{\hbar^2} \frac{i}{4\pi} \frac{1}{k_L^{(1)} + k_S^{(2)}} + [(1) \leftrightarrow (2)]. \quad (C.20)$$

Con la intención de minimizar el número de parámetros del modelo es habitual emplear una masa reducida única, $\mu_1 = \mu = \mu_2$, obtenida por algún procedimiento de promediado. Con esta aproximación y teniendo en cuenta la definición de $k_L^{(1)}$ y $k_S^{(2)}$, se obtiene:

$$\mathcal{W}(v_1, v_2) = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{i}{4\pi} \left[\frac{\sqrt{\hbar\omega_L - E_g^{(1)} + i\eta_c^{(1)}} - \sqrt{\hbar\omega_S - E_g^{(2)} + i\eta_c^{(2)}}}{(\hbar\omega_L - E_g^{(1)} + i\eta_c^{(1)}) - (\hbar\omega_S - E_g^{(2)} + i\eta_c^{(2)})} + [(1) \leftrightarrow (2)] \right]. \quad (C.21)$$

En un proceso de dispersión Raman por un fonón TO la interacción electrón-fonón que participa es necesariamente el potencial de deformación y la correspondiente eficiencia se obtiene a partir de las expresiones (C.16)-(C.19), haciendo las sustituciones $\omega_{LO} \rightarrow \omega_{TO}$ y $\hat{D}_{LO} \rightarrow \hat{D}_{TO}$.

Los resultados presentados sólo son válidos cuando los efectos excitónicos pueden desprejarse. Sin embargo, representan una primera aproximación al problema de la dispersión Raman resonante de primer orden y se han empleado con cierta frecuencia en la literatura para interpretar resultados experimentales. Recientemente se ha demostrado que un modelo más sofisticado que incorpora efectos excitónicos ajusta mejor la forma y el valor absoluto de los perfiles de resonancia medidos [14,15].

C.2 Dispersión Raman de segundo orden

En el caso de la dispersión Raman resonante de segundo orden, la amplitud de probabilidad para el proceso de dispersión viene dada en (5.7). Si ahora introducimos pares e - h no-correlacionados como estados intermedios mediante las sustituciones (C.1)-(C.4), W_{FI} se reescribe como:

$$\begin{aligned}
 W_{FI} = C_0 \frac{(e_L \cdot p_{c_1 v_1})(e_S^* \cdot p_{v_3 c_3})}{m_0} & \left\{ \sum_{k'} \frac{1}{E_{\nu_1}^{(2)}(\mathbf{q}) - \frac{\hbar^2 k'^2}{2\mu_2} + i\eta_c^{(2)}} \right. \\
 & \times \left[\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\delta_{v_1, v_2} C_{c_2, c_1}^{(\nu_1)}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k}'+\mathbf{q}, \mathbf{k}} - \delta_{c_2, c_1} C_{v_1, v_2}^{(\nu_1)}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \mathbf{k}}}{E_L^{(1)} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2\mu_1} + i\eta_c^{(1)}} \right] \\
 & \times \left[\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}''} \frac{\delta_{v_2, v_3} C_{c_3, c_2}^{(\nu_2)}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k}'', \mathbf{k}'+\mathbf{q}} - \delta_{c_3, c_2} C_{v_2, v_3}^{(\nu_2)}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k}'', \mathbf{k}'-\mathbf{q}}}{E_S^{(3)} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}''^2}{2\mu_3} + i\eta_c^{(3)}} \right] \\
 & \left. + \left(\begin{array}{c} \nu_1 \leftrightarrow \nu_2 \\ \mathbf{q} \leftrightarrow -\mathbf{q} \end{array} \right) \right\} .
 \end{aligned}$$

Nuevamente, la introducción de las definiciones:

$$k_L^{(1)} = \sqrt{\frac{2\mu_1}{\hbar^2} (E_L^{(1)} + i\eta_c^{(1)})} = \sqrt{\frac{2\mu_1}{\hbar^2} (\hbar\omega_L - E_g^{(1)} + i\eta_c^{(1)})} , \quad (\text{C.22a})$$

$$k_{\nu_{1,2}}^{(2)} = \sqrt{\frac{2\mu_2}{\hbar^2} (E_{\nu_{1,2}}^{(2)} + i\eta_c^{(2)})} = \sqrt{\frac{2\mu_2}{\hbar^2} \left(\hbar\omega_L - \hbar\omega_{\nu_{1,2}} - E_g^{(2)} - \frac{\hbar^2 q^2}{2M_2} + i\eta_c^{(2)} \right)} , \quad (\text{C.22b})$$

$$k_S^{(3)} = \sqrt{\frac{2\mu_3}{\hbar^2} (E_S^{(3)} + i\eta_c^{(3)})} = \sqrt{\frac{2\mu_3}{\hbar^2} (\hbar\omega_S - E_g^{(3)} + i\eta_c^{(3)})} , \quad (\text{C.22c})$$

permite reexpresar W_{FI} como:

$$\begin{aligned}
 W_{FI} = C_0 & \frac{(\mathbf{e}_L \cdot \mathbf{p}_{c_1 v_1})(\mathbf{e}_L^* \cdot \mathbf{p}_{v_3 c_3})}{m_0} \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \frac{2\mu_2}{\hbar^2} \frac{2\mu_3}{\hbar^2} \\
 & \left\{ \delta_{v_1, v_2} \delta_{v_2, v_3} C_{c_2, c_1}^{(\nu_1)}(\mathbf{q}) C_{c_3, c_2}^{(\nu_2)}(\mathbf{q}) G(k_L^{(1)}, k_{\nu_1}^{(2)}, k_S^{(3)}; \mathbf{q}_e, \mathbf{q}_e) \right. \\
 & - \delta_{v_1, v_2} \delta_{c_3, c_2} C_{c_2, c_1}^{(\nu_1)}(\mathbf{q}) C_{v_2, v_3}^{(\nu_2)}(\mathbf{q}) G(k_L^{(1)}, k_{\nu_1}^{(2)}, k_S^{(3)}; \mathbf{q}_e, -\mathbf{q}_h) \\
 & - \delta_{c_2, c_1} \delta_{v_2, v_3} C_{v_1, v_2}^{(\nu_1)}(\mathbf{q}) C_{c_3, c_2}^{(\nu_2)}(\mathbf{q}) G(k_L^{(1)}, k_{\nu_1}^{(2)}, k_S^{(3)}; -\mathbf{q}_h, \mathbf{q}_e) \\
 & \left. + \delta_{c_2, c_1} \delta_{c_3, c_2} C_{v_1, v_2}^{(\nu_1)}(\mathbf{q}) C_{v_2, v_3}^{(\nu_2)}(\mathbf{q}) G(k_L^{(1)}, k_{\nu_1}^{(2)}, k_S^{(3)}; -\mathbf{q}_h, -\mathbf{q}_h) \right\} \\
 & + \begin{pmatrix} \nu_1 \leftrightarrow \nu_2 \\ \mathbf{q} \leftrightarrow -\mathbf{q} \end{pmatrix} .
 \end{aligned}$$

La función G viene dada por:

$$G(z_1, z_2, z_3; \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{(z_1^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{q}_1)^2)(z_2^2 - \mathbf{k}^2)(z_3 - (\mathbf{k} + \mathbf{q}_2)^2)} , \quad (C.23)$$

y cumple las propiedades:

$$\begin{aligned}
 G(z_1, z_2, z_3; -\mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_2) &= G(z_1, z_2, z_3; \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) , \\
 G(z_1, z_2, z_3; \mathbf{q}_1, -\mathbf{q}_2) &= G(z_1, z_2, z_3; -\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) , \\
 G(z_1, z_2, z_3; \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) &= G(z_3, z_2, z_1; \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1) .
 \end{aligned}$$

Se puede demostrar que, si $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2 \equiv \mathbf{q}$

$$G(z_1, z_2, z_3; \mathbf{q}, \mathbf{q}) = \frac{i\pi}{(2\pi)^2} \frac{1}{2q(z_1^2 - z_3^2)} \ln \frac{(z_2 + z_3 + q)(z_1 + z_2 - q)}{(z_2 + z_3 - q)(z_1 + z_2 + q)} , \quad (C.24)$$

y si $\mathbf{q}_1 \neq \mathbf{q}_2$

$$\begin{aligned}
 G(z_1, z_2, z_3; \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) &= \frac{i\pi}{(2\pi)^2} \frac{1}{2(\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2)(z_2^2 - z_0^2)} \\
 & \times \ln \frac{(z_2 + z_3 + \mathbf{q}_2)(z_1 + z_2 - \mathbf{q}_1)(z_0 + z_3 - \mathbf{q}_2)(z_0 + z_1 + \mathbf{q}_1)}{(z_2 + z_3 - \mathbf{q}_2)(z_1 + z_2 + \mathbf{q}_1)(z_0 + z_3 + \mathbf{q}_2)(z_0 + z_1 - \mathbf{q}_1)} ,
 \end{aligned}$$

donde

$$z_0 = \sqrt{q_1 q_2 + \frac{q_2 z_1^2 - q_1 z_3^2}{q_2 - q_1}} .$$

Particularizaremos ahora al caso de un semiconductor con la estructura de la blenda, teniendo en cuenta las prescripciones mencionadas más arriba. Siguiendo el esquema presentado en el Capítulo 4 distinguimos los casos $\boxed{LO(DP) + TO}$, $\boxed{LO(F) + TO}$ y $\boxed{2LO(F)}$.

C.2.1 Dispersión por un fonón LO y un fonón TO: caso LO(DP)+TO

La eficiencia Raman correspondiente a este caso viene dada por la expresión (5.10), donde ahora $\mathcal{W}^{(a)}$ y $\mathcal{W}^{(b)}$ son:

$$\mathcal{W}_{\nu_1, \nu_2, \nu_3}^{(a)}(q) = \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \frac{2\mu_2}{\hbar^2} \frac{2\mu_3}{\hbar^2} G(k_L^{(1)}, k_{LO}^{(2)}, k_S^{(3)}; \mathbf{q}_e, \mathbf{q}_e) \quad , \quad (\text{C.25a})$$

$$\mathcal{W}_{\nu_1, \nu_2, \nu_3}^{(b)}(q) = \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \frac{2\mu_2}{\hbar^2} \frac{2\mu_3}{\hbar^2} G(k_L^{(1)}, k_{TO}^{(2)}, k_S^{(3)}; \mathbf{q}_e, \mathbf{q}_e) \quad . \quad (\text{C.25b})$$

C.2.2 Dispersión por un fonón LO y un fonón TO: caso LO(F)+TO

En este caso la eficiencia tiene la expresión dada en (5.15), y las amplitudes asociadas a los diagramas (a) y (b) de la Figura 5.3 son:

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{\nu_1, \nu_2}^{(a)}(q) &= \left(\frac{2\mu_1}{\hbar^2} \right)^2 \frac{2\mu_2}{\hbar^2} \\ &\times \left[G\left(k_L^{(1)}, k_{LO}^{(1)}, k_S^{(2)}; \frac{m_c}{M_1} \mathbf{q}, \frac{m_c}{M_1} \mathbf{q}\right) - G\left(k_L^{(1)}, k_{LO}^{(1)}, k_S^{(2)}; \frac{m_{\nu_1}}{M_1} \mathbf{q}, -\frac{m_c}{M_1} \mathbf{q}\right) \right] \quad , \quad (\text{C.26a}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_{\nu_1, \nu_2}^{(a)}(q) &= \left(\frac{2\mu_2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \\ &\times \left[G\left(k_L^{(1)}, k_{TO}^{(2)}, k_S^{(2)}; \frac{m_c}{M_2} \mathbf{q}, \frac{m_c}{M_2} \mathbf{q}\right) - G\left(k_L^{(1)}, k_{TO}^{(2)}, k_S^{(2)}; -\frac{m_c}{M_2} \mathbf{q}, -\frac{m_{\nu_2}}{M_2} \mathbf{q}\right) \right] \quad . \quad (\text{C.26b}) \end{aligned}$$

C.2.3 Dispersión por dos fonones LO: caso 2LO(F)

Finalmente, en este caso la eficiencia Raman puede obtenerse utilizando la Ecuación (5.19), donde la función $\mathcal{W}_\nu(q)$ es:

$$\begin{aligned} \mathcal{W}_\nu(q) &= \frac{1}{q^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^3 \\ &\times \left\{ G(k_L, k_{LO}, k_S; \mathbf{q}_e, \mathbf{q}_e) - G(k_L, k_{LO}, k_S; \mathbf{q}_e, -\mathbf{q}_h) \right. \\ &\left. - G(k_L, k_{LO}, k_S; -\mathbf{q}_h, \mathbf{q}_e) + G(k_L, k_{LO}, k_S; \mathbf{q}_h, \mathbf{q}_h) \right\} \quad . \end{aligned}$$

Es frecuente encontrar en la literatura cálculos de la eficiencia de dispersión Raman de segundo orden, en los que se han utilizado los resultados que acabamos de presentar, o similares. Para ilustrar los principales rasgos de estos resultados; en la Figura C.1 presentamos cálculos de la eficiencia de dispersión para los casos 2LO(F), LO(F)+TO y 2TO. Se ha calculado la eficiencia alrededor del gap E_0 del ZnSe. Se observa que la eficiencia de dispersión revela un único pico diferenciado en la **resonancia de salida** ($\hbar\omega_L = E_0 + \hbar\omega_{\nu_1} + \hbar\omega_{\nu_2}$), cuya anchura

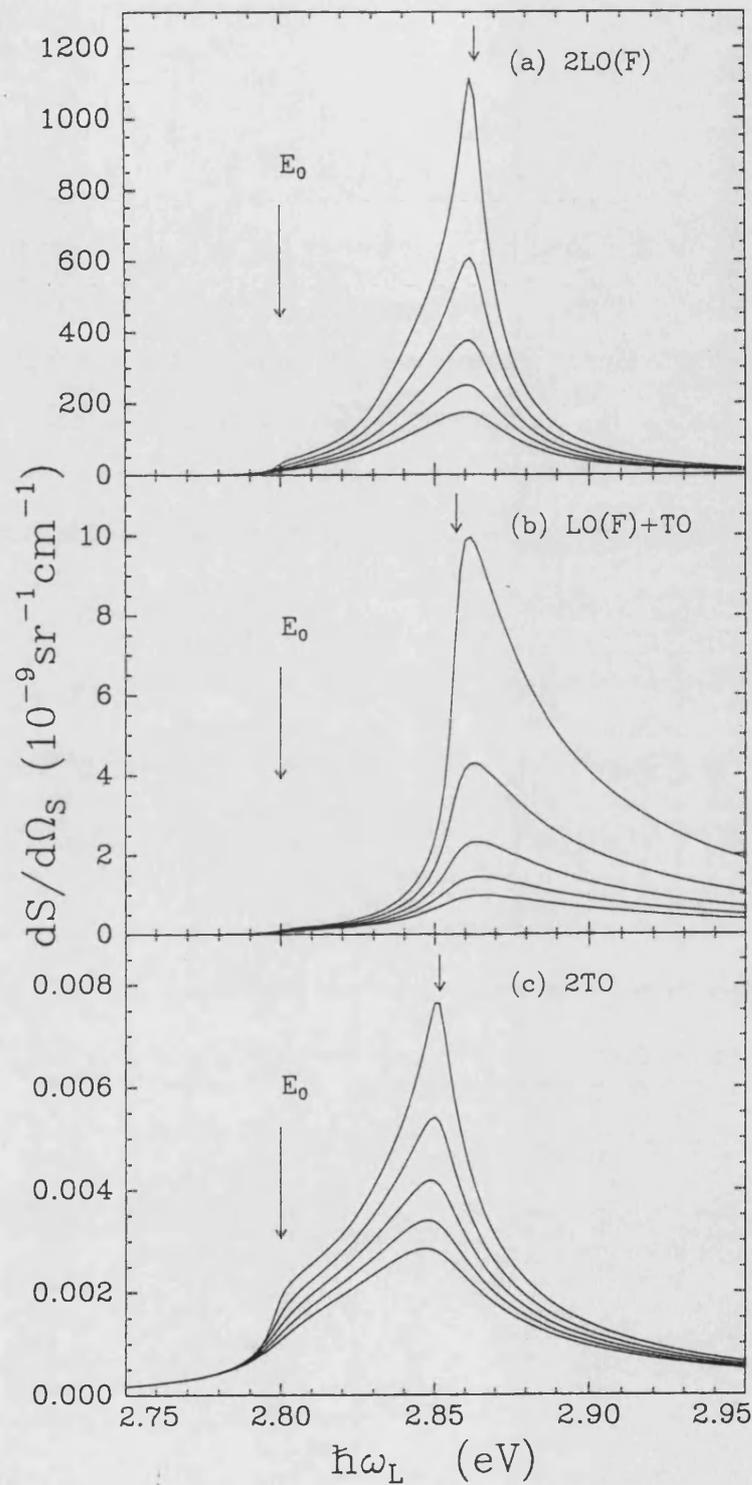


Figura C.1: Eficiencia de dispersión Raman por dos fonones ((a): 2LO(F); (b): LO(F)+TO; (c): 2TO) calculada mediante la TNC para diversos valores de η_c . Se ha tomado $\eta_c = 2, 4, 6, 8, 10$; en todos los casos la curva de mayor intensidad corresponde a $\eta_c = 2$ y a medida que η_c aumenta, la resonancia se hace cada vez menos intensa y más ancha. Los parámetros empleados son los correspondientes al ZnSe en el punto crítico E_0 ($E_g = E_0$), que vienen dados en la Tabla 5.1.

está relacionada con el valor de η_c . El máximo de la eficiencia de dispersión es inversamente proporcional al cuadrado de la anchura aparente de los perfiles de resonancia. Esta sensibilidad del perfil de resonancia respecto del gap E_g y la anchura η ha hecho pensar a muchos autores que un ajuste de los perfiles de resonancia de la DRR por dos fonones LO mediante una TNC, permitiría obtener de forma precisa la posición del gap y la anchura de los estados de par electrón-hueco. En este sentido se han hecho diversos intentos, [77-79,81,83,84] utilizando E_g y η_c como parámetros de ajuste y obviando un poco los márgenes impuestos por su significado físico, y se han obtenido valores de estos parámetros para diferentes materiales. Los valores de E_g obtenidos eran razonables, pero la necesidad de alcanzar las eficiencias de dispersión medidas en valor absoluto hacían necesaria la introducción de valores de η_c muy pequeños, no razonables si se tiene en cuenta su significado e incompatibles con los valores de la anchura experimentales. Además, siguiendo los trabajos de Lawaetz [106], es posible relacionar η_c con otros parámetros del material, como el potencial de deformación, para el cual se obtenían también valores fuera de los márgenes razonables.

Esta problemática se debe a la inadecuación de los pares electrón-hueco no-correlacionados para describir los procesos de dispersión Raman en semiconductores, ya que con ese modelo dejan de considerarse todos los efectos excitónicos que pueda haber presentes. En el Capítulo 5 se comparan los resultados obtenidos mediante una teoría excitónica y una TNC con valores de η_c razonables, para diversos materiales en los que se disponen datos experimentales en valor absoluto.

C.3 Dispersión hiper-Raman

Finalmente, vamos a analizar la dispersión hiper-Raman resonante de primer orden en el marco de la TNC. Como en el Capítulo 6, sólo trataremos explícitamente el proceso reflejado en la Figura 6.1(a). Introduciendo las expresiones (C.1)-(C.5) en la Ecuación (6.10), obtenemos la amplitud de probabilidad:

$$W_{FI}^{(\alpha)} = C_0 \frac{(e_L \cdot p_{c_1 v_1})(e_S^* \cdot p_{v_2 c_2})}{m_0} \frac{1}{V} \sum_{k'} \frac{1}{E_{2L}^{(1)} - \frac{\hbar^2 k'^2}{2\mu_1} + i\eta_c^{(1)}}$$

$$\begin{aligned} & \times \left[\frac{e}{\mu_1} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_L \eta_L^2}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\mathbf{e}_L \cdot (\hbar \mathbf{k}) \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}}}{E_L^{(1)} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2\mu_1} + i\eta_c^{(1)}} \right] \\ & \times \left[\sum_{\mathbf{k}''} \frac{\delta_{v_1, v_2} C_{c_2, c_1}^{(\nu)}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k}'', \mathbf{k}' - \mathbf{q}_e} - \delta_{c_2, c_1} C_{v_1, v_2}^{(\nu)}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{k}'', \mathbf{k}' + \mathbf{q}_h}}{E_S^{(2)} - \frac{\hbar^2 \mathbf{k}''^2}{2\mu_2} + i\eta_c^{(2)}} \right] . \end{aligned} \quad (\text{C.27})$$

Si definimos:

$$k_L^{(1)} = \sqrt{\frac{2\mu_1}{\hbar^2} (E_L^{(1)} + i\eta_c^{(1)})} = \sqrt{\frac{2\mu_1}{\hbar^2} \left(\hbar\omega_L - E_g^{(1)} - \frac{\hbar^2 \kappa_L^2}{2M_1} + i\eta_c^{(1)} \right)} , \quad (\text{C.28a})$$

$$k_{2L}^{(1)} = \sqrt{\frac{2\mu_1}{\hbar^2} (E_{2L}^{(1)} + i\eta_c^{(1)})} = \sqrt{\frac{2\mu_1}{\hbar^2} \left(2\hbar\omega_L - E_g^{(1)} - \frac{\hbar^2 (2\kappa_L)^2}{2M_1} + i\eta_c^{(1)} \right)} , \quad (\text{C.28b})$$

$$k_S^{(2)} = \sqrt{\frac{2\mu_2}{\hbar^2} (E_S^{(2)} + i\eta_c^{(2)})} = \sqrt{\frac{2\mu_2}{\hbar^2} \left(\hbar\omega_S - E_g^{(2)} - \frac{\hbar^2 \kappa_S^2}{2M_2} + i\eta_c^{(2)} \right)} , \quad (\text{C.28c})$$

W_{FI} se reexpresa como:

$$\begin{aligned} W_{FI}^{(a)} &= C_0 \frac{(\mathbf{e}_L \cdot \mathbf{p}_{c_1 v_1}) (\mathbf{e}_S^* \cdot \mathbf{p}_{v_2 c_2})}{m_0} \left(\frac{2\mu_1}{\hbar^2} \right)^2 \frac{2\mu_2}{\hbar^2} \frac{e}{\mu_1} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_L \eta_L^2}} \\ & \times \left\{ \delta_{v_1, v_2} C_{c_2, c_1}^{(\nu)}(\mathbf{q}) \mathbf{e}_L \cdot \mathbf{H} \left(k_L^{(1)}, k_{2L}^{(1)}, k_S^{(2)}; -\mathbf{q}_e \right) - \delta_{c_2, c_1} C_{v_1, v_2}^{(\nu)}(\mathbf{q}) \mathbf{e}_L \cdot \mathbf{H} \left(k_L^{(1)}, k_{2L}^{(1)}, k_S^{(2)}; \mathbf{q}_h \right) \right\} . \end{aligned} \quad (\text{C.29})$$

La función vectorial \mathbf{H} está definida como:

$$\mathbf{H}(z_1, z_2, z_3; \mathbf{q}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \mathbf{k}}{(z_1^2 - k^2)(z_2^2 - k^2)(z_3^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2)} ,$$

y cumple las propiedades:

$$\mathbf{H}(z_1, z_2, z_3; \mathbf{q}) = \mathbf{H}(z_2, z_1, z_3; \mathbf{q}) ,$$

$$\mathbf{H}(z_1, z_2, z_3; -\mathbf{q}) = -\mathbf{H}(z_1, z_2, z_3; \mathbf{q}) .$$

Tras algunas manipulaciones matemáticas la integral en el espacio \mathbf{k} implícita en (C.30) puede realizarse y se obtiene:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(z_1, z_2, z_3; \mathbf{q}) &= \hbar \frac{\mathbf{q}}{q} \frac{i\pi}{(2\pi)^2} \frac{1}{2q(z_1^2 - z_2^2)} \\ & \times \left\{ \frac{(z_1^2 - z_3^2 + q^2)}{2q} \ln \frac{z_1 + z_3 + q}{z_1 + z_3 - q} - \frac{(z_2^2 - z_3^2 + q^2)}{2q} \ln \frac{z_2 + z_3 + q}{z_2 + z_3 - q} - (z_1 - z_2) \right\} . \end{aligned} \quad (\text{C.30})$$

Es importante resaltar que de los resultados (C.29) y (C.30) surge de forma natural una regla de selección para el proceso de dispersión hiper-Raman de la Figura 6.1: dado que $W_{FI} \propto \mathbf{e}_L \cdot \mathbf{q}$, la transferencia del vector de onda en el proceso de dispersión debe poseer una componente no nula en la dirección de \mathbf{e}_L .

Para valores pequeños de q , \mathbf{H} puede aproximarse por:

$$\mathbf{H}(z_1, z_2, z_3; \mathbf{q}) \simeq \hbar \frac{\mathbf{q}}{q} \frac{i}{4\pi} \frac{1}{z_1^2 - z_2^2} \frac{q}{6} \left[\frac{z_1 - z_3}{(z_1 + z_3)^2} - \frac{z_2 - z_3}{(z_2 + z_3)^2} \right] \quad (\text{C.31})$$

Nuevamente, siguiendo el esquema general presentado en el Capítulo 6, vamos a adaptar el resultado general (C.29) a la estructura de bandas típica de la blenda, y analizaremos los posibles casos que se pueden presentar en función del tipo de fonones y de la interacción electrón-fonón que intervenga en el proceso. Si la dispersión involucra un fonón LO, se nos presentan, al igual que en la dispersión Raman, los casos LO(F) y LO(DP).

Para el caso en que el vértice de interacción sea de tipo Fröhlich, la eficiencia hiper-Raman viene dada por (6.17), donde ahora:

$$\mathcal{W}_a(v) = \frac{2m_0}{\hbar^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{q} \mathbf{e}_L \cdot \{ \mathbf{H}(k_L, k_{2L}, k_S; -\mathbf{q}_e) - \mathbf{H}(k_L, k_{2L}, k_S; \mathbf{q}_h) \} \quad (\text{C.32})$$

Dado el pequeño valor de q , podemos emplear la Ecuación (C.31), y obtener la expresión aproximada:

$$\mathcal{W}_a(v) = \frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{\hbar}{q} \mathbf{e}_L \cdot \mathbf{q} \left(\frac{m_v - m_c}{m_v + m_c} \right) \frac{1}{\hbar\omega_L} \frac{i}{4\pi} \frac{1}{6} \left[\frac{k_L - k_S}{(k_L + k_S)^2} - \frac{k_{2L} - k_S}{(k_{2L} + k_S)^2} \right], \quad (\text{C.33})$$

que es independiente de q , lo cual significa que la dispersión hiper-Raman mediada por la interacción Fröhlich es permitida en la aproximación dipolar.

Si la interacción responsable de la dispersión es el potencial de deformación, la eficiencia HR se obtiene con la ayuda de (6.14) y utilizando las funciones:

$$\mathcal{W}_a(v_1, v_2) = \frac{2m_0}{\hbar^2} \frac{2\mu_1}{\hbar^2} \frac{2\mu_2}{\hbar^2} \mathbf{e}_L \cdot \mathbf{H}(k_L^{(1)}, k_{2L}^{(1)}, k_S^{(2)}; \mathbf{q}_h) \quad (\text{C.34})$$

Si introducimos la expresión aproximada (C.31), vemos que para valores pequeños de q

$$\mathcal{W}_a(v_1, v_2) \propto \mathbf{e}_L \cdot \mathbf{q} \quad ,$$

y resulta que, contrariamente a lo que sucede con la dispersión Raman de primer orden, el proceso hiper-Raman mediado por el potencial de deformación es prohibido en la aproximación

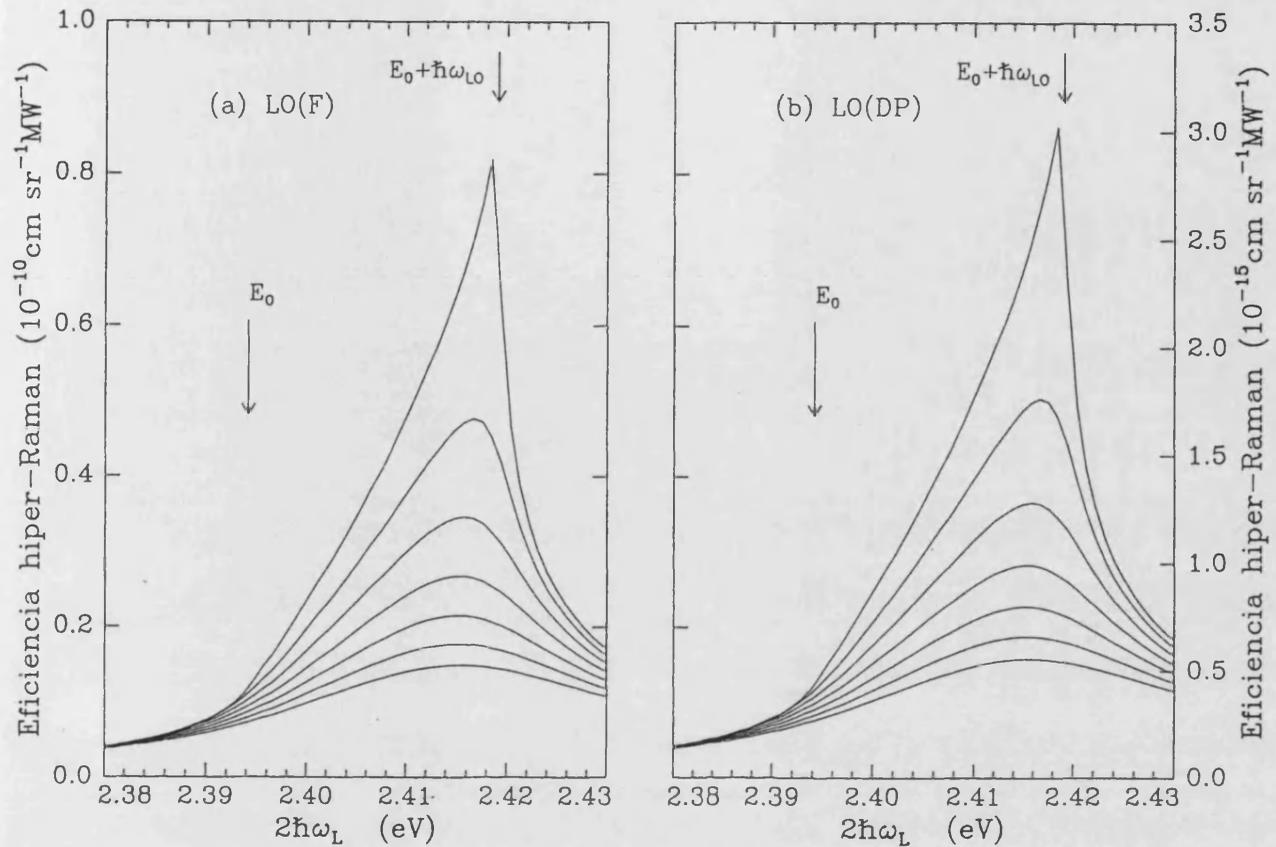


Figura C.2: Eficiencia HR para los casos (a) LO(F) y (b) LO(DP), calculada mediante la TNC para diversos valores de η_c . Se ha tomado $\eta_c = 2, 4, 6, 8, 10$; en todos los casos la curva de mayor intensidad corresponde a $\eta_c = 2$ y a medida que η_c aumenta, la resonancia se hace cada vez menos intensa y más ancha. Los parámetros empleados son los correspondientes al ZnSe en el punto crítico E_0 ($E_g = E_0$), que vienen dados en la Tabla 5.1.

dipolar. Los resultados para la dispersión HR por un fonón TO son equivalentes a los del caso LO(DP), sin más que reemplazar $\omega_{TO} \rightarrow \omega_{LO}$ y $\hat{D}_{TO} \rightarrow \hat{D}_{LO}$.

En la Figura C.2 se muestran resultados numéricos de la eficiencia HR para los casos LO(F) y LO(DP), para varios valores de la anchura η_c . Se puede apreciar que la eficiencia en el caso LO(DP) es 5 órdenes de magnitud menor que en el caso LO(F). Además, la única estructura que presenta el perfil de resonancia es una resonancia de salida en $\hbar\omega_L = E_0 + \hbar\omega_{LO}$.

Bibliografía

- [1] *Concise Encyclopedia of Solid State Physics*, ed. por R. G. LERNER y G. L. TRIGG (Addison-Wesley, Londres, 1983).
- [2] P. BRÜESCH, *Phonons: Theory and Experiments II*, Vol. 65 de *Springer Series in Solid-State Sciences* (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [3] *Light Scattering in Solids I*, Vol. 8 de *Topics in Applied Physics*, ed. por M. CARDONA (Springer-Verlag, Berlin, 1983).
- [4] *Light Scattering in Solids II*, Vol. 50 de *Topics in Applied Physics*, ed. por M. CARDONA y G. GUNTHERÖDT (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [5] W. RICHTER, en *Solid State Physics*, Vol. 78 de *Springer Tracts in Modern Physics*, ed. por G. HÖHLER (Springer-Verlag, Berlin, 1976), p.121.
- [6] R. LOUDON, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **275**, 218 (1963).
- [7] R. LOUDON, *Adv. Phys.* **13**, 423 (1964).
- [8] J. L. BIRMAN y A. K. GANGULY, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 647 (1966); A. K. GANGULY y J. L. BIRMAN, *Phys. Rev.* **162**, 806 (1967).
- [9] *Polaritons: Proceedings of the First Taormina Conference on the Structure of Matter*, ed. por E. BURNSTEIN y F. DE MARTINI (Pergamon Press, Nueva York, 1974).
- [10] *Light Scattering in Solids III*, Vol. 51 de *Topics in Applied Physics*, ed. por M. CARDONA y G. GUNTHERÖDT (Springer-Verlag, Berlin, 1982), Capítulo 7.
- [11] H. HAUG y S. W. KOCH, *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors* (World Scientific, Singapore, 1990).
- [12] *Polarons and Excitons*, ed. por C. G. KUPER y G. D. WHITFIELD (Oliver and Boyd, Edinburgo, 1963).
- [13] *Excitons: Selected Chapters*, ed. por E. I. RASHBA y M. D. STURGE (North-Holland, Amsterdam, 1987).

- [14] A. CANTARERO, C. TRALLERO-GINER, y M. CARDONA, *Solid State Commun.* **69**, 1183 (1989); A. CANTARERO, C. TRALLERO-GINER, y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **39**, 8388 (1989).
- [15] C. TRALLERO-GINER, A. CANTARERO, y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **40**, 4030 (1989).
- [16] A. CANTARERO, C. TRALLERO-GINER, y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **40**, 12290 (1989).
- [17] H. VOGT en [4], pg. 207
- [18] K. WATANABE y K. INOUE, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 726 (1989); K. INOUE y K. WATANABE, *Phys. Rev. B* **39**, 1977 (1989).
- [19] K. WATANABE y K. INOUE, *Phys. Rev. B* **41**, 7957 (1990); K. WATANABE, K. INOUE, y F. MINAMI, *Phys. Rev. B* **46**, 2024 (1992).
- [20] K. INOUE, K. YOSHIDA, F. MINAMI, y Y. KATO, *Phys. Rev. B* **45**, 8807 (1992).
- [21] M. KUBALL, N. ESSER, T. RUF, C. ULRICH, M. CARDONA, K. EBERL, A. GARCÍA-CRISTÓBAL, y A. CANTARERO, *Phys. Rev. B* **51**, 7353 (1995).
- [22] W. A. HARRISON, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Dover, Nueva York, 1989).
- [23] G. F. KOSTER, J. O. DIMMOCK, R. G. WHEELER, y H. STATZ, *Properties of the thirty-two Point Groups* (M.I.T. Press, Cambridge, 1963).
- [24] J. M. ZIMAN, *Electrons and Phonons* (Oxford University Press, Oxford, 1979).
- [25] O. MADELUNG, *Introduction to Solid State Theory*, Vol. 2 de *Springer Series in Solid-State Sciences* (Springer-Verlag, Berlin, 1978).
- [26] M. L. COHEN y J. R. CHELICOWSKY, *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, Vol. 75 de *Springer Series in Solid-State Sciences* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).
- [27] M. CARDONA, *Modulation Spectroscopy*, Supl. 11 de *Solid State Physics*, ed. por F. SEITZ y W. TURNBULL (Academic Press, Nueva York, 1969).

- [28] E. O. KANE, *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 82 (1957); E. O. KANE, *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 249 (1957).
- [29] E. O. KANE, en *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 1, ed. por R. K. WILLIARDSON y A. C. BEER (Academic Press, Nueva York, 1966), pg. 75; E. O. KANE, en *Handbook of Semiconductors*, Vol. 1, ed. por T. S. MOSS (North Holland, Amsterdam, 1982), pg. 193.
- [30] R. LOUDON, *The Quantum Theory of Light* (Oxford University Press, Oxford, 1983).
- [31] P. Y. YU y M. CARDONA, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties* (Springer-Verlag, Berlin, 1996).
- [32] P. BRÜESCH, *Phonons: Theory and Experiments I*, Vol. 34 de *Springer Series in Solid-State Sciences* (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [33] C. KITTEL, *Quantum Theory of Solids* (John Wiley & Sons, Nueva York, 1963).
- [34] A. K. SOOD, J. MENÉNDEZ, M. CARDONA, y K. PLOOG, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2111 (1985).
- [35] R. S. KNOX, *Theory of Excitons*, Supl. 5 de *Solid State Physics*, ed. por F. SEITZ y W. TURNBULL (Academic Press, Nueva York, 1963).
- [36] J. O. DIMMOCK, en *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 3, ed. por R. K. WILLIARDSON y A. C. BEER (Academic Press, Nueva York, 1972), pg. 259.
- [37] K. CHO, en *Excitons*, *Topics in Current Physics*, Vol. 14, ed. por K. CHO (Springer-Verlag, Berlin, 1979), pg. 15.
- [38] J. FRENKEL, *Phys. Rev.* **17**, 17 (1931).
- [39] J. C. SLATER y W. SHOCKLEY, *Phys. Rev.* **50**, 705 (1936).
- [40] G. H. WANNIER, *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937).
- [41] N. F. MOTT, *Trans. Faraday. Soc.* **34**, 500 (1938).
- [42] H. HAKEN, *Fortschr. für Physik* **6**, 271 (1958); H. HAKEN y W. SCHOTTKY, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)* **16**, 218 (1958).

- [43] L. J. SHAM y T. M. RICE, *Phys. Rev.* **144**, 708 (1966).
- [44] B. GERLACH y J. POLLMANN, *Phys. Status Solidi (B)* **67**, 93 (1975); B. GERLACH y J. POLLMANN, *Phys. Status Solidi (B)* **67**, 477 (1975); J. POLLMANN, *Solid State Commun.* **19**, 361 (1976).
- [45] B. L. EVANS, *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, Vol. 4 (Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1977).
- [46] B. VELICKÝ y J. SAK, *Phys. Status Solidi (B)* **16**, 147 (1966); E. O. KANE, *Phys. Rev.* **180**, 852 (1969).
- [47] J. J. FORNEY, A. QUATTROPANI, y F. BASSANI, *Il Nuovo Cimento B* **22**, 153 (1974).
- [48] P. ROHNER, *Phys. Rev. B* **3**, 433 (1971).
- [49] G. D. MAHAN y J. J. HOPFIELD, *Phys. Rev.* **135**, A428 (1964).
- [50] H. HAKEN, en [12], pg. 259.
- [51] S. WANG, C. K. MAHUTTE, y M. MATSUURA, *Phys. Status Solidi (B)* **51**, 11 (1972); J. POLLMAN y H. BÜTTNER, *Phys. Rev. B* **16**, 4480 (1977); G. BEHNKE y H. BÜTTNER, *Phys. Status Solidi (B)* **90**, 53 (1978); H. TREBIN, *Phys. Status Solidi (B)* **92**, 601 (1979); U. RÖSSLER y H. R. TREBIN, *Phys. Rev. B* **23**, 1961 (1981).
- [52] Y. ONODERA y Y. TOYOZAWA, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 833 (1967); G. E. BIR y G. L. PIKUS, *Sov. Phys.-JETP* **33**, 108 (1971).
- [53] M. M. DENISOV y V. P. MAKAROV, *Phys. Status Solidi (B)* **59**, 9 (1973).
- [54] G. DRESSELHAUS, *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 14 (1956).
- [55] A. BALDERESCHI y N. O. LIPARI, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 373 (1970); A. BALDERESCHI y N. O. LIPARI, *Phys. Rev. B* **3**, 439 (1971).
- [56] E. O. KANE, *Phys. Rev. B* **11**, 3850 (1975).
- [57] U. RÖSSLER, en *Festkörperprobleme – Advances in Solid State Physics*, Vol. XIX, ed. por J. TREUSCH (Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1979), pg. 77.

- [58] Y. TOYOZAWA y J. HERMANSON, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1637 (1968); J. SAK, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1654 (1970); Y. B. LEVINSON y É. I. RASHBA, *Rep. Progr. Phys.* **36**, 1499 (1973); C. TRALLERO-GINER, M. CARDONA, y F. IIKAWA *Phys. Rev. B* **48**, 5187 (1993).
- [59] R. J. ELLIOTT y R. LOUDON, *J. Phys. Chem. Solids* **8**, 382 (1959).
- [60] R. J. ELLIOTT, *Phys. Rev.* **124**, 340 (1961).
- [61] M. CARDONA, en *Atomic Structure and Properties of Solids*, ed. por E. BURSTEIN (Academic Press, Nueva York, 1972), pg. 512.
- [62] R. J. ELLIOTT, *Phys. Rev.* **108**, 1384 (1957).
- [63] Y. TOYOZAWA, *Progr. Theor. Phys.* **20**, 53 (1958).
- [64] Y. TOYOZAWA, *Progr. Theor. Phys. Suppl.* **12**, 111 (1959).
- [65] W. PÖTZ y P. VOGL, *Phys. Rev. B* **24**, 2025 (1981).
- [66] G. E. PIKUS y G. L. BIR, *Sov. Phys. Solid State* **1**, 136 (1959); G. L. BIR y G. E. PIKUS, *Sov. Phys. Solid State* **2**, 2039 (1959).
- [67] G. L. BIR y G. E. PIKUS, *Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors* (John Wiley & Sons, Nueva York, 1974).
- [68] R. EYKHOLT y D. L. MILLS, *Ann. Phys. (N.Y.)* **75**, 386 (1986).
- [69] A. BLACHA, H. PRESTING, y M. CARDONA, *Phys. Status Solidi (B)* **126**, 11 (1984).
- [70] H. FRÖHLICH, *Adv. Phys.* **3**, 325 (1954).
- [71] A. I. ANSEL'M y YU. FIRSOV, *Sov. Phys.—JETP* **1**, 139 (1955).
- [72] A. I. ANSEL'M y YU. FIRSOV, *Sov. Phys.—JETP* **3**, 564 (1956).
- [73] G. D. MAHAN, *Phys. Rev.* **170**, 825 (1968); K. C. RUSTAGI, F. PRADERE, y A. MYSYROWITZ, *Phys. Rev. B* **8**, 2721 (1973); R. G. STAFFORD y M. SONDERGELD, *Phys. Rev. B* **10**, 3471 (1974).
- [74] R. C. C. LEITE y S. P. S. PORTO, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 10 (1966).

- [75] W. RICHTER y R. ZEYHER, en *Festkörperprobleme – Advances in Solid State Physics*, Vol. XVI, ed. por J. TREUSCH (Pergamon-Vieweg, Braunschweig, 1976), pg. 15.
- [76] R. LOUDON, *J. Phys. (Paris)* **26**, 677 (1965).
- [77] W. KAUSCHKE y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **33**, 5473 (1986).
- [78] A. K. SOOD, W. KAUSCHKE, J. MENÉNDEZ, y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **35**, 2886 (1987).
- [79] W. KAUSCHKE, M. CARDONA, y E. BAUSER, *Phys. Rev. B* **35**, 8030 (1987).
- [80] W. KAUSCHKE, V. VORLÍČEK, y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **36**, 9129 (1987).
- [81] W. KAUSCHKE y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **35**, 9619 (1987).
- [82] V. I. GAVRILENKO, D. MARTÍNEZ, A. CANTARERO, M. CARDONA, y C. TRALLERO-GINER, *Phys. Rev. B* **42**, 11718 (1990).
- [83] J. MENÉNDEZ, M. CARDONA, y L. K. VODOPYANOV, *Phys. Rev. B* **31**, 3705 (1985).
- [84] C. STEINECK, W. LIMMER, H. H. OTTO, y W. GEBHARDT, *J. Phys. C* **31**, 3507 (1988).
- [85] W. LIMMER, H. LEIDERER, K. JAKOB, W. GEBHARDT, W. KAUSCHKE, A. CANTARERO, y C. TRALLERO-GINER, *Phys. Rev. B* **42**, 11325 (1990).
- [86] W. LIMMER, H. LEIDERER, K. JAKOB, y W. GEBHARDT, en *Proc. 20th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors, Tesalónica, Grecia, 1990*, ed. por E. M. ANASTASSAKIS y J. D. JOANNOPOULOS (World Scientific, Singapore, 1990), pg. 2005; H. LEIDERER, M. SILBERBAUER, S. BAUER, W. LIMMER, y W. GEBHARDT, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 6057 (1994).
- [87] C. H. GREIN, S. ZOLLNER, y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **43**, 633 (1991); P. GALLO, V. MAZZACURATI, G. RUOCO, y G. SIGNORELLI, *Phys. Rev. B* **47**, 11830 (1993).
- [88] M. BORN y K. HUANG, *Dinamical Theory of Crystal Lattices*, (Clarendon Press, Oxford, 1988).
- [89] B. BENDOW, en *Solid State Physics*, Vol. 82 de *Springer Tracts in Modern Physics*, ed. por G. HÖHLER (Springer-Verlag, Berlin, 1978), p.69.

- [90] B. BENDOW y J. L. BIRMAN, *Phys. Rev. B* **1**, 1678 (1970); B. BENDOW, *Phys. Rev. B* **2**, 5051 (1970); R. ZEYHER, C.-S. TING, y J. L. BIRMAN, *Phys. Rev. B* **10**, 1725 (1974).
- [91] L. D. LANDAU y E. M. LIFSHITZ, *Mécanique Cuantique*, Vol. 3 de *Physique Théorique* (Mir, Moscú, 1975).
- [92] M. V. KLEIN, *Phys. Rev. B* **8**, 919 (1973).
- [93] J. R. SOLIN y H. MERKELO, *Phys. Rev. B* **12**, 624 (1975).
- [94] Y. R. SHEN, *Phys. Rev. B* **9**, 622 (1974).
- [95] A. A. MARADUDIN y R. F. WALLIS, *Phys. Rev. B* **3**, 2063 (1971).
- [96] Y. TOYOZAWA, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 59 (1964).
- [97] A. ALEXANDROU, C. TRALLERO-GINER, A. CANTARERO, y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **40**, 1603 (1989).
- [98] R. M. MARTIN y T. C. DAMEN, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 86 (1971).
- [99] A. A. GOGOLIN, y E. I. RASHBA, *Solid State Commun.* **19**, 1177 (1976).
- [100] C. TRALLERO-GINER, A. CANTARERO, M. CARDONA, y M. MORA, *Phys. Rev. B* **45**, 6601 (1992).
- [101] *Phonon Dispersion Relations in Insulators*, Vol. 10 de *Springer Series in Solid-State Sciences*, ed. por H. BILZ y W. KRESS (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- [102] B. A. WEINSTEIN y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **8**, 2795 (1973).
- [103] D. C. HAMILTON, *Phys. Rev.* **188**, 1221 (1969).
- [104] R. M. MARTIN, *Phys. Rev. B* **10**, 2620 (1974).
- [105] R. ZEYHER, *Phys. Rev. B* **9**, 4439 (1974).
- [106] P. LAWAETZ, *D. Sc. thesis* (The Technical University of Denmark, 1978).

- [107] E. GROSS, S. PERMOGOROV, YA. MOROZENKO, y B. KHARLAMOV, *Phys. Status Solidi* (B) **59**, 551 (1973).
- [108] A. A. ABDUMALIKOV y A. A. KLOCHIKHIN, *Phys. Status Solidi* (B) **80**, 43 (1977).
- [109] C. TRALLERO-GINER, I. G. LANG, y S. T. PAVLOV, *Phys. Status Solidi* (B) **100**, 631 (1980).
- [110] C. TRALLERO-GINER, I. G. LANG, y S. T. PAVLOV, *Sov. Phys.—Solid State* **23**, 743 (1981).
- [111] C. TRALLERO-GINER y R. RIERA, *Phys. Status Solidi* (B) **152**, 357 (1989).
- [112] K. L. NGAI y A. K. GANGULY, en *Elementary Excitations in Solids, Molecules and Atoms*, ed. por J. T. DEVREESE, A. B. KUNZ, y T. C. COLLINS (Plenum Press, Londres, 1973), pg. 295.
- [113] J. MENÉNDEZ y M. CARDONA, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1297 (1983); J. MENÉNDEZ y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **31**, 3696 (1985).
- [114] D. D. SELL y P. LAWAEZT, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 311 (1971).
- [115] A. GARCÍA-CRISTÓBAL, A. CANTARERO, C. TRALLERO-GINER, y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **49**, 13430 (1994).
- [116] R. LE TOULLEC, N. PICCIOLI, y J. C. CHERVIN, *Phys. Rev. B* **22**, 6162 (1980).
- [117] J. REYDELLET y J. M. BESSON, *Solid State Commun.* **17**, 23 (1965); M. BALKANSKI, J. REYDELLET, C. HIRLIMANN, y M. KANEHISA, *J. of Luminescence* **18**, 665 (1979).
- [118] A. GARCÍA-CRISTÓBAL, *Tesis de Licenciatura* (Universidad de Valencia, 1993).
- [119] B. SEGALL, *Phys. Rev.* **150**, 734 (1966).
- [120] *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, ed. por O. MADLUNG, M. SCHULZ, y H. WEISS, Landolt-Börnstein, Vols. III/17a y III/22a (Springer-Verlag, Berlin, 1982).
- [121] P. LAWAEZT, *Phys. Rev. B* **4**, 3460 (1971).

- [122] K. W. BÖER, *Survey of Semiconductor Physics* (Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 1990), pg. 235.
- [123] D. T. F. MARPLE, *Phys. Rev.* **129**, 2466 (1963).
- [124] M. D. LEVENSON, *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy* (Academic Press, Nueva York, 1982).
- [125] Y. R. SHEN, *The Principles of Nonlinear Optics* (John Wiley & Sons, Nueva York, 1984).
- [126] V. N. DENISOV, B. N. MAVRIN, y V. B. PODOBEDOV, *Phys. Reports* **151**, 1 (1987).
- [127] R. W. THERUNE, P. D. MAKER, y C. M. SAVAGE, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 681 (1975).
- [128] S. S. JHA y J. W. F. WOO, *Il Nuovo Cimento B* **2**, 167 (1971).
- [129] H. VOGT, *Phys. Rev. B* **36**, 5001 (1987).
- [130] R. LOUDON, *Proc. Phys. Soc.* **80**, 952 (1962).
- [131] YU. ZAVOROTNEV y L. N. OVANDER, *Phys. Status-Solidi (B)* **68**, 443 (1975).
- [132] G. AMBRAZEVIČIUS, M. CARDONA, y R. MERLIN, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 700 (1987); C. TRALLERO-GINER, T. RUF, y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **41**, 3028 (1990).
- [133] F. CERDEIRA, E. ANASTASSAKIS, W. KAUSCHKE, y M. CARDONA, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 3209 (1986); C. TRALLERO-GINER, A. ALEXANDROU, y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **38**, 10744 (1988); A. ALEXANDROU, C. TRALLERO-GINER, G. KANELIS, y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **40**, 1013 (1989).
- [134] K. AOKI, E. ANASTASSAKIS, y M. CARDONA, *Phys. Rev. B* **30**, 681 (1984); K. AOKI y M. CARDONA, *Phys. Status Solidi (B)* **122**, 441 (1984); K. AOKI, A. K. SOOD, H. PRESTING, y M. CARDONA, *Solid State Commun.* **5**, 287 (1984).
- [135] W. FRANZ, *Z. Naturforsch.* **13**, 484 (1958).
- [136] L. V. KELDYSH, *Soviet Phys.—JETP* **7**, 788 (1958).
- [137] J. CALLAWAY, *Phys. Rev.* **130**, 549 (1963); J. CALLAWAY, *Phys. Rev.* **134**, A998 (1964).
- [138] K. THARMALINGAM, *Phys. Rev.* **130**, 2204 (1963).

- [139] D. E. ASPNES, *Phys. Rev.* **147**, 554 (1966).
- [140] D. E. ASPNES, *Phys. Rev.* **153**, 972 (1967).
- [141] D. E. ASPNES, *Surf. Sci.* **37**, 418 (1973).
- [142] D. E. ASPNES, en *Handbook of Semiconductors*, ed. por T. S. MOSS (North Holland, Amsterdam, 1980), pg. 109.
- [143] D. E. ASPNES, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 230 (1973); D. E. ASPNES y A. A. STUDNA, *Phys. Rev. B* **7**, 4605 (1973).
- [144] B. SCHLICTHERLE, G. WEISER, M. KLENK, F. MOLLOT, y CH. STARCK, *Phys. Rev. B* **52**, 9003 (1995).
- [145] E. BURSTEIN, A. A. MARADUDIN, E. ANASTASSAKIS, y A. PINCZUK, *Helv. Physica Acta* **41**, 730 (1968); E. ANASTASSAKIS y E. BURSTEIN, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 313 (1971).
- [146] V. DVORAK, *Phys. Rev.* **159**, 652 (1967).
- [147] J. F. SCOTT, P. A. FLEURY, y J. M. WORLOCK, *Phys. Rev.* **177**, 1288 (1969); J. M. WORLOCK, en *Light Scattering Spectra in Solids*, ed. por G. B. WRIGHT (Springer-Verlag, Berlin, 1969), pg. 411.
- [148] A. PINCZUK y E. BURSTEIN, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1073 (1968).
- [149] A. PINCZUK y E. BURSTEIN, en *Light Scattering Spectra in Solids*, ed. por G. B. WRIGHT (Springer-Verlag, Berlin, 1969), pg. 429.
- [150] A. PINCZUK y E. BURSTEIN, en *Proc. 10th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors* (U.S. Atomic Energy Commission, Washington, D.C., 1971), pg. 727.
- [151] P. Y. YU y Y. R. SHEN, en *Proc. 12th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors* (B. G. Teubner, Stuttgart, 1974), pg. 453.
- [152] P. CORDEN, A. PINCZUK y E. BURSTEIN, en *Proc. 10th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors* (U.S. Atomic Energy Commission, Washington, D.C., 1971), pg. 739.

- [153] S. BUCHNER, E. BURSTEIN, y A. PINCZUK, en *Proc. 3rd Int. Conf. on Light Scattering in Solids*, ed. por M. BALKANSKI, R. C. C. LEITE, y S. P. S. PORTO (Flammarion Sciences, Paris, 1976), pg. 76.
- [154] J. G. GAY, J. D. DOW, E. BURSTEIN, y A. PINCZUK, en *Proc. 2nd Int. Conf. on Light Scattering in Solids*, ed. por M. BALKANSKI (Flammarion Sciences, Paris, 1971), pg. 33.
- [155] W. RICHTER, M. SHAND, E. BURSTEIN, y J. G. GAY, en *Proc. 2nd Int. Conf. on Light Scattering in Solids*, ed. por M. BALKANSKI (Flammarion Sciences, Paris, 1971), pg. 39.
- [156] M. L. SHAND, W. RICHTER, E. BURSTEIN, y J. G. GAY, *J. Nonmetals* **1**, 53 (1972).
- [157] M. L. SHAND y E. BURSTEIN, *Surface Sci.* **37**, 145 (1973).
- [158] L. BRILLSON y E. BURSTEIN, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 808 (1971).
- [159] J. GEURTS, *Surf. Sci. Reports* **18**, 1 (1993).
- [160] C. B. DUKE, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 625 (1965); C. B. DUKE y M. E. ALFERIEFF, *Phys. Rev.* **145**, 583 (1966); H. I. RALPH, *J. Phys. C* **1**, 378 (1968).
- [161] D. F. BLOSSEY, *Phys. Rev. B* **2**, 3976 (1970); D. F. BLOSSEY, *Phys. Rev. B* **3**, 1382 (1971).
- [162] J. D. DOW y D. REDFIELD, *Phys. Rev. B* **1**, 3358 (1970); J. D. DOW, *Surface Sci.* **37**, 786 (1973).
- [163] *Handbook of Mathematical Functions*, ed. por M. ABRAMOWITZ y I. A. STEGUN (Dover, Nueva York, 1972).
- [164] A. P. PRUDNIKOV, YU. A. BRICHKOV, y O. I. MARICHEV, *Integrals and Series* (Gordon and Breach Science Publishers, Nueva York, 1986).
- [165] C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU, y F. LALOË, *Quantum Mechanics*, Vol. II (Hermann, Paris, 1977), pg. 1467.
- [166] K. PEUKER, F. BECHSTEDT, y R. ENDERLEIN, en *Proc. 12th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors* (B. G. Teubner, Stuttgart, 1974), pg. 468.

- [167] F. BECHSTEDT, R. ENDERLEIN, y K. PEUKER, *Phys. Status Solidi (B)* **78**, 711 (1976).
- [168] S. ADACHI, *GaAs and Related Materials, Bulk Semiconductor and Superlattice Properties* (World Scientific, Singapore, 1994).
- [169] M. CARDONA, M. H. GRIMSDITCH, y D. OLEGO, in *Light Scattering in Solids*, ed. por J. L. BIRMAN and H. Z. CUMMINS (Plenum Press, Nueva York, 1979), pg. 249.
- [170] H. A. BETHE y E. E. SALPETER, *Quantum mechanics of One- and Two-Electron Systems* (Academic Press, Nueva York, 1957).
- [171] M. E. ROSE, *Elementary Theory of Angular Momentum* (John Wiley & Sons, Nueva York, 1957).
- [172] A. MESSIAH, *Mécanique Quantique*, Vol. 1 y 2 (Dunod, París, 1959).
- [173] G. N. WATSON, *A Treatise on the Theory of Bessel Functions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1966).
- [174] A. ERDÉLYI, *Higher Transcendental Functions*, Vol. 1-3 (McGraw-Hill, Nueva York, 1953).
- [175] M. MATSUZAWA, *Phys. Rev. A* **9**, 241 (1974); A. O. BARUT y R. WILSON, *Phys. Rev. A* **40**, 1340 (1989); P. A. AMUNDSEN, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **11** (1978).
- [176] K. ALDER, A. BOHR, T. HUUS, B. MOTTELSON, y A. WINTHER, *Rev. Mod. Phys.* **28**, 432 (1956); K. ALDER y D. TRAUTMANN, *Ann. Phys. (NY)*, **66** 884 (1971); G. BAUR y D. TRAUTMANN, *Phys. Reports*, **25** 293 (1976).
- [177] D. BRAUN, W. W. RÜHLE, C. TRALLERO-GINER, y J. COLLET, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2335 (1991).
- [178] H. EXTON, *Multiple Hypergeometric Functions and Applications* (Horwood, Chichester, 1976).
- [179] G. BAUR y D. TRAUTMANN, *J. Appl. Math. Phys. (ZAMP)* **25**, 9 (1974); U. BECKER, N. GRÜNN, y W. SCHEID, *J. Phys. A: Math. Gen.* **20**, 5447 (1987).

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

FACULTAD DE CIÈNCIES FÍSQUES

Reunit el Tribunal que subscriu, en el dia de la data,
acordà d'atorgar, per unanimitat, a aquesta Tesi Doctoral
d'En/ Na/ N' Alberto Garcia Cristóbal
la qualificació d' Apto cum Laude

València a 25 d' Septiembre de 1976.

El Secretari,

El President,

Carlos Tejeda

[Signature]

